



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

195786

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 23 08 78

(21) (PV 5506-78)

(40) Zverejnené 31 05 79

(45) Vydané 15 05 82

(51) Int. Cl.³.

C 07 C 149/26

(75)

Autor vynálezu

KLÚČOVSKÝ PAVOL ing. CSc., JEŽEK MARIÁN ing.,
MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA, WEISER OTTO doc. ing. CSc., PRAHA,
KOLÁR JOZEF RNDr., MOSNÝ IVAN ing., ŠALA
a MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Spôsob výroby cyklohexyltiolu zo sírovodíka a cyklohexénu

1

Vynález sa týka spôsobu výroby cyklohexyltiolu zo sírovodíka a cyklohexénu.

Cyklohexyltiol sa dá pripraviť z cyklohexanolu a sírovodíka pri teplote 300° až 360 st. Celsia za prítomnosti kyslíčnika thória.

Iný zo známych spôsobov je adícia sírovodíka na cyklohexán v roztoku pentánu za katalytického účinku fluorovodíka. Z cyklohexénu a sírnika fosforu vzniká pri teplote 200 °C za prítomnosti vodnej pary mimo iných látok aj cyklohexyltiol. Modernejšie spôsoby výroby používajú Lewisove komplexy ($\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) pri teplote 40° až 60 °C, prípadne chlOROželezitého ftalocyaninového komplexu pri teplote okolo 20 °C.

Pri doteraz známych postupoch vzniká vždy vedľa cyklohexyltiolu 20 až 40 % dicyklohexyldisulfidu a ďalších vedľajších produktov. Konverzia cyklohexanolu, prípadne cyklohexénu, je nižšia ako 80 %, prevádzkové náklady sa tým zvyšujú. Vedľajší produkt syntézy, dicyklohexyldisulfid, sa nedá ekonomicky priemyselne zužitkovať.

Nevýhody doterajších spôsobov rieši spôsob výroby cyklohexyltiolu zo sírovodíka a cyklohexénu podľa vynálezu. Jeho podstata spočíva v tom, že sa kvapalný cyklohexén a kvapalný sírovodík v molárnom pomere 1:3 až 1:10, s výhodou 1:4 až 1:8, predohrejú na teplotu 100° až 250 °C, s výhodou 150

2

st. Celsia, a potom sa podrobia vzájomnej reakcii v trubkovom reaktore, naplnenom nikelwolfrámovým katalyzátorom na alumíne, pri teplote 220° až 300 °C, s výhodou 230° až 250 °C, pri tlaku 10 až 50 MPa, s výhodou 20 až 25 MPa, potom sa reakčný produkt expanduje do tlaku 1,5 až 2,5 MPa a ochladí po expanzii na teplotu 20° až 50 °C, s výhodou 30° až 40 °C pričom sa nezreagovaný sírovodík ochladí v oddelenom chladiči pri tlaku 1,5 až 2,5 MPa na teplotu 10° až 30 °C a skvapalnený vracia do predohrievača.

Výhody spôsobu podľa vynálezu spočívajú v tom, že výťažok cyklohexyltiolu pri optimálnych podmienkach dosahuje až 85 %, v surovom produkte je menej ako 10 % mól dicyklohexyldisulfidu, ktorý sa následne spracuje na cyklohexén, cyklohexyltiol a iné látky a okolo 5 až 10 % zmesi cyklohexénu, cyklohexánu a benzénu. Cyklohexén, vznikajúci pri tepelnom štiepení dicyklohexyldisulfidu, sa vracia do reaktora separátnym dávkovacím zariadením alebo sa zmieša s čerstvým cyklohexénom a zreaguje v rektore so sírovodíkom na cyklohexyltiol.

Spôsob podľa vynálezu je ďalej bližšie popísaný na niekoľkých príkladoch.

Príklad 1

Tlakovým čerpadlom sa proti tlaku 20

MPa dávkovalo za hodinu 390 mólov kvapalného sírovodíka. Druhým čerpadlom sa dávkovalo za hodinu 78,0 mólov cyklohexénu. Oba prúdy sa zmiešali a v tepelnom výmenníku sa ohriali na 195 °C. Ohriata zmes sa viedla reaktorom plneným katalyzátorom Ni-W na alumine ohrievaným na 240 °C. Reaktor je 20 ml dlhá tlaková rúrka o priemere 50 mm. Za reaktorom sa zmes expandovala cez redukčný ventil do veže plenej raschigovými krúžkami. Na hlave veže bol umiestnený tepelný výmenník ohrievaný na 35 °C, ktorý slúžil ako deflegmátor. Veža a tepelný výmenník bol prepojený cez kondenzátor (chladíč s chladiacou vodou 20 st. Celsia) so zásobníkom kvapalného sírovodíka.

Vo veži, tepelnom výmenníku, kondenzátore a zásobníku kvapalného sírovodíka bol tlak 1,92 MPa. Z päty veže sa odťahovala za hodinu zmes pozostávajúca zo 64,6 mólov cyklohexyltiolu, 3,9 mólov predných frakcií (2,9 mólov cyklohexánu, 0,8 mólu cyklohexénu a 0,2 mólu benzénu) a 4,5 mólov dicyklohexyldisulfidu, v ktorej bolo rozpustené pri 150 °C 7,9 mólov sírovodíka. V kon-

denzátore za tepelným výmenníkom kondenzovalo a vracalo sa do zásobníka kvapalného sírovodíka 308 mólov sírovodíka a 0,5 mólu predných frakcií. Výťažok cyklohexyltiolu počítaný na cyklohexén bol 83,0 % mól.

Príklad 2

Výroba cyklohexyltiolu ako v príklade č. 1 s tým rozdielom, že miesto cyklohexénu sa dávkovala zmes pozostávajúca zo 78,0 mólov cyklohexénu a 4,0 mólov cyklohexénu z tepelného rozkladu dicyklohexyldisulfidu. Z päty veže sa za hodinu odoberala zmes pozostávajúca zo 70,3 mólov cyklohexyldisulfidu, v ktorej bolo pri 155 °C rozpustených 7,9 mólov sírovodíka. Výťažok cyklohexyltiolu počítaný na čerstvý cyklohexén bol 90,0 % mól.

Oblasť využitia vynálezu je hlavne v chemickom priemysle pri výrobe cyklohexyltiolu ako produktu alebo medziproduktu pre ďalšie spracovanie v priemysle farmaceutickom, výroby organických farbív a pomocných gumárenských chemikálií.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby cyklohexyltiolu zo sírovodíka a cyklohexénu, vyznačujúci sa tým, že sa kvapalný cyklohexén a kvapalný sírovodík, v molárnom pomere 1:3 až 1:10, s výhodou 1:4 až 1:8, predohrejú na teplotu 100° až 250 °C, s výhodou 150 °C, a potom sa podrobia vzájomnej reakcii v trubkovom reaktore, naplneným nikel-wolfrámovým katalyzátorom na alumine, pri teplote 220° až

300 °C, s výhodou 230° až 250 °C, pri tlaku 10 až 50 MPa, s výhodou 20 až 25 MPa, potom sa reakčný produkt expanduje do tlaku 1,5 až 2,5 MPa a ochladí po expanzii na teplotu 20° až 250 °C, s výhodou 30° až 40 °C, pričom sa nezreagovaný sírovodík ochladí v oddelenom chladíči pri tlaku 1,5 až 2,5 MPa na teplotu 10° až 30 °C a skvapalnený vracia do predohrievača.