СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1447817 A1

(51) 4 C 07 C 149/26

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(89) C S 237883
(48) 24.07.85
(21) 7773664/23-04
(22) 22.11.84
(31) PV 8671-83
(32) 22.11.83
(33) CS
(46) 30.12.88. Бюл. № 48
(71) Высока Школа хемицко-технологицка (CS)
(72) Мостецки Йиржи, Веисер Отто, Йежек Марян, Фратрич Ян, Клучковскы Павол, Гештера Алойз, Горватх Йозеф и Коллар Йозеф (CS)
(53) 547.269.07 (088.8)

(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦИКЛОГЕКСАНТИОЛА

(57) Изобретение касается производства циклогексантиола, в частности устройства для его осуществления. Процесс ведут реакцией циклогексена с H_2S в устройстве, предусматривающем смешивание реакционной смеси, ее подогревание, проведение каталитической реакции при использовании циркуляционной системы по H_2S с учетом сепарирования и выделения целевого продукта, а также обработки сульфидного остатка. Схема устройства включает резервуары для свежих и возвратных циклогексенов и H_2S, которые связаны с насосами-дозаторами, присоединенными к подогревателю, последний связан с трубчатым реактором, из которого выводят продукт в три последовательно расположенные расширительные колонны, которые предусматривают вывод десорбированного H_2S в дефлегматор, соединенный с конденсатором, а их кипятильники с помощью трубопровода связаны со следующей колонной. После третьей колонны продукт дополнительно охлаждают в холодильнике с выводом головных фракций, а кипятильник этой колонны последовательно соединен с двумя ректификационными колоннами, где очищают целевой продукт. Колонны соединены с конденсаторами, холодильниками для дополнительного охлаждения и приемником целевого продукта, при этом кипятильник первой колонны соединен с промежуточным резервуаром дистилляционных остатков, которые затем разлагают и удаляют из системы. Котел для разложения трубопроводом соединен с конденсатором, откуда продукты поступают во вторую колонну через ее кипятильник и далее сырой целевой продукт возвращают в третью расширительную колонну. Образующийся во второй колонне головной продукт после дополнительного охлаждения возвращают в приемник циклогексена. Это позволяет повысить выход (89,5%) и качество целевого продукта (98,3%). 1 з.п. ф-лы, 2 ил.

(19) SU (11) 1447817 A1

Изобретение относится к устройству для производства циклогексантиола.

Циклогексантиол возможно приготовить прямой тиолизацией циклогексанола сероводородом при 300-360°С с применением оксида тория в качестве катализатора. Известным способом приготовления циклогексантисла является также прямое присоединение сероводорода к циклогексену при каталитическом воздействии комплексов трифторборида, гидрата трифторборида, комплексов эфиров, возможно сложных эфиров, с трифторборидом. Другие известные способы производства циклогексантиола исходят из прямого присоединения сероводорода к циклогексену в присутствии органических перекисей или же диазосоединений в качестве катализаторов при присоединении радикалов сероводорода. (Патент США № 4,013.724, кл. С 07 С 149/26, 1977. Выложенная заявка ФРГ № 2837509, кл. С 07 С 149/26, 1980. Патент США № 3548008, кл. С 07 С 149/26, 1970).

Согласно указанным способам при 0-80°С можно получить циклогексантиол с выходом 20-60% с одновременным возникновением дициклогексилсульфида с концентрацией 10-40% в сыром продукте.

Недостатком известных способов производства циклогексантиола является наряду с низкими выходами циклогексантиола, образование побочных продуктов, что ухудшает качество целевого продукта.

Существующие устройства для производства циклогесантиола прерывистые, состоящие из загрузочного автоклава, в который вводится циклогексен с катализатором и добавляется при перемешивании сероводород в количестве, соответствующем 2-10-кратному молярному отношению введенного циклогексена. После окончания реакции при 200-350°С и давлении 10-40 МПа и охлаждении автоклава избыток сероводорода выпускается (Патент США №.4279865, кл. В 01 J 14/00, 1979).

Устройство объемное, требующее высоких давлений и температур. Кроме того, недостатком существующих устройств является необходимость срочно перерабатывать большое количество дегазированного сероводорода.

Указанные недостатки устраняет предлагаемое устройство для производства циклогексантиола. Его сущность состоит в том, что резервуар циклогексена, оснащенный входным трубопроводом свежего циклогесена и выходным трубопроводом возвратного циклогексена, соединен посредством трубопровода с дозирующим насосом циклогексена и одновременно резервуар жидкого сероводорода, оснащенный входным трубопроводом свежего сероводорода и трубопроводом возвратного сероводорода, соединен посредством трубопровода с насосом-дозатором сероводорода непосредственно присоединены к трубопроводам предварительного подогревателя, оснащенного выходным трубопроводом в трубчатый реактор с выходным трубопроводом в расширительную колонну с выходным трубопроводом десорбированного сероводорода в дефлегматор, соединенный трубопроводом с конденсатором, и одновременно кипятильник расширительной колонны соединен посредством трубопровода с расширительной колонной, оснащенной выходом в дефлегматор с выходным трубопроводом, кипятильник колонны соединен трубопроводом с колонной, которая соединена посредством выходного трубопровода с конденсатором с выходным трубопроводом, присоединенным к головке колонны, и выходным трубопроводом-холодильником дополнительного охлаждения с выходом в приемник головных фракций, и одновременно кипятильник колонны оснащен выходным трубопроводом в ректификационную колонну циклогексантиола с выходным трубопроводом циклогесантиола в конденсатор с выходным трубопроводом в колонну и выходным трубопроводом в холодильник дополнительного охлаждения, соединенного посредством трубопровода с приемником циклогексантиола, оснащенным выходным трубопроводом, а кипятильник ректификационной колонны соединен посредством трубопровода с промежуточным резервуаром дистиляционных остатков, оснащенных выходным трубопроводом в котел для разложения с выходным трубопроводом горючих остатков и выходным трубопроводом в конденсатор, далее соединенного посредством трубопровода с охлаждаемым приемником, оснащенным выходом в кипятильник дистиляционной колонны с выходом сырого циклогесантиола в колонну головных фракций и

выходом в конденсатор с выходным трубопроводом к головке колонны и выходным трубопроводом в холодильник дополнительного охлаждения с выходом в приемник циклогексена, соединенный трубопроводом с резервуаром циклогексена.

К расширительной колонне присоединена выварная колонна, причем десорбированный сероводород из обеих колонн отводится для дальнейшей обработки.

Предлагаемое устройство по сравнению с известными обладает следующими преимуществами. Оно позволяет осуществлять непрерывное производство циклогексантиола с высокими выходами с одновременно переработкой сульфидного остатка. Устройство для производства циклогексантиола при высоком молярном избытке сероводорода по отношению к циклогексену на входе в реактор дает возможность конвертировать сероводород до высокой ступени, а молярный избыток сероводорода возвращать в производство циклогексантиола без сжатия. Одновременно сепарационная часть устройства позволяет получать циклогексантиол со степенью чистоты мин. 97%, который можно применять для дальнейшей переработки, например, в области изготовления компонентов резиновых смесей или в качестве конечного продукта при применении в отдушивающих смесях для природного газа или светильного газа.

На фиг.1 изображена общая схема предлагаемого устройства; на фиг.2 - альтернативное выполнение части выварной колонны.

При процессе производства поступают так, что в предварительный подогреватель 11 одновременно дозируется насосом-дозатором 4 через трубопровод 9 сероводород, подводимый из емкости 2 через трубопровод 3, и насосом-дозатором 7 через трубопровод 10 циклогексен, подводимый из резервуара 6 через трубопровод 8. Смесь сероводорода и циклогексена из предварительного подогревателя 11 через трубопровод 12 поступает в трубчатый реактор 13, наполненный катализатором, из которого сырой продукт через трубопровод 14 поступает в расширительную колонну 15. Сероводород, освобожденный расширением, поступает с низкокипящими компонентами через трубопровод 17 в дефлегматор 16, откуда после отделения низкокипящих фракций сероводород через трубопровод 18 поступает в конденсатор 19, из которого несконденсированный сжиженный сероводород через трубопровод 20 возвращается в емкость 2 сероводорода. Сырой продукт, частично освобожденный от несконденсированного и свободного сероводорода, поступает через трубопровод 21 из кипятильника расширительной колонны 15 во вторую расширительную колонну 22. После отделения низкокипящих фракций при атмосферном давлении в дефлегматоре 24 сероводород через трубопровод 25 поступает в производственную установку жидкого сероводорода, а сконденсированные низкокипящие фракции возвращаются через трубопровод 23 в расширительную колонну 22. Через трубопровод 25 поступает десорбированный расширением сероводород. Сырой продукт, освобожденный от сероводорода, поступает через трубопровод 26 на ввод в колонну 27 головных фракций, альтернативно, как обозначено на фиг.2, сырой продукт через трубопровод 26 поступает на ввод выварной колонны 65. Вываренный сероводород с содержанием головных фракций поступает через трубопровод 66 в дефлегматор 67, из которого сероводород после отделения головных фракций поступает через трубопровод 68 на дальнейшую переработку. Сырой продукт, освобожденный от сероводорода, поступает через трубопровод 69 в колонну 27 головных фракций. Пары головных фракций через трубопровод 28 поступают в конденсатор 29, из которого после конденсирования часть их возвращается через трубопровод 30 на головку колонны, а часть поступает через трубопровод 31 в холодильник 32 дополнительного охлаждения и далее через трубопровод 33 в приемник 34 головных фракций. Сырой циклогексантиол с содержанием дициклогексилсульфида через трубопровод 35 поступает из кипятильника колонны 27 в ректификационную колонну 36 циклогексантиола. Пары циклогексантиола через трубопровод 37 поступают в конденсатор 38, из которого часть циклогексантиола возвращается через трубопровод 39 на головку колонны, а оставшаяся часть через трубопровод 40

поступает в холодильник и 1 дополнительного охлаждения и далее через трубопровод 42 в приемник 43 циклогексантиола, оснащенный выходом 44 для вакуума. Варочная фракция из колонны 36, главным образом с содержанием дициклогексилсульфида, через трубопровод 45 поступает в промежуточную емкость 46 дистиляционных остатков. Из емкости 46 сульфидная фракция прерывисто поступает через трубопровод 47 в котел 48 для разложения. Пары, главным образом с содержанием циклогексана и циклогексантиола, полученные при термическом разложении сульфидной фракции, поступают через трубопровод 49 в конденсатор 50, далее через трубопровод 51 в охлаждаемый приемник 52 и потом через трубопровод 53 в кипятильник дистиляционной колонны 54. Пары циклогексена поступают через трубопровод 55 из головки дистиляционной колонны 54 в конденсатор 56, из которого часть возвращается через трубопровод 57 на головку колонны, а часть поступает через трубопровод 58 в холодильник 59 дополнительного охлаждения, далее через трубопровод 60 в приемник 61, из которого циклогексен транспортируется через трубопровод 62 в емкость 6 циклогексена. Сырой циклогексантиол, полученный термическим разложением сульфидной фракции, из кипятильника колонны 54 поступает через трубопровод 63 на ввод ректификационной колонны 27 низкокипящих фракций. Остатки термического разложения сульфидной фракции поступают из котла 48 для разложения через трубопровод 64 на сжигание.

Пример. В реактор тиолизации через пароподогреватель непрерывно в установившемся состоянии в течение 8 ч дозировалось 181 кг циклогексена с концентрацией 97% и 449 кг жидкого сероводорода с концентрацией 98%. Температура реакционной смеси после выхода из подогревателя была 163-167°С, реакционное давление 20-21 МПа. Температура реакционной смеси, выходящей из реактора, была 230-235°С, температура в кипятильнике расширительной колонны 158-165°С. При расширении в расширительной колонне освободилось 341,5 кг сероводорода, который после конденсирования возвратился в емкость жидкого сероводорода. Сырой продукт, после следующего расширения и вываривания, выделил еще 45,2 кг сероводорода, отведенного в производственную установку жидкого сероводорода. При переработке полученного сырого продукта было получено 201,5 кг циклогексантиола со степенью чистоты 98,4%. Вываренная фракция из ректификационной колонны циклогексантиола, главным образом с содержанием дициклогексилсульфида, прерывисто перерабатывалась в котле для разложения, причем после переработки продуктов термического разложения было получено 10,3 кг циклогексена со степенью чистоты 86,7% и 9,2 кг циклогексантиола со степенью чистоты 98,3%. Общее количество циклогексантиола, изготовленного за 8 ч, составляло 209 кг, что означало 89,5%-ный выход к сконвертированному циклогексену.

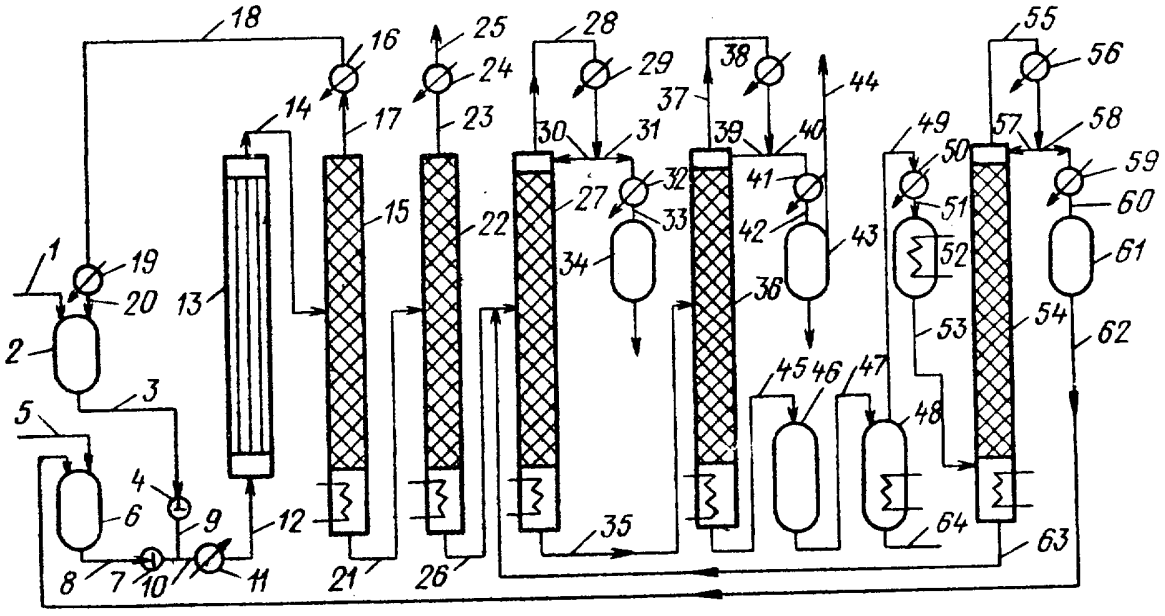
Таким образом, предлагаемое устройство для получения циклогексантиола позволяет повысить выход и качество целевого продукта.

Формула изобретения

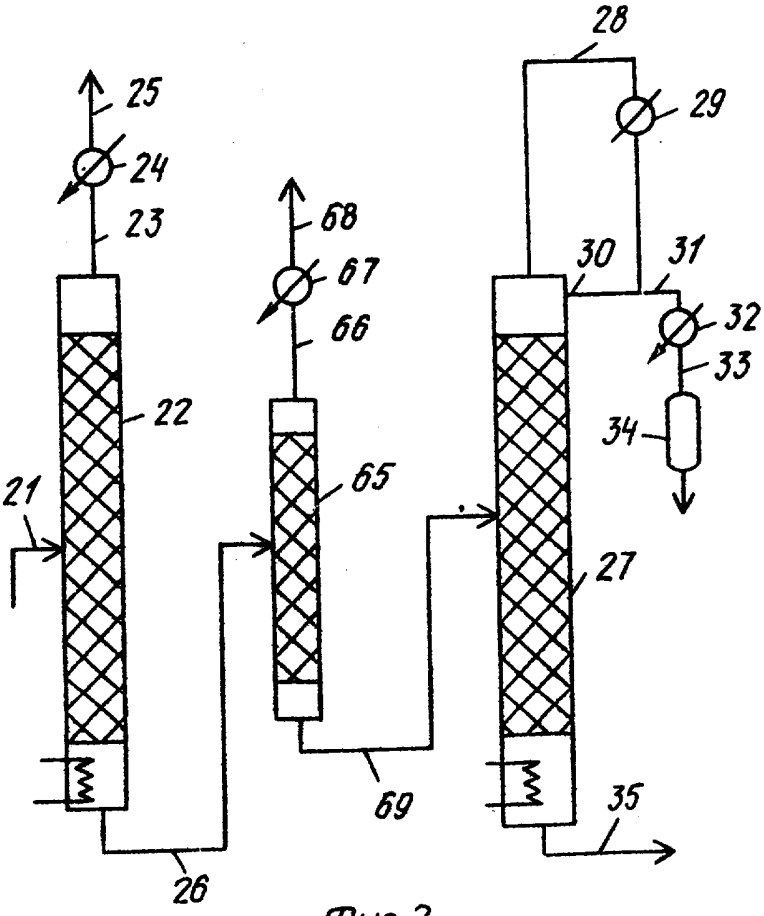
1. Устройство для производства циклогексантиола взаимодействием циклогесена с сероводородом, отличающееся тем, что, с целью повышения выхода и качества целевого продукта, резервуар 6 циклогексена, оснащенный входным трубопроводом 5 свежего циклогексена и выходным трубопроводом 62 возвратного циклогексена, соединен посредством трубопровода 8 с насосом-дозатором 7 циклогексена и одновременно резервуар 2 жидкого сероводорода, оснащенный входным трубопроводом 1 свежего сероводорода и трубопроводом 20 возвратного сероводорода, соединен посредством трубопровода 3 с насосом-дозатором 4, насос-дозатор 7 и насос-дозатор 4 непосредственно присоединены к трубопроводам 9 и 10 подогревателя 11, оснащенного выходным трубопроводом 12 в трубчатый реактор 13 с выходным трубопроводом 14 в расширительную колонну 15 с выходным трубопроводом 17 десорбированного сероводорода в дефлегматор 16, соединенный трубопроводом 18 с конденсатором 19, и одновременно кипятильник расширительной колонны 15 соединен посредством

трубопровода 21 с расширительной колонной 22, оснащенной выходом 23 в дефлегматор 24 с выходным трубопроводом 25, а кипятильник расширительной колонны 22 соединен посредством трубопровода 26 с колонной 27, которая соединена посредством выходного трубопровода 28 с конденсатором 29 с выходным трубопроводом 30, присоединенным к головке колонны, выходным трубопроводом 31 - с холодильником дополнительного охлаждения 32 с выходом 33 в приемник 34 головных фракций, и одновременно кипятильник колонны 27 оснащен выходным трубопроводом 35 в ректификационную колонну 36 циклогексантиола с выходным трубопроводом 37 циклогексантиола в конденсатор 38 с выходным трубопроводом 39 в ректификационную колонну 36 и выходным трубопроводом 40 в холодильник дополнительного охлаждения 41, соединенного посредством трубопровода 42 с приемником 43 циклогексантиола, оснащенным выходным трубопроводом 44, а кипятильник ректификационной колонны 36 соединен трубопроводом 45 с промежуточным резервуаром 46 дистиляционных остатков, оснащенным выходным трубопроводом 47 в котел для разложения 48 с выходным трубопроводом 64 горючих остатков и выходным трубопроводом 49 в конденсатор 50, далее соединенного посредством трубопровода 51 с охлаждаемым приемником 52, оснащенным выходом 53 в кипятильник дистиляционной колонны 54 с выходом 63 сырого циклогесантиола в колонну 27 головных фракций и выходом 55 в кондесатор 56 с выходным трубопроводом 58 в холодильник дополнительного охлаждения 59 с выходом 60 в приемник 61 циклогексена, соединенный посредством трубопровода 62 с резервуаром 6 циклогексена.

2. Устройство по п.1, отличающееся тем, что кипятильник расширительной колонны 22 соединен посредством трубопровода 26 с выварной колонной 65 сероводорода, оснащенной выходным трубопроводом 66 в дефлегматор 67 с выходным трубопроводом 68 сероводорода, а кипятильник выварной колонны 65 соединен посредством трубопровода 69 с колонной 27.



Фиг.1



Фиг.2

Составитель Т.Власова
Редактор И.Киштулинец Техред Л.Олийнык Корректор Н.Васильева

Заказ 6806/27 Тираж 370 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4