ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
( 19 )

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

197 074

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 19 05 78
(21) PV 3280-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 149/26
C 07 C 149/28

(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 30 11 82

(75)
Autor vynálezu WEISSER Otto doc. ing. CSc., PRAHA, KLUČOVSKÝ Pavol ing. CSc., BRATISLAVA, MOSTECKÝ Jiří prof. ing. DrSc., PRAHA, KRIŽÍK Karol ing., BRATISLAVA, PECH Václav ing., PRAHA, MAŠEK Ján ing., BRATISLAVA a NOVÁK Jaromír ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby cyklohexylmerkaptanu, případně směsi cyklohexylmerkaptanu a thiofenolu



Vynález se týká způsobu výroby cyklohexylmerkaptanu, případně směsi cyklohexylmerkaptanu a thiofenolu, za současného vzniku dicyklohexylsulfidu a za použití hotového sirovodíku nebo vznikajícího přímo v reakční směsi ze síry a vodíku za katalytického působení kysličníků nebo sirníku wolframu, molybdenu, niklu, kobaltu nebo jejich směsí nanesených na alumině nebo aluminosilikátu.

Kromě nižších merkaptanů, zejména methyl- a ethylmerkaptanu, které se používají při výrobě odorantů, methioninu, dimethylsulfoxidu, insekticidů, farmaceutických produktů a podobně, vzrůstá v moderním chemickém průmyslu i spotřeba vyšších thiolů. Z nich jsou například terc.dodecylmerkaptan a n-dodecylmerkaptan pro průmysl plastických hmot, vhodné jako modifikátory polymerace, akcelerátory, plastifikátory, přenašeče řetězce; pinenmerkaptan pro barvení skla a porcelánu a podobně. Deriváty thiofenolu, zejména alkylované a chlorované thiofenoly, se používají při výrobě a zpracování některých kaučuků.

V poslední době jeví průmysl značný zájem o cyklohexylmerkaptan, který je jednou ze základních surovin k výrobě prevulkanizačního inhibitoru N-cyklohexylthioftalimidu, jehož spotřeba při výrobě speciálních pneumatik pro nákladní automobily, traktory, letecké podvozky a podobně má celosvětově stoupající tendenci.

Vedle ostatních syntézních postupů pro přípravu thiolů, například alkylace kyselých

sirníků, redukce disulfidů, hydrolýzy thioesterů a podobně, jsou z průmyslového hlediska nejvýznamnější katalytická adice sirovodíku na olefiny nebo thiolace alkoholů, popřípadě redukční thiolace karbonylových sloučenin. Při těchto postupech se jako katalyzátory uplatňují kysličníky a sirníky kovů, aluminiosilikáty, kovy, kovové soli a organokovy, katalyzátory typu Lewisových kyselin, organické peroxidy a k urychlování adičních a thiolačních reakcí je možno aplikovat rovněž světelné a Röntgenovo záření i tichý výboj.

Pro syntézu thiofenolu byly použity katalytické thiolace fenolu nebo chlorbenzenu, katalytické hydrogenace benzenusulfinové kyseliny a jiné metody.

Uvedený problém řeší podle vynálezu způsob výroby cyklohexylmerkaptanu, případně směsi cyklohexylmerpaktanu a thiofenolu, za současného vzniku dicyklohexylsulfidu a za použití thiolace nebo redukční thiolace pomocí hotového sirovodíku nebo vznikajícího přímo v reakční směsi ze síry a vodíku, za katalytického působení kysličníků nebo sirníků wolframu, molybdenu, niklu, kobaltu nebo jejich směsí nanesených na slumině nebo aluminosilikátu. Jeho podstata spočívá v tom, že se cyklohexen nebo cyklohexanol, případně současně vzniklý dicyklohexylsulfid podrobí thiolaci, případne se cyklohexanon podrobí redukční thiolaci, při teplotách 180 až 300 °C, výhodně 200 až 280 °C a tlacích 1 až 40 MPa, výhodně 7 až 30 MPa, při molárním poměru sirovodíku, případně síry a vodíku k cyklohexenu, případně cyklohexanolu nebo cyklohexanonu, 2 až 12:1, s výhodou 2 až 6:1.

Podle vynálezu je možno dále použít molárního nadbytku síry a vodíku ve výchozí směsi od 5 do 10.

Konečně je možno podrobit dicyklohexylsulfid thiolaci při molárním přebytku sirovodíku 2 až 20, s výhodou 8 až 15.

Účinek způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že modifikací reakčních podmínek a za použití vhodného katalyzátoru je možno vyrábět buď převážně cyklohexylmerkaptan, nebo současně v jedné operaci směs cyklohexylmerpaptanu a thiofenolu. Jako adiční a thiolační katalyzátory je možno použít sirníky kovů 6. a 8. skupiny periodického systému. Vhodně voleným molárním poměrem mezi sirovodíkem, případně sírou a vodíkem, a cyklohexenem se dá regukovat složení reakčního produktu a to tak, že se pracuje buď na msximální výtěžek cyklohexylmerkaptanu nebo na optimální výtěžek thiofenolu. Obzvlášť vysoký obsah thiofenolu je možno dosáhnout vhodným molárním nadbytkem síry a vodíku ve výchozí směsi. Produkty se z reakční směsi izolují v čisté formě rektifikací. Při adici sirovodíku na cyklohexen vzniká vždy určité množství dicyklohexylsilfidu, který je však možno výhodně za analogických podmínek jako při thiolaci, převést reakcí se sirovodíkem na cyklohexylmerkaptan.

Způsob podle vynálezu je blíže popsán na několika příkladech.

Příklady provedení

Příklad 1

V 100 ml dokonale míchaném autoklávu (1000 ot/min) reagovalo v přítomnosti 1 g katalyzátoru NiS-$WS_2$/$Al_2O_3$ 20,2 g (0,25 molu) cyklohexenu a 52 g (1,53 molu) $H_2S$ (mol.poměr

1:6,2) při 250 °C po dobu 2,5 hod. (max. prac. tlak 28,7 MPa). Po skončené reakci byl produkt zfiltrován a chromatograficky bylo zjištěno toto složení (% mol.) reakční směsi : 11,4 % uhlovodíkové frakce, 83,2 % cyklohexylmerkaptanu, 4 % dicyklohexylsulfidu a 1,4 % dicyklohexyldisulfidu; čistý merkaptan byl ze směsi izolován destilací.

Příklad 2

V rotačním autoklávu (137 ot/min) objemu 2,5 litru reagovalo v přítomnosti práškového katalyzátoru NiS-$WS_2/AL_2O_3$/10 % na vsazený olefin (420 g/5 gmolů) cyklohexenu, 320 g práškové síry (10 gatomů) a stechiometrického množství vodíku (molární poměr cyklohexen: S = 1:2) při 240 °C po dobu 1 hodiny. Reakční směs obsahovala kromě 19 % uhlovodíků (směs nezreagovaného cyklohexenu a cyklohexanu a benzenu) 59 % cyklohexylmerkaptanu, stopy thiofenolu, 8 % dicyklohexylsulfidu a 13 % výševroucích podílů; čistý cyklohexylmerkaptan byl z této směsi izolován destilačně.

Příklad 3

Za jinak stejných podmínek jako v příkladu 2, ale při molárním poměru cyklohexenu: S 1:6 (reagoval 1 mol cyklohexenu a 6 gatomů síry), byla získáná reakční směs obsahující 28 % uhlovodíkpvé frakce, 15 % cyklohexylmerkaptanu, 41 % thiofenolu, 3 % dicyklohexylsulfidu a 12 % výševroucích podílů. Ze směsi byl na účinné koloně získán vedle cyklohexylmerkaptanu čistý thiofenol.

Příklad 4

V 0,5 l rotačním autoklávu reagovaly 1 gmol cyklohexenu, 2 gatomy síry a stechiometrické množství vodíku (počáteční tlak za studena 12 MPa) v přítomnosti 10 % hm. (počítáno na vsazený cyklohexen) katalyzátoru Co-Mo/$Al_2O_3$ při 220 °C 1 hod. Získaná reakční směs obsahovala 20 % uhlovodíku, 52 % cyklohexylmerkaptanu, 14 % dicyklohexylsulfidu a 14 % výševroucích podílů.

Příklad 5

V 0,5 l autoklávu byly zahřívány při 240 °C po dobu 1 hod. 1 gmol cyklohexanolu, 2 gatomy síry, 2 gatomy vodíku spolu s 8 g kalalyzátoru Co-Mo/$Al_2O_3$. Z reakční směsi, která byla vysušena a neobsahovala žádný výchozí cyklohexanol, byl v celkovém výtěžku cca 50 % vydestilován čistý cyklohexylmerkaptan.

Příklad 6

245 g/2,5 gmol/ cyklohexanonu a 160 g /5 gatom/ síry bylo v přítomnosti 8,25 gmol $H_2$ (poč. tlak 11,4 MPa) zahříváno v 2,5 l autoklávu při 240 °C v přítomnosti 10 % hm. katalyzátoru NiS-$WS_2/Al_2O_3$/ vztaženo na použitý cyklohexanon/ po dobu 1 h. Reakční směs obsahovala 71,8 % cyklohexylmerkaptanu.

Příklad 7

50 g technické sulfidické frakce, obsahující 90 % dicyklohexylsulfidu, 9 % cyklohexylmerkaptanu a 1 % cyklohexenu, bylo spolu s 136 g $H_2S$ a 6 g katalyzátoru NiS-$WS_2/Al_2O_3$ zahříváno v 2,5 l autoklávu 1 h. při 240 °C. Reakční směs obsahovala vedle 26 % uhlovodíků

19 % výchozího sulfidu a 55 % cyklohexylmerkaptanu.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby cyklohexylmerkaptanu, případně směsi cyklohexylmerkaptanu a thiofenolu, za současného vzniku dicyklohexylsulfidu a za použití thiolace nebo redukční thiolace pomocí hotového sirovodíku nebo vznikajícího přímo v reakční směsi ze síry a vodíku, za katalytického působení kysličníků nebo sirníků wolframu, molybdenu, niklu, kobaltu nebo jiných směsí nanesených na alumině nebo aluminisilikátu, vyznačující se tím, že se cyklohexen nebo cyklohexanol, případně současně vzniklý dicyklohexylsulfid, podrobí thiolaci, případně se cyklohexanon podrobí redukční thiolace, při teplotách 180 až 300 °C, výhodně 200 až 280 °C, a tlacích 1 až 40 MPa, výhodně 7 až 30 MPa, při molárním poměru sirovodíku, případně síry a vodíku, k cyklohexenu, případně cyklohexanolu nebo cyklohexenonu, 2 až 12:1, s výhodou 2 až 6:1.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se použije molárního nadbytku síry a vodíku ve výchozí směsi od 5 do 10.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se dicyklohexylsulfid podrobí thiolaci při molárním přebytku sirovodíku 2 až 20, s výhodou 8 až 15.

Cena 2,40 Kčs

TZ 6/70