

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101684067 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 18

(21) 申请号 200810013370. 3

JP 特开 2004-123609 A, 2004. 04. 22, 说明书第 [0001]-[0023] 段.

(22) 申请日 2008. 09. 26

审查员 宫方斌

(73) 专利权人 中钢集团鞍山热能研究院有限公司

地址 114044 辽宁省鞍山市高新技术开发区  
鞍千路 301 号

(72) 发明人 王守凯 王海洋 金丹 王广兴  
方田

(74) 专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所  
21224

代理人 张群

(51) Int. Cl.

C07C 39/373 (2006. 01)

C07C 37/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2001-81079 A, 2001. 03. 27, 说明书第 [0001]-[0040] 段.

权利要求书 1 页 说明书 3 页

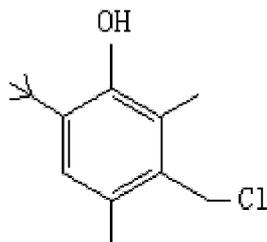
(54) 发明名称

一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法, 原料包括酚、无水脂肪醛、浓盐酸和相转移催化剂, 酚、无水脂肪醛和浓盐酸的摩尔配比为: 酚: 无水脂肪醛: 浓盐酸 = 1 : 1.2 : 1.2, 相转移催化剂的量为酚质量的 5 ~ 10%。本发明采用上述原料并通入干氯化氢气体, 生成抗氧化剂 1790 中间体。反应结束后, 静止分层, 油层减压蒸馏得产品, 水层不是作为废弃物排放而是循环使用, 减轻了环境污染, 降低了催化剂的消耗, 简化了生产操作过程。

1. 一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法,其特征在于,原料包括酚、无水脂肪醛、浓盐酸和相转移催化剂,酚、无水脂肪醛和浓盐酸的摩尔配比为:酚:无水脂肪醛:浓盐酸=1:1.2:1.2,相转移催化剂的量为酚质量的5~10%;所述的酚是指2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚,所述的无水脂肪醛是指多聚甲醛;生产方法是:首先将酚、无水脂肪醛和浓盐酸按上述配比加入到卤化烃类溶剂中,加入相转移催化剂,升温至40℃反应一小时后,向体系中通入干氯化氢气体,反应3~4小时,停止反应,冷却,分层,有机层进行减压回收溶剂,得到成品;水相代替浓盐酸进行循环使用;所述卤化烃类溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳或二氯乙烷;抗氧化剂 1790 中间体的结构式为



2. 根据权利要求1所述的一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法,其特征在于,所述相转移催化剂的量为酚质量的6~8%。

3. 根据权利要求1所述的一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法,其特征在于,所述相转移催化剂为十二烷基三甲基溴化铵或十二烷基三甲基氯化铵。

## 一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法

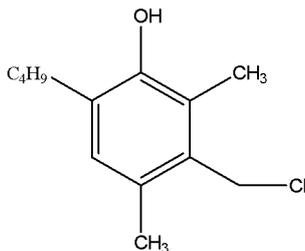
### 技术领域

[0001] 本发明涉及化学工业技术领域,是一种抗氧化剂 1790 中间体及其清洁生产方法。

### 背景技术

[0002] 抗氧化剂 1790 中间体特指下式 (I)。

[0003]

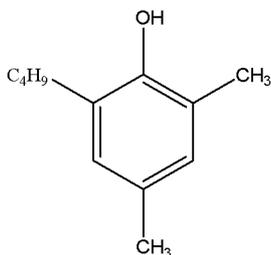


( I )

[0004] 上式 (I) 中氯甲基苯酚化合物是一种抗氧化剂中间体,主要用于合成橡胶、聚烯烃塑料、工程塑料等高分子材料的抗氧化剂;抗氧化剂 1790 的主要原料。

[0005] 现有技术,这种氯甲基苯酚化合物采用的是 30-40% 的甲醛水溶液;与 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚,式 (II) 为原料

[0006]



( II )

[0007] 在含有盐酸和相转移催化剂的反应溶液中,进行氯甲基化反应而制备的。反应结束后,分离出氯甲基苯酚粗产品,粗产品进一步精制,得到符合质量要求的产品。剩余的反应母液则作为废弃物排放,严重的污染了环境。

### 发明内容

[0008] 本发明克服了现有技术中的不足,提供了一种低成本、无污染的抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法。

[0009] 为了解决上述问题,本发明采用以下技术方案:

[0010] 一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法,原料包括酚、无水脂肪醛、浓盐酸和相转移催化剂,酚、无水脂肪醛和浓盐酸的摩尔配比为:酚:无水脂肪醛:浓盐酸=1:1.2:1.2,相转移催化剂的量为酚质量的 5~10%。相转移催化剂的量为酚质量的

6 ~ 8%。

[0011] 一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法, 首先将酚、无水脂肪醛和浓盐酸按上述配比加入到卤化烃类溶剂中, 加入相转移催化剂, 升温至 40℃ 反应一小时后, 向体系中通入干氯化氢气体, 反应 3 ~ 4 小时, 停止反应, 冷却, 分层, 有机层进行减压回收溶剂, 得到成品; 水相代替浓盐酸进行循环使用。

[0012] 所述卤化烃类溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和二氯乙烷等卤化烃溶剂; 所述相转移催化剂为季铵盐, 如十二烷基三甲基溴化铵或十二烷基三甲基氯化铵; 所述无水脂肪醛为三聚甲醛或多聚甲醛。

[0013] 该清洁生产方法适用于多聚甲醛和盐酸与各种酚形成的氯甲基化产品, 如 2, 4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚, 2, 4- 二甲基苯酚, 2, 6- 二叔丁基苯酚、苯酚和对叔丁基苯酚。

[0014] 与现有技术相比, 本发明的有益效果是:

[0015] (1) 采用多聚甲醛代替现有技术所采用的 36-37% 的甲醛水溶液, 通入干氯化氢气体进行氯甲基化反应。这样, 第一次得到的水相能够重新回到反应体系中循环使用, 控制生产中污水的排放, 极大的减轻了生产对环境污染, 达到清洁生产抗氧化剂 1790 中间体产品的目的。

[0016] (2) 通过反应液中无机相的循环使用, 使体系中的酸性催化剂和部分相转移催化剂也随之循环使用, 降低了酸性催化剂和相转移催化剂在生产中的消耗, 简化了生产操作过程。

### 具体实施方式

[0017] 一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法, 原料包括酚、无水脂肪醛、浓盐酸和相转移催化剂, 酚、无水脂肪醛和浓盐酸的摩尔配比为: 酚: 无水脂肪醛: 浓盐酸 = 1: 1.2: 1.2, 相转移催化剂的量为酚质量的 5 ~ 10%, 相转移催化剂的量为酚质量的 6 ~ 8% 时为最佳效果。

[0018] 一种抗氧化剂 1790 中间体的清洁生产方法: 首先将酚、无水脂肪醛和浓盐酸按上述配比加入到卤化烃类溶剂中, 加入相转移催化剂, 升温至 40℃ 反应一小时后, 向体系中通入干氯化氢气体, 反应 3 ~ 4 小时, 停止反应, 冷却, 分层, 有机层进行减压回收溶剂, 得到成品; 水相代替浓盐酸进行循环使用。

[0019] 卤化烃类溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳和二氯乙烷等卤化烃溶剂; 相转移催化剂为季铵盐, 如十二烷基三甲基溴化铵或十二烷基三甲基氯化铵; 无水脂肪醛为三聚甲醛或多聚甲醛。

[0020] 下面通过具体实施例来阐述本发明:

[0021] 实施例一

[0022] 在带有搅拌器、回流冷凝器、温度计的 250ml 四口烧瓶中, 加入 2, 4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚 57g, 多聚甲醛 11.4g, 浓盐酸 30g, 相转移催化剂 5g, 升温至 40℃ 反应一小时, 通入干氯化氢气体, 保持温度在 40℃ 反应 3.5 小时。反应结束后, 冷却, 分层, 水相收集待用, 有机层减压回收溶剂, 得到 2, 4- 二甲基 -3- 氯甲基 -6- 叔丁基苯酚 72g。

[0023] 实施例二

[0024] 将在实施例 1 中得到的水相加入 250ml 四口烧瓶中, 加入 2, 4- 二甲基 -6- 叔丁基

苯酚 57g,多聚甲醛 11.4g,相转移催化剂 3g,升温至 40℃反应一小时,通入干氯化氢气体,保持温度在 40℃反应 3 小时。反应结束后,冷却,分层,水相收集待用,有机层减压回收溶剂,得到 2,4-二甲基-3-氯甲基-6-叔丁基苯酚 70g。

[0025] 实施例三

[0026] 将在实施例 1 中循环使用 5 次得到的水相加入 250ml 四口烧瓶中,加入 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚 57g,多聚甲醛 11.4g,相转移催化剂 3g,升温至 40℃反应一小时,通入干氯化氢气体,保持温度在 40℃反应 4 小时。反应结束后,冷却,分层,水相收集待用,有机层减压回收溶剂,得到 2,4-二甲基-3-氯甲基-6-叔丁基苯酚 71g。

[0027] 实施例四

[0028] 将在实施例 1 中循环使用 8 次得到的水相加入 250ml 四口烧瓶中,加入 2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚 57g,多聚甲醛 11.4g,相转移催化剂 3g,升温至 40℃反应一小时,通入干氯化氢气体,保持温度在 40℃反应 4 小时。反应结束后,冷却,分层,水相收集待用,有机层减压回收溶剂,得到 2,4-二甲基-3-氯甲基-6-叔丁基苯酚 68g。

[0029] 上述实施例只是许多试验结果中选出的四种,在本发明的权利保护范围内的其它数据,也都进行了试验,实施例不再一一例举。