



(21) 申请号 202211080516.2

(22) 申请日 2022.09.05

(71) 申请人 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

申请人 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 李建

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

专利代理师 吴大建 曲凯歌

(51) Int. Cl.

C07D 493/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

均苯四甲酸脱水工艺生产均苯四甲酸酐的方法

(57) 摘要

本发明提出了一种均苯四甲酸脱水工艺生产均苯四甲酸酐的方法,属于有机化合物合成技术领域。所述方法包括:(1)将均苯四甲酸溶于有机溶剂,加热脱水;(2)冷却结晶,分离得均苯四甲酸二酐;所述有机溶剂包括二苯醚和氢化三联苯。本发明采用二苯醚和氢化三联苯的混合物,扩大了低温操作窗口,而且比单独采用二苯醚或单独采用氢化三联苯为溶剂时得到了更好的PMDA收率和PMDA纯度,解决了现有技术中低温结晶时容易造成体系粘稠、温度操作窗口窄、操作不便等问题。

1. 均苯四甲酸脱水生产均苯四甲酸酐的方法,其特征在于,所述方法包括:
 - (1) 将含有均苯四甲酸和有机溶剂的混合溶液,加热脱水得混合物;
 - (2) 将所述混合物冷却结晶,分离,得到含有均苯四甲酸酐的晶状物;所述有机溶剂包括二苯醚和氢化三联苯。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述有机溶剂中氢化三联苯与二苯醚的质量比为4~15。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述混合溶液中均苯四甲酸与有机溶剂的质量比为0.1~0.4。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述加热脱水的温度为150~270℃;
和/或,所述加热脱水的时间为1~6h。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述加热脱水分为第一段加热脱水和第二段加热脱水。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述第一段加热脱水的温度为150~210℃,时间为1~3h;
和/或,所述第二段加热脱水的温度为220~270℃,时间为1~3h。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,其特征在于,所述冷却结晶的温度为5~35℃。
8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述冷却结晶的时间为2~10h。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其特征在于,所述均苯四甲酸的纯度为80wt.%~100wt.%。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其特征在于,所述均苯四甲酸酐的收率大于90.0mol.%,优选大于95.0mol.%;所述晶状物中均苯四甲酸酐的纯度大于91.0重量%;优选99.8重量%。

均苯四甲酸脱水工艺生产均苯四甲酸酐的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及均苯四甲酸脱水精制均苯四甲酸酐的方法,属于有机化合物合成技术领域。

背景技术

[0002] 均苯四甲酸酐(PMDA)是一种重要的有机化工原料,主要用于生产聚酰亚胺、环氧树脂、聚酯树脂、增塑剂等,也可作为粘合剂、表面活性剂、金属缓蚀剂、皮革鞣剂、高温润滑剂、燃料等。

[0003] 目前,均苯四甲酸二酐的工艺流程主要分为气相氧化和液相氧化两类。气相氧化主要以均四甲苯为原料,以 V_2O_5 为催化剂,高温气相氧化直接生产均苯四甲酸二酐。虽然气相法可以一步生成均苯四甲酸二酐,但循环转化率低、产品杂质多,还需水解纯化后才可作为中间体,并且反应过程温度过高,能耗较大。而液相法主要以Co-Mn-Br催化剂体系在醋酸溶剂中氧化均四甲苯生成均苯四甲酸,后再脱水精制均苯四甲酸二酐,反应过程温度高。

[0004] 现有技术中采用均苯四甲酸脱水工艺精制均苯四甲酸酐时,溶剂单独采用二苯醚,存在低温结晶时容易造成体系粘稠,甚至二苯醚结晶等问题,且低温结晶的温度操作窗口窄,操作不便;或采用乙酸酐与均苯四甲酸混合加热脱水,但乙酸酐消耗过大,且乙酸酐难以回收,成本过高。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术中的上述问题,本发明提出了一种均苯四甲酸脱水精制均苯四甲酸酐的方法,具有良好的PMDA收率和PMDA纯度。

[0006] 根据本发明的一个方面,提出了一种均苯四甲酸脱水生产均苯四甲酸酐的方法,所述方法包括:

[0007] (1) 将含有均苯四甲酸和有机溶剂的混合溶液,加热脱水得混合物;

[0008] (2) 将所述混合物冷却结晶,分离,得到含有均苯四甲酸酐的晶状物;

[0009] 所述有机溶剂包括二苯醚和氢化三联苯。

[0010] 可选地,所述有机溶剂中氢化三联苯与二苯醚的质量比为4~15。

[0011] 上述技术方案中,作为非限制性举例,所述有机溶剂中氢化三联苯与二苯醚的质量比为4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14,或上述任意两点间的任意值。

[0012] 可选地,所述混合溶液中均苯四甲酸与有机溶剂的质量比为0.1~0.4。

[0013] 上述技术方案中,作为非限制性举例,所述均苯四甲酸与有机溶剂的质量比为0.15、0.2、0.25、0.3、0.35,或上述任意两点间的任意值。

[0014] 可选地,所述加热脱水的温度为150~270℃。

[0015] 上述技术方案中,作为非限制性举例,所述加热脱水的温度为160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、250℃、260℃,或上述任意两点间的任意值。

[0016] 可选地,所述加热脱水的时间为1~6h。

- [0017] 上述技术方案中,作为非限制性举例,所述加热脱水的时间为1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h,或上述任意两点间的任意值。
- [0018] 可选地,所述加热脱水分为第一段加热脱水和第二段加热脱水。
- [0019] 可选地,所述第一段加热脱水的温度为150~210℃,时间为1~3h。
- [0020] 可选地,所述第二段加热脱水的温度为220~270℃,时间为1~3h。
- [0021] 上述技术方案中,作为非限制性举例,所述第一段加热脱水的时间为1.5h、2h、2.5h、3h,或上述任意两点间的任意值;第一段加热脱水的温度为160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、210℃,或上述任意两点间的任意值;
- [0022] 所述第二段加热脱水的时间为1.5h、2h、2.5h、3h,或上述任意两点间的任意值;第二段加热脱水的温度为220℃、230℃、240℃、250℃、260℃、265℃,或上述任意两点间的任意值。
- [0023] 可选地,所述冷却结晶的温度为5~35℃。
- [0024] 上述技术方案中,作为非限制性举例,所述冷却结晶的温度为10℃、12℃、15℃、18℃、20℃、22℃、25℃、30℃,或上述任意两点间的任意值。
- [0025] 可选地,所述冷却结晶的时间为2~10h。
- [0026] 上述技术方案中,作为非限制性举例,所述冷却结晶的时间为3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h,或上述任意两点间的任意值。
- [0027] 可选地,所述均苯四甲酸的纯度为80wt.%~100wt.%。
- [0028] 本申请所述均苯四甲酸酐的收率大于90.0mol.%,优选大于95.0mol.%;所述晶状物中均苯四甲酸酐的纯度大于91.0%;优选99.8%。
- [0029] 本发明包括以下有益效果:
- [0030] 现有技术中采用二苯醚作为溶剂,但是单独用二苯醚时,低温结晶时容易造成体系粘稠甚至二苯醚结晶,低温结晶的温度操作窗口窄,操作不便。而本发明采用二苯醚和氢化三联苯的混合物,扩大了低温操作窗口,而且比单独采用二苯醚或单独采用氢化三联苯为溶剂时得到了更好的PMDA收率和PMDA纯度。

具体实施方式

- [0031] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但并不构成对本发明的任何限制。
- [0032] 本申请中,
- [0033] $Y(\text{收率, mol}\%) = (C_{\text{均苯四甲酸酐(末)}} - C_{\text{均苯四甲酸酐(初)}}) / C_{\text{均苯四甲酸(初)}}$
- [0034] $C_{\text{均苯四甲酸酐(末)}}$: 反应末均苯四甲酸二酐含量, mol;
- [0035] $C_{\text{均苯四甲酸酐(初)}}$: 反应初均苯四甲酸二酐含量, mol;
- [0036] $C_{\text{均苯四甲酸(初)}}$: 反应初均苯四甲酸含量, mol。
- [0037] 均苯四甲酸二酐纯度参数通过液相色谱(GC 780)测量均苯四甲酸二酐标样(99.9wt%, 国药)对比积分面积S;
- [0038] $\text{纯度}\% = S_{\text{(测试样)}} / S_{\text{(均苯四甲酸二酐标样)}}$ 。
- [0039] 实施例1
- [0040] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与50g二苯醚搅拌均匀,加入400g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,

得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为96.6mol.%,纯度为99.8%。

[0041] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0042] 实施例2

[0043] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与50g二苯醚搅拌均匀,加入400g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至20℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为90.5mol.%,纯度为91.2%为便于比较,将实验结果列于表1。

[0044] 实施例3

[0045] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与40g二苯醚搅拌均匀,加入410g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为94.4mol.%,纯度为95.7%。

[0046] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0047] 实施例4

[0048] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与70g二苯醚搅拌均匀,加入380g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为92.5mol.%,纯度为91.9%。

[0049] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0050] 实施例5

[0051] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与50g二苯醚搅拌均匀,加入400g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再恒温保持2h后,冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为82.3mol.%,纯度为90.6%。

[0052] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0053] 实施例6

[0054] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与50g二苯醚搅拌均匀,加入400g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至260℃,保持2h后,

冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为95.2mol.%,纯度为98.9%。

[0055] 实施例7

[0056] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与70g二苯醚搅拌均匀,加入560g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为95.0mol.%,纯度为97.7%。

[0057] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0058] 实施例8

[0059] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与30g二苯醚搅拌均匀,加入240g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为90.3mol.%,纯度为94.1%。

[0060] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0061] 对比例1

[0062] 100g均苯四甲酸(90wt.%)加入450g氢化三联苯,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为40.1mol.%,纯度为64.3%。

[0063] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0064] 对比例2

[0065] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与450g二苯醚搅拌均匀,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至30℃,放置6h生成固体结晶,将固体结晶滤出后,用乙酸酐冲洗两次,60℃真空干燥3h,即为均苯四甲酸二酐(PMDA)产品。均苯四甲酸二酐(PMDA)产品收率为80.4mol.%,纯度为83.9%。

[0066] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0067] 对比例3

[0068] 100g均苯四甲酸(90wt.%)与450g二苯醚搅拌均匀,得混合溶液。随后在30℃下,将混合溶液以10℃/min的升温速率,不断搅拌加热至200℃,保持2h,得混合物。随后趁热滤去混合物中的不溶物,保留滤液。再将滤液升温至240℃,保持2h后,冷却至20℃,液体混合物逐渐黏稠直至凝固,无法完成结晶操作。

[0069] 为便于比较,将实验结果列于表1。

[0070] 表1.

编号	二苯醚 (g)	氢化三联苯 (g)	加热温度 (°C)	结晶温度 (°C)	PMDA 收率 (mol.%)	PMDA 纯度 (%)
实施例 1	50	400	240	30	96.6	99.8
实施例 2	50	400	240	20	90.5	91.2
实施例 3	40	410	240	30	94.4	95.7
实施例 4	70	380	240	30	92.5	91.9
实施例 5	50	400	200	30	82.3	90.6
实施例 6	50	400	260	30	95.2	98.9
实施例 7	70	560	240	30	95.0	97.7
实施例 8	30	240	240	30	90.3	94.1
对比例 1	/	450	240	30	40.1	64.3
对比例 2	450	/	240	30	80.4	83.9
对比例 3	450	/	240	20	/	/

[0073] 在本发明中提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值,可以适当考虑以0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中,以相似方式,所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0074] 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。