

BIBLIOTEKA
2
Urzędu Patentowego
Polska: Zjednoczone Zespoły Gospodarcze

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57677

Patent dodatkowy
do patentu _____

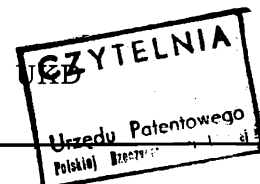
Kl. 12 q, 15/01

Zgłoszono: 20.IV.1966 (P 114 129)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 07 c 39/36

Opublikowano: 30.VII.1969



Współtwórcy wynalazku: inż. Tadeusz Blauth, mgr Wojciech Nawrot,
mgr Stanisław Wasilewski

Właściciel patentu: Zjednoczone Zespoły Gospodarcze, Warszawa (Polska)

Katalityczny sposób otrzymywania pięciochlorofenolu przez chlorowanie fenolu

1

Przedmiotem wynalazku jest katalityczny sposób otrzymywania pięciochlorofenolu z fenolu. Ze względu na swoje właściwości grzybobójcze i dezynfekcyjne pięciochlorofenol jest stosowany do ochrony materiałów, takich jak drewno, płyty spłśnione, maty trzcinowe i inne, narażone na niszczące działanie pleśni i grzybów.

Znane i szeroko rozpowszechnione jest chlorowanie fenolu do trójchlorofenolu bez użycia katalizatora. Natomiast chlorowanie fenolu do cztero- i pięciochlorofenolu bez katalizatora jest niemożliwe.

Znanymi katalizatorami stosowanymi dotychczas przy chlorowaniu fenolu do pięciochlorofenolu są: trójchlorek żelaza, trójchlorek glinu, trójchlorek i pięciochlorek antymonu, metaliczny antymon i tellur oraz jego sole, żelazo metaliczne, chlorek cynawy, chlorki miedziowe, jod i chlorek jodu, w temperaturze od 95° do 220°C, uzależnionej ściśle od rodzaju katalizatora.

Obecnie najczęściej prowadzi się chlorowanie fenolu do pięciochlorofenolu w obecności sproszkowanego telluru lub jego soli jako katalizatorów (opis patentowy nr 40540). Wadę tej metody stanowi jej niska wydajność, wynosząca przeciętnie 60 do 70% w przeliczeniu na czysty pięciochlorofenol, a ponadto stosunkowo długi czas chlorowania. Wymienione wady wynikają stąd, iż stosowane katalizatory metaliczne lub ich sole ulegają szybkiej dezaktywacji w mieszaninie chlorowanej,

2

ich centra aktywne są bowiem dezaktywowane siarką, związkami siarki i wodą zawartą w fenolu użytym do chlorowania. Ponadto pięciochlorofenol w etapie końcowym jest zanieczyszczony pochodnymi metalicznymi.

Stwierdzono, że można otrzymać pięciochlorofenol o znacznej czystości i w znacznie krótszym czasie oraz o wydajności około 85%, o ile według wynalazku chlorowanie fenolu prowadzi się w obecności trójchlorku jodu jako katalizatora, w środowisku bezwodnym w temperaturze 70—150°C. Stwierdzono również, iż wstępne przygotowanie fenolu przez dodanie bezwodnika octowego lub innego środka, wiążącego w sposób chemiczny wodę, wpływa na trwałość i aktywność katalizatora, skracając przy tym czas chlorowania.

Sposobem według wynalazku fenol chloruje się przy umiarkowanym przepływie chloru w czasie 11—15 godzin.

Wstępne przygotowanie fenolu polega na dodaniu bezwodnika octowego lub innego środka, wiążącego stechiometrycznie wodę zawartą w fenolu. W czasie chlorowania w obecności trójchlorku jodu jako katalizatora, w ilości poniżej 1% w stosunku do fenolu podwyższa się stopniowo temperaturę od 70 do 150°C.

Wyodrębnienie czystego pięciochlorofenolu z masy poreakcyjnej polega na zadaniu tej masy ługiem sodowym lub potasowym w celu rozpuszczenia pięciochlorofenolu w postaci soli sodowej

lub potasowej, a następnie przez ponowne wytrącenie pod wpływem kwasu solnego lub chłorowodoru. W wyniku otrzymuje się czysty pięciochlorofenol przy wydajności 80 do 85%.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, iż zastosowany tu katalizator w postaci tróchlorku jodu ma olbrzymią przewagę nad znanymi katalizatorami metalicznymi i ich halogenkami, gdyż nie zanieczyszcza produktu ewentualnymi metalicznymi pochodnymi pięciochlorofenolu, a ponadto prawdopodobieństwo dezaktywacji tróchlorku jodu jest znikome, bowiem związki najczęściej dezaktywujące katalizator, jak zawarta w fenolu siarka i jej związki, nie odgrywają żadnej roli w stosunku do tróchlorku jodu. Ponadto tróchlorurek jodu rozpuszcza się dobrze w fenolu i jego pochodnych chlorowych, a przez to w warunkach chlorowania zachowuje się jak katalizator ciekły typu rodnikowego. Dysocjacja tróchlorku jodu w środowiskach bezwodnych odbywa się trójstopniowo z wytwarzaniem kationowych jonów, co daje korzystne warunki energetyczne do dysocjacji cząsteczek gazowego chloru na jony chloru dodatniego i ujemnego i na oderwanie protonu od pierścienia fenolowego.

Zastosowanie bezwodnika octowego w procesie chlorowania według wynalazku powoduje wiązanie wody zawartej w fenolu, co eliminuje całkowicie dezaktywację katalizatora w czasie chlorowania, wpływając na szybki przebieg i efektywność tego procesu.

Sposób według wynalazku jest dokładnie wyjaśniony w poniższym przykładzie.

Przykład. Do szklanej kolby o pojemności 500 ml odważono 94 g fenolu, dodano 2 g bezwodnika octowego i 0,2 g tróchlorku jodu. Mieszaninę ogrzano do temperatury 70° i następnie przepuszczono przez nią umiarkowany strumień chloru. Po 5 godzinach chlorowania temperaturę podwyższono do 150°C. Po dalszych 7 godzinach otrzymano przyrost masy 177 g, co odpowiada w sumie wzorowi cząsteczkowemu pięciochlorofenolu. Stopień schlorowania obliczony według Stiepanowa dla tej reakcji wyniósł 4,99, co odpowiada 99% wydajności w stosunku do produktu surowego. Czysty pięciochlorofenol wyodrębniło z masy poreakcyjnej przez zadanie stężonym ługiem sodowym i rozpuszczenie w postaci soli sodowej, a następnie przez ponowne wytrącenie pięciochlorofenolu w środowisku wodnym stężonym kwasem solnym.

Po odsączeniu i wysuszeniu zważono osad krystalicznego pięciochlorofenolu, uzyskując 254,6 g czystego pięciochlorofenolu, co odpowiada 85% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Katalityczny sposób otrzymywania pięciochlorofenolu przez chlorowanie fenolu, **znamienny tym**, że chlorowanie prowadzi się w środowisku bezwodnym, w obecności tróchlorku jodu jako katalizatora oraz w obecności bezwodnika kwasu octowego lub innego środka wiążącego chemicznie **wodę w temperaturze 70°—150°C**, po czym otrzymany pięciochlorofenol oddziela się i oczyszcza w znany sposób.