



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101781175 B

(45) 授权公告日 2015.06.03

(21) 申请号 200910156611.4

CN 101412664 A, 2009.04.22, 权利要求第 1-5 项, 实施例 1.

(22) 申请日 2009.12.29

IN 179016 A1, 1997.08.09, 实施例 5.

(73) 专利权人 浙江工业大学

地址 310032 浙江省杭州市下城区朝晖六区
浙江工业大学

审查员 吴洪雨

(72) 发明人 金志敏 胡来文 杨振 陈刚

(74) 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公
司 33201

代理人 黄美娟 王兵

(51) Int. Cl.

C07C 39/30(2006.01)

C07C 37/86(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101412664 A, 2009.04.22, 权利要求第 1-5 项, 实施例 1.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种分离 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种分离 2,4-二氯苯酚与 2,6-二氯苯酚的方法,所述的方法为:将 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物溶于有机溶剂中,加入碱性有机物,在 40~80℃温度下搅拌反应,至反应液澄清,反应结束,反应液冷却后,静置析出晶体,过滤得到滤饼 A 和滤液 A,2,4-二氯苯酚留在滤液 A 中,滤饼 A 为 2,6-二氯苯酚粗品;所述碱性有机物为三乙烯二胺、吗啉、哌嗪、乙基哌嗪或甲基哌嗪;所述有机溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯。本发明分离的效率比较高,只需要一次结晶,2,4-二氯苯酚的总收率为 90%~95%,纯度 96%~99%,2,6-二氯苯酚的总收率为 77%~89%,纯度 90%~99%,而且操作简单,重复性好,实施成本低,有利于工业放大。

1. 一种分离 2,4-二氯苯酚与 2,6-二氯苯酚的方法,其特征在于所述的方法包括以下步骤:(1)先检测 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中 2,6-二氯苯酚的含量,将 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物溶于有机溶剂中,加入碱性有机物,在 40~80℃ 温度下搅拌反应,至反应液澄清,反应结束,反应液冷却至 -10~40℃,静置析出晶体,过滤得到滤饼 A 和滤液 A,2,4-二氯苯酚留在滤液 A 中,滤液 A 蒸馏得到 2,4-二氯苯酚;滤饼 A 为 2,6-二氯苯酚粗品;所述碱性有机物为三乙烯二胺;所述碱性有机物与 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中 2,6-二氯苯酚的物质的量之比为 1.2~1.5:1;所述有机溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯;

(2):将步骤(1)得到的滤饼 A 用重结晶溶剂重结晶,得复合物晶体,复合物晶体加入盐酸,搅拌充分反应,然后用萃取溶剂萃取,静置分层取有机层蒸馏得到 2,6-二氯苯酚;所述重结晶溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯;所述萃取溶剂为石油醚、苯、氯仿或乙酸乙酯。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述有机溶剂的体积用量以 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物的质量计为 3~4ml/g。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的步骤(2)中盐酸的质量浓度为 5~20wt%。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的步骤(2)中盐酸中氯化氢与 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中 2,6-二氯苯酚的物质的量比为 1~2:1。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述步骤(1)中的静置析出晶体的时间为 6-10 天。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的方法按照如下步骤进行:

(1)先检测 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中 2,6-二氯苯酚的含量,将 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物溶于有机溶剂中,加入碱性有机物,在 40~80℃ 温度下搅拌反应 1~2 分钟,至反应液澄清,反应结束,反应液冷却至 -10~40℃,静置 6-10 天析出晶体,过滤得到滤饼 A 和滤液 A,滤液 A 蒸馏后得到 2,4-二氯苯酚,滤饼 A 为 2,6-二氯苯酚粗品;所述碱性有机物为三乙烯二胺;所述碱性有机物与 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中 2,6-二氯苯酚的物质的量之比为 1.2~1.5:1;所述有机溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯;所述有机溶剂的体积用量以 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物的质量计为 3~4ml/g;

(2)将步骤(1)得到的滤饼 A 用重结晶溶剂重结晶,得复合物晶体,复合物晶体加入 5~20wt% 盐酸,搅拌充分反应,盐酸中氯化氢与 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中 2,6-二氯苯酚的物质的量比为 1~2:1,然后用萃取溶剂萃取,静置分层,取有机层蒸馏得到 2,6-二氯苯酚;所述重结晶溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯;所述萃取溶剂为石油醚、苯、氯仿或乙酸乙酯。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述的重结晶溶剂的用量以滤饼 A 的质量计为 3~4ml/g。

8. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述的萃取溶剂的用量与被萃取的母液的体积比为 1:1~2。

一种分离 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的方法

(一) 技术领域

[0001] 本发明涉及一种分离 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的方法。

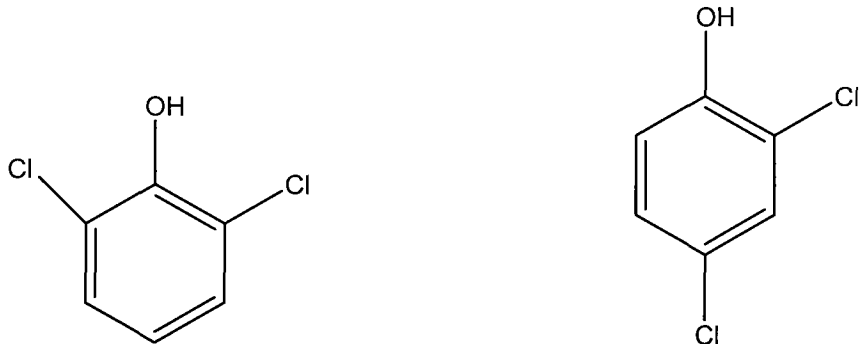
(二) 背景技术

[0002] 2,4-二氯苯酚是一种重要的精细化工产品,主要用于农药、医药、助剂产品。由于近几年国内对二氯苯酚下游产品开发力度加大,特别是防霉剂 TCS 和农药恶草酮在我国开发成功,给我国 2,4-二氯苯酚的应用和发展带来了极好的机遇。

[0003] 2,4-二氯苯酚在农药工业上主要应用于生产杀虫剂酚线磷与除草剂、甲酯除草剂、除草醚、二氯苯氧酸及其酯类;在医药工业上用于生产驱虫药硫双二氯酚;在助剂工业上用于生产防腐剂 TCS。而国内用于生产二氯苯氧酸及其酯类除草剂的 2,4-二氯苯酚用量比较稳定,而且以 8%~10%的年增长率增长。

[0004] 一般通过苯酚的直接氯化得到产物 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚,但在该反应中 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚生成的几率相等,所以这样得到的 2,4-二氯本苯酚的纯度较低。当前许多产品大都使用含量低于 90%的 2,4-二氯苯酚,以至生产的下游产品的收率低,产生的废物较多。随着对环保的日益重视和对加工产品纯度的要求,这些生产厂家将逐渐改用高含量的 2,4-二氯苯酚。以下是 2,6-二氯苯酚与 2,4-二氯苯酚的分子结构:

[0005]



[0006]

2,6-二氯苯酚

2,4-二氯苯酚

[0007] 由上述 2,6-二氯苯酚、2,4-二氯苯酚的分子结构可以看出,两者的结构式十分相似,其沸点分别为 218°C 和 210°C。传统的分离提纯方法有:分步结晶、精溜、离解萃取、吸附分离以及利用两种酚的氨盐的物理性质差异进行分离。

[0008] (1) 精馏是主要的传统提纯方式。一些工厂采用精馏手段分离提纯 2,4-二氯苯酚,但氯代酚在精馏过程中长时间处于高温状态下,部分氯代酚形成的树脂状残液给后处理和环境保护增加了负荷,各同分异构体的沸点差异甚小。性质差异较小导致采用传统的精馏方法难以达到预期的分离效果。此外,精馏耗费大量能源,因此并不是理想的方法。

[0009] (2) Hermann A 等人曾报道过利用沸石吸附分离 2,4-二氯苯酚,应用沸石做吸附剂分离氯代酚可以从含有 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中分离出 2,4-二氯苯酚,但该方法操作复杂、效率低,不适宜工业化。

[0010] (3) 国外专利报道了利用两种酚的氨盐的物理性质分离 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚混合酚。该方法是用氨水处理混合酚后,料液将分出富含 2,4-二氯酚的固相层和富含 2,6-二氯酚的水层,对两相进一步的处理即可将 2,4,2,6-混合酚分离出来。该方法的缺点是收率低,且不宜工业化。

[0011] (4) 有人用离解萃取分离 2,4,2,6-二氯苯酚。2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚离解常数分别是 18 和 160,酸性的差异会使 2,6-二氯苯酚优先成盐进入水相,这样当物料与相互对流的有机溶液及无机碱水溶液不断接触时 2,6-二氯苯酚就逐渐转入水相,而有机相可得到较纯的 2,4-二氯苯酚。其缺点是设备条件要求较高,投资相应较大,操作复杂,而且要使用大量有机溶剂和碱。

[0012] (5) 国外专利报道了利用离解萃取脱水沉淀的方法来分离 2,4,2,6-二氯苯酚混合物。以混合酚中预计优先成盐的 2,6-二氯苯酚的摩尔当量为基础,定量加入 NaOH 并逐渐移去全部水分,2,6-二氯苯酚会以钠盐形式在已经没有水相的条件下从有机相中才沉淀出来,从而达到分离提纯的目的。这种方法比单纯的离解萃取设备投资小,操作简单,但仍避免不了使用大量有机溶剂,其产物纯度也不理想。

[0013] 以上分离方法存在耗能大,后处理难度大,设备条件要求较高,投资相应较大,操作复杂等缺点。因此需要更深入的研究一个较为经济、简单的分离方法。本发明的目的就是利用分子识别的原理,在精心考虑到低耗能、环境友好、工艺简单的基础上,提供一种分离 2,6-二氯苯酚和 2,4-二氯苯酚混合物的方法。

(三) 发明内容

[0014] 本发明要解决的技术问题在于提供一种简单、高效的利用分子识别原理分离 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚混合物的方法。

[0015] 本发明的研究思路为:2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的理化性质十分相似,但它们的空间构型和酸性有一定的差异,这种差异使得它们与特定的碱性有机物结合的能力不同,从而出现选择性结合的现象。

[0016] 为解决本发明技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0017] 一种分离 2,4-二氯苯酚与 2,6-二氯苯酚的方法,所述的方法包括以下步骤:(1) 先检测 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中 2,6-二氯苯酚的含量,将 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物溶于有机溶剂中,加入碱性有机物,在 40~80℃ 温度下搅拌反应,至反应液澄清,反应结束,反应液冷却至 -10~40℃,静置析出晶体,过滤得到滤饼 A 和滤液 A,2,4-二氯苯酚留在滤液 A 中,滤饼 A 为 2,6-二氯苯酚粗品;所述碱性有机物为三乙胺、吗啉、哌嗪、乙基哌嗪或甲基哌嗪;所述碱性有机物与 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的混合物中 2,6-二氯苯酚的物质的量之比为 1.2~1.5:1;所述有机溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯。

[0018] 所述的方法还包括步骤(2):将步骤(1)得到的滤饼 A 用重结晶溶剂重结晶,得复合物晶体,复合物晶体加入盐酸,搅拌充分反应,然后用萃取溶剂萃取,静置分层取有机层蒸馏得到 2,6-二氯苯酚;所述重结晶溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯;所述萃取溶剂为石油醚、苯、氯仿或乙酸乙酯。

[0019] 所述步骤(1)得到的滤液 A 蒸馏得到 2,4-二氯苯酚。

- [0020] 所述步骤(1)中的静置析出晶体的时间为6-10天。
- [0021] 所述步骤(1)中有机溶剂的体积用量以2,4-二氯苯酚和2,6-二氯苯酚的混合物的质量计为3~4ml/g。
- [0022] 所述的步骤(2)中盐酸的质量浓度为5~20wt%。
- [0023] 所述的步骤(2)中盐酸中氯化氢与2,4-二氯苯酚和2,6-二氯苯酚的混合物中测得的2,6-二氯苯酚的物质的量比为1~2:1。
- [0024] 本发明所述碱性有机物优选三乙烯二胺、吗啉或哌嗪。
- [0025] 本发明所述有机溶剂优选乙醇、甲醇或丙酮。
- [0026] 本发明所述重结晶溶剂优选乙醇、甲醇或丙酮。
- [0027] 本发明所述萃取溶剂优选石油醚、苯或氯仿。
- [0028] 较为具体的,推荐本发明所述的方法按照以下步骤进行:
- [0029] (1)先检测2,4-二氯苯酚和2,6-二氯苯酚的混合物中2,6-二氯苯酚的含量,将2,4-二氯苯酚和2,6-二氯苯酚的混合物溶于有机溶剂中,加入碱性有机物,在40~80℃温度下搅拌反应1~2分钟,至反应液澄清,反应结束,反应液冷却至-10~40℃,静置6-10天析出晶体,过滤得到滤饼A和滤液A,滤液A蒸馏得到2,4-二氯苯酚,滤饼A为2,6-二氯苯酚粗品;所述碱性有机物为三乙烯二胺、吗啉、哌嗪、乙基哌嗪或甲基哌嗪;所述碱性有机物与2,4-二氯苯酚和2,6-二氯苯酚的混合物中2,6-二氯苯酚的物质的量之比为1.2~1.5:1;所述有机溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯;所述有机溶剂的体积用量以,4-二氯苯酚和2,6-二氯苯酚的混合物的质量计为3~4ml/g;
- [0030] (2)将步骤(1)得到的滤饼A用重结晶溶剂重结晶,得复合物晶体,复合物晶体加入5~20wt%盐酸,搅拌充分反应,盐酸中氯化氢与2,4-二氯苯酚和2,6-二氯苯酚的混合物中测得的2,6-二氯苯酚的物质的量比为1~2:1,然后用萃取溶剂萃取,静置分层,取有机层蒸馏得到2,6-二氯苯酚;所述重结晶溶剂为乙醇、甲醇、丙酮或乙酸乙酯;所述萃取溶剂为石油醚、苯、氯仿或乙酸乙酯。
- [0031] 所述的重结晶溶剂的用量以滤饼A的质量计为3~4ml/g,所述的步骤(2)中萃取溶剂的用量与被萃取的母液的体积比(即盐酸的体积)为1:1~2。
- [0032] 与现有技术相比,本方法基于超分子组装的基本原理,利用主体分子与客体分子之间拓扑学上的相匹配,使得2,6-二氯苯酚选择性地与碱性有机物形成稳定的分子晶体,从而实现高效、迅速的分离作用,其优点主要在于:
- [0033] a) 分离的效率比较高。由于分子识别的高度选择性,只需要一次结晶,即可实现2,4-二氯苯酚的总收率在90%-95%之间,纯度在96%-99%之间;2,6-二氯苯酚的总收率在77%-89%之间,纯度在90%-99%之间。
- [0034] b) 操作简单,重复性好,实施成本低,有利于工业放大。

(四) 具体实施方式

[0035] 下面以具体实施实例来进一步说明发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此。

[0036] 本发明实施例中2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚混合物是由苯酚直接催化氯化得到的产物,来自上虞某化工厂

[0037] 本发明实施例中检测方法均为高效液相色谱,岛津 LC-10AT 型高效液相色谱仪。

[0038] 实例 1:

[0039] 在 200ml 烧杯中加入 150ml 乙醇和 50g 2,4 二氯苯酚、2,6-二氯苯酚混合物,经高效液相色谱检测(下同)其中 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的含量分别为 50%和 50%,然后再加入 16g 吗啡啉,70℃搅拌加热 2 分钟至溶液澄清。温室下放置 7 天,有无色透明的晶体析出,减压抽滤得到滤饼晶体 31.5g 和滤液,该晶体为 2,6-二氯苯酚粗品,为 2,6-二氯苯酚与吗啡啉的复合物,而 2,4-二氯苯酚则留在滤液中,再通过蒸馏即可得到高纯度的 2,4-二氯苯酚 22.8g,收率为 91%,纯度为 96%(高效液相色谱检测,下同)。用 100ml 乙醇将 2,6-二氯苯酚粗品进行一次重结晶,加入到 60ml 的 10%稀盐酸溶液中常温充分反应,再加入 60ml 石油醚进行萃取,静置分层,取有机层通过蒸馏可得 2,6-二氯苯酚 20.4g,收率为 82%,纯度为 93%(高效液相色谱检测,下同)。

[0040] 实例 2:

[0041] 在 500ml 烧杯中加入 200ml 甲醇和 50g 2,4 二氯苯酚、2,6-二氯苯酚混合物,经检测其中 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的含量分别为 60%和 40%,然后再加入 16g 三乙烯二胺,60℃搅拌加热 2 分钟至溶液澄清。温室下放置 6 天,有无色透明的晶体析出,减压抽滤得到滤饼晶体 30.8g 和滤液,该晶体为 2,6-二氯苯酚粗品,为 2,6-二氯苯酚与三乙烯二胺的复合物,而 2,4-二氯苯酚则留在滤液中,再通过蒸馏即可得到高纯度的 2,4-二氯苯酚 28.0g,收率为 93%,纯度为 98%。用 100ml 甲醇将 2,6-二氯苯酚粗品进行一次重结晶,加入到 60ml 的 10%稀盐酸溶液中常温充分反应,再加入 60ml 苯进行萃取,静置分层,取有机层通过蒸馏可得 2,6-二氯苯酚 15.4g,收率为 77%,纯度为 96%。

[0042] 实例 3:

[0043] 在 200ml 烧杯中加入 150ml 乙醇和 50g 2,4 二氯苯酚、2,6-二氯苯酚混合物,经检测其中 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的含量分别为 60%和 40%,然后再加入 12.5g 哌嗪,70℃搅拌加热 2 分钟至溶液澄清。室温下放置 8 天,有无色透明的晶体析出,减压抽滤得到滤饼晶体 30.5g 和滤液,该晶体为 2,6-二氯苯酚粗品,为 2,6-二氯苯酚与哌嗪的复合物,而 2,4-二氯苯酚则留在滤液中,再通过蒸馏即可得到高纯度的 2,4-二氯苯酚 29.1g,收率为 97%,纯度为 98%。用 100ml 丙酮将 2,6-二氯苯酚粗品进行一次重结晶,加入到 60ml 的 10%稀盐酸溶液中常温充分反应,再加入 60ml 氯仿进行萃取,静置分层,取有机层通过蒸馏可得 2,6-二氯苯酚 17.0g,收率为 85%,纯度为 99%。

[0044] 实例 4:

[0045] 在 200ml 烧杯中加入 150ml 丙酮和 50g 2,4 二氯苯酚、2,6-二氯苯酚混合物,经检测其中 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的含量分别为 70%和 30%,然后再加入 15.7g 乙基哌嗪,50℃搅拌加热 2 分钟至溶液澄清。温室下放置 7 天,有无色透明的晶体析出,减压抽滤得到滤饼晶体 25.7g 和滤液,该晶体为 2,6-二氯苯酚粗品,为 2,6-二氯苯酚与乙基哌嗪的复合物,而 2,4-二氯苯酚则留在滤液中,再通过蒸馏即可得到高纯度的 2,4-二氯苯酚 31.9g,收率为 91%,纯度为 97%。用 100ml 乙酸乙酯将 2,6-二氯苯酚粗品进行一次重结晶,加入到 50ml 的 10%稀盐酸溶液中常温充分反应,再加入 50ml 乙酸乙酯进行萃取,静置分层,取有机层通过蒸馏可得 2,6-二氯苯酚 13.4g,收率为 89%,纯度为 93%。

[0046] 实例 5:

[0047] 在 200ml 烧杯中加入 150ml 乙酸乙酯和 50g 2,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚混合物,经检测其中 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚的含量分别为 80%和 20%,然后再加入 7.2g 甲基哌嗪,77℃搅拌加热 2 分钟至溶液澄清。温室下放置 6 天,有无色透明的晶体析出,减压抽滤得到滤饼晶体 16.2g 和滤液,该晶体为 2,6-二氯苯酚粗品,为 2,6-二氯苯酚与甲基哌嗪的复合物,而 2,4-二氯苯酚则留在滤液中,再通过蒸馏即可得到高纯度的 2,4-二氯苯酚 38.0g,收率为 95%,纯度为 98%。用 50ml 乙醇将 2,6-二氯苯酚粗品进行一次重结晶,加入到 30ml 的 10%稀盐酸溶液中常温充分反应,再加入 30ml 石油醚进行萃取,静置分层,取有机层通过蒸馏可得 2,6-二氯苯酚 7.8g,收率为 78%,纯度为 99%。