



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114349727 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 15

(21) 申请号 202210084611.3

(22) 申请日 2022.01.25

(71) 申请人 河北海力香料股份有限公司

地址 052165 河北省石家庄市经济技术开
发区金沙路(72) 发明人 张云堂 郭少康 闫琴 李朋
王晓 张玉芬(74) 专利代理机构 河北国维致远知识产权代理
有限公司 13137

代理人 任青

(51) Int.Cl.

C07D 307/89 (2006.01)

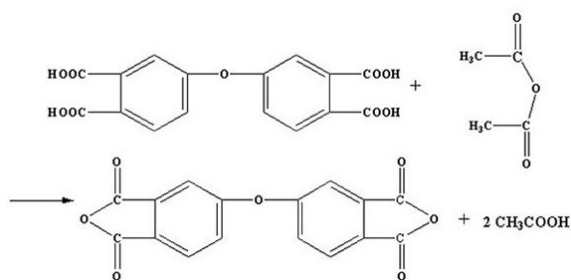
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法

(57) 摘要

本发明涉及提纯除杂技术领域,具体公开一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法。所述包括以下步骤:将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品精制得到3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品;将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品经减压烘干、粉碎,至其堆积密度 $\leq 0.4\text{g}/\text{cm}^3$,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品;将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品经醋酐脱水,减压烘干,得3,3',4,4'-二苯醚二酐。本发明通过控制粗品的精制以及降温析晶的条件使得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸的堆积密度 $\leq 0.4\text{g}/\text{cm}^3$,进而实现将产品中的醋酸残留降至0.2%以下。



1. 一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品、纯水和混酸混合后,进行升温精制,精制结束进行阶梯降温析晶,得到3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品,其中所述阶梯降温析晶的具体过程为:以20℃/h~30℃/h降温速率降至55℃~60℃,加入3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温0.5h~1h;再以10℃/h~20℃/h的降温速率降至20℃~30℃,保温0.5h~1h;再以5℃~10℃/h降温速率降至0℃~10℃,保温0.5h~1h;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品经减压烘干、粉碎,至其堆积密度 $\leq 0.4\text{g}/\text{cm}^3$,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品;

步骤C、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品经醋酐脱水,降温析晶,固液分离,减压烘干,过筛,得3,3',4,4'-二苯醚二酐,其中,所述减压烘干过程采用惰性气体间歇置换。

2. 如权利要求1所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:步骤A中,所述精制的条件为:转速为80rpm~100rpm,温度为60℃~100℃,时间为1h~3h;和/或

步骤A中,所述升温的升温速率为30℃/h~35℃/h。

3. 如权利要求1所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:步骤A中,所述纯水与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为5~10:1;和/或

步骤A中,所述混酸与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为0.3~0.5:1;和/或
步骤A中,所述混酸包括质量比为2~5:1的无机酸和醋酸,所述无机酸为硫酸或盐酸。

4. 如权利要求1所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:步骤A中,所述阶梯降温析晶的转速为50rpm~60rpm;和/或

步骤A中,所述阶梯降温析晶的具体过程为:以25℃/h降温速率降至55℃,加入3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温1h;再以15℃/h的降温速率降至25℃,保温1h;再以10℃/h降温速率降至5℃,保温1h。

5. 如权利要求1所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为0.0005~0.002:1;和/或

所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的纯度 $\geq 99\%$,堆积密度为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

6. 如权利要求1所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:步骤B中,所述减压烘干的条件为:真空度为-0.095MPa~-0.085MPa,蒸汽压力为0.2MPa~0.3MPa,烘干温度为100℃~120℃,烘干时间为6~10h;和/或

步骤B中,所述粉碎的细度为8目~20目。

7. 如权利要求1所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:步骤C中,所述醋酐脱水的温度为60℃~140℃,时间为5~10h;和/或

步骤C中,所述醋酐与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品的质量比为3~8:1;和/或
步骤C中,所述降温析晶的温度为0℃~20℃,时间为0.5h~1h;和/或

步骤C中,所述过筛的孔径为20目~40目。

8. 如权利要求1所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:步骤C中,所述减压烘干的条件为:真空度为-0.095MPa~-0.085MPa,蒸汽压力为0.2MPa~

0.3MPa,烘干温度为100℃~120℃,烘干时间为10~14h。

9.如权利要求1所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:步骤C中,所述间歇置换的具体过程为:采用惰性气体将真空度卸至0MPa,然后停止通入惰性气体,继续进行减压烘干,且所述间歇置换的时间间隔为1h~2h。

10.如权利要求6或8所述的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,其特征在于:所述减压烘干采用搪瓷旋转双锥干燥机进行干燥。

一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及提纯除杂技术领域,尤其涉及一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法。

背景技术

[0002] 3,3',4,4'-二苯醚二酐是一种重要的合成聚酰亚胺的单体,以其为原料合成的聚酰亚胺具有优良的热加工性能,耐高温达400℃以上,且具有高绝缘性能。随着数字化、智能化、触屏化的发展,聚酰亚胺作为显示屏用高端电子材料,其用量也在快速增长,因此,3,3',4,4'-二苯醚二酐的需求量也在快速增加。

[0003] 3,3',4,4'-二苯醚二酐通常由3,3',4,4'-二苯醚四甲酸进行醋酐脱水工艺得到,在该反应过程中,产品会带有明显醋酸味,影响产品质量,因此醋酸残留是其产品质量的重要指标之一,一般醋酸残留指标要求0.5%以下。目前,残留醋酸主要是通过减压烘干的方式除去,但是采用此方法,对3,3',4,4'-二苯醚二酐的提纯效果不佳,且残留醋酸含量很难降至0.5%以下,因此,寻找一种降低醋酸残留的方法对得到高纯度的3,3',4,4'-二苯醚二酐以及采用高纯度的3,3',4,4'-二苯醚二酐合成聚酰亚胺具有重要意义。

发明内容

[0004] 鉴于此,本申请提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,通过控制3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品精制以及降温析晶的条件,使其堆积密度 $\leq 0.4\text{g}/\text{cm}^3$,进而实现将产品中的醋酸残留降至0.2%以下。

[0005] 为达到上述发明目的,本发明实施例采用了如下的技术方案:

一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品、纯水和混酸混合后,进行升温精制,精制结束进行阶梯降温析晶,得到3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品,其中所述阶梯降温析晶的具体过程为:以20℃/h~30℃/h降温速率降至55℃~60℃,加入3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温0.5h~1h;再以10℃/h~20℃/h的降温速率降至20℃~30℃,保温0.5h~1h;再以5℃~10℃/h降温速率降至0℃~10℃,保温0.5h~1h;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品经减压烘干、粉碎,至其堆积密度 $\leq 0.4\text{g}/\text{cm}^3$,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品;

步骤C、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品经醋酐脱水,降温析晶,固液分离,减压烘干,过筛,得3,3',4,4'-二苯醚二酐,其中,所述烘干过程采用惰性气体间歇置换。

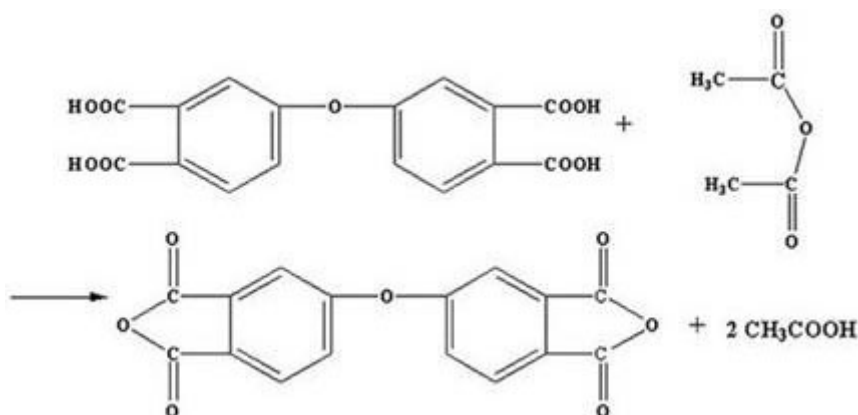
[0006] 相对于现有技术,本申请提供的降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法具有以下优势:

本发明申请人在大量的实验研究过程中偶然发现,在采用醋酐脱水制备3,3',4,

4'-二苯醚二酐的过程中,当3,3',4,4'-二苯醚四甲酸中间体的堆积密度高于 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 时很难将残留醋酸除去,只能将醋酸残留降至0.6%左右,且仅采用减压烘干等方式,3,3',4,4'-二苯醚四甲酸中间体的堆积密度也难降至 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下;此外申请人还发现,当采用混酸对3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品进行精制,并采用特定的阶梯降温条件,能够使3,3',4,4'-二苯醚四甲酸堆积密度降至 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,并使其在醋酐脱水后很容易将醋酸残留去除,并达到将产品中的醋酸残留降至2%以下的效果,从而实现了在减少烘干时间、烘干次数的条件下,降低醋酸残留,提高3,3',4,4'-二苯醚二酐纯度和收率,达到降低能耗、提高生产效率的目的。

[0007] 本发明提供的方法,操作简单,成本低,可有效降低产品醋酸残留,适宜工业化生产。

[0008] 上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸进行醋酐脱水的反应如下所示:



进一步可选的,步骤B中,将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品经减压烘干、粉碎,至其堆积密度 $0.35\text{ g}/\text{cm}^3\sim 0.4\text{g}/\text{cm}^3$,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品;

进一步可选的,至其堆积密度 $0.35\text{ g}/\text{cm}^3$,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品。

[0009] 本申请通过控制3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品的堆积密度,使其在醋酐脱水后很容易将醋酸残留去除,实现提高3,3',4,4'-二苯醚二酐质量的目的。

[0010] 可选的,步骤A中,所述精制的条件为:转速为 $80\text{rpm}\sim 100\text{rpm}$,温度为 $60^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$,时间为 $1\text{h}\sim 3\text{h}$ 。

[0011] 进一步可选的,所述精制的温度为 $70^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$;可选的,所述精制的温度为 80°C 。

[0012] 进一步可选的,所述精制的时间为 2h 。

[0013] 进一步可选的,所述精制的转速为 $85\text{rpm}\sim 95\text{rpm}$;可选的,所述精制的转速为 90rpm 。

[0014] 可选的,步骤A中,所述升温的升温速率为 $30^\circ\text{C}/\text{h}\sim 35^\circ\text{C}/\text{h}$;可选的,所述升温的升温速率为 $35^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

[0015] 优选的精制条件如温度、转速和升温速率等,使得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品能以独特的结构和尺寸进行析晶,为得到特定堆积密度的干品提供基础和保障。

[0016] 可选的,步骤A中,所述纯水与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为 $5\sim 10:1$ 。

[0017] 进一步可选的,步骤A中,所述纯水与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为 $5\sim 8:1$;可选的,所述纯水与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为 $7:1$ 。

[0018] 可选的,步骤A中,所述混酸与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为0.3~0.5:1。

[0019] 进一步可选的,步骤A中,所述混酸与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为0.4~0.5:1;可选的,所述混酸与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为0.45:1。

[0020] 可选的,所述混酸包括质量比为2~5:1的无机酸和醋酸,所述无机酸为硫酸或盐酸。

[0021] 进一步可选的,步骤A中,所述混酸包括质量比为3~4:1的无机酸和醋酸;可选的,所述混酸包括质量比为3.5:1的无机酸和醋酸。

[0022] 可选的,所述硫酸的浓度为40wt%~50wt%。

[0023] 可选的,所述盐酸的浓度为30wt%~36wt%。

[0024] 可选的,所述阶梯降温析晶的转速为50rpm~60rpm。

[0025] 进一步可选的,阶梯降温析晶的转速为55rpm。

[0026] 可选的,步骤A中,所述阶梯降温析晶的具体过程为:以25℃/h降温速率降至55℃,加入3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温1h;再以15℃/h的降温速率降至25℃,保温1h;再以10℃/h降温速率降至5℃,保温1h。

[0027] 优选的阶梯降温析晶的过程,整搅拌转速及降温速率,阶梯降温,使得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品以独特的结构和尺寸进行析晶,为得到特定堆积密度的干品提供基础和保障。

[0028] 可选的,所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为0.0005~0.002:1。

[0029] 进一步可选的,所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品的质量比为0.001:1。

[0030] 可选的,所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的纯度 $\geq 99\%$,堆积密度为0.35 g/cm³~0.4g/cm³。

[0031] 可选的,步骤B中,所述减压烘干的条件为:真空度为-0.095MPa~-0.085MPa,蒸汽压力为0.2MPa~0.3MPa,烘干温度为100℃~120℃,烘干时间为6h~10h。

[0032] 进一步可选的,步骤B中,所述减压烘干的条件为:真空度为-0.095 MPa,蒸汽压力为0.25MPa,烘干温度为110℃,烘干时间为6h~8h;可选的,烘干时间为8h。

[0033] 优选的减压烘干条件能够使得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品的堆积密度达到0.4g/cm³以下,为其进行醋酐脱水提供基础。

[0034] 可选的,步骤B中,所述粉碎的细度为8目~20目。

[0035] 进一步可选的,步骤B中,所述粉碎的细度为10目。

[0036] 可选的,步骤C中,所述醋酐脱水的温度为60℃~140℃,时间为5~10h。

[0037] 进一步可选的,步骤C中,所述醋酐脱水的温度为80℃~130℃;可选的,温度为120℃。

[0038] 进一步可选的,步骤C中,所述醋酐脱水的时间为6h~8h;可选的,时间为7h。

[0039] 可选的,步骤C中,所述醋酐与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品的质量比为3~8:1。

[0040] 进一步可选的,步骤C中,所述醋酐与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品的质

量比为4~6:1;可选的,所述醋酐与所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品的质量比为5:1。

[0041] 优选的醋酐脱水的条件,如温度、反应时间以及两者的添加比例,使得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品反应完全,并减少副产物的发生,还有利于醋酸的除去。

[0042] 可选的,步骤C中,所述降温析晶的温度为0℃~20℃,时间为0.5h~1h。

[0043] 进一步可选的,步骤C中,所述降温析晶的温度为10℃,时间为1h。

[0044] 可选的,步骤C中,所述固液分离的方式无特殊要求;可选的,所述固液分离采用离心方式。

[0045] 可选的,步骤C中,所述过筛的孔径为20目~40目。

[0046] 进一步可选的,步骤C中,所述过筛的孔径为30目。

[0047] 可选的,步骤C中,所述减压烘干的条件为:真空度为-0.095MPa~-0.085MPa,蒸汽压力为0.2MPa~0.3MPa,烘干温度为100℃~120℃,烘干时间为10h~14h。

[0048] 进一步可选的,步骤C中,所述减压烘干的条件为:真空度为-0.095MPa,蒸汽压力为0.25MPa,烘干温度为110℃,烘干时间为11h~13h;可选的,烘干时间为12h。

[0049] 优选的减压烘干条件,使得产品中醋酸的残留小于0.2%以下,得到纯度更高的3,3',4,4'-二苯醚二酐产品。

[0050] 可选的,步骤C中,所述间歇置换的具体过程为:采用惰性气体将真空度卸至0MPa,然后停止通入惰性气体,继续进行减压烘干,且所述间歇置换的时间间隔为1h~2h。

[0051] 进一步优选的,所述惰性气体为氮气。

[0052] 可选的,所述减压烘干采用搪瓷旋转双锥干燥机进行干燥。

附图说明

[0053] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0054] 图1是本发明实施例提供的3,3',4,4'-二苯醚四甲酸醋酐脱水的反应方程式。

具体实施方式

[0055] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0056] 在本发明实施例中,若无特殊说明,所有的原料组分均为本领域技术人员熟知的市售商品。

[0057] 实施例1

本申请实施例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品100Kg投入锚式反应罐中,然后加入纯水700Kg和混酸45Kg,于90rpm的条件下按照35℃/h的速率升温至80℃精制2h,保温结束后于55rpm条件下采用循环水进行降温,以25℃/h降温速率降至55℃,加入0.1kg3,3',4,4'-二

苯醚四甲酸晶种,保温1h;切换冷盐水再以15℃/h的降温速率降至25℃,保温1h;再以10℃/h降温速率降至5℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品;其中,3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的含量为99.1%,堆积密度0.39g/cm³;上述混酸包括35Kg的浓度为35wt%盐酸和10Kg的醋酸;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干8h,出料,过10目摇的摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品97kg,其堆积密度为0.35g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品97Kg、醋酐485Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至120℃,保温7h;然后降温至10℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干12h,烘干过程每隔1h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过30目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品84.6Kg,纯度为99.7%,收率为97.0%,检测其醋酸残留为0.15%。

[0058] 实施例2

本申请实施例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品100Kg投入锚式反应罐中,然后加入纯水800Kg和混酸40Kg,于80rpm的条件下按照33℃/h的速率升温至70℃精制3h,保温结束后于55rpm条件下采用循环水进行降温,以30℃/h降温速率降至60℃,加入0.1kg3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温1h;切换冷盐水再以10℃/h的降温速率降至30℃,保温1h;再以10℃/h降温速率降至5℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品,其中3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的含量为99%,堆积密度0.40g/cm³;上述混酸包括30Kg的硫酸和10Kg的醋酸;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.2MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干6h,出料,过8目摇摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品96kg,其堆积密度为0.38g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品96Kg、醋酐288Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至85℃,保温10h;然后降温至0℃,保温0.5h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.3MPa,温度100℃,真空度-0.095MPa,烘干14h,烘干过程每隔1h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过20目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品82.5Kg,纯度为99.65%,收率为95.58%,检测其醋酸残留为0.18%。

[0059] 实施例3

本申请实施例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品100Kg投入锚式反应罐中,然后加入纯水600Kg和混酸50Kg,于100rpm的条件下按照30℃/h的速率升温至90℃精制1h,保温结束后于

60rpm条件下采用循环水进行降温,以25℃/h降温速率降至55℃,加入0.05kg3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温1h;切换冷盐水再以20℃/h的降温速率降至20℃,保温1h;再以5℃/h降温速率降至0℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品,其中3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的含量为99.1%,堆积密度0.35g/cm³;上述混酸包括40Kg的浓度为35wt%盐酸和10Kg的醋酸;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.3MPa,温度100℃,真空度-0.085MPa,烘干10h,出料,过10目摇摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品96.2kg,其堆积密度为0.37g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品96.2Kg、醋酐481Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至120℃,保温8h;然后降温至10℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干13h,烘干过程每隔1h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过30目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品82.64Kg,纯度为99.7%,收率为96.74%,检测其醋酸残留为0.17%。

[0060] 实施例4

本申请实施例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品100Kg投入锚式反应罐中,然后加入纯水500Kg和混酸45Kg,于90rpm的条件下按照35℃/h的速率升温至60℃精制2.5h,保温结束后于50rpm条件下采用循环水进行降温,以20℃/h降温速率降至55℃,加入0.05kg3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温1h;切换冷盐水再以15℃/h的降温速率降至25℃,保温1h;再以10℃/h降温速率降至10℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品,其中3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的含量为99.1%,堆积密度0.4g/cm³;上述混酸包括30Kg的浓度为35wt%盐酸和15Kg的醋酸;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度115℃,真空度-0.095MPa,烘干8h,出料,过20目摇摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品96kg,其堆积密度为0.35g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品96Kg、醋酐384Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至80℃,保温7h;然后降温至15℃,保温0.8h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.3MPa,温度110℃,真空度-0.090MPa,烘干12h,烘干过程每隔2h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过40目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品82.7Kg,纯度为99.6%,收率为95.76%,检测其醋酸残留为0.18%。

[0061] 实施例5

本申请实施例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品100Kg投入锚式反应罐中,然后加入纯水

1000Kg和混酸30Kg,于95rpm的条件下按照35℃/h的速率升温至100℃精制2h,保温结束后于60rpm条件下采用循环水进行降温,以25℃/h降温速率降至60℃,加入0.1kg3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温1h;切换冷盐水再以20℃/h的降温速率降至30℃,保温1h;再以5℃/h降温速率降至5℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品,其中3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的含量为99.2%,堆积密度0.38g/cm³;上述混酸包括25Kg的浓度为35wt%盐酸和5Kg的醋酸;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.3MPa,温度120℃,真空度-0.090MPa,烘干6h,出料,过10目摇摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品95kg,其堆积密度为0.36g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品95Kg、醋酐760Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至140℃,保温5h;然后降温至5℃,保温0.5h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.2MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干12h,烘干过程每隔2h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过30目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品81.7Kg,纯度为99.69%,收率为95.68%,检测其醋酸残留为0.16%。

[0062] 实施例6

本申请实施例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品100Kg投入锚式反应罐中,然后加入纯水700Kg和混酸45Kg,于85rpm的条件下按照32℃/h的速率升温至85℃精制2.5h,保温结束后于55rpm条件下采用循环水进行降温,以25℃/h降温速率降至55℃,加入0.1kg3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温1h;切换冷盐水再以15℃/h的降温速率降至25℃,保温1h;再以10℃/h降温速率降至5℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品,其中3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的含量为99%,堆积密度0.39g/cm³;上述混酸包括35Kg的浓度为35wt%盐酸和10Kg的醋酸;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干9h,出料,过15目摇摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品96.5kg,其堆积密度为0.35g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品96.5Kg、醋酐485Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至120℃,保温6h;然后降温至10℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度120℃,真空度-0.085MPa,烘干12h,烘干过程每隔2h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过30目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品82.95Kg,纯度为99.7%,收率为95.64%,检测其醋酸残留为0.16%。

[0063] 为了更好的说明本发明的技术方案,下面还通过对比例和本发明的实施例做进一步的对比。

[0064] 对比例1

本对比例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将混酸替换为35Kg的浓度为35wt%盐酸和10Kg的丙酸,其余步骤A中的条件不变;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干8h,出料,过10目摇摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品92 kg,其堆积密度为0.52g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品92Kg、醋酐460Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至120℃,保温7h;然后降温至10℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干12h,烘干过程每隔1h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过30目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品74.5Kg,纯度为99.28%,收率为89.73%,检测其醋酸残留为0.65%。

[0065] 对比例2

本对比例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将混酸替换为35Kg的硝酸和10Kg的醋酸,其余步骤A中的条件不变,其中硝酸的浓度为35wt%;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干8h,出料,过10目摇摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品91.5kg,其堆积密度为0.58g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品91.5 Kg、醋酐457.5Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至120℃,保温7h;然后降温至10℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干12h,烘干过程每隔1h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过30目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品73.83Kg,纯度为99.25%,收率为89.37%,检测其醋酸残留为0.68%。

[0066] 对比例3

本对比例提供一种降低3,3',4,4'-二苯醚二酐合成中醋酸残留的方法,所述方法包括以下步骤:

步骤A、将3,3',4,4'-二苯醚四甲酸粗品100Kg投入锚式反应罐中,然后加入纯水700Kg和混酸45Kg,于90rpm的条件下按照35℃/h的速率升温至80℃精制2h,保温结束后于55rpm条件下采用循环水进行降温,以35℃/h降温速率降至55℃,加入0.1kg3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种,保温1h;切换冷盐水再以25℃/h的降温速率降至25℃,保温1h;再以15℃/h降温速率降至5℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品;其中,3,3',4,4'-二苯醚四甲酸晶种的含量为99.1%,堆积密度0.39g/cm³;上述混酸包括35Kg的盐酸和10Kg的醋酸;

步骤B、将所述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制湿品投入搪瓷双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干8h,出料,过10目摇摆颗粒机,得3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品92.5 kg,其堆积密度为0.55g/cm³;

步骤C、将上述3,3',4,4'-二苯醚四甲酸精制干品92.5 Kg、醋酐462.5Kg投入反应罐中进行脱水反应,升温至120℃,保温7h;然后降温至10℃,保温1h,离心,得3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品;

将上述3,3',4,4'-二苯醚二酐湿品装入搪瓷旋转双锥中,设置蒸汽压力0.25MPa,温度110℃,真空度-0.095MPa,烘干12h,烘干过程每隔1h氮气置换一次真空双锥系统,将系统内真空泄压为0MPa后,停止置换,继续升温烘干;烘干结束出料,过30目振荡筛,3,3',4,4'-二苯醚二酐成品74.5Kg,纯度为99.20%,收率为89.17%,检测其醋酸残留为0.72%。

[0067] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

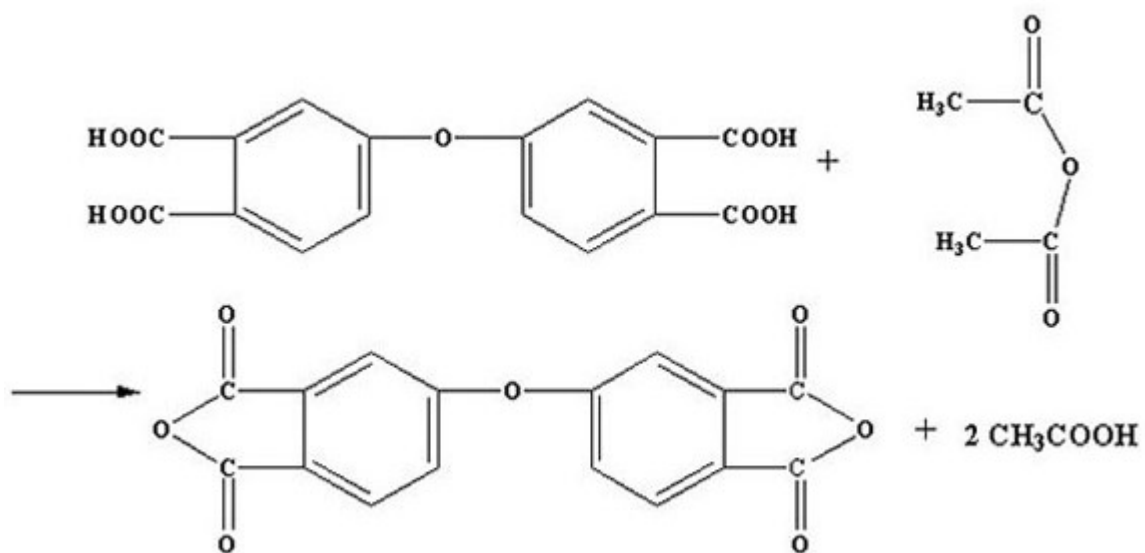


图1