



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215373

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 149/26

(22) Přihlášeno 16 07 80

(21) (PV 5042-80)

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 29 02 84

(75)

Autor vynálezu

KLUČOVSKÝ PAVOL ing. CSc., JEŽEK MARIÁN ing., VÖRÖS VILIAM ing.,
BRATISLAVA, WEISER OTTO doc. ing. CSc., MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing.
DrSc., PRAHA

(54) Způsob konverse dicyklohexylsulfidu

Účelem vynálezu je provádění rozkladu dicyklohexylsulfidu katalyticky nebo i termicky tak, že s vysokou selektivitou vzniká cyklohexylthiol s cyklohexenem. Uhlovodíkový podíl je možno vracet do thiolačního reaktoru k adici sirovodíku. Konverse se provádí zahříváním dicyklohexylsulfidu, s výhodou za přítomnosti katalyzátorů, při teplotě 200 až 300 °C, s výhodou při 270 až 280 °C, a za kontinuálního oddestilování vznikajícího cyklohexenu a cyklohexylthiolu. Vzniklý cyklohexen se po destilačním oddělení od thiolu recykluje zpět do thiolačního reaktoru k výrobě cyklohexylthiolu. Jako katalyzátor se použije směs kovů, kyslíčnicku nebo siričků 6. a 8. skupiny periodické soustavy, s výhodou kombinace wolframu a niklu, nanesených na nosiči, s výhodou na aktivní alumině.

Vynález se týká způsobu konverze dicyklohexylsulfidu, vznikajícího jako vedlejší produkt při katalytické adici sirovodíku na cyklohexen, na cyklohexylthiol a cyklohexen.

Při tlakové katalytické syntéze cyklohexylthiolu z cyklohexenu a sirovodíku, tak jak se provádí např. podle čs. AO 197 074 a 195 786, se získává cyklohexylmerkaptan ve vysokém výtěžku (nad 80 %), avšak jeho tvorba je vždy doprovázena vznikem určitého množství vedlejších produktů. Typické složení produktu katalytické thiolace cyklohexenu je následující: 88 % hmot. cyklohexylthiolu, 8 až 10 % hmot. dicyklohexylsulfidu kromě malého množství, přibližně 3 % hmot. ostatních vedlejších produktů, jako uhlovodíků, sirných oligomerů a podobně.

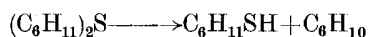
Při destilačním dělení thiolačního produktu lze vzniklý dicyklohexylsulfid izolovat v čisté formě a používat jej v případě zájmu pro další zvláštní účely. Jinak však je možno jej katalyticky konvertovat na cyklohexylthiol a tím zvyšovat výtěžek i selektivitu thiolace cyklohexenu.

V čs. AO 197 074 je popsána katalytická thiolace dicyklohexylsulfidu, která vede v přítomnosti sířeného katalyzátoru, tvořeného směsí kovů nikl-wolfram, nanesené na alumině, při teplotách kolem 240 °C k uspokojivé konverzi na cyklohexylmerkaptan; vedle nezreagovaného sulfidu vzniká též směs uhlovodíků s šesti atomy uhlíku. Je tedy možno vzniklý dicyklohexylsulfid vracet spolu s čerstvým nebo recyklovaným cyklohexenem do thiolačního reaktoru a tím vylepšovat selektivitu celkové thiolace cyklohexenu na thiol.

Uvedený problém řeší podle vynálezu způsob konverze dicyklohexylsulfidu, vznikajícího jako vedlejší produkt při katalytické adici sirovodíku na cyklohexen, na cyklohexylthiol a cyklohexen.

Jeho podstata spočívá v tom, že se konverze provádí zahříváním dicyklohexylsulfidu, s výhodou za přítomnosti katalyzátorů, při teplotě 200 až 300 °C, s výhodou při 270 až 280 °C, a za kontinuálního oddestilování vznikajícího cyklohexenu a cyklohexylthiolu, přičemž vzniklý cyklohexen po destilačním oddělení od thiolu se recykluje zpět do thiolačního reaktoru k výrobě cyklohexylthiolu. Podle dalšího významu vynálezu se jako katalyzátor použije směs kovů, kyslíčků nebo sirníků 6. a 8. skupiny periodické soustavy, s výhodou kombinace wolframu a niklu, nanesených na nosiči, s výhodou na aktivní alumině.

Výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že rozklad dicyklohexylsulfidu je možno provádět katalyticky nebo i termicky tak, že s vysokou selektivitou vzniká cyklohexylthiol s cyklohexenem podle schématu



Reakce probíhá s vysokou selektivitou, přičemž hlavní výhodou je skutečnost, že uhlovodíkový podíl, tvořený naprosto převážně cyklohexenem, je možno vracet do thiolačního reaktoru k adici sirovodíku.

Velmi výhodné je nenáročné zařízení používané k rozkladu, neboť reakce se provádějí v jednodu-

chém vařáku, z něhož se oba produkty současně vydestilovávají.

Způsob vynálezu je blíže popsán na následujících příkladech provedení.

Příklad 1

Rozklad dicyklohexylsulfidu se prováděl v nerezovém kotli, opatřeném vyhřívacím hadem, kotlovým míchadlem a rektifikačním nástavcem, plněným Rashingovými kroužky. Rozkladný kotel byl dále opatřen přívodem vařákového zbytku z rektifikace cyklohexylthiolu a výstupem rozkladných zbytků. Rektifikační nástavec byl opatřen vzduchem chlazeným deflegmátorem, za kterým následoval kondenzátor rozkladných produktů, chlazený vodou, a předloha, která je odplyněna na absorpční kolonu, zkrápěnou louhem. Rozklad dicyklohexylsulfidu probíhal v přítomnosti 10 % hmot. tabletovaného Ni-W/Al₂O₃ katalyzátoru, který v původním stavu obsahoval 22 % hmot. WO₃ a 2 % hmot. NiO, nanesené na Al₂O₃, při teplotě 275 až 280 °C a reakční době 1 hod. Katalyzátor je do vroucího obsahu kotle vnořen v nerezovém sítku a míchadlo v tomto případě není zapojeno. Reakcí byl získán rozkladný produkt o následujícím typickém složení: 38,2 % hmot. cyklohexylthiolu, 55,2 % hmot. cyklohexenu, zbytek jsou oligomerní polysulfidické produkty.

Při rozkladu dalších šarží katalyzátoru byl použit též katalyzátor bez výměny. Jako další vhodné katalyzátory je možno využít jinou kombinaci kovů, kyslíčků nebo sirníků 6. a 8. skupiny periodické soustavy, např. Co-Mo, Ni-W a podobně, nanesené na Al₂O₃.

Příklad 2

Při termickém rozkladu byl dicyklohexylsulfid rozkládán za stejných podmínek jako v příkladu 1, ale bez přídavku katalyzátoru, a při reakční době 6 hodin. Obsah kotle byl míchán kotlovým míchadlem, aby se zabránilo místnímu přehřívání. Za těchto podmínek bylo dosaženo 77% teoretického výtěžku na cyklohexylthiol.

Příklad 3

Zapojení rozkladného stupně do celkového schématu výroby cyklohexylthiolu bylo provedeno následujícím způsobem. Destilační zbytek z vařáku rektifikační kolony pro cyklohexylthiol o hmotnosti 4,57 kg s obsahem 65,6 % hmot. dicyklohexylsulfidu a 6,6 % hmot. cyklohexanthiolu byl přiveden do rozkladného kotle, opatřeného rektifikačním nástavcem a dále deflegmátorem, dochlazovačem a předlohou rozkladných produktů. Aparatura byla odplyněna přes alkalickou pračku. Po vnoření katalyzátoru se obsah kotle zahřeje na teplotu 270 až 280 °C, přičemž v předloze se v průběhu cca 1 h zachytí zvlášť 1,28 kg předních podílů o složení 83,6 % hmot. cyklohexenu, 4,7 % hmot. benzenu a 7 % hmot. cyklohexylthiolu, a do druhé předlohy 1,15 kg cyklohexylthiolové frakce s obsahem 98,3 %

hmot. cyklohexylthiolu a 1,7 % hmot. cyklohexenu. Přední frakce se vede do thiolace cyklohexenu a thiolová frakce postupuje na rektifikaci cyklohexylthiolu. Zbytek z rozkladného kotle o hmotnosti 1,27 kg měl toto složení: 5,5 % hmot. cyklohexylthiolu, 11,8 % hmot. dicyklohexylsulfidu

a 82 % hmot. blíže neurčených polysulfidických sloučenin.

Tímto způsobem byl dosažen 52,3% teoretický výtěžek cyklohexylthiolu. Současně byl získán cyklohexen v teoretickém výtěžku 88 % a byl recyklován zpět do thiolačního reaktoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob konverse dicyklohexylsulfidu, vznikajícího jako vedlejší produkt při katalytické adici sirovodíku na cyklohexen, na cyklohexylthiol a cyklohexen, vyznačený tím, že se konverse provádí zahříváním dicyklohexylsulfidu, s výhodou za přítomnosti katalyzátorů, při teplotě 200 až 300°C, s výhodou při 270 až 280°C, a za kontinuálního oddestilování vznikajícího cyklohexenu a cyklohe-

xylthiolu, přičemž vzniklý cyklohexen po destilačním oddělení od thiolu se recykluje zpět do thiolačního reaktoru k výrobě cyklohexylthiolu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako katalyzátor použije směs kovů, kyslíčků nebo sirníků 6. a 8. skupiny periodické soustavy, s výhodou kombinace wolframu a niklu nanesených na nosiči, s výhodou na aktivní alumině.