



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1077233 A

(50) 4 C 07 D 209/48

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3328304/23-04

(22) 29.06.81

(46) 07.11.86. Бюл. № 41

(71) Научно-исследовательский институт химикатов для полимерных материалов

(72) А.А. Овчинников, В.П. Дудин, В.В. Конов, Ю.М. Рапопорт, В.И. Хлыбов, В.В. Давитулиани, Б.Н. Горбунов и Е.С. Макарова

(53) 547.584.07(088.8)

(56) Патент США № 3819648, кл. 260-326, опублик. 1975.

Отчет ВНИИХСЗР. "Оказание технической помощи при пуске и освоении основных производств (производство фталофоса) за 1977". М., ВНИИХСЗР, с.70.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФТАЛИМИДА взаимодействием фталевого ангидрида с карбамидом при нагревании, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, повышения выхода и качества целевого продукта, процесс осуществляют при мольном соотношении 1:0,5-0,7, температуре 95-115°C и разряжении 0,02-0,8 атм с последующим нагревом реакционной массы до 150-170°C.

(19) SU (11) 1077233 A

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения фталимида, широко используемого в химической промышленности в качестве промежуточного продукта при синтезе замедлителей подвулканизации каучуков и в фармацевтической промышленности при синтезе аланина.

Известен способ получения фталимида взаимодействием 1 моля фталевой кислоты или ее ангидрида с 0,5-2 моль (предпочтительно с 0,75-1 моль) карбамида при температуре 130-230°C в среде ароматического растворителя, ограниченно растворяющего фталевую кислоту и ее ангидрид, но не растворяющего карбамид. Целевой продукт выделяют из суспензии центрифугированием, осадок промывают от растворителя водой и сушат. Выход фталимида составляет 90-96% от теории, температура плавления равна 232-235°C.

Недостатком указанного способа является использование токсичных и пожароопасных растворителей, необходимость фильтрования суспензии, промывки и сушки осадка, регенерации растворителя, наличие значительного количества сточных вод, загрязненных растворителями.

Наиболее близким к предложенному способу по технической сущности и достигаемому результату является способ получения фталимида взаимодействием фталевого ангидрида с карбамидом при мольном соотношении 1:0,8 при температуре 140-170°C.

Образовавшееся в результате реакции твердое вещество суспендируют в кипящей воде, фильтруют, промывают водой и отжимают. Выход составляет 91,5% в пересчете на загруженный фталевый ангидрид. Температура плавления целевого продукта 232-237°C.

К недостаткам описанного способа относятся неуправляемость технологического процесса, его повышенная опасность вследствие вспенивания и возможного выброса нагретой до 170°C реакционной массы из реактора, получение промежуточного продукта в виде твердой пены и необходимость разрушения указанной пены водой (при этом возможен выброс кипящей воды и реакционных газов из аппарата), наличие стадии фильтрования и отмывки целевого продукта от солей, не-

достаточно высокий выход. Другим недостатком является агломерирование целевого продукта вследствие спекания реакционной массы и неполного ее разрушения при кипячении с водой. Кроме того, целевой продукт содержит 4-7% воды.

Целью изобретения является упрощение процесса, повышение выхода и качества целевого продукта.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения фталимида, который заключается в том, что фталимид подвергают взаимодействию с карбамидом при их мольном соотношении 1:0,5-0,7 при температуре 95-115°C и разрежении 0,02-0,8 атм с последующим нагревом реакционной массы до 150-170°C.

Отличительными признаками способа является осуществление процесса при мольном соотношении фталевый ангидрид: карбамид равном 1:0,5-0,7, температуре 95-115°C и разрежении 0,02-0,8 атм с последующим нагревом реакционной массы до 150-170°C.

По способу в смеситель с зет-образными лопастями загружают фталевый ангидрид и карбамид в мольном соотношении 1:0,5-0,7, предпочтительно 1:0,6, герметизируют смеситель, соединяют его через прямой холодильник и приемник реакционной воды с вакуумной линией, создают в смесителе разрежение с 0,02-0,8 атм и нагревают содержимое при перемешивании со скоростью 1-3°C в 1 мин. Коэффициент загрузки смесителя принимают равным 0,6-0,7. При достижении в реакционной массе температуры 95°C начинается плавление реакционной массы, которое заканчивается при температуре 110-115°C. При дальнейшем нагреве от 110-115°C до 125-130°C полученный плав разлагается с выделением углекислого газа и образованием промежуточных аммонийных солей фталевой кислоты. В указанном интервале температур процесс идет без выделения тепла и сопровождается фазовым переходом: плав превращается в твердый крупнокристаллический продукт. При достижении температуры 125-130°C начинается процесс образования фталимида, сопровождающийся выделением тепла и реакционной воды. Температура реакционной массы при этом самопроизвольно возрастает до

150–160°C, а затем быстро снижается на 5–10°C. Реакционная масса в этот момент представляет сухой мелкокристаллический фталимид с включением отдельных крупных кристаллов аммонийных солей. Массу подогревают до 150–170°C, выдерживают при указанной температуре 10–60 мин до полного разложения аммонийных солей, охлаждают до комнатной температуры и выгружают. С выходом 99–100% получают порошкообразный мелкокристаллический обезвоженный продукт, имеющий температуру плавления 234–237°C, содержащий не более 0,5% кислых примесей, не более 0,5% аммонийных солей.

Пример 1. В смеситель типа Вернер-Пфлейдерер емкостью 1,5 л загружают 444,36 г (3 моль) фталевого ангидрида и 90,09 г (1,5 моль) карбамида (мольное соотношение компонентов 1:0,5). Смеситель снабжен зет-образными лопастями, рубашкой для обогрева и охлаждения и крышкой, имеющей штуцеры для загрузки реагентов, отсоса паров и термопары. После загрузки реагентов смеситель герметизируют, устанавливают в нем разрежение в 0,02–0,1 атм и при перемешивании нагревают смесь со скоростью 1–3°C в 1 мин. При достижении 95°C смесь начинает плавиться, плавление заканчивается при 110–115°C. Полученный плав нагревают до 150°C и выдерживают при указанной температуре 60 мин. По окончании выдержки полученный продукт при перемешивании охлаждают до комнатной температуры.

Получают 439,1 г мелкокристаллического порошка, имеющего температуру плавления 234–235°C. Выход составляет 99,5% от теории, содержание основного вещества 97%, кислых примесей 0,33%, аммонийных солей 0,41%.

Пример 2. В смеситель, нагретый до 60–90°C загружают 444,36 г (3 моль) фталевого ангидрида и 108,1 г (1,8 моль) карбамида (мольное соотношение фталевый ангидрид: карбамид равно 1:0,6), герметизируют смеситель, устанавливают в нем разрежение 0,02–0,1 атм и при перемешивании нагревают со скоростью 1–3°C в 1 мин. При 95–115°C смесь расплавляется, полученный плав нагревают до 160°C и выдерживают при этой температуре 20–30 мин. По окончании выдержки ре-

акционную массу охлаждают при перемешивании до комнатной температуры и выгружают из смесителя.

Получают 440,4 г мелкокристаллического порошка, имеющего температуру плавления 236–237°C. Выход составляет 99,8% от теории, содержание основного вещества 97,4%, аммонийных солей 0,15%, кислые примеси отсутствуют.

Пример 3. В смеситель, нагретый до температуры 60–90°C, загружают 444,36 г (3 моль) фталевого ангидрида и 126,1 г карбамида (2,1 моль) (мольное соотношение равно 1:0,7); герметизируют смеситель, создают в нем разрежение 0,02–0,1 атм и при перемешивании нагревают смесь со скоростью 1–3°C в 1 мин. При 95–115°C смесь расплавляется, полученный плав нагревают до 170°C и выдерживают при этой температуре 10–15 мин. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают при перемешивании до комнатной температуры и выгружают.

Получают 439,1 г мелкокристаллического порошка, имеющего температуру плавления 235–236°C. Выход составляет 99,5% от теории, содержание основного вещества 97,3%, аммонийных солей 0,21%, кислые примеси отсутствуют.

Пример 4. В смеситель СН-50 емкостью 50 л, снабженный прямым холодильником, приемником реакционной воды и соединенный с вакуумной системой, загружают 22 кг (0,1485 моль) фталевого ангидрида и 5,35 кг (0,089 моль) карбамида (мольное соотношение компонентов равно 1:0,6). Смеситель герметизируют, создают в нем разрежение в 0,1–0,15 атм, включают перемешивание и нагревают реакционную массу при перемешивании в течение часа до температуры 95–100°C. При указанной температуре дают выдержку 20–30 мин до расплавления продукта и нагревают реакционную массу в течение 15–20 мин до 125–130°C. В интервале температуры 110–130°C процесс сопровождается выделением углекислого газа. При достижении в реакционной массе температуры 125–130°C прекращают подачу теплоносителя в рубашку смесителя, температура реакционной массы при этом за 15–20 мин повышается до 155–156°C за счет выде-

ляющегося реакционного тепла. При температуре 135–140°C начинается выделение воды и избыточного против стехиометрического количества аммиака. При достижении указанной температуры в системе устанавливают разрежение в 0,7–0,8 атм. Выделяющиеся пары воды конденсируют в холодильнике и собирают в приемник, газообразные продукты реакции улавливают в водяной ловушке. При достижении в реакционной массе температуры 155–156°C в рубашку смесителя подают теплоноситель, нагревают массу до 160–165°C и выдерживают при указанной температуре 30 мин. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выгружают.

Получают 21,9 кг мелкокристаллического порошка, имеющего температуру плавления 235,5–237°C и содержащего 97,5% основного вещества, 0,1% кислых примесей и 0,42% аммонийных солей. Выход составляет 99,5% от теории.

Пример 5. В смеситель емкостью 1,5 л, нагретый до 60–90°C; загружают 444,36 г (3 моль) фталевого ангидрида и 108,1 г (1,8 моль) карбамида (мольное соотношение фталевый ангидрид : карбамид равно 1:0,6), герметизируют смеситель, устанавливают в нем разрежение 0,8 атм и при перемешивании нагревают со скоростью 1–3°C в 1 мин. При 95–115°C смесь расплавляется. Полученный плав нагревают до 160°C и выдерживают при этой температуре 20 мин. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выгружают.

Получают 440,4 г мелкокристаллического порошка, имеющего температуру плавления 236–237°C, содержащего 98,1% основного вещества, 0,05% кислых примесей. Примесь аммонийной соли отсутствует, выход составляет 98,8% от теории.

Таким образом, описываемый способ имеет ряд преимуществ перед известным.

а) описываемый процесс значительно проще, в нем отсутствуют стадии суспендирования реакционной массы в воде, фильтрования суспензии, промывки осадка;

б) процесс легко управляем и в промышленных условиях может быть осуществлен по заданной программе, так как процесс состоит из трех последовательных стадий (получение эвтектики, разложение эвтектики до аммонийной соли, термообработка соли до превращения ее во фталимид), каждая из которых лимитируется только температурой реакционной массы и может быть по желанию замедлена или ускорена;

по известной технологии процесс практически неуправляем, так как после расплавления реагентов реакция протекает очень бурно и заканчивается в течение нескольких минут.

в) в описываемом способе отсутствует вспенивание реакционной массы и поэтому он значительно безопаснее, чем известный. По той же причине данный способ позволяет увеличить коэффициент загрузки реактора в 4–5 раз.

Отсутствие вспенивания объясняется спокойным, постадийным протеканием процесса, растянутостью газовой выделений во времени, отсутствием дополнительных тепловыделений (теплогового эффекта реакции) при переходе от жидкой эвтектики к твердой аммонийной соли. По известной технологии все реакционные газы (углекислый газ, пары воды, непрореагировавший аммиак) выделяются в течение нескольких минут. В течение тех же минут выделяется все реакционное тепло, а реакционная масса находится и в этот момент в жидком, расплавленном виде.

г) Способ обеспечивает повышение выхода на 8–9%, несколько более высокую температуру плавления, полное отсутствие воды в целевом продукте.

д) Данный способ, в отличие от известного, обеспечивает получение целевого продукта в виде мелкокристаллического порошка, в том числе и при увеличении масштаба реактора. Отсутствие агломерата обеспечивается, с одной стороны, условиями получения продукта (отсутствием твердой, спекшейся пены, получением фталимида через ряд промежуточных продуктов), а с другой стороны, тем, что используемые в качестве реактора смесители являются хорошими диспергаторами и широко применяются в промышленности для размолва различных материалов.