



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

237883
(11) (B1)

(22) Prihlásené 22 11 83
(21) [PV 8671-83]

(40) Zverejnené 14 12 84

(45) Vydané 15 03 87

(51) Int. Cl.⁴
B 01 J 14/00
C 07 C 149/26

(75)
Autor vynálezu

MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, WEISER OTTO doc. ing. CSc., PRAHA,
HORVÁTH JOZEF ing., JEŽEK MARIÁN ing., FRATRIČ JÁN ing.,
KEŮČOVSKÝ PAVOL ing. CSc., BRATISLAVA, HEŠTERA ALOJZ dipl. tech.,
KOLÁR JOZEF RNDr., ŠALA

(54) Zariadenie pre výrobu cyklohexántiolu

1

Vynález sa týka zariadenia pre výrobu cyklohexántiolu.

Cyklohexántiol sa dá pripraviť priamou tioláciou cyklohexanolu sírovodíkom pri teplote 300 až 360 °C za použitia oxidu thiéria ako katalyzátora. Iný zo známych spôsobov prípravy cyklohexántiolu je priama adícia sírovodíka na cyklohexén za katalytického účinku komplexov trifluorboridu, hydrátu trifluorboridu, komplexov éterov, prípadne esterov s trifluorboridom. Ďalšie známe spôsoby prípravy cyklohexántiolu vychádzajú z priamej adície sírovodíka na cyklohexén za prítomnosti organických peroxidov, prípadne diazozlúčenín ako katalyzátorov radikálovej adície sírovodíka.

Uvedenými postupmi možno pri teplotách 0 až 80 °C získať cyklohexántiol vo výťažkoch 20 až 60 % za súčasného vzniku di-cyklohexylsulfidu o koncentrácii 10 až 40 perc. v surovom produkte.

Nevýhodou doteraz známych spôsobov výroby cyklohexántiolu je popri nízkych výťažkoch cyklohexántiolu tvorba vedľajších produktov. Ďalšou nevýhodou sú nároky na prípravu a regeneráciu použitých katalyzátorov a diskontinuálne vedenie procesu.

Dnešné zariadenia na výrobu cyklohexántiolu sú diskontinuálne, pozostávajú z násadového autoklávu, do ktorého sa predloží

2

cyklohexén s katalyzátorom a pridáva sa za miešania sírovodík v množstve, ktoré zodpovedá molárne dvoj- až desaťnásobku predloženého cyklohexénu. Po reakcii pri teplote 200 až 350 °C a tlaku 10 až 40 MPa sa prebytok sírovodíka po schladení autoklávu odpustí. Zariadenie je objemné, náročné z hľadiska tlaku a teploty. Ďalšou nevýhodou dnešných zariadení je nutnosť nárazovo spracovať veľké množstvo odplyneného sírovodíka.

Uvedené nevýhody odstraňuje podľa vynálezu zariadenie pre výrobu cyklohexántiolu. Jeho podstata spočíva v tom, že zásobník cyklohexénu, opatrený vstupným potrubím čerstvého cyklohexénu a vstupným potrubím vratného cyklohexénu, je spojený potrubím s dávkovacím čerpadlom cyklohexénu a zároveň zásobník kvapalného sírovodíka, opatrený vstupným potrubím čerstvého sírovodíka a potrubím vratného sírovodíka, je spojený potrubím s dávkovacím čerpadlom sírovodíka, a dávkovacie čerpadlá sú priamo predradené potrubím predohrievaču, opatrenému výstupným potrubím do trubkového reaktora s výstupným potrubím do expanznej kolóny s výstupným potrubím desorbovaného sírovodíka do deflegmátora, spojeného potrubím s kondenzátorom a zároveň varník expanznej kolóny je spojený

potrubím s expanznou kolónou, opatrenou výstupom do deflegmátora s výstupným potrubím, a varník kolóny je spojený potrubím s kolónou, ktorá je spojená výstupným potrubím s kondenzátorom s výstupným potrubím na hlavu kolóny a výstupným potrubím do dochladzovača s výstupom do predlohy predných frakcií a súčasne varník kolóny je opatrený výstupným potrubím do rektifikačnej kolóny cyklohexántiolu s výstupným potrubím cyklohexántiolu do kondenzátora s výstupným potrubím do kolóny a výstupným potrubím do dochladzovača, spojeného potrubím s predlohou cyklohexántiolu, opatrenou výstupným potrubím a varník rektifikačnej kolóny je spojený potrubím s medzizásobníkom destilačných zvyškov opatreným výstupným potrubím do rozkladného kotla s výstupným potrubím spaliteľných zvyškov a výstupným potrubím do kondenzátora, ďalej spojeného potrubím s chladenou predlohou, opatrenou výstupom do varníka destilačnej kolóny s výstupom surového cyklohexántiolu do kolóny predných frakcií a výstupom do kondenzátora s výstupným potrubím na hlavu kolóny a výstupným potrubím do dochladzovača s výstupom do predlohy cyklohexénu spojenej potrubím so zásobníkom cyklohexénu.

K expanznej kolóne je pripojená vyvarovacia kolóna, pričom desorbovaný sírovodík z obidvoch kolón je zavedený k ďalšiemu spracovaniu.

Zariadenie podľa vynálezu má oproti doterajším známym zariadeniam nasledujúce výhody. Umožňuje kontinuálne vyrábať cyklohexántiol vo vysokých výťažkoch za súčasného spracovania sulfidického zvyšku. Zariadenie pre výrobu cyklohexántiolu umožňuje i pri vysokom molárnom prebytku sírovodíka voči cyklohexénu na vstupe do reaktora konvertovať sírovodík do vysokého stupňa a molárny prebytok sírovodíka vracáť do výroby cyklohexántiolu bez kompresnej práce. Zároveň separačná časť zariadenia umožňuje získať cyklohexántiol čistoty min. 97 %, vhodný pre ďalšie spracovanie, napr. v oblasti výroby gumárskejších chemikálií alebo ako finálny výrobok pri aplikácii do odorizačných zmesí pre zemný plyn, resp. svietiplyn.

Zariadenie podľa vynálezu je ďalej popísané na príklade prevedenia podľa pripojených výkresov, na nichž značia obr. 1 celkové schéma zapojenia a obr. 2 alternatívne prevedenia časti vyvarovacej kolóny.

Jak je zrejmé z obr. 1, sa pri vlastnej výrobe postupuje tak, že do predohrievača 11 sa súčasne dávkuje trasou 9 dávkovacím čerpadlom 4 zo zásobníka 2 trasou 3 privedený sírovodík a trasou 10 z dávkovacieho čerpadla 7 trasou 8 zo zásobníka 6 privedený cyklohexén. Z predohrievača 11 postupuje trasou 12 zmes sírovodíka a cyklohexénu do katalyzátorom plneného trúbkového reaktora 13, z ktorého trasou 14 postu-

puje surový produkt do expanznej kolóny 15. Sírovodík, uvoľnený expanziou, postupuje s nižšie vrúcimi zložkami trasou 17 do deflegmátora 16, odkiaľ po oddelení nižšie vrúcich podielov postupuje sírovodík trasou 18 do kondenzátora 19, z ktorého trasou 20 sa vráti neskondenzovaný skvapalnený sírovodík do zásobníka 2 sírovodíka.

Surový produkt, zväčša zbavený neskondenzovaného a voľného sírovodíka, postupuje trasou 21 z varníka expanznej kolóny 15 do druhej expanznej kolóny 22. Po oddelení nižšie vrúcich podielov pri atmosférickom tlaku v deflegmátore 24 postupuje sírovodík trasou 25 do výroby kvapalného sírovodíka a skondenzované nižšie vrúce podiely sa vracia trasou 23 do expanznej kolóny 22. Trasou 25 postupuje expanziou desorbovaný sírovodík. Surový produkt zbavený sírovodíka postupuje trasou 26 na vstup do kolóny 27 predných frakcií, alternatívne, jak naznačené v obr. 2, trasou 26 postupuje surový produkt na vstup vyvarovacej kolóny 65.

Vyvarený sírovodík s obsahom predných frakcií postupuje trasou 66 do deflegmátora 67, z ktorého po oddelení predných frakcií postupuje sírovodík trasou 68 na ďalšie spracovanie. Surový produkt zbavený sírovodíka postupuje trasou 69 do kolóny 27 predných frakcií. Pary predných frakcií postupujú trasou 28 do kondenzátora 29, z ktorého po skondenzovaní sa časť vracia trasou 30 na hlavu kolóny a časť postupuje trasou 31 do dochladzovača 32 a ďalej trasou 33 do predlohy 34 predných frakcií. Surový cyklohexántiol s obsahom dicyklohexylsulfidu postupuje trasou 35 z varníka kolóny 27 do rektifikačnej kolóny 36 cyklohexántiolu. Pary cyklohexántiolu postupujú trasou 37 do kondenzátora 38, z ktorého sa časť cyklohexántiolu vracia trasou 39 na hlavu kolóny a zvyšná časť trasou 40 postupuje do dochladzovača 41 a ďalej trasou 42 do predlohy 43 cyklohexántiolu, opatrenej výstupom 44 na vákuum. Varákový podiel z kolóny 36, hlavne s obsahom dicyklohexylsulfidu postupuje trasou 45 do medzizásobníka 46 destilačných zvyškov. Zo zásobníka 46 diskontinuálne postupuje sulfidického podielu, postupujú trasou 49 do kotla 48. Pary, hlavne s obsahom cyklohexénu a cyklohexántiolu získané termolýzou sulfidického podielu, postupujú trasou 49 do kondenzátora 50, ďalej trasou 51 do chladenej predlohy 52 a ďalej trasou 53 do varníka destilačnej kolóny 54. Pary cyklohexénu postupujú trasou 55 z hlavy destilačnej kolóny 54 do kondenzátora 56, z ktorého časť sa vracia trasou 57 na hlavu kolóny a časť postupuje trasou 53 do dochladzovača 59, ďalej trasou 60 do predlohy 61, z ktorej cyklohexén sa dopravuje trasou 62 zo zásobníka 6 cyklohexénu. Z varníka kolóny 54 postupuje surový cyklohexántiol získaný termolýzou sulfidického podielu trasou 63

na vstup rektifikačnej kolóny 27 nižšie vrúcich podielov. Zvyšky po termolýze sulfidického podielu postupujú z rozkladného kotla 48 trasou 64 na spaľovňu.

Vynález je ďalej bližšie popísaný na konkrétnom príklade prevedenia.

Príklad

Do tiolačného reaktora sa cez parný predohrievač kontinuálne pri ustálenom stave v priebehu 8 h predávkovalo 181 kg cyklohexénu koncentrácie 97 % a 449 kg kvapalného sírovodíka koncentrácie 98 %. Teplota reakčnej zmesi po výstupe z predohrievača bola 163 až 167 °C, reakčný tlak 20 až 21 MPa. Teplota vystupujúcej reakčnej zmesi z reaktora bola 230 až 235 °C, teplota vo varníku expanznej kolóny bola 158

až 165 °C. Expanziou v expanznej kolóne sa uvoľnilo 341,5 kg sírovodíka, ktorý sa po skondenzovaní vrátil do zásobníkov kvapalného sírovodíka.

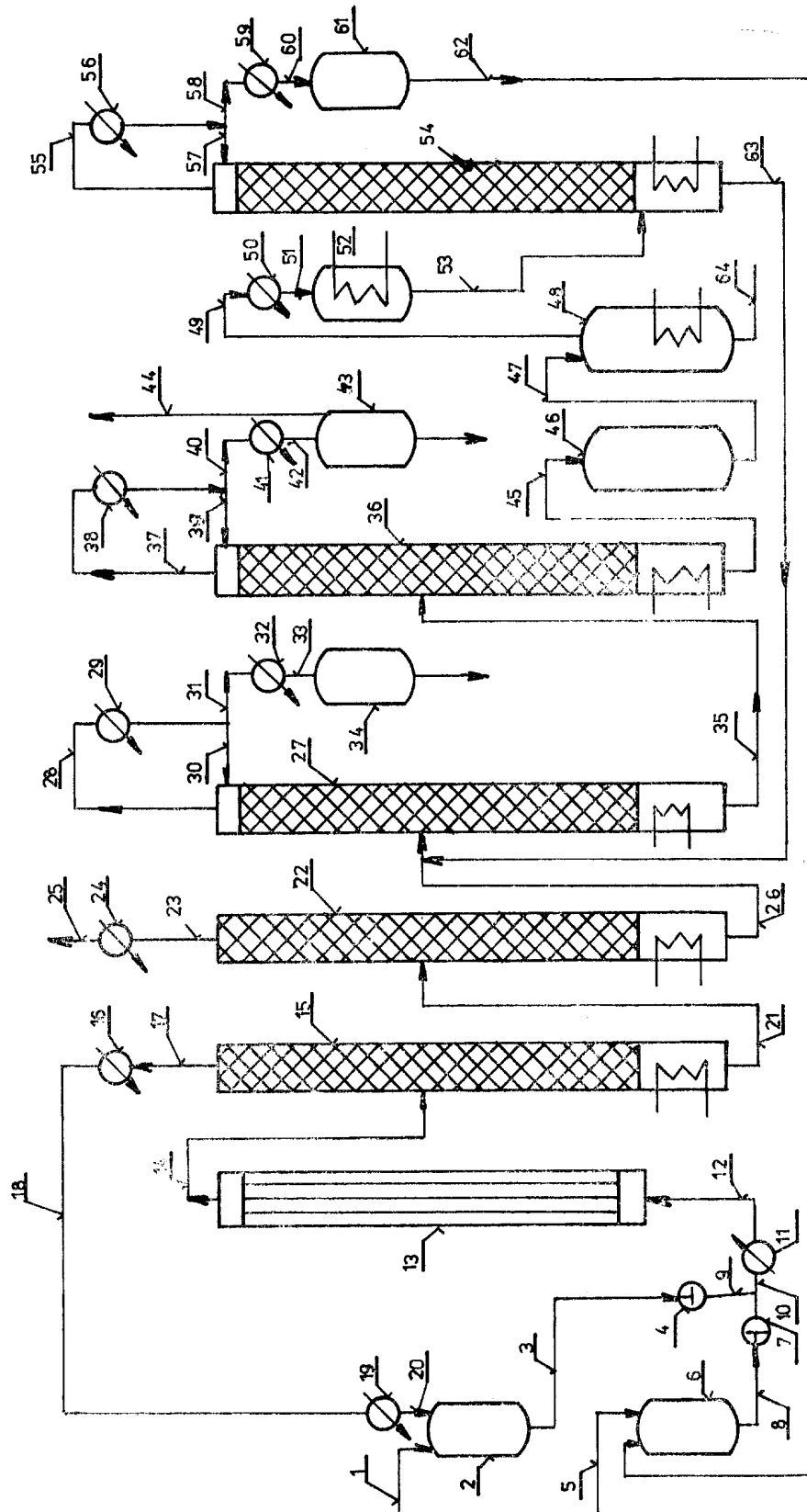
Surový produkt následnou expanziou a vyvarením uvoľnil ďalších 45,2 kg sírovodíka, odvedeného do výroby kvapalného sírovodíka. Spracovaním takto získaného surového produktu sa získalo 201,5 kg cyklohexántiolu čistoty 98,4 %. Varákový podiel z rektifikačnej kolóny cyklohexántiolu, hlavne s obsahom dicyklohexylsulfidu, sa diskontinuálne spracoval v rozkladnom kotli, pričom po spracovaní produktov tepelného rozkladu sa získalo 10,3 kg cyklohexénu čistoty 86,7 % a 9,2 kg cyklohexántiolu čistoty 98,3 %. Celkovo sa za 8 hodín vyrobilo 209 kg cyklohexántiolu, čo je 89,5 %-ný výťažok na skonvertovaný cyklohexén.

PREDMET VYNÁLEZU

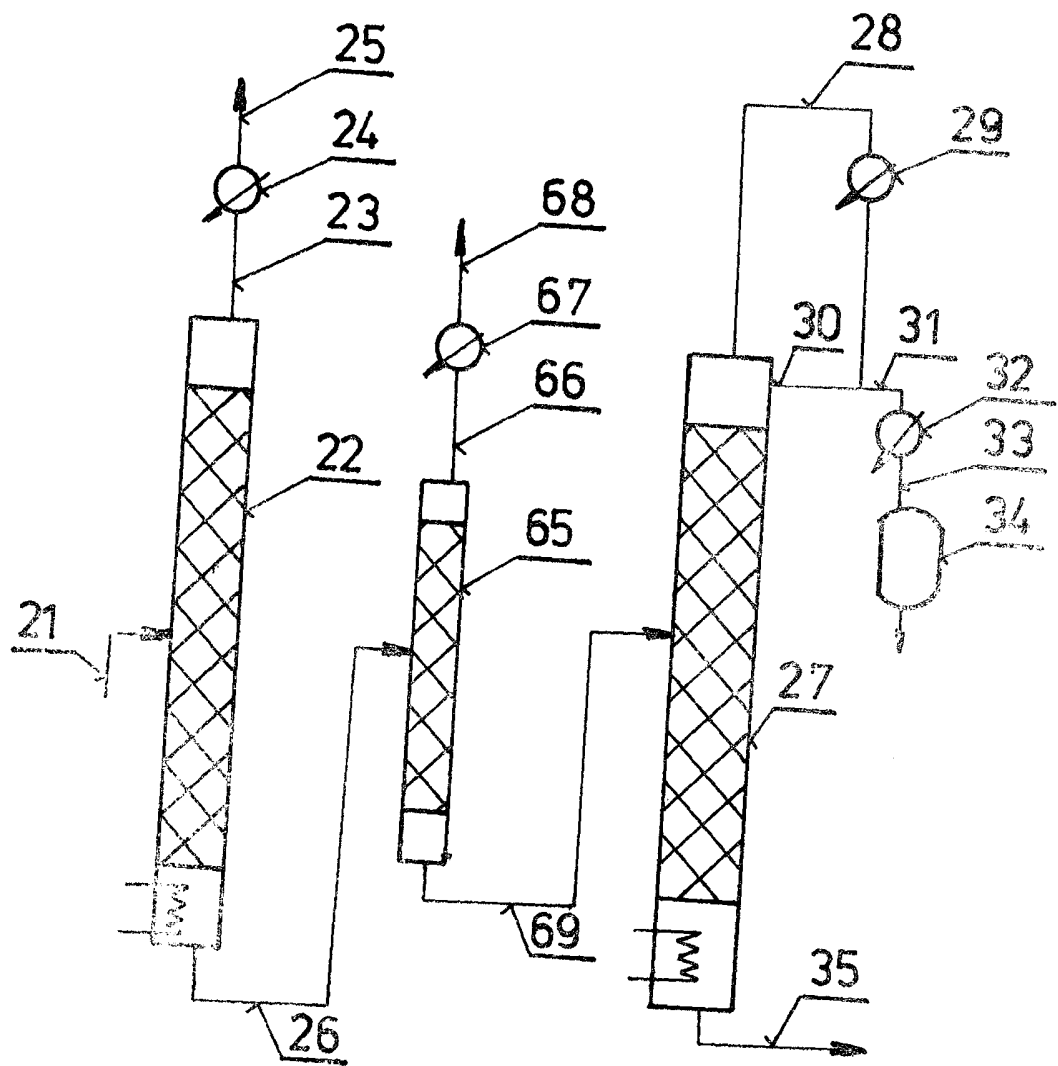
1. Zariadenie pre výroby cyklohexántiolu vyznačené tým, že zásobník [6] cyklohexénu, opatrený vstupným potrubím [5] čerstvého cyklohexénu a vstupným potrubím [62] vratného cyklohexénu, je spojený potrubím [8] s dávkovacím čerpadlom [7] cyklohexénu a zároveň zásobník [2] kvapalného sírovodíka, opatrený vstupným potrubím [1] čerstvého sírovodíka a potrubím [20] vratného sírovodíka, je spojený potrubím [3] s dávkovacím čerpadlom [4] sírovodíka, a dávkovacie čerpadlo [7] a dávkovacie čerpadlo [4] sú priamo predradené potrubím [9] a potrubím [10] predohrievaču [11], opatrenému výstupným potrubím [12] do trúbkového reaktora [13] s výstupným potrubím [14] do expanznej kolóny [15] s výstupným potrubím [17] desorbovaného sírovodíka do deflegmátora [16], spojeného potrubím [18] s kondenzátorom [19] a zároveň varník expanznej kolóny [15] je spojený potrubím [21] s expanznou kolónou [22], opatrenou výstupom [23] do deflegmátora [24] s výstupným potrubím [25], a varník expanznej kolóny [22] je spojený potrubím [26] s kolónou [27], ktorá je spojená výstupným potrubím [28] s kondenzátorom [29] s výstupným potrubím [30] na hlavu kolóny a výstupným potrubím [31] do dochladzovača [32] s výstupom [33] do predlohy [34] predných frakcií a súčasne varník kolóny [27] je opatrený výstupným potrubím [35] do rektifikačnej kolóny [36]

cyklohexántiolu s výstupným potrubím [37] cyklohexántiolu do kondenzátora [38] s výstupným potrubím [39] do rektifikačnej kolóny [36] a výstupným potrubím [40] do dochladzovača [41], spojeného potrubím [42] s predlohou [43] cyklohexántiolu, opatrenou výstupným potrubím [44], a varník rektifikačnej kolóny [36] je spojený potrubím [45] s medzizásobníkom [46] destilačných zvyškov, opatreným výstupným potrubím [47] do rozkladného kotla [48] s výstupným potrubím [64] spaliteľných zvyškov a výstupným potrubím [49] do kondenzátora [50], ďalej spojeného potrubím [51] s chladenou predlohou [52], opatrenou výstupom [53] do varníka destilačnej kolóny [54] s výstupom [63] surového cyklohexántiolu do kolóny [27] predných frakcií a výstupom [55] do kondenzátora [56] s výstupným potrubím [57] na hlavu kolóny [54] a výstupným potrubím [58] do dochladzovača [59] s výstupom [60] do predlohy [61] cyklohexénu spojenej potrubím [62] so zásobníkom [6] cyklohexénu.

2. Zariadenie podľa bodu 1, vyznačené tým, že varník expanznej kolóny [22] je spojený potrubím [26] s vyvarovacou kolónou [65] sírovodíka, opatrenou výstupným potrubím [66] do deflegmátora [67] s výstupným potrubím [68] sírovodíka, a varník vyvarovacej kolóny [65] je spojený potrubím [69] s kolónou [27].



Obr . 1



Obr. 2