



(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 102824916 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201110161302. 3

(22) 申请日 2011. 06. 16

(71) 申请人 湖南新岭化工股份有限公司

地址 414012 湖南省岳阳市云溪区长岭

(72) 发明人 衷晟 黄华 徐斌 余喜春

谢琼玉 胡莲佑

(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 23/843 (2006. 01)

C07C 39/07 (2006. 01)

C07C 37/11 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种苯酚邻位甲基化催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种苯酚邻位甲基化催化剂及其制备方法,它是一种碱性 Fe/Mg/Sb 复合氧化物,各组分摩尔比为 Fe:Mg:Sb=1:(0.01~0.05):(0.01~0.04)。其制备方法为将可溶性铁盐、镁盐、锑盐按所需比例混合溶于醇类溶剂配成溶液 A;将聚乙二醇加入到浓氨水中配成溶液 B;常温下将溶液 A 和溶液 B 混合,加完后继续搅拌 30min;所得沉淀进行过滤、洗涤,然后烘干,焙烧;研细,压片后再粉碎即为催化剂。本发明催化剂适用于由苯酚与甲醇反应合成邻甲酚和 2,6-二甲酚,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. 一种苯酚邻位甲基化催化剂,其特征在于:是一种碱性 Fe/Mg/Sb 复合氧化物,所述 Fe:Mg:Sb 摩尔比为 $1:(0.01 \sim 0.05):(0.01 \sim 0.04)$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:
 - (1) 将可溶性铁盐,镁盐以及铈盐按所需比例混合溶于醇类溶剂配成溶液 A;
 - (2)将聚乙二醇加入到浓氨水中配成溶液 B,其中聚乙二醇用量为催化剂中氧化铁质量的 $1\% \sim 10\%$,浓氨水用量为所用铁盐摩尔数的 $5 \sim 10$ 倍;
 - (3)常温下将溶液 A 和溶液 B 以并流的方式慢慢混合,加完后继续搅拌 30min;
 - (4) 所得沉淀进行过滤,洗涤,然后烘干,最后在 450°C 条件下焙烧 8 小时;
 - (5)将焙烧后的固体研细,压片后再粉碎成 $10 \sim 20$ 目的小颗粒即为所得催化剂。

2020年度提名书正式版

一种苯酚邻位甲基化催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及苯酚邻位甲基化催化剂及其制备方法,特别提供一种用于合成邻甲酚和 2,6-二甲酚的催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 邻甲酚主要用来合成邻甲酚醛树脂、邻甲酚醛环氧树脂、苯氧基羧酸系除草剂和邻羟基苯甲醛等。2,6-二甲酚,可用来合成聚苯醚、农药原料 2,6-二甲基苯胺、塑料抗氧剂等。目前,生产邻甲酚和 2,6-二甲酚主要采用苯酚-甲醇气相邻位烷基化法。

[0003] 苯酚和甲醇气相邻位烷基化法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] CN101513614A、CN101514144A 和 CN101514145A 中公开了一种碱性 Fe/Mg/M 复合氧化物催化剂,它是以 Fe_2O_3 为主催化剂,MgO 为主要添加剂,同时还添加少量其它过渡金属氧化物(如 CeO_2 , ZnO , MnO_2 , CuO 等)做为助催化剂。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。反应运行 500h 期间,苯酚平均转化率 33.7%。反应运行至 500h 时,苯酚转化率已明显降低,因而企业生产成本较高,且无法保证装置的长周期运转。另外,该催化剂只适用于催化合成邻甲酚,不能用于生产 2,6-二甲酚,或两者联产。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种活性和稳定性高的用于合成邻甲酚和 2,6-二甲酚的催化剂。

[0006] 本发明的技术方案是:一种苯酚邻位甲基化催化剂,是一种碱性 Fe/Mg/Sb 复合氧化物,各组分摩尔比为 $\text{Fe}:\text{Mg}:\text{Sb}=1:(0.01\sim0.05):(0.01\sim0.04)$ 。

[0007] 所述催化剂的制备方法包括以下步骤:

- (1) 将可溶性铁盐,镁盐以及锑盐按所需比例混合溶于醇类溶剂配成溶液 A;
- (2) 将聚乙二醇加入到浓氨水中配成溶液 B,其中聚乙二醇用量为催化剂中氧化铁质量的 1%~10%,浓氨水用量为所用铁盐摩尔数的 5~10 倍;
- (3) 常温下将溶液 A 和溶液 B 以并流的方式慢慢混合,加完后继续搅拌 30min;
- (4) 所得沉淀进行过滤,洗涤,然后烘干,最后在 450℃ 条件下焙烧 8 小时;
- (5) 将焙烧后的固体研细,压片后再粉碎成 10~20 目的小颗粒即为所得催化剂。

[0008] 本发明所用的铁盐可以是 $\text{Fe}(\text{OAc})_3$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等;镁盐可以是 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 MgCl_2 等;锑盐可以是 SbCl_3 或 SbBr_3 等;醇类溶剂可以是甲醇,乙醇或异丙醇等;聚乙二醇(平均分子量为 800~4000)作为分散剂;浓氨水(浓度为 25%~28%)作为沉淀剂。

[0009] 本发明通过加入酸性较强的铋盐来调配催化剂的酸碱性,从而有效改善了催化剂的活性和稳定性,可使苯酚的转化率提高,催化剂的使用寿命延长。

[0010] 在催化苯酚-甲醇气相烷基化反应时,所述催化剂按如下方案进行活性和稳定性评价:反应物料苯酚、甲醇和水按一定比例混合(其摩尔比通常为 1:2:1~1:5:3),经泵打入装填有催化剂的固定床反应器,反应质量空速一般控制在 $0.5 \sim 2 \text{ hr}^{-1}$ 之间,采用 N_2 (流速范围为 $10 \sim 25 \text{ mL/min}$) 作载气,反应压力为常压 $\sim 0.5 \text{ MPa}$,反应温度控制在 $320 \sim 380^\circ\text{C}$ 之间。

[0011] 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,苯酚平均转化率 44.5% 以上,且邻位选择性高,达 99% 以上,副产物少。此外,采用本发明可以根据市场需求生产邻甲酚,或转产 2,6-二甲酚,或两者联产,使企业的经济效益最大化。

具体实施方式

[0012] 实施例 1

称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 404 g、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12.8 g 和 SbCl_3 2.28 g 混合溶于 800 mL 乙醇中,然后将其与 700 mL 含有 4 g 聚乙二醇(为氧化铁质量的 5%) 的 28% 的浓氨水以并流的方式慢慢混合,加完以后继续搅拌 30min,然后将沉淀过滤,洗涤,于 120°C 下烘 6h。所得固体再在 450°C 下焙烧 8h,最后将固体研细,压片后粉碎成 10~20 目的小颗粒即为所得催化剂 $\text{FeMg}_{0.05}\text{Sb}_{0.01}/\text{O}$ 。

[0013] 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=1:2:2 (摩尔比),控制反应温度在 $325 \sim 355^\circ\text{C}$ 之间,常压,质量空速为 1.0 hr^{-1} ,载气为 N_2 其流速为 25 mL/min ,催化剂单程稳定运行 2000h,苯酚平均转化率 44.84%,邻甲酚平均选择性 91.07%,2,6-二甲酚平均选择性 8.42%。

[0014] 实施例 2

将 40mL 实施例 1 中催化剂装填于不锈钢固定床反应器中,原料为苯酚:甲醇:水=1:2:2 (摩尔比),控制反应温度在 $320 \sim 345^\circ\text{C}$ 之间,质量空速为 2.0 hr^{-1} ,载气为 N_2 其流速为 25 mL/min ,反应压力 0.2MPa,催化剂单程稳定运行 2000 h,苯酚平均转化率 44.51%,邻甲酚平均选择性 89.67%,2,6-二甲酚平均选择性 9.62 %。

[0015] 实施例 3

称取无水 $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ 233 g、 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 1.42 g 和 SbBr_3 14.47 g 混合溶于 800 mL 乙醇中,然后将其与 1000 mL 含有 8g 聚乙二醇的 28% 的浓氨水以并流的方式慢慢混合,加完以后继续搅拌 30 min,然后将沉淀过滤,洗涤,于 120°C 下烘 6 h。所得固体再在 450°C 下焙烧 8h,最后将固体研细,压片后粉碎成 10~20 目的小颗粒即为所得催化剂 $\text{Fe}_1\text{Mg}_{0.01}\text{Sb}_{0.04}/\text{O}$ 。

[0016] 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 $320 \sim 350^\circ\text{C}$ 之间,常压,质量空速为 1.0 hr^{-1} ,载气为 N_2 其流速为 10 mL/min ,催化剂单程稳定运行 2000 h,苯酚平均转化率 44.50%,邻甲酚平均选择性 90.96%,2,6-二甲酚平均选择性 8.46 %。

[0017] 实施例 4

称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 404 g、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.56 g 和 SbCl_3 4.56g 混合溶于 800 mL 乙醇

中,然后将其与 700 mL 含有 0.8 g 聚乙二醇的 28% 的浓氨水以并流的方式慢慢混合,加完以后继续搅拌 30 min,然后将沉淀过滤,洗涤,于 120℃ 下烘 6 h。所得固体再在 450℃ 下焙烧 8 h,最后将固体研细,压片后粉碎成 10 ~ 20 目的小颗粒即为所得催化剂 $\text{Fe}_1\text{Mg}_{0.01}\text{Sb}_{0.02}/\text{O}$ 。

[0018] 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),控制反应温度在 325 ~ 355℃ 之间,常压,质量空速为 0.6 hr^{-1} ,载气为 N_2 其流速为 10 mL/min,催化剂单程稳定运行 2000 h,苯酚平均转化率 94.49%,邻甲酚平均选择性 49.21%,2,6-二甲酚平均选择性 49.90 %。

[0019] 实施例 5

将 40mL 实施例 4 中催化剂装填于不锈钢固定床反应器中,原料为苯酚:甲醇:水 = 1:5:3 (摩尔比),控制反应温度在 320 ~ 350℃ 之间,质量空速为 0.6 hr^{-1} ,载气为 N_2 其流速为 20mL/min,反应压力 0.1MPa,催化剂单程稳定运行 2000 h,苯酚平均转化率 98.18%,邻甲酚平均选择性 11.24%,2,6-二甲酚平均选择性 88.00%。

[0020] 对比例

根据 CN101513614A 中的方法制备催化剂:称取 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 404 g、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 51.2 g 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2.17g 混合溶于 800 mL 乙醇中,然后再常温超声条件下将其与含有 4g 聚乙二醇的 28% 的浓氨水 700mL 以并流的方式慢慢混合,加完以后继续超声 30min,然后将沉淀过滤,洗涤,于 120℃ 下烘 6 h,所得固体再在 450℃ 下焙烧 8 h,最后将固体研细,压片后粉碎成 10 ~ 20 目的小颗粒即为所得催化剂 $\text{Fe}_1\text{Mg}_{0.2}\text{Ce}_{0.05}/\text{O}$ 。

[0021] 在上述催化剂作用下,原料为苯酚:甲醇:水 = 1:4:3 (均为摩尔比),质量空速为 1.5 h^{-1} ,载气为 N_2 其流速为 120 mL/min,反应 500h,苯酚平均转化率为 33.74%,邻甲酚平均选择性为 90.74%,2,6-二甲酚平均选择性为 7.54%。当反应达到 500h 时,苯酚转化率明显降低,只有 20.32%。