



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110841663 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 201911167801.6

B01J 27/125 (2006.01)

(22) 申请日 2019.11.25

B01J 27/128 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 27/138 (2006.01)

申请公布号 CN 110841663 A

C07C 41/16 (2006.01)

C07C 43/205 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.02.28

(56) 对比文件

(73) 专利权人 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司

CN 101735026 A, 2010.06.16

地址 710077 陕西省西安市高新区锦业一路2号陕西煤业化工集团公司

CN 107243345 A, 2017.10.13

(72) 发明人 薛其才 寇永利 张生军 聂颖颖
戚文博 严良 徐桥桥 李蕾蕾

CN 101108356 A, 2008.01.23

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

IT 7825974 D0, 1978.07.21

专利代理人 郭瑶

US 4418005 A, 1983.11.29

(51) Int.Cl.

HU 0200689 D0, 2002.04.29

B01J 27/10 (2006.01)

CN 107983375 A, 2018.05.04

B01J 27/122 (2006.01)

陈冰等.负载型钾盐催化剂用于合成苯甲醚的研究.《燃料化学学报》.2010, (第05期), 第90-93页.

审查员 余海英

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂及制备方法和应用

(57) 摘要

一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂及制备方法和应用,按摩尔百分比计,包括活性组分50-85%与助剂15-50%;所述活性组分为碱金属卤化物或碱土金属卤化物;所述助剂为金属卤化物。本发明的催化剂制备过程简单,催化剂成本较低,固体催化剂易与产品分离,催化活性高,产品收率高,已成功实现了工业化应用。经使用本发明复合金属卤化物催化剂后,使得以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚工业化应用中,苯甲醚收率大于80%,纯度大于99.9%。最佳合成条件下,苯甲醚收率大于95%,纯度大于99.9%。

1. 一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂的应用,其特征在于,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:(1.1-2)比例混合,加入催化剂,然后在反应温度为150-350℃,反应压力为2-7MPa,反应时间为2-8h,提纯,得到苯甲醚;其中,催化剂通过以下过程制得:

按摩尔百分比,将50-85%活性组分与15-50%的助剂混合后,搅拌均匀,得到用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂;

活性组分为碱金属卤化物或碱土金属卤化物;

碱金属卤化物为LiCl、NaCl或KCl,碱土金属卤化物为CaCl₂或MgCl₂;

助剂为金属卤化物;

金属卤化物为AlCl₃、CuCl₂、ZnCl₂、FeCl₃与MnCl₂中的一种。

2. 一种根据权利要求1所述的用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂的应用,其特征在于,反应时,搅拌速率为50-200r/min。

3. 一种根据权利要求1所述的用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂的应用,其特征在于,催化剂的加入量为苯酚重量的0.1-5.0%。

4. 一种根据权利要求1所述的用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂的应用,其特征在于,搅拌均匀时,搅拌速度为30-60r/min,搅拌时间为0.5-1h。

一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂及制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于化工催化剂技术领域,具体涉及一种用于甲基化反应的催化剂,更具体地涉及一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂及制备方法和应用。

背景技术

[0002] 苯甲醚是一种重要的有机化工原料,在染料、医药、香料、树脂、合成纤维等方面具有重要应用。

[0003] 目前工业上苯甲醚主要以苯酚与硫酸二甲酯为原料进行生产,硫酸二甲酯为剧毒物,产生大量高毒废水及固体废弃物,环境污染十分严重,部分厂家已被迫限产、停产,已经严重影响下游相关产业的健康发展。

[0004] 碳酸二甲酯是一种低污染、环境友好的新兴绿色化工原料,其作为甲基化试剂与苯酚反应合成苯甲醚的过程,对环境无害、无毒、无污染,受到了广泛关注。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂制备方法及其工业应用,以苯酚为原料,采用环境友好的碳酸二甲酯为甲基化试剂合成苯甲醚。

[0006] 为实现上述目的,本发明是通过下述技术方案来实现的。

[0007] 一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂,按摩尔百分比计,包括活性组分50-85%与助剂15-50%;

[0008] 所述活性组分为碱金属卤化物或碱土金属卤化物;所述助剂为金属卤化物。

[0009] 本发明进一步的改进在于,碱金属卤化物为LiCl、NaCl或KCl,碱土金属卤化物为CaCl₂或MgCl₂。

[0010] 本发明进一步的改进在于,金属卤化物为AlCl₃、CuCl₂、ZnCl₂、FeCl₃与MnCl₂中的一种。

[0011] 一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂的制备方法,按摩尔百分比,将50-85%活性组分与15-50%的助剂混合后,搅拌均匀,得到用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂。

[0012] 本发明进一步的改进在于,搅拌速度为30-60r/min,搅拌时间为0.5-1h。

[0013] 本发明进一步的改进在于,碱金属卤化物为LiCl、NaCl或KCl,碱土金属卤化物为CaCl₂或MgCl₂。

[0014] 本发明进一步的改进在于,金属卤化物为AlCl₃、CuCl₂、ZnCl₂、FeCl₃与MnCl₂中的一种。

[0015] 一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂的应用,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:(1.1-2)比例混合,加入催化剂,然后在反应温度为150-350℃,反应

压力为2-7MPa,反应时间为2-8h,提纯,得到苯甲醚。

[0016] 本发明进一步的改进在于,反应时,搅拌速率为50-200r/min。

[0017] 本发明进一步的改进在于,催化剂的加入量为苯酚重量的0.1-5.0%。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:本发明通过将碱金属卤化物或碱土金属卤化物与金属卤化物混合后作为催化剂,并首次将该催化剂用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的反应中,并成功实现了工业化应用。本发明的催化剂制备过程简单,催化剂成本较低,固体催化剂易与产品分离,催化活性高,产品收率高。经使用本发明复合金属卤化物催化剂后,苯甲醚收率大于80%,纯度大于99.9%。最佳合成条件下,苯甲醚收率大于95%,纯度大于99.9%。

具体实施方式

[0019] 下面给出具体实施例来进一步说明本发明。

[0020] 以环保甲基化试剂碳酸二甲酯为原料,通过采用本发明中的催化剂,开发绿色环保的甲基芳香醚合成工艺。生产成本与传统的硫酸二甲酯路线相当,甚至更低。2000吨/年苯甲醚生产线已投入生产,产品收率大于95%,产品纯度大于99.9%。

[0021] 本发明的一种用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂,该催化剂包括以下摩尔百分比的组分:活性组分50-85%与助剂15-50%;

[0022] 所述活性组分为碱金属卤化物或碱土金属卤化物。

[0023] 活性组分为LiCl、NaCl、KCl、CaCl₂与MgCl₂中的一种;

[0024] 所述助剂为金属卤化物。

[0025] 助剂为AlCl₃、CuCl₂、ZnCl₂、FeCl₃与MnCl₂中的一种。

[0026] 本发明,按摩尔百分比计,包括活性组分60-85%与助剂15-40%。

[0027] 进一步的,活性组分60-80%与助剂20-40%。

[0028] 进一步的,活性组分60-70%与助剂30-40%。

[0029] 进一步的,活性组分70-80%与助剂20-30%。

[0030] 相应地,本发明进而给出了用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 1)根据催化剂组成比例,按上述摩尔百分比称取活性组分(碱金属卤化物或碱土金属卤化物)与助剂金属卤化物,各组分的用量使最终的活性组分摩尔百分比占催化剂的量为50-85%,助剂摩尔百分比占催化剂的量为15-50%。

[0032] 2)在室温条件下,将活性组分与助剂机械混合,搅拌速度为30-60r/min,搅拌时间为0.5-1h,得到复合金属卤化物催化剂(即用于以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚的催化剂),装桶,备用。

[0033] 本发明还给出了一种复合金属卤化物催化剂在以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯甲醚中的工业化应用,苯甲醚生产线规模为2000吨/年,单个反应釜体积为2.5m³。将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:(1.1-2)比例混合,将复合金属卤化物催化剂在进行甲基化反应时投加重量为苯酚重量的0.1-5.0wt.%,搅拌速率为50-200r/min,反应温度为150-350℃,反应压力为2-7MPa,反应时间为2-8h。反应混合液经精馏提纯,得到所需苯甲醚。

[0034] 经使用本发明复合金属卤化物催化剂后,使得以苯酚与碳酸二甲酯为原料合成苯

甲醚工业化应用中,苯甲醚收率大于80%,纯度大于99.9%。最佳合成条件下,苯甲醚收率大于95%,纯度大于99.9%。

[0035] 下面为具体实施例。

[0036] 实施例1

[0037] 按照摩尔百分比,将67%NaCl与33%AlCl₃加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂,装桶,备用。

[0038] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.5,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的0.6wt.%,搅拌速率为80r/min,反应温度为160℃,反应压力为3MPa,反应时间为2h,反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为82%,纯度大于99.9%。

[0039] 实施例2

[0040] 按照摩尔百分比,将80%NaCl与20%CuCl₂,加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0041] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.1,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的3wt.%,搅拌速率为100r/min,反应温度为200℃,反应压力为4MPa,反应时间为6h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为88%,纯度大于99.9%。

[0042] 实施例3

[0043] 按照摩尔百分比,将70%NaCl与30%MnCl₂,加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0044] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:2,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的2wt.%,搅拌速率为150r/min,反应温度为250℃,反应压力为5MPa,反应时间为6h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为86%,纯度大于99.9%。

[0045] 实施例4

[0046] 按照摩尔百分比,将50%KCl与50%ZnCl₂,加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0047] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.4,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的0.5wt.%,搅拌速率为90r/min,反应温度为280℃,反应压力为6MPa,反应时间为5h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为92%,纯度大于99.9%。

[0048] 实施例5

[0049] 按照摩尔百分比,将50%KCl与50%FeCl₃,加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0050] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.3,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的2.5wt.%,搅拌速率为160r/min,反应温度为230℃,反应压力为5MPa,反应时间为8h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为90%,纯度大于99.9%。

[0051] 实施例6

[0052] 按照摩尔百分比,将50%KCl与50%AlCl₃加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0053] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.1,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的1.5wt.%,搅拌速率为160r/min,反应温度为350℃,反应压力为7MPa,反应时间为6h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为91%,纯度大于99.9%。

[0054] 实施例7

[0055] 按照摩尔百分比,将80%CaCl₂与20%AlCl₃加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0056] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.6,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的0.8wt.%,搅拌速率为120r/min,反应温度为230℃,反应压力为5MPa,反应时间为7h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为96%,纯度大于99.9%。

[0057] 实施例8

[0058] 按照摩尔百分比,将85%CaCl₂与15%ZnCl₂,将相应的两种卤化物加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0059] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.2,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的5wt.%,搅拌速率为200r/min,反应温度为280℃,反应压力为6MPa,反应时间为8h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为97%,纯度大于99.9%。

[0060] 实施例9

[0061] 按照摩尔百分比,将70%CaCl₂与30%FeCl₃加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0062] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:2,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的4.5wt.%,搅拌速率为180r/min,反应温度为180℃,反应压力为3MPa,反应时间为8h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为90%,纯度大于99.9%。

[0063] 实施例10

[0064] 按照摩尔百分比,将70%NaCl与30%ZnCl₂加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为50r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0065] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.5,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的5wt.%,搅拌速率为60r/min,反应温度为320℃,反应压力为6MPa,反应时间为7h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚,苯甲醚收率为95.5%,纯度大于99.9%。

[0066] 实施例11

[0067] 按照摩尔百分比,将60%MgCl₂与40%AlCl₃的混合物加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为30r/min,搅拌时间为1h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0068] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.5,在复合金属卤化

物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的0.1wt.% ,搅拌速率为50r/min,反应温度为150℃,反应压力为2MPa,反应时间为7h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚。

[0069] 实施例12

[0070] 按照摩尔百分比,将75%KCl与25%ZnCl₂的混合物加入到固体混合装置中,在室温条件下,搅拌速度为60r/min,搅拌时间为0.5h,得到复合金属卤化物催化剂装桶,备用。

[0071] 在2.5m³的反应釜中,将苯酚和碳酸二甲酯按照摩尔比为1:1.8,在复合金属卤化物催化剂上进行甲基化反应,催化剂用量为苯酚的1wt.%,搅拌速率为200r/min,反应温度为300℃,反应压力为4MPa,反应时间为5h。反应结束后,将混合液精馏提纯,得到苯甲醚。

[0072] 本发明并不局限于上述实施例,在本发明公开的技术方案的基础上,本领域的技术人员根据所公开的技术内容,不需要创造性的劳动就可以对其中的一些技术特征作出一些替换和变形,这些替换和变形均在本发明的保护范围内。