



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103570505 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201210258341. X

(22) 申请日 2012. 07. 24

(71) 申请人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号

(72) 发明人 王坤院 杨淼 刘琳 徐云鹏
刘中民

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王旭

(51) Int. Cl.

C07C 39/07(2006. 01)

C07C 37/16(2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种以分子筛为催化剂生产甲酚的方法

(57) 摘要

一种以分子筛为催化剂生产甲酚的方法, 原料苯酚、甲醇经预热后与稀释气混合连续通过分子筛催化剂床层, 在反应温度 200-500℃、进料重量空速 0. 5-20h⁻¹反应条件下进行气相反应生成甲酚。以 MCM-49 为活性组份改性制得分子筛催化剂。以苯酚甲醇为原料, 甲酚选择性可达 94%, 对位选择性可达 50%, 催化剂稳定性好。生产过程中无设备腐蚀, 是一种环境友好的催化剂, 具有良好的工业应用前景。

1. 一种以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,以苯酚和甲醇为原料,在反应温度200-500℃、进料重量空速 $0.5-20\text{h}^{-1}$ 反应条件下,原料经预热后与稀释气混合连续通过分子筛催化剂床层,进行气相反应生成甲酚,副产物苯甲醚作为原料循环至反应器入口继续反应生成甲酚,其中所用的分子筛与粘结剂混合成型,经酸处理和水蒸气处理进行酸性位调变制备而成。

2. 根据权利要求1所述以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,其特征在于,所述苯酚甲醇烷基化催化剂还进行氧化物改性。

3. 根据权利要求1所述的以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,其特征在于,分子筛成型采用重量百分比为60-85%的氢型或铵型分子筛和重量百分比为15%-40%的粘结剂。

4. 根据权利要求1所述的以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,其特征在于,所述粘结剂为中性氧化物,其选自钛溶胶、硅溶胶、氧化钛、氧化硅和硅藻土中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,其特征在于,所述分子筛为MCM-49分子筛,摩尔硅铝比为20-80。

6. 根据权利要求1所述的以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,其特征在于,所述酸处理使用选自稀硝酸、盐酸、硫酸、硼酸的无机酸和选自草酸、柠檬酸的有机酸。

7. 根据权利要求2中所述的以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,其特征在于,所述氧化物改性使用碱土金属氧化物、过渡金属氧化物和磷氧化物中的一种或多种氧化物复合改性。

8. 根据权利要求7中所述的以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,其特征在于,所述碱土金属氧化物为氧化钙或氧化钡,所述过渡金属氧化物为氧化铁或氧化镍,所述磷氧化物为磷酸氢二铵或磷酸二氢铵。

9. 根据权利要求1所述的以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,其特征在于,水蒸气处理为100%水蒸气,处理温度为300℃-600℃,时间为2-10小时。

一种以分子筛为催化剂生产甲酚的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产甲酚的方法,特别是以分子筛为催化剂生产甲酚的方法。

背景技术

[0002] 甲酚有三种同分异构体,对甲酚、邻甲酚和间甲酚。对甲酚是具有特殊气味的无色液体或晶体,有腐蚀性和毒性,难溶于水,易溶于甲苯、乙醇等有机溶剂,广泛应用于抗氧化剂、染料、医药、农药、香料等行业。邻甲酚,又名:2-甲酚、邻甲苯酚是合成农药、医药、染料、合成树脂、香料、抗氧化剂等重要的精细化工中间体。间甲酚,又名 3-甲酚、间甲苯酚、间甲基苯酚主要用作农药中间体,生产杀虫剂杀螟松、倍硫磷、速灭威、二氯苯醚菊酯,也是彩色胶片、树脂、增塑剂和香料的中间体。煤焦油酚中约含有苯酚 30%,邻甲酚 10% -13%,间甲酚 14% -18%,对甲酚 9% -12%,二甲酚 13% -15%,传统的甲酚制备方法是天然分离法,采用分离方法可以回收甲酚 3 种异构体。由于资源有限,加之工艺过程复杂,分离装置众多等不足,经过多年的努力与探索,开发出许多种甲酚化学合成工艺,自化学合成获得成功之后,天然分离法制备甲酚生产装置不断地被关闭。

[0003] 甲苯磺化碱熔法是传统的甲酚合成生产技术,将甲苯磺化制得甲苯磺酸,然后用氢氧化钠熔融处理磺化物,得到甲酚钠盐,将钠盐与水混合,通入二氧化硫或硫酸酸化得到甲酚。甲酚异构体的组成含量取决于反应条件,主要生成对甲酚,磺化剂可以选用硫酸或氯磺酸。通常用硫酸磺化碱熔,反应温度为 110℃,所得产品组成为邻、间甲酚 5% -8%,对甲酚 84% -86%,其余为二甲酚;若用氯磺酸磺化碱熔,反应温度为 40℃,所得产品组成为:对甲酚 84% -86%,邻甲酚 14% -16%,无间甲酚。该法技术成熟、工艺简单、适于生产对甲酚,但是该法使用大量强酸强碱,设备腐蚀和环境污染严重,而且是间歇式生产,适用于小规模生产,目前国内主要采用该法生产对甲酚。

[0004] 甲苯氯化水解法,甲苯苯环上取代氯化,水解得到甲酚混合物。首先在 Cu-Fe 催化剂作用下,在 230℃条件下,向甲苯反应器中通入氯气,反应得到三个氯代甲苯的混合物,再在 425℃和催化剂 SiO₂ 的存在下水解得到甲酚钠盐混合物,水解为连续化反应。甲酚钠盐溶液进行酸化,再中和得到甲酚混合物,最后蒸馏分离得到对、邻、间甲酚,该法得到的甲酚邻、间、对之比为 1 : 2 : 1。该法环境污染比较严重,副产物多,因此产品质量不高。

[0005] 苯酚烷基化法,以苯酚为原料,甲醇为烷基化剂,在液相条件下,苯酚、甲醇在温度为 300-400℃和压力 1 ~ 3MPa 的条件下,采用 Al₂O₃ 为催化剂,苯酚进行甲基化反应制备邻甲酚。该法获得产品组成为邻甲酚 43% ~ 51%、间甲酚 17% ~ 36%、对甲酚 17% ~ 36%,但是反应条件苛刻,与其他混合甲酚合成路线相比不具备竞争力。

[0006] 异丙基甲苯法,异丙基甲苯在氢的过氧化物游离基的引发下,转化成甲基异丙苯氢过氧化物,再用空气的氧气进行氧化,生产出富含间、对位甲酚,同时副产丙酮,但是反应复杂程度远远高于苯酚的合成。该法得到产品几乎没有邻位产品,间、对位比例约为 7 : 3,是目前国内外主要合成间甲酚工艺路线。此法得到产品纯度高、适宜大规模生产,缺点是技术难度大,工艺流程长、蒸馏提纯费用高。

[0007] 近年来,甲苯羟基化制甲酚的研究也取得一定进展,CN101786943 公开了一种甲苯一步羟基化反应制备甲酚的方法,以钛硅分子筛和酸处理硅藻土高温焙烧组成的复合型催化剂,以过氧化氢为氧化剂,丙酮为溶剂,采用连续式的固定床催化反应体系。甲苯的最高转化率为 14%。由于甲苯转化率低,使得该项技术仅停留在实验室阶段。CN101811938 公开了碳酸二甲脂作为甲基化试剂制对甲基苯酚的方法。对于分子较大的烷基化试剂,钨改性的 HCMC-22 和 MCM-41 混合分子筛具有较好的对甲基苯酚选择性。碳酸二甲脂在酸性位作用下,易分解,因此该反应体系中碳酸二甲脂的利用率低,导致甲酚的生产过程中原料成本增加。

[0008] 目前,大量的文献专利都是基于金属氧化物催化剂上的苯酚甲醇烷基化反应,以邻甲酚为主要产物,产物中无高附加值的对甲酚,同时副产一定量的二甲酚。以分子筛为催化剂苯酚甲醇烷基化制甲酚的报道较少。催化学报,1998,19(5):423-427,报道苯酚甲醇在 beta 分子筛上的反应性能,采用镁、锰、钨改性,催化剂的稳定性差。催化学报,2001,22(6):545-549,报道采用 P_2O_5 , MgO 和 Sb_2O_3 对 HZSM-5 改性都可以提高芳香醚的选择性,降低甲酚和二甲酚的选择性。随着氧化物负载量的增加,邻甲酚选择性升高。适度的氧化物改性可以提高对甲酚的选择性,磷改性后对位选择性增加为 35.87%,但甲酚的选择性下降为 44.10%。文献 Appl. Catal. A :Gen, 342(2008)40-48;文献 J. Mol. Catal. A :Chem., 327(2010)63-72 及文献 Catalysis Today 133-135(2008)720-728 中对氢型分子筛催化剂上苯酚甲醇烷基化进行报道,但实验使用大量的氮气做稀释气,反应条件苛刻,但催化剂的稳定差,没有工业应用价值。国内外无文献及专利报道 MCM-49 分子筛应用于苯酚甲醇烷基化反应。目前国内外无分子筛催化苯酚甲醇气相烷基化生产甲酚的工业装置,传统的甲酚工业生产路线,使用强酸强碱、生产过程中产生大量的工业废水,环境污染严重,设备腐蚀严重。开发一种以分子筛为催化剂苯酚气相烷基化生产甲酚的工业技术迫在眉睫。本发明的目的在于提供一种苯酚甲醇择形烷基化生产甲酚的方法,以苯酚甲醇为原料,以改性 MCM-49 分子筛为催化剂,甲酚选择性可达 94%,对甲酚的对位选择性可达 45%,催化剂稳定性好。生产过程中无设备腐蚀,是一种环境友好的工艺,具有良好的工业应用前景。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是以往生产甲酚技术中设备腐蚀严重,生产过程中产生大量废水的问题,本发明提供一种苯酚甲醇择形催化制甲酚的方法。以苯酚甲醇为原料,在分子筛催化剂上气相烷基化高选择性的生产甲酚,生产过程不腐蚀设备,不产生大量的工业废水,是一种环境友好绿色工艺。

[0010] 为解决上述问题,本发明采用的技术方案如下:一种以分子筛为催化剂生产甲酚的方法,以苯酚和甲醇为原料,在反应温度 200-500℃、进料重量空速 0.5-20h⁻¹ 反应条件下,原料经预热后与稀释气混合连续通过分子筛催化剂床层,进行气相反应生成甲酚,副产物苯甲醚作为原料循环至反应器入口继续反应生成甲酚,其中所用的分子筛与粘结剂混合成型,经酸处理和水蒸气处理进行酸性位调变制备而成。

[0011] 在本发明的方法中,所述苯酚甲醇烷基化催化剂还进行氧化物改性。

[0012] 在本发明的方法中,分子筛成型采用重量百分比为 60-85% 的氢型或铵型分子筛和重量百分比为 15%-40% 的粘结剂。所述粘结剂为中性氧化物,其选自钛溶胶、硅溶胶、

氧化钛、氧化硅和硅藻土中的一种或几种。所述分子筛为 MCM-49 分子筛,摩尔硅铝比为 20-80。

[0013] 在本发明的方法中,分子筛催化剂制备包括:(1) 分子筛与粘结剂混合成型,干燥、550℃ -700℃焙烧 4-10 小时。(2) 酸处理,干燥、500℃ -600℃焙烧 2-10 小时。(3) 氧化物改性,干燥、550℃ -700℃焙烧 3-10 小时。(4) 水蒸气处理。

[0014] 在本发明的方法中,所述酸处理使用选自稀硝酸、盐酸、硫酸、硼酸的无机酸和选自草酸、柠檬酸的有机酸。具体地,酸处理使用的无机酸为重量含量 10%稀硝酸,重量含量 5%盐酸,重量含量 2%硫酸,硼酸常温浸渍 4-24 小时。有机酸为草酸、柠檬酸 80℃浸渍 2-12 小时。

[0015] 在本发明的方法中,所述氧化物改性使用碱土金属氧化物、过渡金属氧化物和磷氧化物中的一种或多种氧化物复合改性。所述碱土金属氧化物为氧化钙或氧化钡,重量含量 0.1-5%。所述过渡金属氧化物为氧化铁或氧化镍,重量含量 0.1-5%。所述磷氧化物为磷酸氢二铵或磷酸二氢铵, P_2O_5 负载量为重量含量 0.01% -3%。

[0016] 在本发明的方法中,水蒸气处理为 100%水蒸气,处理温度为 300℃ -600℃,时间为 2-10 小时。

[0017] 在本发明的方法中,稀释气为 N_2 或水蒸气,稀释气与苯酚的摩尔比为 0.5-20。

[0018] 在此需要进一步说明的是由于制备过程考虑分子筛结构的特点、晶粒的大小及分子筛内外表面酸性位的分布,对改性的步骤和催化剂中改性剂的所占的百分比进行优化和控制,成型时使用氧化硅、硅藻土、硅溶胶、氧化钛及钛溶胶焙烧后在分子筛表面形成氧化钛或氧化硅层,能延缓催化剂积碳,增加了催化剂的寿命。分子筛成型后,进行酸处理,不同程度的疏通催化剂的孔道,调变催化剂的酸性位。磷改性的目的是进一步消除分子筛外表面的酸性位及增强催化剂的水热稳定性。水蒸气处理增强催化剂的水热稳定性,正是这几种改性过程的协同作用,使得催化剂有良好的对位择形性能,催化剂的强度良好,完全能满足工业使用要求。

[0019] 催化剂制备过程是分子筛、粘合剂及水混合成型,成型方式可以是喷雾干燥或挤条成型。分子筛可以是氢型或氨型的 MCM-49 分子筛。成型后的分子筛进行酸处理,可以是硝酸,硼酸,盐酸或硫酸,常温浸渍 4-24 小时,采用有机酸柠檬酸,草酸,80℃浸渍 2-12 小时。磷改性采用磷酸二氢铵或磷酸氢二铵,催化剂中五氧化二磷的重量含量为 0.01% -3.0%。水蒸气处理温度 300℃ -700℃为宜,100%水蒸气处理 2-10 小时。

[0020] 根据成型方式不同,可作为流化床催化剂或固定床催化剂。喷雾成型后经过上述的制备步骤,即可制得流化床催化剂。挤条成型为母体经上述步骤即可制得固定床催化剂。

[0021] 需要说明的是,催化剂的各种改性方法,是根据母体分子筛的酸强度和不同酸性位的密度不同而不同,各种改性方法先后顺序可以根据制备需要进行调整,不影响催化剂的使用效果。专利中使用的各种改性方法复合改性得到所需的催化剂。对于催化剂的酸性位密度较小的分子筛母体,采用专利的一种或两种改性方法就可得到理想的酸性位密度。因此,各种元素的单一改性方法,也属于该专利的涵盖领域。例如,金属氧化物钙改性,磷改性,水蒸气处理等单一改性均属于该专利的范围。

[0022] 实施例中的 MCM-49 分子筛是按照专利 US5236575 中的方法合成。以偏铝酸钠为铝源,以硅溶胶为硅源,氢氧化钠为碱源,以环己亚胺 (HMI) 为模板剂,合成液摩尔组成: $SiO_2/$

$Al_2O_3 = R$; $OH^-/SiO_2 = 0.25$; $Na/SiO_2 = 0.43$; $HMI/SiO_2 = 0.35$; $H_2O/SiO_2 = 19.4$, $150^\circ C$ 转动合成 96 小时。其中 R 根据不同要求的分子筛硅铝比,调整其数值。

具体实施方式

[0023] 以下结合实施例对本发明进行作进一步阐述。

[0024] 实施例 1

[0025] 催化剂的制备过程如下:摩尔硅铝比为 20 的 MCM-49 分子筛 120 克,与 80 克氧化钛,加入适量的 10%稀硝酸作为助挤剂挤条成型。 $120^\circ C$ 烘干, $550^\circ C$ 焙烧 10 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 A0。20 克的母体催化剂 A0 加入 50ml,重量含量 10%的硝酸溶液,室温浸泡 4 小时。 $120^\circ C$ 烘干, $500^\circ C$ 焙烧 10 小时制得 A1。将 20 克的 A1 样品采用磷酸二氢铵溶液水溶液浸渍 12 小时, $120^\circ C$ 烘干, $700^\circ C$ 焙烧 3 小时, P_2O_5 重量含量为 3%,制得 A2。将 20 克 A2 在 100%水蒸气气氛中进行水蒸气处理 10 小时,处理温度为 $300^\circ C$, $550^\circ C$ 焙烧 3 小时制得催化剂 A。分子筛含量 60%。

[0026] 实施例 2

[0027] 催化剂的制备过程如下:摩尔硅铝比为 30 的 MCM-49 分子筛 80 克,与 100g 二氧化钛重量 20%钛溶胶混合,加入适量的 10%稀硝酸作为助挤剂挤条成型。 $120^\circ C$ 烘干, $700^\circ C$ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 B0。20 克的母体催化剂 B0 加入 50ml,重量含量 10%的硝酸溶液,室温浸泡 10 小时。 $120^\circ C$ 烘干, $600^\circ C$ 焙烧 2 小时制得 B1。将 20 克的 B1 样品采用磷酸二氢铵溶液水溶液浸渍 12 小时, $120^\circ C$ 烘干, $550^\circ C$ 焙烧 10 小时, P_2O_5 重量含量为 0.01%,制得 B2。将 20 克 B2 在 100%水蒸气气氛中进行水蒸气处理 2 小时,处理温度为 $600^\circ C$, $550^\circ C$ 焙烧 3 小时制得催化剂 B。催化剂中分子筛含量 80%。

[0028] 实施例 3

[0029] 催化剂的制备过程如下:摩尔硅铝比为 80 的 MCM-49 分子筛 200 克,与 30 克二氧化钛、100 克二氧化钛重量 20%钛溶胶混合,加入适量的 10%稀硝酸作为助挤剂挤条成型。 $120^\circ C$ 烘干, $550^\circ C$ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 C0。20 克的母体催化剂 C0 加入 50ml,重量含量 10%的硝酸溶液,室温浸泡 24 小时。 $120^\circ C$ 烘干, $600^\circ C$ 焙烧 3 小时制得 C1。将 20 克的 C1 样品采用硝酸钙溶液水溶液浸渍 24 小时, $120^\circ C$ 烘干, $600^\circ C$ 焙烧 3 小时,催化剂中氧化钙重量百分比为 0.1%,制得 C2。将 20 克 C2 在 100%水蒸气气氛中进行水蒸气处理 10 小时,处理温度为 $300^\circ C$, $550^\circ C$ 焙烧 3 小时制得催化剂 C。制得催化剂中分子筛的含量为 80%。

[0030] 实施例 4

[0031] 催化剂的制备过程如下:摩尔硅铝比为 30 的氨型 MCM-49 分子筛 200 克,与 50 克二氧化钛混合,加入适量的 10%稀硝酸作为助挤剂挤条成型。 $120^\circ C$ 烘干, $550^\circ C$ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 F0。20 克的母体催化剂 D0 加入 150ml,重量含量 0.5mol/L 的草酸溶液, $80^\circ C$ 浸泡 4 小时。 $120^\circ C$ 烘干, $500^\circ C$ 焙烧 2 小时制得 D1。将 20 克的 D1 样品采用硝酸钙水溶液浸渍 24 小时, $120^\circ C$ 烘干, $700^\circ C$ 焙烧 3 小时,氧化钙重量含量为 5%,制得 D2。将 20 克 D2 在 100%水蒸气气氛中进行水蒸气处理 10 小时,处理温度为 $350^\circ C$, $550^\circ C$ 焙烧 3 小时制得催化剂 D。制得催化剂中分子筛的含量为 80%。

[0032] 实施例 5

[0033] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 40 的氨型 MCM-49 分子筛 200 克，50 克二氧化钛混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 E0。20 克的母体催化剂 E0 加入 150ml、0.5mol/L 的草酸溶液，80℃ 浸泡 12 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 E1。将 20 克的 E1 样品采用硝酸钡水溶液浸渍 36 小时，120℃ 烘干，700℃ 焙烧 3 小时，氧化钡重量含量为 5%，制得 E2。将 20 克 E2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 6 小时，处理温度为 450℃，550℃ 焙烧 3 小时制得催化剂 E。制得催化剂中分子筛的含量为 80%。

[0034] 实施例 6

[0035] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 30 的 MCM-49 分子筛 140 克，与 60 克二氧化钛，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 F0。20 克的母体催化剂 H0 加入 200ml，重量含量 10% 硝酸溶液，室温浸泡 24 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 F1。将 20 克的 F1 样品采用硝酸钡水溶液浸渍 20 小时，120℃ 烘干，700℃ 焙烧 3 小时，氧化钡重量含量为 0.1%，制得 F2。将 20 克 H2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 4 小时，处理温度为 550℃，550℃ 焙烧 3 制得催化剂 F。制得催化剂中分子筛的含量为 70%。

[0036] 实施例 7

[0037] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 30 的 MCM-49 分子筛 170 克，与 30 克二氧化钛混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 G0。20 克的母体催化剂 G0，加入 0.5mol/L 的柠檬酸溶液 200ml，80℃ 浸泡 12 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 G1。将 20 克的 G1 样品采用硝酸铁水溶液浸渍 20 小时，120℃ 烘干，700℃ 焙烧 3 小时，三氧化二铁重量含量为 0.1%，制得 G2。将 20 克 G2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 8 小时，处理温度为 400℃，550℃ 焙烧 3 小时制得催化剂 G。制得催化剂中分子筛的含量为 85%。

[0038] 实施例 8

[0039] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 20 的 MCM-49 分子筛 160 克，与 40 克二氧化钛混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 H0。20 克的母体催化剂 H0 加入 50ml，重量含量 10% 的硝酸溶液，常温浸泡 10 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 H1。将 20 克的 H1 样品采用硝酸铁水溶液浸渍 24 小时，120℃ 烘干，700℃ 焙烧 3 小时，氧化铁重量含量为 5%，制得 H2。将 20 克 H2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 10 小时，处理温度为 350℃，550℃ 焙烧 3 小时制得催化剂 H。制得催化剂中分子筛的含量为 80%。

[0040] 实施例 9

[0041] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 30 的 MCM-49 分子筛 160 克，与 100 克二氧化硅重量 40% 硅溶胶混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 I0。20 克的母体催化剂 I0 加入 50ml，重量含量 5% 的盐酸溶液，常温浸泡 10 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 I1。将 20 克的 I1 样品采用硝酸镍溶液水溶液浸渍 24 小时，120℃ 烘干，600℃ 焙烧 3 小时，氧化镍重量含量为 0.1%，制得 I2。将 20 克 I2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 10 小时，处理温度为 350℃，550℃ 焙烧 3 小时制得催化剂 I。制得催化剂中分子筛的含

量为 80%。

[0042] 实施例 10

[0043] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 30 的 MCM-49 分子筛 160 克，与 40 克硅藻土混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 L0。20 克的母体催化剂 J0 加入 50ml，重量含量 10% 的硝酸溶液，室温浸泡 24 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 J1。将 20 克的 J1 样品采用硝酸镍溶液水溶液浸渍 24 小时，120℃ 烘干，600℃ 焙烧 3 小时，氧化镍重量含量为 5%，制得 J1。将 20 克 J2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 2 小时，处理温度为 600℃，550℃ 焙烧 3 小时制得催化剂 J。制得催化剂中分子筛的含量为 80%。

[0044] 实施例 11

[0045] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 20 的 MCM-49 分子筛 170 克，与 100 克二氧化硅重量 30% 硅溶胶混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 K0。20 克的母体催化剂 K0 加入 50ml，重量含量 10% 的硝酸溶液，室温浸泡 24 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 K1。将 20 克的 K2 样品采用磷酸二氢铵溶液水溶液浸渍 10 小时，120℃ 烘干，700℃ 焙烧 3 小时， P_2O_5 重量含量为 3%，制得 K2。将 20 克 K2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 6 小时，处理温度为 450℃，550℃ 焙烧 3 小时制得催化剂 K。制得催化剂中分子筛的含量为 85%。

[0046] 实施例 12

[0047] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 60 的 MCM-49 分子筛 170 克，与 100 克二氧化硅重量 30% 硅溶胶混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 L0。20 克的母体催化剂 L0 加入 50ml，重量含量 10% 的硝酸溶液，室温浸泡 12 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 L1。将 20 克的 L1 样品采用乙酸钙溶液水溶液浸渍 10 小时，120℃ 烘干，650℃ 下焙烧 3 小时，氧化钙重量含量为 3%，制得 L2。将 20 克 L2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 10 小时，处理温度为 350℃，550℃ 下焙烧 3 小时制得催化剂 L。制得催化剂中分子筛的含量为 85%。

[0048] 实施例 13

[0049] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 50 的 MCM-49 分子筛 170 克，与 100 克二氧化硅重量 30% 硅溶胶混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 M0。20 克的母体催化剂 M0 加入 50ml，重量含量 10% 的硝酸溶液，室温浸泡 24 小时。120℃ 烘干，500℃ 焙烧 2 小时制得 M1。将 20 克的 M1 样品采用硝酸钡水溶液浸 36 小时，120℃ 烘干，700℃ 焙烧 3 小时，氧化钡重量含量为 3%，制得 M1。将 20 克 M2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 10 小时，处理温度为 350℃，550℃ 焙烧 3 小时制得催化剂 M。制得催化剂中分子筛的含量为 85%。

[0050] 实施例 14

[0051] 催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 40 的 MCM-49 分子筛 160 克，与 20 克硅藻土、100 克二氧化硅重量 20% 硅溶胶混合，加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干，550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 N0。20 克的

母体催化剂 N0 加入 50ml, 重量含量 10% 的硝酸溶液, 室温浸泡 10 小时。120℃ 烘干, 500℃ 焙烧 2 小时制得 N1。将 20 克的 N1 样品采用硝酸铁溶液浸渍 20 小时, 120℃ 烘干, 700℃ 焙烧 3 小时, 三氧化二铁重量含量为 3%, 制得 R2。将 20 克 N2 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 6 小时, 处理温度为 350℃, 550℃ 焙烧 3 小时制得催化剂 N。制得催化剂中分子筛的含量为 80%。

[0052] 实施例 15

[0053] 催化剂的制备过程如下: 摩尔硅铝比为 20 的 MCM-49 分子筛 170 克, 与 30 克二氧化钛混合, 加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干, 550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 S0。20 克的母体催化剂 00 加入 150ml, 0.5mol/L 的柠檬酸溶液, 80℃ 浸泡 8 小时。120℃ 烘干, 500℃ 焙烧 2 小时制得 S1。将 20 克的 01 样品采用磷酸二氢铵溶液水溶液浸渍 20 小时, 120℃ 烘干, 700℃ 焙烧 3 小时, P₂O₅ 重量含量为 3%, 制得 02。将 20 克 02 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 4 小时, 处理温度为 550℃, 550℃ 下焙烧 3 小时制得催化剂 0。制得催化剂中分子筛的含量为 85%。

[0054] 实施例 16

[0055] 催化剂的制备过程如下: 摩尔硅铝比为 30 的 MCM-49 分子筛 160 克, 与 40 克二氧化钛混合, 加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干, 550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 P0。20 克的母体催化剂 P0 加入 50ml, 重量含量 2% 的硼酸水溶液, 80℃ 浸泡 24 小时。120℃ 烘干, 600℃ 焙烧 2 小时制得 P。制得催化剂中分子筛的含量为 80%。

[0056] 实施例 17

[0057] 催化剂的制备过程如下: 摩尔硅铝比为 30 的 MCM-49 分子筛 150 克, 与 50 克二氧化钛混合, 加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干, 550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 Q0。20 克的母体催化剂 Q0 加入 50ml, 重量含量 2% 的硼酸水溶液处理, 80℃ 浸泡 24 小时。120℃ 烘干, 600℃ 焙烧 2 小时制得 Q。制得催化剂中分子筛的含量为 75%。

[0058] 实施例 18

[0059] 催化剂的制备过程如下: 摩尔硅铝比为 30 的氨型 MCM-49 分子筛 170 克, 100 克二氧化硅重量含量为 30% 的硅溶胶混合, 加入适量的 10% 稀硝酸作为助挤剂挤条成型。120℃ 烘干, 550℃ 焙烧 4 小时。上述催化剂切成 1 ~ 3mm 制得柱状催化剂母体 R0。20 克的母体催化剂 R0 加入 50ml、重量含量为 2% 硫酸溶液, 80℃ 浸泡 12 小时。120℃ 烘干, 500℃ 焙烧 2 小时制得 R1。将 20 克的 R1 样品采用硝酸钡水溶液室温浸渍 36 小时, 120℃ 烘干, 700℃ 焙烧 3 小时, 氧化钡重量含量为 2%, 制得 R2。将 20 克 R2 采用磷酸二氢铵水溶液 80℃ 等体积浸渍 6 小时, 120℃ 烘干, 700℃ 焙烧 3 小时, 五氧化二磷重量含量为 1.5%, 制得催化剂 R。制得催化剂中分子筛的含量为 85%。

[0060] 实施例 19

[0061] 将实施例 1-18 制得的催化剂, 在固定床反应装置上进行苯酚甲醇烷基化制甲酚反应。原料苯酚, 甲醇及水蒸气经预热进入反应器进行反应, 反应产物在线色谱分析。气相色谱为安捷伦 7890A, 色谱柱为环糊精柱 30m X 0.25mm X 0.25 μm。色谱分析条件: 柱温: 初温 150℃, 停留 15 分钟, 10℃ / 分钟升温速率升至 180℃, 恒温 5.3 分钟; 载气为高纯氮气,

柱前压 :6.5psia,柱流速 12.6cm/sec。反应催化剂装填量为 6.0 克,重量空速 2-6 小时⁻¹,反应温度 300-500°C,稀释气为水蒸气,稀释气与苯酚的摩尔比为 0.5-20. 原料甲醇与苯酚的摩尔比为 1 : 1。各种实施例中催化剂反应 72 小时的反应结果列于表 1。

[0062]

$$\text{苯酚转化率} = \frac{\text{进反应器苯酚的重量百分比} - (\text{反应器出口苯酚} + \text{苯甲醚}) \text{的重量百分比}}{\text{进反应器苯酚的重量百分比}} \times 100\%$$

[0063]

$$\text{甲酚选择性} = \frac{\text{反应器出口甲酚的重量百分比}}{\text{反应苯酚的转化率}} \times 100\%$$

[0064]

$$\text{对位选择性} = \frac{\text{反应器出口对甲基苯酚的重量百分比}}{\text{反应器出口甲基苯酚的重量百分比}} \times 100\%$$

[0065] 表 1 反应条件及反应性能

[0066]

催化 剂	反应温 度/°C	重量空 速 h ⁻¹	进料水/苯酚 (摩尔比)	苯酚转化 率 / %	对位选择 性 / %	甲酚选择 性 / %
B	400	2	3	35	30	80
D	500	20	0.5	30	31	80
E	350	3	2	30	35	85
F	300	3	6	28	45	90
H	350	3	10	30	42	93
I	300	2	6	35	45	94
J	200	0.5	2	23	50	94
K	310	2	6	31	42	93
L	350	3	6	33	37	90
N	300	3	6	31	44	91
O	300	5	4	30	40	92
P	350	4	8	29	38	90
Q	300	5	6	28	40	93
R	320	2.5	4	32	42	92

[0067] 实施例 20-23

[0068] 催化剂评价装置与测试方法与实施例 19 相同。反应催化剂装填量为 20.0 克, 进料甲醇与苯酚的摩尔比为 1 : 1, 重量空速 3 小时⁻¹, 稀释气为水蒸气, 或氮气, 稀释气与进料苯酚的摩尔比为 6。各种实施例中催化剂的反应结果列于表 2。

[0069] 表 2 催化剂的反应性能

[0070]

实施 例	催 化 剂	反应温 度/ °C	稀 释 气	运转时 间 /h	苯酚转化 率 /%	对 位 选 择 性 / %	甲 酚 选 择性/ %
20	A	300	N2	500	29	42	92
21	C	320	水	720	32	39	92
22	G	330	N2	720	31	40	92
23	M	320	水	600	30	38	90