



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115232000 B

(45) 授权公告日 2024.07.23

(21) 申请号 202110445600.9

C07C 63/313 (2006.01)

(22) 申请日 2021.04.25

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115232000 A

(56) 对比文件

JP 2002069031 A, 2002.03.08

(43) 申请公布日 2022.10.25

审查员 冉书平

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 罗伟 肖忠斌

(51) Int. Cl.

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 51/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

精制均四苯甲酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及精制均四苯甲酸的方法,主要解决现有技术中活性炭做吸附剂均四苯甲酸损失严重造成收率低的问题,通过采用精制均四苯甲酸的方法,包括用吸附剂吸附除去含粗PMA的溶液中的杂质得到精PMA溶液,所述的吸附剂为活性炭,所述吸附剂的zeta电位为大于等于-10mV和小于0mV的技术方案,较好地解决了该技术问题,可用于精制均四苯甲酸生产中。

1. 精制均四苯甲酸的方法,包括用吸附剂吸附除去含粗PMA的溶液中的杂质得到精PMA溶液,所述的吸附剂为活性炭,其特征是所述吸附剂的zeta电位为大于等于-10 mV和小于0 mV;

粗PMA的纯度为50.0~90.0wt.%;

所述吸附的吸附时间为10~60 min,吸附温度为50~90°C;

所述的吸附剂的制备方法,包括如下步骤:

将zeta电位为正值的活性炭,用硝酸溶液处理,固液分离,用洗涤溶剂洗涤固形物;其中,硝酸溶液的重量浓度为10~30%,硝酸溶液与活性炭的重量比为1~20,处理温度为40~80°C,处理时间为0.5~2h。

2. 根据权利要求1所述的精制方法,其特征是吸附剂与粗PMA质量比为0.02~0.2。

3. 根据权利要求1所述的精制方法,其特征是含粗PMA的溶液的溶剂为或主要为水、醋酸或乙醇。

4. 根据权利要求1所述的精制方法,其特征是含粗PMA的溶液粗PMA的重量浓度为15~30%。

5. 根据权利要求1所述的精制方法,其特征是包括精PMA溶液结晶分离出精PMA的步骤。

6. 根据权利要求5所述的精制方法,其特征是结晶的温度为5~15 °C。

精制均四苯甲酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及精制均四苯甲酸的方法。

背景技术

[0002] 均苯四甲酸(Pyromellitic acid,缩写PMA)是一种极具前景的多元酸化合物,广泛用于工业过程中。其中,PMA的脱水产物均苯四甲酸二酐(PMDA)是生产聚酰亚胺(Polyimide,缩写PI)材料的重要原材料之一。PI由PMDA与4,4-二氨基二苯醚(缩写ODA)聚合生成,具有超高的耐热性、耐化学腐蚀、机械强度高优点,被广泛运用与航空、航天、微电子、纳米、液晶、分离膜与激光等领域。所以PMA作为PI不可缺少的重要前体,在合成过程中对于其质量与纯度要求极高。

[0003] PMA的合成方法主要采用苯环的烷基氧化,主要原料包括均四甲苯、2,4,5-三甲基苯甲醛、1-氯甲基-2,4,5-三甲基苯以及1-甲醇-2,4,5-三甲基苯等一系列多烷基芳烃。目前,以Co-Mn-Br液相氧化催化体系为主的PMA合成方法具有较高的收率,相比于采用硝酸氧化具有高效、环境友好等优点而被广泛使用。虽然均相氧化过程产物收率较高,但金属离子与副产物等杂质均溶于溶液中,且PMA沸点较高,所以选取合适的纯化分离方法至关重要。

[0004] Amoco公司发表专利US 5041633(Process for The Production of An Aromatic Ploycarboxylic Acid)。公开日为1991年8月20日,内容为一种均苯四甲酸的制备方法。其中采用了活性炭等吸附剂吸附处理粗PMA溶液杂质以精制PMA的方法。虽然专利中采用多种吸附剂进行杂质去除,有效提升了PMA的纯度,但是吸附过程中大幅损失了PMA产物,收率仅有80%左右,物料消耗过于严重。

发明内容

[0005] 本发明要解决现有技术中活性炭做吸附剂均四苯甲酸损失严重造成收率低的问题,提供一种新的精制均四苯甲酸的方法,该方法具有得到的PMA收率高和纯度高的特点。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案如下:

[0007] 精制均四苯甲酸的方法,包括用吸附剂吸附除去含粗PMA的溶液中的杂质得到精PMA溶液,所述的吸附剂为活性炭,所述吸附剂的zeta电位为大于等于-10mV和小于0mV。

[0008] 采用zeta电位为-10~0mv的活性炭作为吸附剂吸附处理含粗PMA的溶液,显著提高了PMA的纯度和PMA收率。通常商品活性炭的zeta电位为正,PMA纯度和收率均明显低于本发明。

[0009] 上述技术方案中,作为非限制性举例,吸附剂的zeta电位是-9mV、-8mV、-7mV、-6mV、-5mV、-4mV、-3mV、-2mV等等。

[0010] 上述技术方案中,优选粗PMA的纯度为50.0~90.0wt.%。例如但不限于粗PMA的纯度为55.0wt.%、60.0wt.%、65.0wt.%、70.0wt.%、75.0wt.%、80.0wt.%、85.0wt.%等等。

[0011] 上述技术方案中,优选吸附剂与粗PMA质量比为0.02~0.2。例如但不限于吸附剂

于粗PMA质量比为0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.12、0.14、0.16、0.18等等。更优选0.03~0.08。

[0012] 上述技术方案中,优选含粗PMA的溶液的溶剂为或主要为水、醋酸或乙醇。

[0013] 上述技术方案中,优选含粗PMA的溶液粗PMA的重量浓度为15~30%。例如但不限于含粗PMA的溶液中粗PMA的重量浓度为16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%、25%、26%、27%、28%、29%等等。更优选20-30%。

[0014] 上述技术方案中,优选吸附时间为10~60min。例如但不限于12min、14min、16min、18min、20min、22min、24min、26min、28min、30min、32min、34min、36min、38min、40min、45min、50min、55min等等。更优选20-40min

[0015] 上述技术方案中,优选吸附温度为50~90℃。例如但不限于55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃等等。更优选70-90℃。

[0016] 上述技术方案中,优选包括精PMA溶液结晶分离出精PMA的步骤。

[0017] 上述技术方案中,优选结晶的温度为5~15℃。例如但不限于6℃、7℃、8℃、9℃、10℃、11℃、12℃、13℃、14℃等等。更优选6-13℃。

[0018] 上述技术方案中,所述吸附剂可选的制备方法,包括如下步骤:

[0019] 将zeta电位为正值的活性炭,用硝酸溶液处理,固液分离,用洗涤溶剂洗涤固形物。

[0020] 在公开了上述吸附剂的制备方法后,本领域技术人员可以根据所需要吸附剂的zeta电位调节具体工艺参数的控制,作为一般规律,硝酸的浓度越高,处理温度越高,处理时间越长,zeta电位向越负的方向移动。但是作为优选:

[0021] 上述技术方案中,优选硝酸溶液的重量浓度为10~30%。例如但不限于硝酸溶液的重量浓度为12%、14%、16%、18%、20%、22%、24%、26%、28%等等。硝酸溶液的溶剂优选水,若非特别指明,本发明具体实施方式中的硝酸溶液均为硝酸水溶液。

[0022] 上述技术方案中,优选硝酸溶液与活性炭的重量比为1~20。例如但不限于硝酸溶液与活性炭的重量比为2、4、6、8、10、12、14、16、18等等。

[0023] 上述技术方案中,优选处理温度为40~80℃。例如但不限于处理温度为45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃等等。

[0024] 上述技术方案中,优选处理时间为0.5~2h。例如但不限于35min、40min、45min、50min、55min、60min、65min、70min、75min、80min、85min、90min、95min、100min、110min等等。

[0025] 本发明中吸附剂zeta电位的测量方法如下:

[0026] 取1g吸附剂,于100ml纯水中超声分散。采用1mol/L的HCl水溶液,滴定吸附剂悬浮液,多功能测定仪(Malvern Instruments,UK)测试悬浊液pH为2时,测量对应Zeta电位,测量温度为 25 ± 0.5 ℃。

[0027] 下面通过具体实施方式对本发明进行详细说明。

具体实施方式

[0028] 实施例1

[0029] 1、吸附剂

[0030] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25°C超声30min。随后于水热釜中60°C密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120°C干燥6小时,得吸附剂。

[0031] 2、均四苯甲酸的精制

[0032] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80°C搅拌30min,保温过滤。滤液降温至10°C,在10°C结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100°C干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度>99.0wt.%,收率为98.1%。

[0033] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0034] 比较例1

[0035] 1、吸附剂

[0036] 将粉状活性炭(Norit SG III)120°C干燥6小时,用作吸附剂。

[0037] 2、均四苯甲酸的精制

[0038] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80°C搅拌30min,保温过滤,滤液降温至70°C时加入纯PMA晶种2克,继续降温至10°C,在10°C结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100°C干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度89.1wt.%,收率为83.6%。

[0039] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0040] 比较例2

[0041] 1、吸附剂

[0042] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g尿素水溶液(20wt.%)搅拌混合,25°C下超声30min。随后于水热釜中60°C下密闭处理1h,真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120°C干燥6h,得吸附剂。

[0043] 2、均四苯甲酸的精制

[0044] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80°C搅拌30min,保温过滤。滤液降温至10°C,在10°C结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100°C干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度87.2wt.%,收率为79.0%。

[0045] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0046] 实施例2

[0047] 1、吸附剂

[0048] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(30wt.%)混合,于25°C超声30min。随后于水热釜中60°C密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120°C干燥6小时,得吸附剂。

[0049] 2、均四苯甲酸的精制

[0050] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80°C搅拌30min,保温过滤。滤液降温至10°C,在10°C结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100°C干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度98.6wt.%,收率为97.6%。

[0051] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0052] 实施例3

[0053] 1、吸附剂

[0054] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25℃超声30min。随后于水热釜中60℃密闭反应0.5h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120℃干燥6小时,得吸附剂。

[0055] 2、均四苯甲酸的精制

[0056] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80℃搅拌30min,保温过滤。滤液降温至10℃,在10℃结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100℃干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度98.2wt.%,收率为97.5%。

[0057] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0058] 实施例4

[0059] 1、吸附剂

[0060] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25℃超声30min。随后于水热釜中60℃密闭反应2h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120℃干燥6小时,得吸附剂。

[0061] 2、均四苯甲酸的精制

[0062] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80℃搅拌30min,保温过滤。滤液降温至10℃,在10℃结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100℃干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度98.7wt.%,收率为97.8%。

[0063] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0064] 实施例5

[0065] 1、吸附剂

[0066] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(10wt.%)混合,于25℃超声30min。随后于水热釜中80℃密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120℃干燥6小时,得吸附剂。

[0067] 2、均四苯甲酸的精制

[0068] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80℃搅拌30min,保温过滤。滤液降温至10℃,在10℃结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100℃干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度98.5wt.%,收率为97.6%。

[0069] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0070] 实施例6

[0071] 1、吸附剂

[0072] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25℃超声30min。随后于水热釜中60℃密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120℃干燥6小时,得吸附剂。

[0073] 2、均四苯甲酸的精制

[0074] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80℃搅拌1h,保温过滤。滤液降温至10℃,在10℃结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100℃干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度>99.0wt.%,收率为97.5%。

[0075] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0076] 实施例7

[0077] 1、吸附剂

[0078] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25℃超声30min。随后于水热釜中60℃密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120℃干燥6小时,得吸附剂。

[0079] 2、均四苯甲酸的精制

[0080] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80℃搅拌10min,保温过滤。滤液降温至10℃,在10℃结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100℃干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度97.7wt.%,收率为96.8%。

[0081] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0082] 实施例8

[0083] 1、吸附剂

[0084] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25℃超声30min。随后于水热釜中60℃密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120℃干燥6小时,得吸附剂。

[0085] 2、均四苯甲酸的精制

[0086] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80℃搅拌30min,保温过滤。滤液降温至15℃,在15℃结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100℃干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度96.3wt.%,收率为95.7%。

[0087] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0088] 实施例9

[0089] 1、吸附剂

[0090] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25℃超声30min。随后于水热釜中60℃密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120℃干燥6小时,得吸附剂。

[0091] 2、均四苯甲酸的精制

[0092] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入5g吸附剂,升温至80℃搅拌30min,保温过滤。滤液降温至5℃,在5℃结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100℃干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度96.8wt.%,收率为95.9%。

[0093] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0094] 实施例10

[0095] 1、吸附剂

[0096] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25℃超声30min。随后于水热釜中60℃密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120℃干燥6小时,得吸附剂。

[0097] 2、均四苯甲酸的精制

[0098] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入10g吸附剂,升温至80℃搅拌30min,保温过滤。滤液降温至10℃,在10℃结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100℃干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度>99.0wt.%,收率为97.2%。

[0099] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0100] 实施例11

[0101] 1、吸附剂

[0102] 10g粉状活性炭(Norit SG III)与100g硝酸水溶液(20wt.%)混合,于25°C超声30min。随后于水热釜中60°C密闭反应1h。真空抽滤,随后采用纯水冲洗至滤液为中性,120°C干燥6小时,得吸附剂。

[0103] 2、均四苯甲酸的精制

[0104] 将100克纯度为85.1wt.%的粗PMA加入400克纯水中溶解,随后加入3g吸附剂,升温至80°C搅拌30min,保温过滤。滤液降温至10°C,在10°C结晶1小时,过滤,用100g纯水冲洗滤饼,滤饼在100°C干燥6小时,得精PMA产品,产品纯度98.1wt.%,收率为97.2%。

[0105] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0106] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

[0107] 表1(待续)

[0108]

	活性炭 Zeta 电 位, mv	吸附剂与粗 PMA 质量比	吸附时间,min	吸附温度, °C
实施例 1	-4.9	0.05	30	80
比较例 1	47.5	0.05	30	80
比较例 2	60.4	0.05	30	80
实施例 2	-9.4	0.05	30	80
实施例 3	-1.3	0.05	30	80
实施例 4	-6.5	0.05	30	80
实施例 5	-3.2	0.05	30	80
实施例 6	-4.9	0.05	60	80
实施例 7	-4.9	0.05	10	80
实施例 8	-4.9	0.05	30	80
实施例 9	-4.9	0.05	30	80
实施例 10	-4.9	0.1	30	80
实施例 11	-4.9	0.03	30	80

[0109] 表1(续)

[0110]

	结晶温度, °C	结晶时间, h	PMA 纯度 (wt.%)	PMA 收率 (%)
实施例 1	10	1	>99.0	98.1
比较例 1	10	1	89.1	83.6
比较例 2	10	1	87.2	79.0
实施例 2	10	1	98.6	97.6
实施例 3	10	1	98.2	97.5
实施例 4	10	1	98.7	97.8
实施例 5	10	1	98.5	97.6
实施例 6	10	1	>99.0	97.5
实施例 7	10	1	97.7	96.8
实施例 8	15	1	96.3	95.7
实施例 9	5	1	96.8	95.9
实施例 10	10	1	>99.0	97.2
实施例 11	10	1	98.1	97.2