

2
POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51170

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06. V. 1963. (P 101 491)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 14. IV. 1966

Kl. 45 I, 9/24

MKP A 01 n

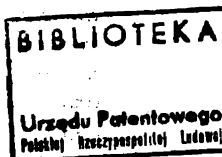
9/24

UKD

632. 951. 2:547

Twórca wynalazku: mgr Zbigniew Dębowski

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów
(Polska)



Sposób wytwarzania składnika czynnego repelentów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-cykloheksylocykloheksanolu — składnika czynnego środków odstraszających owady (repelentów). Związek ten ma właściwości wywierania silnego działania odstraszającego owady, szczególnie komary, muchy i gzy. Znany jest sposób jego wytwarzania na drodze uwodornienia 2-hydroksydwufenylu. Sposób ten wymaga użycia stosunkowo dużej ilości wodoru, stosowania wysokiej temperatury i ciśnienia, długiego czasu reakcji oraz drogiego i trudno dostępnego surowca jakim jest 2-hydroksydwufenyl.

Stwierdzono że można w sposób ekonomicznie korzystny uzyskać 2-cykloheksylocykloheksanol przez uwodornienie pozostałości po destylacji cykloheksanonu w obecności selektywnie działającego katalizatora niklowego. Pozostałość po destylacji cykloheksanonu, otrzymanego na drodze uwodornienia fenolu i kolejnego katalitycznego odwodornienia cykloheksanolu, jest gęstą cieczą o dużej lepkości i ciemnym zabarwieniu, zawierającą produkty kondensacji cykloheksanonu powstałe w wyniku jego długotrwałego ogrzewania w urządzeniach destylacyjnych. Są to głównie związki dwu-, trój-, i czteropierścieniowe o zidentyfikowanej budowie oraz związki wyżej skondensowane o strukturze bliżej nie znanej. Związkami dwupierścieniowymi są: 2-cykloheksylocykloheksanon-1, 2-cykloheksylidenocykloheksanon-1, oraz 2-(1-hydroksycykloheksylocykloheksanon). W wyniku zastosowania sposobu według wynalazku, z tyłu dwupierścieniowych

2

związków alicyklicznych uzyskuje się 2-cykloheksylocykloheksanol - fizjologicznie czynny składnik środków odstraszających owady.

Sposób ten polega na przeprowadzeniu uwodornienia pozostałości po destylacji cykloheksanonu w obecności przygotowanego uprzednio aktywnego katalizatora i wyodrębnieniu produktu uwodornienia przez frakcjonowaną destylację. Aktywny katalizator uwodornienia uzyskuje się na drodze ługowania roztworem wodorotlenku sodu w temperaturze bliskiej pokojowej, glinu ze stopu niklowo-glinowego. Kilkakrotnie przemyty wodą a następnie metanolem i w końcu pozostałością po destylacji cykloheksanonu katalizator ładuje się do autoklawu ciśnieniowego o ciśnieniu roboczym 30 atn, po czym wprowadza się około 50 krotnie większą niż katalizator ilość pozostałości po destylacji cykloheksanonu, autoklaw wraz z zawartością dwukrotnie przedmuchuje azotem i napełnia wodorem do ciśnienia 30 atn. Jednocześnie uruchamia się intensywnie działające mieszadło. Zawartość autoklawu ogrzewa się do temperatury 140° i z chwilą spadku ciśnienia uzupełnia się wodorem do ciśnienia pierwotnego. Operację tę powtarza się tak długo aż ubytek ciśnienia wodoru będzie niższy niż 10 atn na 1 godzinę. Surowy, uwodorniony produkt destyluje się pod ciśnieniem 10—14 mm Hg. 2-cykloheksylocykloheksanol jako frakcję główną odbiera się w temperaturze 140 — 160° przy ciśnieniu 10—14 mm Hg.

Przykład. Przygotowanie katalizatora. W po-

jemniku szklanym lub emaliowanym zaopatrzonym w mieszadło, termometr i węzownicę chłodzącą umieszcza się 20 części wagowych 20% roztworu wodorotlenku sodu po czym wprowadza się porcją 3 części wagowe stopu Ni-Al o składzie 30—60% niklu. Zawartość pojemnika miesza się przy zachowaniu temperatury poniżej 25°. Po dodaniu całej ilości stopu co trwa około 4-ch godzin, wstrzymuje się chłodzenie zawartości na przeciąg 2 godzin po czym nie przestając mieszać, podgrzewa się aż do ustania wydzielania się wodoru. Po osadzeniu się zawiesiny niklu roztwór dekantuje się, po czym otrzymany katalizator przemywa kilkakrotnie wodą do zaniku zabarwienia fenolftaleiny a następnie przemywa się dwukrotnie alkoholem metylowym. Gotowy katalizator przechowuje się w metanolu lub pozostałości po destylacji cykloheksanonu.

Uwodornienie. Do reaktora ciśnieniowego zaopatrzonego w parowy płaszcz grzejny (8 atn), mieszadło i termometry wprowadza się 53 części wagowe pozostałości po destylacji cykloheksanonu oraz przygotowany uprzednio odsączony katalizator w ilości 1 części wagowej. Po przedmuchaniu azotem i uruchomieniu mieszadła, wewnątrz reaktora napełnia się wodorem do uzyskania ciśnienia 30 atn, po czym ogrzewa się do 140°C. Po spadku ciśnienia do 5 atn reaktor napełnia się ponownie wodorem do uzyskania ciśnienia 30 atn. Operację tę powtarza się kilkakrotnie przy zachowaniu temperatury 140—160°C. Z chwilą zakończenia uwodornienia produkt surowy dekantuje się z nad warstwy katalizatora.

Destylacja frakcjonowana. Wyodrębnienie 2-cykloheksylocykloheksanolu z produktu uwodornienia następuje na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. W pierwszej frakcji destylatu uzyskuje się nieznaczne ilości cykloheksanolu, w drugiej właściwy produkt o temperaturze wrzenia 145—155°C pod ciśnieniem 13—14 mm Hg.

Zaletą sposobu według wynalazku jest wykorzystanie bezwartościowej, niszczonej dotychczas przez spalanie pozostałości po destylacji cykloheksanonu oraz niższe zużycie wodoru i korzystniejsze parametry procesu w porównaniu z metodą otrzymywania 2-cykloheksylocykloheksanolu przez uwodornienie 2-hydroksydwufenylu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania składnika czynnego repelentów, **znamienny tym**, że pozostałość po destylacji cykloheksanonu, otrzymanego na drodze uwodornienia fenolu i kolejnego katalitycznego odwodornienia cykloheksanolu, zawierającą głównie dwupierścieniowe związki alicykliczne, uwodarnia się w obecności katalizatora niklowego, a następnie wyodrębnia się otrzymany 2-cykloheksylocykloheksanol za pomocą destylacji frakcjonowanej, odbierając frakcję wrzącą w temperaturze 140—160°C pod ciśnieniem 10—14 mm Hg.