

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07D 307/89 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03111257.9

[45] 授权公告日 2008年1月30日

[11] 授权公告号 CN 100364984C

[22] 申请日 2003.3.21 [21] 申请号 03111257.9

[73] 专利权人 黑龙江省石油化学研究院  
地址 150040 黑龙江省哈尔滨市中山路  
164号

[72] 发明人 王德成 赵继芳 王文彬 徐虹  
刘培

[56] 参考文献

CN1401642A 2003.3.12

JP4208279A 1992.7.29

审查员 沙磊

[74] 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务  
所  
代理人 毕志铭

权利要求书1页 说明书2页

[54] 发明名称

固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法

[57] 摘要

固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法，它涉及一种偏苯三甲酸酐的制造方法。它是将偏三甲苯、水蒸汽和空气混合送入装有钒—钛系固定床催化剂的管形的反应器中，使偏三甲苯被氧化成偏苯三甲酸酐：反应条件为：水蒸气与偏三甲苯进料体积比为1：5~40，催化剂负荷为10~100g/L·h，空速为1000~10000L/L·h，反应温度为350~450℃。本发明的制偏苯三甲酸酐的方法对设备腐蚀低，工艺流程简单，并易于形成工业化生产。

1、固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法，其特征在于将偏三甲苯、水蒸汽和空气混合送入装有钒—钛系固定床催化剂的管形反应器中，使偏三甲苯被氧化成偏苯三甲酸酐；反应条件为：水蒸气与偏三甲苯进料体积比为 1 : 5~40，催化剂负荷为 10~100g/L·h，空速为 1000~10000L/L·h，反应温度为 350~450℃。

2、根据权利要求 1 所述的固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法，其特征在于使用涂层型球状或环状催化剂，催化剂的载体为惰性的 SiC、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或耐酸陶瓷。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法，其特征在于催化剂的活性物质的重量比为： $V_2O_5$  :  $TiO_2$  :  $P_2O_5$  :  $X_2O$  = 5~25 : 75~95 : 0.1~4.5 : 0.01~0.5，式中 X 为 Na、K、Rb、Cs 其中的一种或多种。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法，其特征在于用作催化剂制备活性组份的物质由 A、B、C、D 组成，A:  $NH_4VO_3$  或  $V_2O_5$ ；B:  $TiCl_4$  或  $TiO_2$ ；C:  $NH_4H_2PO_4$ ；D: Na、K、Rb 或 Cs 碱金属的硝酸盐、硫酸盐或碳酸盐中的一种或多种。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法，其特征在于催化剂具体制备方法是，首先将草酸溶解在蒸馏水中，然后加入  $NH_4VO_3$  或  $V_2O_5$  加热溶解；再用少量蒸馏水溶解  $NH_4H_2PO_4$  和碱金属盐，加入上述  $NH_4VO_3$  或  $V_2O_5$  溶液中；在 50~60℃ 温度下搅拌 30 分钟，然后用水冷却，慢慢向该溶液中滴加  $TiCl_4$  或者将锐钛型  $TiO_2$  加适量水研磨后加入该溶液，充分搅拌制成活性组份浆状液；在设有外部加热的转鼓中放入载体，将上述浆状液均匀地喷涂在载体上，喷涂量为载体重量的 10~15%，然后将喷涂好的催化剂在 550℃ 热气流中焙烧 6-8 小时即制成催化剂。

6、根据权利要求 4 所述的固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法，其特征在于所用的碱金属盐为  $K_2CO_3$ 、 $Cs_2SO_4$ 、 $RbNO_3$ 、 $Na_2CO_3$  其中一种或多种。

## 固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法

**技术领域：**本发明涉及一种偏苯三甲酸酐的制造方法。

**背景技术：**偏苯三甲酸酐 (Trimellitic anhydride)，简称偏酐，是一种重要的化工原料，广泛地应用于耐高温增塑剂、聚酯树脂、聚酯环氧粉末涂料、绝缘漆、水溶性醇酸树脂、润滑油、油墨、胶粘剂等生产行业。目前世界上偏苯三甲酸酐生产主要以美国和日本为代表的偏三甲苯液相氧化技术为主，占世界上总产量的 70%左右。该工艺是以偏三甲苯为原料，在醋酸介质中，以 Co-Mn-Br 为催化剂，约 2Mpa 压力下，用空气氧化制成偏苯三甲酸酐。此工艺路线收率高，但流程长，对设备防腐、自控等方面要求苛刻，相对投资额大，生产维修费用高。国内现有液相氧化生产装置多套，总设计生产能力约 1.5 万吨。由于国内现有技术尚不完善，设备腐蚀严重，其开工率仅有 30%左右，无法满足国内偏苯三甲酸酐市场需求。国内大连理工大学、鞍山化工所曾进行过偏三甲苯气相氧化制偏苯三甲酸酐的研究，采用 V-Ti-P-O 体系催化剂，其粗酐重量收率最高可达 55.6%。

**发明内容：**为解决目前采用液相氧化技术生产偏苯三甲酸酐所存在的设备腐蚀严重、收率低的问题，本发明提供一种固定床气相氧化偏三甲苯制偏苯三甲酸酐的方法。本发明的方法是：将偏三甲苯、水蒸汽和空气混合送入装有钒—钛系固定床催化剂的管形反应器中，使偏三甲苯被氧化成偏苯三甲酸酐；反应条件为：水蒸气与偏三甲苯进料体积比为 1：5~40，催化剂负荷为 10~100g/L·h，空速为 1000~10000L/L·h，反应温度为 350~450℃。上述反应所用的管形反应器的内径为 20~30mm，最佳为 25mm。夹带偏苯三甲酸酐蒸气的反应气在捕集器中被冷却，偏苯三甲酸酐以结晶状固体析出，并在捕集器中被收集。尾气通过水吸收瓶后放空。捕集器经空气吹干至恒重，用差减法称量出固体粗产品量。水吸收瓶用碱滴定法测定其粗酐含量。两者之和为反应所得粗酐量。反应最佳条件为：水蒸汽与偏三甲苯进料体积比最好为 1：10~30；催化剂负荷最好为 20~50g/L·h；空速最好为 2000~5000L/L·h；反应温度最好为 360~420℃。本发明使用涂层型球状或环状催化剂。载体为惰性的 SiC、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或耐酸陶瓷，加工成  $\Phi$ 4-6mm 的球状或内径 4mm、外径 6mm、长 6mm 的环状。催化剂活性组份以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 为主，另外还含有 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 及 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O 其中一种或多种。可用作催化剂制备活性组份

的物质由 A、B、C、D 组成, A:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  或  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; B:  $\text{TiCl}_4$  或  $\text{TiO}_2$ ; C:  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; D: Na、K、Rb 或 Cs 碱金属的硝酸盐、硫酸盐或碳酸盐中的一种或多种。催化剂活性物质的重量比为:  $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{X}_2\text{O} = 5\sim 25 : 75\sim 95 : 0.1\sim 4.5 : 0.01\sim 0.5$ , 式中 X 为 Na、K、Rb、Cs 其中的一种或多种。催化剂具体制备方法是, 首先将草酸溶解在蒸馏水中, 然后加入  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  或  $\text{V}_2\text{O}_5$  加热溶解; 再用少量蒸馏水溶解  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和碱金属盐, 加入上述  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  或  $\text{V}_2\text{O}_5$  溶液中; 在  $50\sim 60^\circ\text{C}$  温度下搅拌 30 分钟, 然后用水冷却, 慢慢向该溶液中滴加  $\text{TiCl}_4$  或者将锐钛型  $\text{TiO}_2$  加适量水研磨后加入该溶液; 充分搅拌制成活性组份浆状液; 在设有外部加热的转鼓中放入载体, 将上述浆状液均匀地喷涂在载体上, 喷涂量为载体重量的  $10\sim 15\%$ , 然后将喷涂好的催化剂在  $550^\circ\text{C}$  热空气流中焙烧 6-8 小时即制成催化剂。所用的碱金属盐为  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  其中一种或多种, 本发明可使粗酞重量收率达到  $100\%$  以上, 最高可达  $107\%$ 。本发明的制偏苯三甲酸酞的方法对设备腐蚀低, 工艺流程简单, 并易于形成工业化生产。本发明的气相氧化工艺过程简单, 常压操作, 无腐蚀, 具有液相氧化工艺无可比拟的优越性。

具体实施方式一: 以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{CsNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{TiCl}_4$  为原料, 以  $\phi$  4-6mm 的 SiC 球为载体, 制成活性组份重量比为  $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{Cs}_2\text{O} = 8.60 : 86.42 : 2.83 : 0.15$  的催化剂。取 50ml 装入内径 25mm 玻璃反应管中, 在反应温度  $400^\circ\text{C}$ , 水蒸汽: 偏三甲苯 = 20, 催化剂负荷  $35\text{g/L}\cdot\text{h}$ , 空速  $3000\text{L/L}\cdot\text{h}$  操作条件下, 粗偏苯三甲酸酞重量收率为  $98.7\%$ 。

具体实施方式二: 以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{RbNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{TiCl}_4$  为原料, 以内径 4mm、外径 6mm、长 6mm 的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  环为载体, 制成活性组份重量比为  $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{Rb}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 10.56 : 86.71 : 2.50 : 0.12 : 0.11$  的催化剂。取 50ml 装入内径 25mm 玻璃反应管中, 在反应温度  $395^\circ\text{C}$ , 水蒸汽: 偏三甲苯=25, 催化剂负荷  $34.5\text{g/L}\cdot\text{h}$ , 空速  $3500\text{L/L}\cdot\text{h}$  操作条件下, 相对偏三甲苯粗偏苯三甲酸酞重量收率为  $107\%$ , 由捕集器得到的粗偏苯三甲酸酞纯度为  $96.8\%$ 。

具体实施方式三: 以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  (锐钛型)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{RbNO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  为原料, 以在实施例二同样载体制成活性组份重量比为  $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{Rb}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} = 8.55 : 86.70 : 2.55 : 0.10 : 0.10$  的氧化催化剂。取 50ml 装入内径 25mm 玻璃反应管中, 在反应温度  $405^\circ\text{C}$ , 水蒸汽: 偏三甲苯=22, 催化剂负荷  $35\text{g/L}\cdot\text{h}$ , 空速  $3500\text{L/L}\cdot\text{h}$  操作条件下, 粗偏苯三甲酸酞重量收率为  $98.9\%$ 。