



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

250691
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 102/04

(22) Přihlášeno 18 06 85
(21) [PV 4451-85]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 18 06 84
(2328/84) Maďarská lidová republika

(40) Zveřejněno **18 09 86**
(45) Vydáno 15 07 88

(72)
Autor vynálezu RÉTI TAMÁS ing., VESZPRÉM, MÉSZÁROS PÁL ing., PAPKESZI,
SZÉLL LÁSZLÓ ing., KOVÁCS HUBA, BALATONFÜZFŐ-GYÁRTELEP,
TÓTH GÁBOR, PEREMARTON-GYÁRTELEP, HORVÁTH IRÉN, VESZPRÉM,
LÉGRÁDI LÁSZLÓ dr. ing. BALATONFÜZFŐ-GYÁRTELEP (MLR)

(73)
Majitel patentu NITROKÉMIA IPARTELEPEK, FÜZFŐGYÁRTELEP (MLR)

(54) Způsob výroby cyklických imidů dikarboxylových kyselin

1

2

Způsob výroby cyklických imidů dikarboxylových kyselin bez použití rozpouštědla a bez přebytku močoviny, spočívá v tom, že se do roztaveného anhydridu dikarboxylové kyseliny postupně přidává močovina za teploty 110 až 240 stupňů Celsia. Reakční směs se stále udržuje na hodnotě pH 3 až 5,5. Během reakce vznikající sublimující plyny a páry se jímají a po regeneraci zavádějí zpět do reakční směsi.

Navržené řešení umožňuje zvýšit čistotu produktu, dosáhnout vyššího výtěžku reakce a zabránit znečišťování životního prostředí.

Vyráběné produkty se používají k ochraně rostlin, při výrobě barviv a ve farmaceutickém průmyslu.

Tento vynález se týká výroby cyklických imidů dikarboxylových kyselin v prostředí neobsahujícím rozpouštědlo, reakcí cyklických anhydridů dikarboxylových kyselin s močovinou.

Cyklické imidy dikarboxylových kyselin, jako například ftalimid, tetrahydroftalimid nebo sukcinimid, se používají jako meziprodukty v průmyslu ochrany rostlin, barviv a ve farmaceutickém průmyslu. Je známo, že a ve farmaceutickém průmyslu. Je známo více způsobů výroby cyklických imidů dikarboxylových kyselin, jako je například reakce imidů dikarboxylových kyselin s močovinou za zvýšené teploty. Reakce s močovinou je silně exotermická a může se těžko kontrolovat. Získaný produkt je často znečištěn vedlejšími produkty a sklovitá pevná látka se díky své konzistenci obtížně zpracovává. Podle US patentu č. 3 819 648 se jako rozpouštědla používá aromatických uhlovodíků. V rozpouštědle je reakce snadněji proveditelná a konečný produkt se jednoduše zpracovává. T. Zdrojek a kol. studovali výrobu ftalimidu z anhydridu kyseliny ftalové a močoviny v xylenu [Organika, 44 — 49 [1978]]. Předností xyleny je použitelnost xyleny nejen jako rozpouštědla, nýbrž k odstraňování vody vznikajícím během reakce azeotropickou destilací. Při reakci se používalo 20% přebytku močoviny, reakční teplota byla 135 až 140 °C a výtěžek byl 94 procent.

Známá nevýhoda způsobu, kde se používá rozpouštědla, spočívá v tom, že jsou potřebná zvláštní zařízení a pracovní kroky ke zpracování a regeneraci rozpouštědla a ztráta rozpouštědla je spojena s vyššími náklady. Při moderním postupu je tak snaha vyloučit rozpouštědlo. Podle izraelského patentového spisu č. 45 451 se vyrábějí imidy z anhydridů dikarboxylových kyselin a močoviny bez rozpouštědla za teploty varu konečného produktu. Při reakci v tavenině se močovina přidává postupně do taveniny anhydridu cyklické dikarboxylové kyseliny tak, že je zajištěn alespoň 10% přebytek močoviny. Reakce začne při teplotě 200 °C a ukončí se za teploty 230 °C. Reakce probíhá v alkalickém prostředí, tak, že se vyskytují vedlejší reakce. Získaná tavenina se vylíje na ochlazené desky, kde se vyloučí konečný produkt ve formě těžko tavitelné hmoty. Jakost produktu je poměrně špatná (93,52%), teplota tání je 228 až 230 °C. Nedostatek způsobu spočívá v tom, že z reakční směsi sublimuje jednak výchozí látka, cyklický anhydrid dikarboxylové kyseliny, jednak vzniklý imid, čímž se zamořuje okolí. Také odpadní plyny obsahují organické látky a znečišťují okolí.

Cílem vynálezu je vypracovat způsob výroby cyklických imidů dikarboxylových kyselin reakcí cyklických anhydridů dikarboxylových kyselin a močoviny bez rozpouštědla a bez použití přebytku močoviny. Způ-

sob podle vynálezu spočívá v tom, že se do roztaveného anhydridu dikarboxylové kyseliny postupně přidává močovina za teploty 110 až 240 °C, přičemž se pH reakční směsi stále udržuje na hodnotě 3 až 5,5. Během reakce vznikající sublimující plyny a páry se jímají a po regeneraci zavádějí zpět do reakční směsi.

Zavádění močoviny až do dosažení stanovené hodnoty pH umožňuje zvýšit čistotu produktu, stejně jako výtěžek reakce a současně se mohou odebírat a izolovat produkty sublimující ze zařízení, takže způsob podle vynálezu chrání životní prostředí. Při výhodné formě provedení způsobu podle vynálezu se molární poměr anhydridu kyseliny ftalové a močoviny upraví na 2 : 1 a anhydrid kyseliny ftalové se používá v 1% přebytku. Reakce začíná při teplotě 180 až 200 °C a močovina se přidá rozdělená na celkem 4 díly. Zbývající díly se zavedou při teplotě 200 až 220 °C, při 220 až 230 °C a při 220 až 230 °C.

Po skončení přidávání močoviny se získaný produkt zavede na desky deskovacího zařízení za teploty 260 °C a ftalimid se zpracuje do desek na deskovacím bubnu chlazeném vodou.

Plyny sublimující během reakce se izolují v sublimační komoře a oddělený anhydrid kyseliny ftalové a ftalimid se opět použijí při syntéze. Plyny se odstraňují pro promytí vodní pračkou. Promývací voda se stále cirkuluje do vypírací věže a odloučené pevné látky se z promývací vody odstraňují filtrací. Odfiltrovaná látka se zavádí zpět do syntézy a prací voda se cirkuluje uzavřeným okruhem. Jako ftalimid se vyrábí také tereftalimid a sukcinimid.

Přednosti způsobu podle vynálezu se mohou shrnout takto:

- z cyklického anhydridu dikarboxylové kyseliny a močoviny se může v kyselém prostředí vyrobit požadovaný cyklický imid dikarboxylové kyseliny o čistotě 99,9 %,

- přebytek močoviny není nutný, tedy výtěžek vztažený na močovinu je zvýšen,

- reakce se provádí v tavenině tak, že se močovina přivádí do roztaveného anhydridu dikarboxylové kyseliny a tavenina se udržuje rovněž za teploty, při které směs je ještě roztavená. Tak se může vyloučit nežádoucí účinek zvýšené teploty na produkt,

- výtěžek je vyšší než 96 %, v případě, že sublimovaná látka se vrací během reakce do syntézy,

- technologie chránící životní prostředí se může realizovat, když se z reaktoru odvádí sublimovaný cyklický anhydrid a imid dikarboxylové kyseliny a odpadní plyny do vodní pračky v desublimačním zařízení a získané pevné látky se zavádějí do produkce.

Další detaily způsobu podle vynálezu jsou zřejmé z následujících příkladů.

Příklad 1

Do baňky se předloží 305 g (2,06 mol) anhydridu kyseliny ftalové a za teploty 180 stupňů Celsia se začne přidávat 60,06 g (1 mol) močoviny. Přidávání se provádí ve 4 dávkách, a to za teploty 180 až 200 °C, 200 až 220 °C, 220 až 230 °C a 230 až 240 °C. Přidávání močoviny se ukončí za hodnoty pH 4,5 až 5,5. Reakční směs se ještě 10 minut míchá při 240 °C a vzniklý produkt se vylíje na desky. Teplota tání: 234 až 235 °C, čistota: 99,9 %, výtěžek vyšší než 96 %.

Příklad 2

(srovnávací příklad)

V tomto příkladu se předvádí, jak se zhorší jakost produktu a výtěžek, když se reakce provádí o sobě známým způsobem v přebytku močoviny.

Podle příkladu 1 se do baňky předloží 305 gramů (2,06 mol) anhydridu kyseliny ftalové a za teploty 200 až 230 °C se přidá 75,6 gramu (1,26 mol) močoviny. Směs se míchá za teploty 230 °C ještě 10 minut a získaný produkt se vylíje na desky. Teplota tání: 228 až 233 °C, čistota: 93 %.

Příklad 3

Do reaktoru vypláchnutého dusíkem se za teploty 170 °C předloží 3 051 kg (20,6 kmol) roztaveného anhydridu kyseliny ftalové. Za míchání se při teplotě 180 °C začne přidávat močovina. Celkem se ve 4 podílech přidá 6 006 kg (10 kmol) močoviny. První podíl se vmísí za teploty 180 až 200 stupňů Celsia, druhý za teploty 200 až 220 stupňů Celsia, třetí za teploty 220 až 230 °C a čtvrtý podíl se přidá za teploty 230 až

240 °C. Konec reakce se stanoví změřením pH, vyjmutý vzorek se suspenduje v destilované vodě a indikátorovým papírkem se stanoví hodnota pH. Hodnota pH se upraví na 4,5 až 5,5. Po přidání močoviny se reakční směs míchá ještě 10 minut za teploty 240 °C, potom ponechá v zásobníku udržovaném za teploty 260 °C a z něho se produkt zavádí na desky deskovacího válce o teplotě 260 °C. Přebytek ftalimidu odtéká z této desky zpět do zásobníku. Ftalimid se upravuje na desky pomocí deskovacího bubnu chlazeného vodou. Teplota tání: 234 až 235 stupňů Celsia, čistota: 99,9 %, výtěžek: větší než 96 %.

Plyny opouštějící reaktor se rozdělují v sublimační komoře a odloučený anhydrid kyseliny ftalové a ftalimid se opět vracejí do reakce. Na sublimační komoru je připojena prací voda, kterou se plyny odvádějí. Ve vodné pračce se trvale cirkuluje prací voda a pevná látka, která se z prací vody odlučuje, se odstraňuje filtrací.

Příklad 4

Aby se vyrobil tetrahydroftalimid, postupuje se podobně jako v příkladu 3, avšak s těmito rozdíly:

Do 3 163,7 kg (20,8 mol) roztaveného anhydridu kyseliny tereftalové se při teplotě 110 °C vnese 600,6 kg (10 kmol) močoviny. Močovina se přidá celkem ve 4 částech, první část při teplotě 110 až 130 °C, druhá při teplotě 130 až 150 °C, třetí při teplotě 150 až 170 °C a čtvrtá část za teploty 170 až 180 stupňů Celsia. Přidávání močoviny se ukončí při hodnotě pH 3 až 4 a reakční směs se míchá ještě 10 minut za teploty 180 °C. Teplota tání tetrahydroftalimidu: 132 až 134 °C, čistota: 97 až 98 %, výtěžek: 94 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby cyklických imidů dikarboxylových kyselin reakcí cyklických anhydridů dikarboxylových kyselin a močoviny bez rozpouštědla a bez použití přebytku močoviny, vyznačující se tím, že se do roztaveného anhydridu dikarboxylové kyseliny

postupně přidává močovina za teploty 110 až 240 °C, přičemž se pH reakční směsi stále udržuje na hodnotě 3 až 5,5 a během reakce vznikající sublimující plyny a páry se jímají a po regeneraci zavádějí zpět do reakční směsi.