

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46445

Kl. ~~45~~ 1, 3/01

Kl. internat. A 01 n

45 1 9/30

Instytut Przemysłu Organicznego*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania chlorowanej terpentyny o właściwościach owadobójczych

Patent trwa od dnia 11 marca 1961 r.

Chlorowe pochodne dwucyklicznych terpenów stanowią ważną grupę środków owadobójczych, posiadających tę zaletę, że obok silnych właściwości toksycznych w stosunku do znacznej ilości szkodników rolnych są stosunkowo mało szkodliwe dla pszczoł, dzięki czemu można je stosować do zwalczania owadów w okresie kwitnienia roślin. Głównymi surowcami stosowanymi do wytwarzania terpenowych związków owadobójczych są kamfen i alfa-pinen. Są to surowce trudno dostępne i drogie i dlatego próbowano je zastąpić tańszą terpentyną stanowiącą naturalne źródło terpenów. Według niemieckiego opisu patentowego nr 10396 w celu otrzymania chlorowych pochodnych terpentyny

balsamiczną poddaje się wstępnie chlorowodorowaniu, a w dalszym etapie chloruje w rozpuszczalniku wobec światła ultrafioletowego. Do hydrochlorowania można stosować chlorowodór powstający w czasie chlorowania. Tak otrzymany produkt ma gorsze właściwości owadobójcze od produktu otrzymanego z kamfenu. Jedynie w przypadku stosowania jako rozpuszczalnika benzenu otrzymuje się produkt o wysokiej skuteczności, jednak również toksyczny dla pszczoł. Stwierdzono, że z terpentyny można otrzymać produkt o działaniu owadobójczym, zbliżony pod względem aktywności wobec niektórych szkodników do chlorowanych pochodnych kamfenu i mało toksyczny dla pszczoł, znacznie ekonomiczniejszą metodą, jeżeli terpetynę, ewentualnie wzbogaconą w pineny, chloruje się w układzie bateryjnym przy zastosowaniu poroforu N jako katalizatora, reakcji, wprowadzonego do środowiska reakcji

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są mgr inż. Hanna Kołodziejek, mgr inż. Anna Krasuska, mgr inż. Tadeusz Ostrowski i mgr inż. Witold Tomasiak.

w ostatnim etapie procesu w postaci roztworu w rozpuszczalnikach organicznych, np. w chloroformie. Sposób według wynalazku pozwala stosować jako surowce terpentynę posiarzanową, lub lepiej terpentynę wzbogaconą w pineny do zawartości powyżej 60%, z których otrzymany produkt ma lepsze właściwości owadobójcze niż przy zastosowaniu terpentyny balsamicznej. Czynnikiem chlorującym może być około 80%-owy chlor gazowy, powstający ubocznie podczas skraplania chloru w procesie elektrolizy.

Chlorowanie terpentyny sposobem według wynalazku prowadzi się systemem półciągłym w urządzeniu składającym się z 2-6 reaktorów połączonych szeregowo.

Sposób według wynalazku pozwala na maksymalne wykorzystanie chloru, zapewnia pełne przereagowanie całej jego ilości nawet przy dużych przepływach, skraca czas reakcji o około 50% w porównaniu z czasem potrzebnym na schlorowanie terpentyny znanymi dotychczas sposobami, daje pełnowartościowy produkt użytkowy. Układ reaktorów pokazany jest na rysunku. W układzie przedstawionym na fig. 1 chlor doprowadza się do reaktora 1, w którym znajduje się najbardziej schlorowana terpentyna. Gazy odlotowe z reaktora 1 chlorują terpentynę o niższym stopniu schlorowania, znajdującą się w reaktorze 2, a z reaktora 2 w reaktorze 3 itd. Do ostatniego reaktora dochodzą gazy odlotowe, składające się prawie wyłącznie z chlorowodoru, który na początku reaguje z terpentyną. Z ostatniego reaktora odprowadza się chlorowódor, który nadaje się do wyrobu kwasu solnego.

Po schlorowaniu terpentyny w reaktorze 1 przełącza się doprowadzenie chloru do reaktora 2, w którym znajduje się terpentyna o kolejno najwyższym stopniu schlorowania, reaktor 1 po opróżnieniu napełnia się terpentyną i podłącza do układu jako ostatni (fig. 2).

Zamiast przełączania doprowadzenia chloru można po opróżnieniu reaktora 1 napełnić go terpentyną chlorowaną z reaktora 2, a reaktor 2 terpentyną chlorowaną z reaktora 3 itd.

Świeżą terpentynę wprowadza się do reaktora ostatniego w szeregu. Układ reaktorów pokazany na fig. 1 jest niezmienny.

Przykład. Chlorowanie terpentyny prowadzi się w układzie 4 reaktorów emaliowanych o pojemności 10 litrów każdy, połączonych szeregowo, jak to wyjaśnione jest schematycznie na rysunku. Do reaktorów ładuje się po 4,5 kg terpentyny. Chlor gazowy o stężeniu 80% objętościowych czystego chloru wprowadza się przez bełkotkę do reaktora 1 z szybkością 125 litrów na godzinę. Gazy odlotowe z reaktora 1 chlorują terpentynę w reaktorze 2, a z reaktora 2 w reaktorze 3 itd.

Z ostatniego reaktora odprowadza się chlorowódor wolny od chloru. W pierwszym etapie chlorowania jest reakcją egzotermiczną i reaktory należy chłodzić wodą tak, aby utrzymać temperaturę masy w granicach 30—40°C. Po zakończeniu okresu egzotermicznego masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 70—90°C i prowadzi się w tej temperaturze drugi etap procesu.

Gdy szybkość reakcji zaczyna maleć, to znaczy gdy wzrost gęstości produktu jest już nieznaczny, rozpoczyna się trzeci etap chlorowania. W ostatnim stadium chlorowania do reaktora wkrapla się porofor N, rozpuszczony w chloroformie jako katalizator. Chlorowanie prowadzi się do chwili, gdy produkt zawiera powyżej 60% chloru związanego, a gęstość produktu wynosi powyżej 1,60. Po schlorowaniu terpentyny reaktor 1 opróżnia się, zapełnia świeżą terpentyną i podłącza do układu jako ostatni.

Czas cyklu chlorowania, liczony od chwili załadowania do rozładowania tego samego reaktora, za wyjątkiem czterech pierwszych rozładunków, wynosi 220 godzin. Schlorowaną terpentynę przedmuchuje się suchym powietrzem lub azotem w celu odkwaszenia oraz stabilizuje niewielkim dodatkiem świeżej terpentyny. Z jednego reaktora otrzymuje się około 12 kg schlorowanej terpentyny.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania chlorowanej terpentyny o właściwościach owadobójczych, znamieny tym, że terpentynę ewentualnie wzbogaconą w pineny chloruje się w układzie bateryjnym w obecności poroforu N jako katalizatora.

Instytut Przemysłu Organicznego

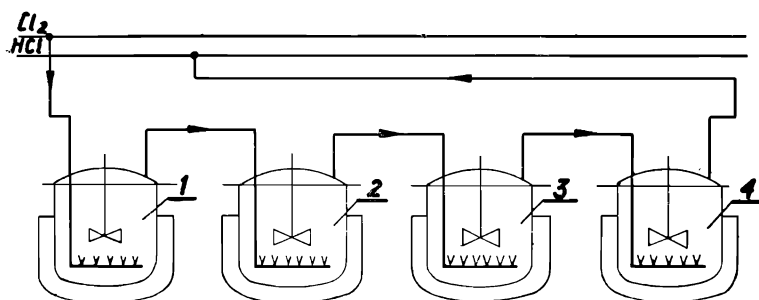


Fig. 1

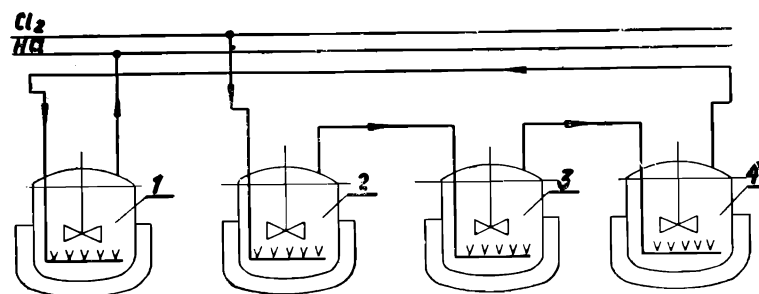


Fig. 2