



(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104415762 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 18

(21) 申请号 201310396497. 9

(22) 申请日 2013. 09. 04

(71) 申请人 湖南长岭石化科技开发有限公司

地址 414012 湖南省岳阳市云溪区长岭

(72) 发明人 余喜春 黄华 袁晟 彭伟才

谢琼玉

(74) 专利代理机构 岳阳市大正专利事务所

43103

代理人 皮维华

(51) Int. Cl.

B01J 23/847(2006. 01)

C07C 39/07(2006. 01)

C07C 37/16(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种苯酚类物质邻位甲基化催化剂及其制备方法和合成邻位甲基化苯酚类化合物的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种苯酚类物质邻位甲基化催化剂及其制备方法和合成苯酚类邻位甲基化化合物的方法,它是一种含有铁、镁、铈、钒和钾/钠的复合氧化物,各组分摩尔比为 $\text{Fe} : \text{Mg} : \text{Ce} : \text{V} : \text{K} / \text{Na} = 100 : (1 \sim 50) : (0.5 \sim 5) : (0.5 \sim 5) : (0.1 \sim 0.5)$ 。其制备方法为将可溶性铁盐、镁盐按所需比例混合溶于醇类溶剂配成溶液A;将所需比例的偏钒酸铵、铈盐和钾/钠化合物加入到所用铁盐物质的量的4~5倍的浓氨水中配成溶液B;常温超声条件下将溶液A和溶液B以并流的方式慢慢混合,加完后继续超声30min;所得沉淀进行过滤、洗涤,烘干,最后在450℃下焙烧8小时;将焙烧后的固体研细,压片成型即为催化剂。本发明催化剂活性高、制备简单、无毒、稳定性好,使用寿命长,且邻位选择性高,副产物少。

1. 一种苯酚类物质邻位甲基化催化剂,其特征在于:是一种含有铁、镁、铈、钒和钾 / 钠的复合氧化物,各组分摩尔比为 $\text{Fe}:\text{Mg}:\text{Ce}:\text{V}:\text{K} / \text{Na} = 100:(1 \sim 50):(0.5 \sim 5):(0.5 \sim 5):(0.1 \sim 0.5)$ 。

2. 一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

①将可溶性铁盐、镁盐按所需比例混合溶于醇类溶剂配成溶液 A;

②将所需比例的偏钒酸铵、铈盐和钾 / 钠化合物加入到所用铁盐物质的量的 4~5 倍的浓氨水中配成溶液 B;

③在常温超声条件下将溶液 A 和溶液 B 以并流的方式慢慢混合,加完后继续超声 30min;

④所得沉淀进行过滤、洗涤,烘干,最后在 450℃ 下焙烧 8 小时;

⑤将焙烧后的固体研细,压片成型即为所述催化剂。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂,其特征在于:铁盐是 $\text{Fe}(\text{OAc})_2\text{OH}$ 、 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的一种;醇类溶剂是甲醇、乙醇、丙醇中的一种;镁盐是 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgCl_2 中的一种;铈盐是 $\text{Ce}(\text{OAc})_3$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种;含钾 / 钠化合物是 KOH 、 K_2CO_3 、 KNO_3 、 KCl 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 NaNO_3 、 NaCl 中的一种。

4. 一种合成邻位苯酚类化合物的方法,其特征在于:包括将邻位至少有一个氢原子的苯酚类物质、甲醇、水混合溶液气化后与载气混合,通过装有催化剂的固定床反应器,进行气相烷基化反应合成邻位苯酚类化合物,其中所述催化剂为权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:邻位至少有一个氢原子的苯酚类物质是苯酚、2- 甲基酚、4- 甲基酚、3- 甲基酚、2,3- 二甲酚、2,4- 二甲酚、2,5- 二甲酚、3,4- 二甲酚、3,5- 二甲酚中的一种。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:所述气相烷基化反应反应温度 310 ~ 360℃,压力为常压 ~ 2.0MPa。

一种苯酚类物质邻位甲基化催化剂及其制备方法和合成邻位甲基化苯酚类化合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种苯酚类物质邻位甲基化催化剂及其制备方法和使用该催化剂合成邻位甲基化苯酚类化合物的方法。

背景技术

[0002] 苯酚类物质邻位甲基化产物包括邻甲酚、2,6-二甲酚、2,5-二甲酚、2,4-二甲酚、2,3-二甲酚、2,3,4-三甲酚、2,3,5-三甲酚、2,3,6-三甲酚、2,4,5-三甲酚、2,4,6-三甲酚等,它们都是重要的精细化工中间体。

[0003] 苯酚类物质邻位甲基化产物是由苯酚类化合物和甲醇气相邻位烷基化反应得到。反应所用催化剂通常可以分为两大类:即分子筛和金属氧化物催化剂。由于分子筛做催化剂时易同时生成 O-烷基化和 C-烷基化产物,因此该催化剂体系都存在选择性和稳定性较差等问题,而金属氧化物和尖晶石氧化物等催化剂对该反应表现出了较好的催化性能。

[0004] 最早使用的是 Al_2O_3 , 它的催化活性和选择性低,副产物多,分离困难,逐渐被 MgO 系催化剂取代。MgO 系催化剂的催化活性和邻位选择性比 Al_2O_3 高,但所需的反应温度高,能耗大,稳定性差。八十年代开发的铁系催化剂所需的反应温度大大降低,催化活性高。有关铁系催化剂的专利很多。

[0005] CN101513614A、CN101514144A 和 CN101514145A 中公开了一种碱性 Fe/Mg/M 复合氧化物催化剂。此催化剂制备简单,无毒,所需反应温度相对较低,邻甲酚选择性较高。但催化剂的活性和稳定性有待进一步提高。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种催化剂活性和稳定性高的用于合成苯酚类物质邻位甲基化化合物的催化剂及其制备方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

一种合成邻位苯酚类化合物的催化剂,它是一种含有铁、镁、铈、钒和钾/钠的复合氧化物,各组分摩尔比为 $Fe:Mg:Ce:V:K/Na=100:(1\sim 50):(0.5\sim 5):(0.5\sim 5):(0.1\sim 0.5)$ 。

[0008] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

- ①将可溶性铁盐、镁盐按所需比例混合溶于醇类溶剂配成溶液 A;
- ②将所需比例的偏钒酸铵、铈盐和钾(钠)化合物加入到所用铁盐物质的量的 4~5 倍的浓氨水中配成溶液 B;
- ③常温超声条件下将溶液 A 和溶液 B 以并流的方式慢慢混合,加完后继续超声 30min;
- ④所得沉淀进行过滤、洗涤,烘干,最后在 450℃ 下焙烧 8 小时;
- ⑤将焙烧后的固体研细,压片成型即为催化剂。

[0009] 本发明所用的铁盐是 $Fe(OAc)_2 \cdot OH$ 、 $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 等;镁盐是 $Mg(OAc)_2$ 、

Mg(NO₃)₂、MgCl₂ 等;铈盐是 Ce(OAc)₃、CeCl₃、Ce(NO₃)₃ 等;含钾(或钠)化合物是 KOH、K₂CO₃、KNO₃、KCl、NaOH、Na₂CO₃、NaNO₃、NaCl 等;醇类溶剂是甲醇、乙醇、丙醇等低级醇类;浓氨水(浓度为 25%~28%)作为沉淀剂。

[0010] 所述催化剂的主要物性:比表面 150~180m²/g,孔容 0.50~0.80mL/g,堆密度 1.00~1.20g/mL,强度 20~40N/粒。

[0011] 本发明还提供一种合成邻位苯酚类化合物的方法:将邻位至少有一个氢原子的苯酚类物质、甲醇、水混合溶液气化后与载气混合,通过装有上述催化剂的固定床反应器,进行气相烷基化反应合成邻位甲基化产物。

[0012] 所述邻位至少有一个氢原子的苯酚类物质是苯酚、邻甲酚、对甲酚、间甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚等;载气为惰性气体;反应温度 310~360℃,压力为常压~2.0MPa。

[0013] 本发明可用于制造包括邻甲酚、2,6-二甲酚、2,5-二甲酚、2,4-二甲酚、2,3-二甲酚、2,3,4-三甲酚、2,3,5-三甲酚、2,3,6-三甲酚、2,4,5-三甲酚、2,4,6-三甲酚等邻位甲基化苯酚类化合物。

[0014] 本发明的优点是:催化剂制备简单、活性高、稳定性好,催化剂可单程稳定运行 2000h 以上;苯酚类物质转化率大于 50%,且邻位选择性高,达 99%以上,副产物少,具有广泛的应用范围。

[0015]

具体实施方式

[0016] 下面根据具体实施例对本发明作进一步说明:

实施例 1

称取 404.0g Fe(NO₃)₃·9H₂O、2.56 g Mg(NO₃)₂·6H₂O 和 1.63 g Ce(NO₃)₃·6H₂O 混合溶于 1000 mL 乙醇中,然后称取 0.59g 偏钒酸铵和 0.08g 硝酸钠混合溶于 700 mL 28% 的浓氨水中,常温超声条件下将两种溶液以并流的方式慢慢混合,加完后继续超声 30min;所得沉淀进行过滤、洗涤,烘干,最后在 450℃ 下焙烧 8 小时;将焙烧后的固体研细,压片成型即为 Fe₁₀₀Mg₁Ce_{0.5}V_{0.5}Na_{0.1} 催化剂。

[0017] 将 40mL 上述催化剂装填于不锈钢固定床反应器中,原料为苯酚:甲醇:水=1:3:1 (摩尔比),控制反应温度在 320~350℃ 之间,常压,质量空速为 1.0 hr⁻¹,载气为 N₂ 其流速为 20 mL/min,催化剂单程稳定运行 2000h,苯酚平均转化率 54.85%,邻甲酚平均选择性 90.45%,总邻位选择性 99.17%。

[0018] 实施例 2

称取 Fe(OAc)₂OH 190.94g、MgCl₂·6H₂O 50.83g、CeCl₃·7H₂O 9.31g 混合溶于 800 mL 甲醇中,然后称取 3.51g 偏钒酸铵和 0.28g 碳酸钾混合溶于 800 mL 25% 的浓氨水中,其它操作同实施例 1,得到催化剂 Fe₁₀₀Mg₂₅Ce_{2.5}V_{3.0}K_{0.2}。

[0019] 将 40mL 上述催化剂装填于不锈钢固定床反应器中,原料为苯酚:甲醇:水=1:5:1 (摩尔比),反应温度 330~360℃,压力 0.2MPa,质量空速为 0.5 hr⁻¹,催化剂单程稳定运行 2000h,苯酚平均转化率 99.30%,2,6-二甲酚平均选择性>85%,总邻位选择率>98%。

[0020] 实施例 3

称取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 270.30g、 $\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 107.24g、醋酸铈 15.86g 混合溶于 800 mL 丙醇中,然后称取 5.85g 偏钒酸铵和 0.29g 氯化钠混合溶于 800 mL 25% 的浓氨水中,其它操作同实施例 1,得到催化剂 $\text{Fe}_{100}\text{Mg}_{50}\text{Ce}_5\text{V}_5\text{Na}_{0.5}$ 。

[0021] 将 40mL 上述催化剂装填于不锈钢固定床反应器中,原料为对甲酚:甲醇:水 = 1:5:1(摩尔比),反应温度 $340 \sim 360^\circ\text{C}$,压力 0.5MPa,液时质量空速为 0.5hr^{-1} ,催化剂单程稳定运行 2000h,间甲酚平均转化率 99.10%,2,4,6-三甲酚平均选择性 91.30%,总邻位平均选择性 99.18%。

[0022] 实施例 4

称取 200g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、25.64g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6.52g 混合溶于 1000 mL 乙醇中,然后称取 3.51g 偏钒酸铵和 0.51g 硝酸钾混合溶于 730 mL 26% 的浓氨水中,其它操作同实施例 1,得到催化剂 $\text{Fe}_{100}\text{Mg}_{10}\text{Ce}_2\text{V}_3\text{K}_{0.5}$ 。

[0023] 将 40mL 上述催化剂装填于不锈钢固定床反应器中,原料为 2,4-二甲酚:甲醇:水 = 1:3:1(摩尔比),反应温度 $310 \sim 340^\circ\text{C}$,压力 1.0MPa,质量空速为 1.5hr^{-1} ,载气为 N_2 其流速为 20 mL/min,催化剂单程稳定运行 2000h,2,4-二甲酚平均转化率 99.05%,2,4,6-三甲酚平均选择性 99.15%。

[0024] 实施例 5

称取 404.0 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、102.56g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 9.51 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合溶于 1200 mL 乙醇中,然后称取 2.34g 偏钒酸铵和 0.20g 氢氧化钠混合溶于 700 mL 28% 的浓氨水中,其它操作同实施例 1,得到 $\text{Fe}_{100}\text{Mg}_{40}\text{Ce}_3\text{V}_2\text{Na}_{0.5}$ 催化剂。

[0025] 将 40mL 上述催化剂装填于不锈钢固定床反应器中,原料为 3,5-二甲酚:甲醇:水 = 1:3:2(摩尔比),反应温度 $310 \sim 340^\circ\text{C}$,压力 2.0MPa,质量空速为 1.0hr^{-1} ,载气为 N_2 其流速为 20 mL/min,催化剂单程稳定运行 2000h,3,5-二甲酚平均转化率 51.30%,2,3,5-三甲酚平均选择性 91.40%。