



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 22. III. 1963 (P 101 091)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 9. XII. 1964

Kl.

MKP

UKD

COFe 39/36

Współtwórcy wynalazku: Stanisław Marszałek, Zygmunt Zdrojewski,
Lech Słówko

Właściciel patentu: Nadodrzańskie Zakłady Przemysłu Organicznego
„Rokita”, Brzeg Dolny (Polska)

Sposób wytwarzania pięciochlorofenolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pięciochlorofenolu, środka o właściwościach dezynfekcyjnych, grzybobójczych i niszczących szkodniki drewna, stosowanego głównie do ochrony drewna.

Wiadomo już, że pięciochlorofenol wytwarzać można przez chlorowanie fenolu w obecności takich katalizatorów jak: chlorek glinu, pięciochlorek antymonu, chlorek żelaza, antymon, tellur i jego sole, w temperaturze 95—220°C, przy czym wysokość temperatury jest zależna od stosowanego katalizatora. Otrzymany surowy produkt oczyszcza się przez destylację z przegrzaną parą wodną. Tym sposobem osiągnąć można wydajność do 97%. Odmianą tego sposobu jest chlorowanie fenolu przy dodaniu 10% chinoliny jako katalizatora w temperaturze 120°C. Otrzymuje się sześciochlorofenol, który następnie przeprowadza się w pięciochlorofenol.

Chlorowanie fenolu wobec węgla aktywnego i heterocyklicznego związku azotowego prowadzi również do uzyskania sześciochlorofenolu, który z kolei przeprowadza się w pięciochlorofenol.

Inny znany sposób wytwarzania pięciochlorofenolu polega na tym, że sześciochlorobenzen poddaje się hydrolizie za pomocą wodorotlenku sodowego w środowisku alkoholowym.

Zwykle na 1 mol sześciochlorobenzenu stosuje się 2,5 mola wodorotlenku sodowego i 20 moli metanolu i mieszaninę ogrzewa w autoklawie pod

2

ciśnieniem, w temperaturze 135° w ciągu 2 godzin. Następnie odpędza się metanol, pozostałość rozpuszcza w wodzie i sączy. Z przesączu wydziela się surowy pięciochlorofenol przez zakwaszenie. Według tego sposobu wytwarza się pięciochlorofenol o temperaturze topnienia 162—173° z wydajnością 90%.

Pięciochlorofenol wytwarza się również przez hydrolizę sześciochlorobenzenu wodorotlenkiem sodowym w środowisku alkoholu trzeciorzędowego.

W ten sposób uzyskuje się produkt z wydajnością 71% o czystości 99,9% i temperaturze topnienia 187—190°. Wytwarzanie pięciochlorofenolu przez hydrolizę sześciochlorobenzenu wodorotlenkiem sodu w środowisku glikolu etylenowego, przebiega bezciśnieniowo i uzyskuje się produkt o czystości 98%.

Znany jest również sposób wytwarzania pięciochlorofenolu przez hydrolizę sześciochlorobenzenu, w alkalicznym roztworze wodnym.

Hydrolizę prowadzi się zwykle pod ciśnieniem w temperaturze 190—285°C, stosując na 1 mol sześciochlorobenzenu 33—114 moli wody i 2—3,75 mola wodorotlenku sodu.

Czas trwania hydrolizy, wynosi 1—5 godzin a niekiedy do 20 godzin.

Najwyższą wydajność 97% osiąga się w wyniku hydrolizy trwającej 4—5 godzin przy zastosowaniu wodorotlenku sodu w ilości 3,64 mola i 114 moli wody na 1 mol sześciochlorobenzenu, przy czym otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia

185—187°C. W procesie hydrolizy trwającej 65 minut uzyskuje się produkt o temperaturze topnienia 170—187°C z wydajnością 90—91% teorii.

Znane dotychczas sposoby wytwarzania pięciochlorofenolu wykazują szereg wad: dają produkt o niskiej czystości, wymagający dodatkowych operacji oczyszczania np. za pomocą destylacji z przegrzaną parą wodną, albo przebiegają z niską wydajnością surowcową, albo też wymagają użycia znacznych ilości drogich surowców pomocniczych np. metanolu, czy glikolu etylenowego.

Stwierdzono, że pięciochlorofenol, można wytwarzać z dobrą wydajnością i w sposób bardzo ekonomiczny, jeżeli sześciochlorobenzen poddawać hydrolizie w alkalicznym roztworze pod ciśnieniem w obecności kwasów tłuszczowych o długości łańcucha C_{14} — C_{18} , stosowanych pojedynczo lub w mieszaninie, takich jak palmitynowy, stearynowy, margarynowy — jako emulgatora, przy użyciu 2,2—2,6 mola wodorotlenku sodu i 40—45 moli wody oraz 5—8 g kwasu tłuszczowego na 1 mol sześciochlorobenzenu, w temperaturze 220—260°C pod ciśnieniem 34—38 atn.

Otrzymany pięciochlorofenol wyodrębnia się w znany sposób z mieszaniny poreakcyjnej.

Przykład I. Do autoklawu z mieszałem ładuje się 900 g sześciochlorobenzenu 32,4 g wodorotlenku sodu, 2620 g wody i dodaje 17 g kwasu stearynowego. Autoklaw zamyka się, mieszając ogrzewa do temperatury 246—258°C i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 45 minut. Następnie zawartość autoklawu chłodzi do temperatury 90°C, dodaje 4,5 litra wody do całkowitego rozpuszczenia pięciochlorofenolanu sodu i sączy. Odciek za-

kwasza się 15—20%-owym kwasem solnym do wartości $pH = 2-3$, przy czym temperaturę utrzymuje się w granicach 50—60°C. Wydzielony pięciochlorofenol odsacza się, przemywa do reakcji obojętnej odcieku, odwirowuje i suszy w temperaturze 60—80°C. Otrzymuje się 810 g pięciochlorofenolu o temperaturze topnienia 182—185°C. Wydajność wynosi 96% w przeliczeniu na sześciochlorobenzen.

Przykład II. Do autoklawu, jak w przykładzie I, ładuje się 900 g sześciochlorobenzenu, 300 g wodorotlenku sodu, 2500 g wody i dodaje 25 g mieszaniny kwasów stearynowego, palmitynowego i margarynowego — w równych ilościach. Dalszy ciąg postępowania jak w przykładzie I. Otrzymuje się 821 g pięciochlorofenolu o temperaturze topnienia 180—184°C.

Przykład III. Ilości reagentów i warunki procesu jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast kwasu stearynowego, dodaje się taką samą ilość kwasu palmitynowego. Otrzymuje się 793 g pięciochlorofenolu, o temperaturze topnienia 179—183°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pięciochlorofenolu, przez alkaliczną hydrolizę sześciochlorobenzenu pod zwiększonym ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze, znamienny tym, że reakcję hydrolizy prowadzi się w obecności kwasów tłuszczowych o długości łańcucha C_{14} — C_{18} , stosowanych pojedynczo lub w mieszaninie, takich jak palmitynowy, stearynowy i margarynowy, w ilości 5—8 g na 1 mol sześciochlorobenzenu.

BIBLIO