

文章编号: 2095—0411 (2012) 01—0010—04

## 2,4—二氯苯氧乙酸合成清洁技术研究<sup>\*</sup>

吴 霞, 单玉华, 任海永, 鲁墨弘, 李明时  
(常州大学 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以苯氧乙酸和氯气为原料, 经催化氯化合成 2,4—二氯苯氧乙酸(2,4—D)。对氯化催化剂进行了考察, 对反应溶剂进行了筛选, 并对反应条件进行了优化, 以开发高效、环保的 2,4—D 合成新技术。结果表明: 磷酸铋(BPW) 是较好的催化剂, 1,2—二氯乙烷是合适的溶剂; 优化的反应条件为: 122.5g 苯氧乙酸为原料、1.08g BPW 为催化剂, 180g 1,2—二氯乙烷作为溶剂, 50℃以 50g·h<sup>-1</sup> 通入氯气, 待 2,4—D 含量达到最高后停止通入氯气, 能得到含量在 98.4% (HPLC)、产率 91.1% 的外观为白色晶体 2,4—D 产品。用高压液相色谱(HPLC) 对产品进行定量分析, 通过 FT—IR 和 NMR 对产品结构进行确认。

**关键词:** 2,4—二氯苯氧乙酸; 催化剂; 氯代; 苯氧乙酸; 合成

中图分类号: TQ 245.24

文献标识码: A

## Development of a Clean Technique for the Synthesis of 2,4—Dichlorophenoxyacetic Acid

WU Xia, SHAN Yu—hua, REN Hai—yong, LU Mo—hong, LI Ming—shi

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** 2,4—Dichlorophenoxyacetic acid(2,4—D) was prepared by catalytic chlorination of phenoxyacetic acid with chlorine. Catalysts investigation, solvents screening, and reaction conditions optimization were carried out to develop a high yield and environmental—friendly process for 2,4—D production. The results show that: BiPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (BPW) is a good catalyst and 1,2—dichloroethane is a suitable solvent for this reaction. Under the optimal reaction conditions (122.5g phenoxyacetic acid, 0.72g BPW, 180g 1,2—dichloroethane, 40g·h<sup>-1</sup>, 50℃), 91.14% of 2,4—D (white crystalline) can be obtained with a purity of 98.37% (HPLC). The 2,4—D product was quantified by HPLC and confirmed by FT—IR and NMR.

**key words:** 2,4—dichlorophenoxyacetic acid; catalysts; chlorination; phenoxyacetic acid; synthesis

2,4—二氯苯氧乙酸(2,4—D; CAS: 94—75—7) 是目前历史最长、应用最广泛的除草剂<sup>[1]</sup>。2,4—D 合成方法有先氯化法和后氯化法。目前工业上主要采用先氯化法, 即苯酚先氯化得 2,4—二氯酚、二氯酚再与氯乙酸在碱性水溶液中缩合得到 2,4—D。此工艺过程氯化终点难以控制、缩合反

应阶段产生大量难以处理的含酚废水(约 20T 废水/T 2,4—D)<sup>[2—6]</sup>。有一些改进的方法试图减少含酚废水排放。如: Marshall Kulka<sup>[7]</sup>等人在 US2656382 中研究了在溶剂相中进行缩合反应, 减少了缩合反应产生的废水; Yadav G D<sup>[8]</sup>等人研

\* 收稿日期: 2011—04—06

作者简介: 吴霞(1985—), 女, 江苏扬州人, 硕士生; 通讯联系人: 单玉华。

究了相转移催化下 2,4-二氯苯酚和氯乙酸的缩合反应,认为四乙基溴化铵是较适宜的相转移催化剂。这些改进仍不能从根本上解决苯酚先氯化所产生的 10%~12%的副产物。后氯化法是合成 2,4-D 的先进方法<sup>[9-12]</sup>,即苯酚先与氯乙酸在碱性条件下缩合成苯氧乙酸,再氯化得到 2,4-D。此工艺缩合过程废水较少、且较易回收未转化的苯酚,氯化过程选择性相对较高。相转移催化剂<sup>[12-18]</sup>和微波法<sup>[19]</sup>的采用,都可有效提高缩合过程苯氧乙酸的产率。蒋亦清<sup>[20]</sup>将缩合反应的盐水套用,减少了含酚废水的产生。但后氯化法相对成本较高,且目前文献报道基本上是致力于缩合反应研究,对氯化工段暂无文献报道。然而氯化效果对产品质量及过程效益也是至关重要的。

于是,本研究对后氯化法合成 2,4-D 中苯氧乙酸氯化过程进行研究。考察了氯化催化剂、筛选了溶剂、优化了反应条件,从而开发了 2,4-D 合成新技术,使得后氯化法工艺具有工业竞争力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

苯氧乙酸(99.2%)、乙酰丙酮镍、磷钨酸铋(BPW)等均为自制;其余均为分析纯试剂;无水甲醇为色谱级试剂。

PROTEGE 460 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);Avance III 500MHZ 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司);Waters 515 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)。

### 1.2 2,4-D 的合成

在 500mL 烧瓶中加入 0.4mol 苯氧乙酸、催化剂和适量溶剂。将反应装置放置于电子称上,控制一定反应温度和氯气通入速率。定时取样,用高效液相色谱分析跟踪监测反应进行情况。待 2,4-D 含量开始下降时即刻停止通氯气。冷却结晶、抽滤。滤饼用蒸馏水洗涤、真空干燥,得 2,4-D。

### 1.3 产品结构表征

#### 1.3.1 2,4-D 的熔点测定

用 B 型管测定 2,4-D 的熔点(纯 2,4-D 熔点为 140.5℃)。

#### 1.3.2 2,4-D 的红外吸收光谱

用 KBr 压片法在 PROTEGE 460 型傅里叶红

外光谱仪上测定产品 FT-IR 谱。

#### 1.3.3 核磁共振(NMR)谱

用二甲基亚砜(DMSO-d<sub>6</sub>)在 Avance III 500MHz 型核磁共振波谱仪上测定产品核磁共振谱。

#### 1.3.4 液相色谱(HPLC)分析

使用美国 Waters 生产的 Waters 515 高效液相色谱仪。流动相组成:V(甲醇):V(水):V(磷酸)=75:25:0.5,进样量:20μL。色谱柱型号:Kromasil ODS(5μm,Φ 4.6×250mm)。

#### 1.3.5 产品纯度的计算

$$W_i\% = \frac{m_i}{m_1+m_2+\cdots+m_n} \times 100\% = \frac{f_iA_i}{\sum_{i=1}^n f_iA_i} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂考察

苯环氯化是典型的亲电取代反应。本研究以 1,2-二氯乙烷作为溶剂,采用不同的 L 酸或 B 酸催化剂进行实验,考察催化剂对苯氧乙酸氯化反应的影响。实验结果列于表 1。

从表 1 可以看出,所用的各种催化剂都具有一定的催化性能,以 BPW 的催化性能最好。它在催化主反应的同时能有效的抑制副产物 2,6-二氯苯氧乙酸的生成。在 BPW 的催化下,2,4-D 产率高达 88.5%、纯度为 98.3%,产品质量较好。

表 1 催化剂对苯氧乙酸氯化反应的影响<sup>1)</sup>

Table 1 Effect of catalysts on phenoxyacetic acid chlorination				
催化剂	产品熔点 / ℃	产品外观	产品纯度 / %	2,4-D 产率 / %
乙酰丙酮镍	132~136	蓝绿色	78.3	58.3
三氯化铁	138~140	红色	97.2	85.3
氯化锌	136~138	白色	90.1	80.0
氯化亚锡	135~137	白色	93.1	84.4
三氧化二锑	136~137	白色	92.3	83.3
盐酸	136~137	白色	90.4	82.9
三氯化铁+盐酸	138~140	红色	96.2	86.2
吡啶+三氯化铁	137~139	红色	94.3	84.7
硼酸三甲酯	137~138	白色	91.9	85.0
三氟化硼乙醚 <sup>2)</sup>	135~138	白色	84.3	73.3
二茂铁	134~138	红色	82.1	72.1
BPW	138~140	白色	98.3	88.5
硼酸	137~138	白色	96.8	82.1

注: 1) 反应条件: 0.4mol 苯氧乙酸、40℃、1,2-二氯乙烷 100g, 催化剂 0.5g, 通 Cl<sub>2</sub> 速率 30g·h<sup>-1</sup>; 2) 三氟化硼乙醚 1 mL。

2.2 溶剂的选择

在 BPW 的催化下，分别用不同的溶剂 100g 进行实验，结果列于表 2。

表 2 溶剂对苯氧乙酸氯化反应的影响

Table 2 Effect of solvents on phenoxyacetic acid chlorination				
溶剂	产品熔点 / °C	产品外观	产品纯度 / %	2,4-D 产率 / %
1,2-二氯乙烷	138~140	白色	98.3	88.5
水	136~138	红色	88.3	78.6
四氯化碳	135~137	白色	83.2	76.5
氯仿	128~133	白色	64.6	26.9
冰醋酸	136~139	白色	92.3	81.1
1,4-二氧六环	135~137	白色	87.5	69.3
乙二醇二甲醚	134~137	白色	79.3	49.1

从表 2 可以看出，用 1,2-二氯乙烷作为溶剂 2,4-D 产率最高（88.5%），产品纯度最好（98.3%），为白色晶体，质量较好。

2.3 反应条件对实验的影响

2.3.1 正交试验

以 BPW 为催化剂、1,2-二氯乙烷为溶剂。对反应温度（A）、溶剂用量（B）、通氯速率（C）、催化剂用量（D）等因素进行优化实验。取 4 因素 3 水平正交表设计实验，见表 3。

正交实验结果见表 4。由极差分析可知，反应温度对产物产率的影响最大，其次为溶剂用量。从表 4 可知，A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub> 为最佳工艺条件，产品 2,4-D 产率为 91.1%，纯度均在 98.0% 以上。

表 3 正交表设计—因素水平表 L<sub>9</sub> (4<sup>3</sup>)

Table 3 Orthogonal test design—factor level L <sub>9</sub> (4 <sup>3</sup> )				
水平	A (反应温度) / °C	B (1,2-二氯乙烷) / g	C (通 Cl <sub>2</sub> 速率) / (g · h <sup>-1</sup> )	D (催化剂) / g
1	50	120.0	30	0.36
2	60	150.0	40	0.72
3	70	180.0	50	1.08

说明：苯氧乙酸的用量为 122.5g (0.8mol)。

表 4 正交实验结果

Table 4 Results of orthogonal tests					
实验编号	A	B	C	D	产率 / %
1	1	1	1	1	89.3
2	1	2	2	2	90.3
3	1	3	3	3	91.1
4	2	1	2	3	88.4
5	2	2	3	1	87.7
6	2	3	1	2	90.9
7	3	1	3	2	87.5
8	3	2	1	3	87.6
9	3	3	2	1	89.3
均值 1	90.2	88.4	89.3	88.8	
均值 2	89.0	88.5	89.3	89.6	
均值 3	88.1	90.4	88.8	89.0	
极差	2.1	2.0	0.5	0.8	

2.3.2 温度对反应的影响

因为反应温度的影响因子最大，故我们进一步

考察了反应温度对反应的影响。结果列于表 5。

从表 5 可以看出，氯化温度为 50℃ 时，2,4-D 的产率和纯度都达到最高。

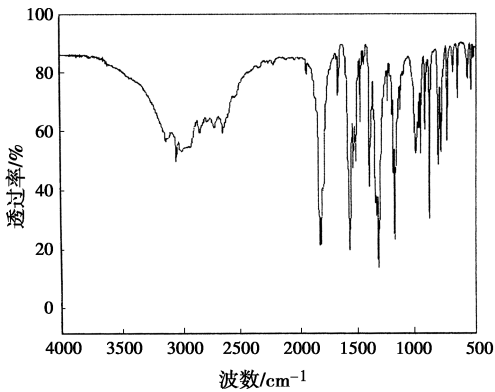
表 5 反应温度对 2,4-D 产率、产品纯度的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on the yield and purity of 2,4-D		
t / °C	产品纯度 / %	产率 / %
20	94.1	88.5
30	95.3	89.0
40	97.3	90.5
50	98.4	91.1
60	96.8	89.9
70	93.9	88.3
80	92.1	87.1

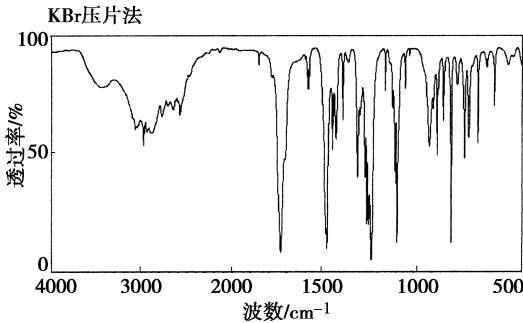
说明：其他反应条件为：B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>。

2.4 产物表征与结构确认

2,4-D 的 KBr 压片法 FT-IR 谱图见图 1。谱图与 2,4-D 结构对应，并且与标准谱图（b）基本吻合。



(a) 实验合成物谱图



(b) 标准谱图

图 1 2,4-D 红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of 2,4-D

2,4-D 的 <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 谱图见图 2。其归属是 δ: 4.83(2H, s, -CH<sub>2</sub>-), 7.07 (1H, d, J = 8.9Hz, 6-H), 7.35 (1H, dd, J = 2.5Hz, 6.35Hz, 5-H), 7.58 (1H, d, J =

2.5 Hz, 3-H), 13.17 (1H, s, -COOH)。

2,4-D 的  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $\text{d}_6$ ) 谱图见图 3。其归属是  $\delta$ : 65.17 (-CH<sub>2</sub>-), 114.91 (6-C), 122.23 (5-C), 124.79 (3-C), 127.88 (4-C), 129.34 (2-C), 152.33 (1-C), 169.47 (-COOH)。

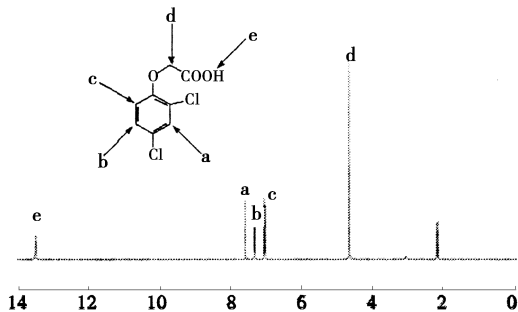


图 2 产物 2,4-D 的  $^1\text{H}$  NMR 图

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectra of synthesized 2,4-D

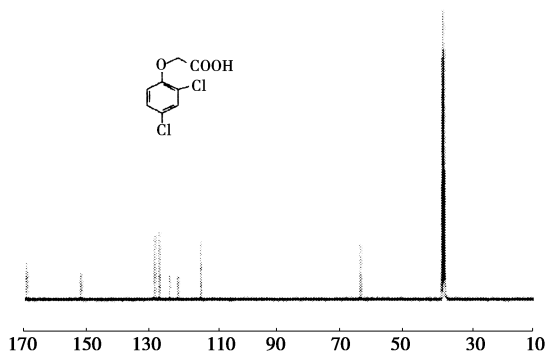


图 3 产物 2,4-D 的  $^{13}\text{C}$  NMR 图

Fig. 3  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of synthesized 2,4-D

通过上述谱图分析可以确认所得产品为目标产物 2,4-D。

### 3 结 论

对于苯氧乙酸氯化合成 2,4-D 过程, BPW 是较好的催化剂, 1,2-二氯乙烷是合适的溶剂。优化的反应条件为: BPW 为催化剂, 1,2-二氯乙烷作为溶剂, 50℃ 通入氯气。能得到含量在 98.4%、产率 91.1% 的外观为白色晶体 2,4-D 产品。该合成工艺溶剂易于循环利用、反应过程直接析出晶体为优级品 ( $\geq 98.0\%$ )、三废少、易于实现清洁生产。

### 参考文献:

[1] 刘蕊, 李德红, 李玲. 2,4-二氯苯氧乙酸的研究进展 [J]. 生命科学研究, 2004, 8 (4): 71-75.

[2] Kwan C Y, Chu W. A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation [J]. Water Research, 2004 (38): 4 213-4 221.

[3] 李治国, 周威明, 董里, 等.  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化 2,4-二氯苯氧乙酸的研究机理 [J]. 环境化学, 2008, 23 (5): 540-543.

[4] 陈爱因, 孙红文. 臭氧深度氧化法处理 2,4-二氯苯氧乙酸农药废水 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27 (9): 676-679.

[5] Han Deman, Jia Wenping, Liang Huading. Selective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22 (2): 237-241.

[6] Enric Brillas, Juan Carlos Calpe, Pere-Llu's Cabot. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$  and UVA light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003 (46): 381-391.

[7] Marshall Kulka, Guelph, Ontario. Preparation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid; US, 2656382A [P]. 1953-10-20.

[8] Yadav G D, Yogeeta B adhav. Synthesis of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: novelties of kinetics of inverse phase transfer catalysis [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2002, 184: 151-160.

[9] Abbruzzese, Luigi. Process for preparation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; EP, 0509518A1 [P]. 1992-10-21.

[10] 谢汉初. 2,4-二氯苯氧乙酸的后氯化法合成 [J]. 广东化工, 1991 (2): 24-25.

[11] 蔡亮. 聚乙二醇 400 催化醚化反应研究 [J]. 化工中间体, 2009 (8): 40-42.

[12] 梁英, 石小鹏. 苯氧乙酸的合成研究 [J]. 应用化工, 2001, 30 (4): 31-32.

[13] 胡扬胜, 杜敏. 取代苯氧乙酸的合成 [J]. 湖北化工, 2002 (2): 27-28.

[14] 左俊辉. 苯氧乙酸类化合物的合成, 表征及其生物活性研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2007.

[15] 张剑锋, 胡岳华, 王淀佐, 等. 苯氧乙酸类化合物的酸解常数测定及其量子化学计算 [J]. 应用化学, 2004, 21 (8): 766-769.

[16] 张剑锋, 胡岳华, 王淀佐, 等. 苯氧乙酸类化合物的制备及其浮选抑制性能 [J]. 中南工业大学学报, 2001, 32 (2): 146-149.

[17] 包明, 刘宝殿, 宁志刚. 苯氧乙酸类化合物合成方法的研究 [J]. 东北师大学报自然科学版, 1994 (2): 50-56.

[18] 邓忠明, 汪静. 苯氧乙酸钠合成工艺研究 [J]. 湖北化工, 2003 (1): 31-32.

[19] Wei Tai-Bao, Liu Hong, Li Man-Lin, et al. Rapid and High-Yield Synthesis of Aryloxyacetates Under Microwave Irradiation and Phase-Transfer Catalysis Conditions [J]. Synthesis of Aryloxyacetates, 2005, 35: 1759-1764.

[20] 蒋亦清. 2,4-滴的合成方法; CN, 101066915A [P]. 2007-11-07.