

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 7 月 3 日 (03.07.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/101374 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 39/07 (2006.01) B01J 8/04 (2006.01)
C07C 37/11 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/077235
- (22) 国际申请日: 2013 年 6 月 14 日 (14.06.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210571475.7 2012 年 12 月 25 日 (25.12.2012) CN
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 王坤院 (WANG, Kunyuan); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 徐云鹏 (XU, Yunpeng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.);

中国北京市海淀区西三环北路 87 号国际财经中心 D 座 11 层, Beijing 100089 (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CRESOL

(54) 发明名称: 一种生产甲酚的方法

(57) Abstract: The present invention provides a process for the production of cresol. The raw materials comprising ethers, phenols and carbinol are preheated, and then continue through the multi-stage solid catalyst bed mixed with steam, carrying out a gas-phase reaction to product cresol at 250-450°C reaction temperature, with 0.3-5h⁻¹ feed weight airspeed, and under ordinary pressure. The solid catalyst is selected one or more from alumina, kaolin and molecular sieve catalyst. The phenols are selected from phenol, xylenol and mixture thereof. The ethers are selected from anisole, dimethyl ether, methylanisole, and their mixture of any two or more. When the once-through yield of cresol is 0.2g cresol/g catalyst, the para-selective of p-cresol could reach 45%. The catalyst has been characterized by excellent stability, and non-corrosiveness for equipment in productive process, which is a kind of environment-friendly catalyst with predictable industrial application prospect.

(57) 摘要: 本发明提供了一种生产甲酚的方法, 在反应温度 250-450°C、进料重量空速 0.3-5h⁻¹、常压反应条件下, 将包含醚、酚和甲醇的原料经预热后与水蒸气混合连续通过多段固体催化剂床层, 进行气相反应生成甲酚, 其中所述固体催化剂选自氧化铝、高岭土和分子筛催化剂中一种或多种, 所述酚选自苯酚、二甲酚和它们的混合物; 所述醚选自苯甲醚、二甲醚、甲基苯甲醚或它们任意两种或多种的混合物。甲酚单程收率 0.2g 甲酚/g 催化剂时, 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, 是一种环境友好的催化剂, 具有良好的工业应用前景。

WO 2014/101374 A1

一种生产甲酚的方法

技术领域

本发明涉及一种生产甲酚的方法。

背景技术

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，广泛应用于抗氧剂、染料、医药、农药、香料等行业。邻甲酚，又名2-甲酚，是合成农药、医药、染料、合成树脂、香料、抗氧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。

甲苯磺化碱熔法是传统的甲酚合成生产技术，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。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。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。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 Al_2O_3 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。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。

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 HMCM-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。

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P₂O₅,MgO 和Sb₂O₃ 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。

CN 101514144公开了一种制备邻甲苯酚的方法。一定比例的苯酚、2,6-二甲酚、甲醇和水均匀混合经泵打入装有碱性金属氧化物催化剂的反应管，并往反应管中通入惰性载气，反应产物经冷凝回收得到邻甲苯酚。此工艺在金属氧化物催化剂上实现了二甲酚与苯酚的烷基转移反应，得到

更多的邻甲酚。

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。开发一种以固体催化剂苯酚气相烷基化生产甲酚的工业技术迫在眉睫。文献专利报道的生产甲酚的工艺均为一段法，以分子筛为催化剂、多组分进料、多段固定床生产甲酚的方法鲜有报道。本发明的目的在于提供一种生产甲酚的方法，以多组分为原料，采用固体催化剂，在多段固定床催化剂床层进行反应，甲酚单程收率0.2g甲酚/g催化剂.时，对甲酚的对位选择性可达45%。使用廉价的高岭土及氧化铝制备的催化剂，降低了催化剂成本。生产过程中无设备腐蚀，是一种环境友好的工艺方法，具有良好的工业应用前景。

发明内容

依据所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，本发明提供一种生产甲酚的方法。以酚类、醚类及甲醇多组分为原料，在固定床反应器中，在多段固体催化剂床层生产甲酚，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。

为解决上述问题，本发明采用的技术方案如下：一种生产甲酚的方法，其特征在于，在反应温度 250℃-450℃，优选反应温度 300℃-400℃、进料重量空速 0.3-5h⁻¹，优选重量空速 0.5-1.5h⁻¹、常压反应条件下，将包含醚、酚和甲醇的原料经预热后与水蒸气混合连续通过多段固体催化剂床层，进行气相反应生成甲酚，其中所述固体催化剂选自氧化铝、高岭土和分子筛催化剂中一种或多种，摩尔比醚：酚：甲醇=0-30：50-70：10-50 优选摩尔比醚：酚：甲醇=5-15：50-65：15-30，所述酚选自苯酚、二甲酚和它们的混合物；所述醚选自苯甲醚、二甲醚、甲基苯甲醚或它们任意两种或多种的混合物。水蒸气与进料混合物的摩尔比为 0.1-3.0，优选 0.5-1.5，更特别是 1.0。

在本发明中，分子筛催化剂以分子筛为活性组分，与粘结剂混合成型，经过选自酸处理、氧化物改性和水蒸气处理中的一种或多种处理，进行酸

性位调变制备而成。

具体地，分子筛催化剂制备包括：（1）分子筛与粘结剂氧化硅或硅溶胶混合成型，干燥、600℃焙烧 10 小时。（2）经 10%硝酸处理，干燥、600℃焙烧 10 小时。（3）挤条过程中直接加入改性化合物进行氧化物改性，干燥、600℃焙烧 10 小时。（4）350-500℃水蒸气处理 2-10 小时。

在本发明的方法中，固体催化剂氧化铝由工业薄水铝石成型制得；固体催化剂高岭土由工业高岭土成型制得。

在本发明的方法中，所述分子筛选自 ZSM-5, BETA, MCM-22, 和 MCM-49, 分子筛摩尔硅铝原子比为 20-80，优选分子筛摩尔硅铝原子比为 30-50。

在本发明的方法中，分子筛成型中采用氢型或铵型分子筛，其重量含量为 60-85%，其余为粘结剂。

在本发明的方法中，多段催化剂床层可以是两段及两段以上催化剂床层，优选两段至四段的催化剂床层。

在本发明的方法中，多段催化剂床层温度 250℃-450℃，优选床层温度 300-400℃。

在本发明的方法中，原料可以从第一段全部进料，或者分段进料。

在本发明的方法中，原料可以是多组分进料，也可以是两种组份进料。

在本发明的方法中，多段催化剂床层中反应物料接触的最后一段催化剂床层为 MCM-22 或 MCM-49 分子筛催化剂。

在本发明的方法中，所述多层催化剂床层可以是同一个反应器的不同催化剂床层，或也可以是不同反应器之间的串联

在本发明的方法中，氧化物改性使用选自稀土金属氧化物和碱土金属氧化物中的一种改性或多种氧化物复合改性。

在本发明的方法中，水蒸气处理为 100%水蒸气，处理温度为 350℃-500℃，时间为 2-10 小时。

一般来说，设多段固定床的目的是为了移除反应热，或冷进料降低反应温度，保持催化剂床层轴向温度均一。在此需要进一步说明的是，本发明的多段催化剂床层除能保证催化剂床层轴向温度均一外，主要是针对该反应体系的特点，多段催化剂不同组份进料、实现不同组份在不同催化剂

上适当的反应，提高甲酚产率。原料可以是苯酚甲醇烷基化除甲酚外的所有副产物，苯甲醚，甲基苯甲醚，二甲酚。原料也可以是二甲醚和苯酚。采用本发明，实现苯酚甲醇烷基化所有副产物可循环至反应系统进行反应。除此之外，对于其他装置的副产物苯甲醚、甲基苯甲醚，二甲酚、及二甲醚，根据不同的进料量选择不同的进料段，也可实现有效转化。

苯甲醚在酸性催化剂上易发生异构化反应、歧化反应、分子重排，在强酸性位上有水参与的条件下，易发生水解反应生成苯酚和甲醇。苯酚和甲醇烷基化生成甲酚。甲基苯甲醚在酸性位上有水参与的条件下易发生水解反应，生成甲酚和甲醇。二甲酚在酸性催化剂上与苯酚进行烷基转移反应生成甲酚。

水蒸汽除作用于苯甲醚水解外，添加水蒸汽还起到增加反应物料的空速以便移出反应热，避免床层温度局部过热；减少物料粘度等作用。

针对不同催化剂的酸性位强度不同，采用不同的组份联合进料，例如苯甲醚和甲基苯甲醚进料段的要求催化剂酸性位强，宜采用 ZSM-5 及 beta 作为催化剂。

分子筛催化剂的各种改性程序的先后顺序，并不是影响催化性能的关键因素。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，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，采用本发明的一种或多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，也属于本发明的涵盖领域。例如，金属氧化物改性，水蒸气处理等单一改性均属于该专利的范围。

氧化铝及高岭土催化剂的酸性弱，在反应温度下，可发生苯酚甲醇烷基化反应，但是产物中对甲酚的含量低，通常情况可作为第一段催化剂。要获得较高的对甲酚选择性，需要在具有择形功能的催化剂上进一步反应。苯甲醚，甲基苯甲醚、二甲酚进料为第二段进料，催化剂为分子筛催化剂。

甲醇或二甲醚根据不同的产物分布，选择适宜的进料段，一般来说甲醇和二甲醚作为烷基化试剂，根据反应物流中苯酚的含量决定进料段及进料量。

需要特别说明的是，本发明中多组分多段催化剂固定床反应器，反应物流经的最后一段催化剂床层的催化剂优选是 MCM-22 分子筛催化剂或 MCM-49 分子筛催化剂。其他反应段的固体催化剂功能是转化不同的反应物。

多段反应后的反应产物，在最后一段床层甲酚进行异构化反应，产物中对位选择性进一步提高。而单纯的金属氧化物作为催化剂应用本反应，对位选择性是很低的，甚至产物中无对甲酚。

尽管实施例中采用了两段、三段催化剂床层详细的说明发明内容，实际上在第一段和最后一段催化剂床层之间可以设置多段催化剂床层，也可以实现不同产物的转化。因此四段及更多段的催化剂的床层也属于该发明的范围。多层催化剂床层，可以是同一个反应器的不同催化剂床层，也可以是不同反应器之间的串联。也就是说，不同反应器之间的串联，反应流经各反应器的催化剂床层，也是多催化剂床层，也属于本发明涵盖的领域。

对于固定床反应器来说，床层温度均一，减少进出口温差，避免催化剂床层局部过热是工业催化剂稳定性的关键。而目前研究苯酚甲醇烷基化制甲酚的研究相对较少，而以分子筛为催化剂的苯酚甲醇烷基化制甲酚的工业技术未见报道，多段床层可分段移出反应热，根据保持整体床层温度均一。避免了高温生产更多的副产物。保证了催化剂的工业稳定性及工艺的安全可靠。

实施例中的 MCM-49 分子筛是按照专利 US5236575 中的方法合成。实施例中的 MCM-22 分子筛是按照专利 US4954325 中的方法合成。ZSM-5 分子筛，南开大学催化剂厂生产，产品名称 NKF-5。beta 分子筛，南开大学催化剂厂生产，产品名称 NKF-6。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明进行作进一步阐述。

实施例 1

分子筛催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 30 的氢型 MCM-22 分子筛 170 克，与 100 克二氧化硅重量 30% 硅溶胶混合，加入一定量的乙酸

钙混合均匀，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 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 12 小时。120℃烘干，500℃焙烧 2 小时制得 A1。将 20 克 A1 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 小时制得分子筛催化剂 A。制得催化剂中分子筛的重量含量为 85%，氧化钙的重量含量 1%。

实施例 2

分子筛催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 28 的氢型 MCM-49 分子筛 170 克，与 100 克二氧化硅重量 30%硅溶胶混合，加入一定量的硝酸钡钙混合均匀，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 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 12 小时。120℃烘干，500℃焙烧 2 小时制得 B1。将 20 克 B1 在 100%水蒸气气氛中进行水蒸气处理 4 小时，处理温度为 400℃，550℃下焙烧 3 小时制得分子筛催化剂 B。制得催化剂中分子筛的重量含量为 85%，氧化钡的重量含量 3%。

实施例 3

分子筛催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 80 的氨型 ZSM-5 分子筛 170 克，与 100 克二氧化硅重量 30%硅溶胶混合，加入一定量的硝酸钡混合均匀，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 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 12 小时。120℃烘干，500℃焙烧 2 小时制得 C1。将 20 克 C1 在 100%水蒸气气氛中进行水蒸气处理 2 小时，处理温度为 500℃，550℃下焙烧 3 小时制得分子筛催化剂 C。制得催化剂中分子筛的重量含量为 85%，氧化钡的重量含量 3%。

实施例 4

分子筛催化剂的制备过程如下：摩尔硅铝比为 20 的氢型 beta 分子筛 120 克、50 克二氧化硅与 100 克二氧化硅重量 30% 硅溶胶混合，加入一定量的硝酸镧混合均匀，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 D0。20 克的母体催化剂 D0 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 D1。将 20 克 D1 在 100% 水蒸气气氛中进行水蒸气处理 2 小时，处理温度为 350℃，550℃ 下焙烧 3 小时制得分子筛催化剂 D。制得催化剂中分子筛的含量为 60%，氧化铈的重量含量 3%。

实施例 5

200 克工业薄水铝石，加入适量的 10% 的稀硝酸挤条成型，室温放置 10 小时，120℃ 干燥 10 小时。650℃ 焙烧 4 小时，制得氧化铝催化剂。

200 克工业高岭土，加入适量的 10% 的稀硝酸挤条成型，室温放置 10 小时，120℃ 干燥 10 小时。600℃ 焙烧 4 小时，制得高岭土催化剂。

实施例 6

将实施例 1-5 制得的催化剂，在多段固定床反应装置上进行反应。原料及水蒸气经预热进入催化剂床层进行反应，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 0.25μm。色谱分析条件：柱温：初温 100℃，停留 5 分钟，10℃/分钟升温速率升至 150℃，恒温 10 分钟，10℃/分钟升温速率升至 180℃，恒温 7 分钟。载气为高纯氮气，柱前压：6.5pisa，柱流速 12.6cm/sec。稀释气为水蒸气，水蒸气与进料混合物的摩尔比为 1.0。甲酚单程收率以 g 甲酚/g 催化剂. 时表示。

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

对比实施例

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。使用实施例 1 的分子筛催化剂 A, 45ml。采用一段催化剂床层，反应原料从反应器顶部进入，反应温度 300℃，重量空速 0.5h⁻¹。反应原料摩尔比苯甲醚：甲醇：苯酚：二甲酚=10：20：60：10。反应 120 小时后，产物中对位选择性 35%，甲酚单程收率 0.12g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 7

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段使用实施例 5 中的氧化铝催化剂 15ml；第二段使用实施例 1 的分子筛催化剂 A, 30ml。反应原料从反应器顶部进入，反应温度 300℃，重量空速 0.5h⁻¹。反应原料摩尔比苯甲醚：甲醇：苯酚：二甲酚=10：20：60：10。反应 1000 小时后，产物中对位选择性 38%，甲酚单程收率 0.15g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 8

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段使用实施例 5 中的氧化铝催化剂 15ml；第二段使用实施例 1 的分子筛催化剂 A, 30ml。反应原料从反应器顶部进入，反应温度 300℃，重量空速 0.8h⁻¹。反应原料摩尔比苯甲醚：甲基苯甲醚：甲醇：苯酚：二甲酚=10：5：20：60：5。反应 720 小时后，产物中对位选择性 40%，甲酚单程收率 0.14g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 9

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段使用实施例 5 中的高岭土催化剂 15ml，第二段使用实施例 2 的分子筛催化剂 B, 30ml。反应原料从反应器顶部进入，反应温度 350℃，重量空速 1.0h⁻¹。反应原料摩尔比苯甲醚：甲醇：苯酚：二甲酚=5：30：60：5。反应 120 小时后，产物中对位选择性 35%，甲酚单程收率 0.14g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 10

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段使用实施例 5 中的氧化铝催化剂 15ml；第二段使用实施例 3 的分子筛催化剂 C，15ml；第三段使用实施例 1 的分子筛催化剂 A，15ml。反应原料从反应器顶部进入，反应温度 400℃，重量空速 0.5h^{-1} 反应原料摩尔比苯甲醚：甲醇：苯酚：二甲酚=15：10：65：10。反应 120 小时后，产物中对位选择性 37%，甲酚单程收率 0.16g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 11

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段使用实施例 5 中的氧化铝催化剂 15ml；第二段使用实施例 3 的分子筛催化剂 D，15ml；第三段采用实施例 1 的分子筛催化剂 A，15ml。反应原料从反应器顶部进入，反应温度 450℃，重量空速 1.5h^{-1} 。反应原料摩尔比苯甲醚：甲醇：苯酚=5：30：65。反应 120 小时后，产物中对位选择性 35%，甲酚单程收率 0.16g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 12

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段使用实施例 5 中的氧化铝催化剂 15ml；第二段使用实施例 3 的分子筛催化剂 C，10ml；第三段采用实施例 1 的分子筛催化剂 A，20ml。反应原料从反应器顶部进入，反应温度 350℃，重量空速 1.0h^{-1} 。反应原料摩尔比为二甲醚：甲醇：苯酚：二甲酚=5：30：60：5。反应 120 小时后，产物中对位选择性 37%，甲酚单程收率 0.16g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 13

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段使用实施例 5 中的氧化铝催化剂 15ml，第一段反应进料摩尔比为苯甲醚：二甲醚：甲醇：苯酚：二甲酚=5：5：20：65：5；第二段采用实施例 1 的分子筛催化剂 A，15ml；第三段采用实施例 1 的分子筛催化剂 A，15ml

第三段进料甲醇 1.2g/h 从第三段催化剂床层顶部进入。反应温度 350℃，重量空速 1.0h⁻¹。反应 720 小时后，产物中对位选择性 37%，甲酚单程收率 0.2g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 14

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段采用实施例 5 中的高岭土催化剂 15ml；第二段采用实施例 3 的分子筛催化剂 C，20ml；第三段采用实施例 1 的分子筛催化剂 A，10ml。反应原料从反应器顶部进入，反应温度 450℃，重量空速 5h⁻¹。反应原料摩尔比为二甲醚：甲醇：苯酚：二甲酚=5：30：60：5。反应 120 小时后，产物中对位选择性 35%，甲酚单程收率 0.14g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 15

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化性能进行评价。第一段采用实施例 5 中的氧化铝催化剂 15ml；第二段采用实施例 3 的分子筛催化剂 C，10ml；第三段采用实施例 1 的分子筛催化剂 A，20ml。反应原料从反应器顶部进入，反应温度 250℃，重量空速 0.3h⁻¹ 反应原料摩尔比为二甲醚：甲醇：苯酚：苯甲醚=10：20：60：5。反应 120 小时后，产物中对位选择性 45%，甲酚单程收率 0.16g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 16

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化剂反应性能进行评价。第一段采用实施例 5 中的氧化铝催化剂 15ml，苯酚，二甲酚及甲醇从反应器顶部进料，苯酚：二甲酚：甲醇摩尔比=30：20：50；第二段采用实施例 3 的分子筛催化剂 C，15ml；第三段采用实施例 1 的分子筛催化剂 A，20ml。反应温度 320℃，重量空速 0.5h⁻¹。反应 120 小时后，产物中对位选择性 35%，甲酚单程收率 0.14g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 17

采用实施例 6 中装置及分析方法，对催化剂反应性能进行评价。第

一段采用实施例 3 中的分子筛催化剂 C, 15ml, 反应物料从反应器顶部进料, 苯酚: 甲醇摩尔比=60: 40。第一段反应温度 400℃; 第二段采用实施例 5 的氧化铝催化剂, 15ml, 反应温度 350℃; 第三段采用实施例 1 的分子筛催化剂 A, 15ml, 第三段进料甲醇 1.2g/h, 从第三段催化剂床层顶部进入。反应温度 300℃, 重量空速 0.5h^{-1} 。反应 120 小时后, 产物中对位选择性 36%, 甲酚单程收率 0.15g 甲酚/g 催化剂.时。

实施例 18

采用实施例 6 中分析方法, 装置采用两个反应器串联, 对催化性能进行评价。第一反应器采用实施例 5 中的氧化铝催化剂 20ml; 第二反应器采用实施例 3 的分子筛催化剂 C, 30ml; 反应原料从第一反应器顶部进入, 反应后的液体进入第二反应器继续进行反应。第一反应器反应温度 300℃, 第二反应器反应温度 300℃.重量空速 0.3h^{-1} 反应原料摩尔比为 甲醇: 苯酚: 苯甲醚=30: 60: 10。反应 120 小时后, 产物中对位选择性 38%, 甲酚单程收率 0.17g 甲酚/g 催化剂.时。

权 利 要 求

1、一种生产甲酚的方法，其特征在于，在反应温度 250℃-450℃、进料重量空速 $0.3-5h^{-1}$ 、常压反应条件下，将包含醚、酚和甲醇的原料经预热后与水蒸气混合连续通过多段固体催化剂床层，进行气相反应生成甲酚，其中所述固体催化剂选自氧化铝、高岭土和分子筛催化剂中一种或多种，摩尔比醚：酚：甲醇=0-30：50-70：10-50，所述酚选自苯酚、二甲酚和它们的混合物；所述醚选自苯甲醚、二甲醚、甲基苯甲醚或它们任意两种或多种的混合物。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述分子筛催化剂以分子筛为活性组分，与粘结剂混合成型，经过选自酸处理、氧化物改性和水蒸气处理中的一种或多种处理，进行酸性位调变制备而成。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述分子筛为选自 ZSM-5, BETA, MCM-22, 和 MCM-49, 分子筛摩尔硅铝原子比为 20-80。

4、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，分子筛成型中采用氢型或铵型分子筛，其重量含量为 60-85%，其余为粘结剂。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，多段催化剂床层是两段及两段以上催化剂床层，优选两段至四段的催化剂床层。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于原料从第一段全部进料，或者分段进料。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述多层催化剂床层是同一个反应器的不同催化剂床层，或是不同反应器之间的串联。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述多段催化剂床层中反应物料接触的最后一段催化剂床层为 MCM-22, 或 MCM-49 分子筛催化剂。

9、根据权利要求 2 中所述的方法，其特征在于，氧化物改性使用选自稀土金属氧化物和碱土金属氧化物中的一种改性或多种氧化物复合改性。

10、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，水蒸气处理为 100% 水蒸气，处理温度为 350℃-500℃，时间为 2-10 小时。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/077235

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 39/-; C07C 37/-; B01J 8/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI; EPODOC; CNPAT; CA on CD: cresol, phenol, xylene, anisole, dimethyl ether, methoxytoluene, methanol, water, vapor, steam, molecular sieve, aluminum oxide, Al₂O₃, kaolin, alkylation, multi-stage, fixed bed, gas phase reaction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101514144 A (HUNAN CHANGLING PETROCHEMICAL TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO., LTD.) 26 August 2009 (26.08.2009) the abstract, description, page 2, paragraph [0007]	1-10
Y	KRISHNA, G. B. et al. Al-MCM-41 catalysed alkylation of phenol with methanol. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003, volume 197, pages 255-262	1-10
A	HAN, Sen et al. Phenol Methylation with Methanol and Modified HZSM-5. Chemical Industry and Engineering. October 2003, volume 20, number 5, pages 282-285, 302	1-10
A	DURGAKUMAR, V. et al. Alkylation of Phenol with Methanol over AIPO and SAPO Molecular SIEVES. Catalysis Letters. 1990, volume 5, pages 377-384	1-10
A	US 3446856 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 27 May 1969 (27.05.1969) claims 1-10	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 07 September 2013 (07.09.2013)	Date of mailing of the international search report 03 October 2013 (03.10.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Lin Telephone No. (86-10) 62413874

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/077235

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101514144 A	26. 08. 2009	CN 101514144 B	29. 02. 2012
US 3446865 A	27. 05. 1969	BE 664648 A	29. 11. 1965
		FR 1441830 A	10. 06. 1966
		GB 1034500 A	29. 06. 1966
		DE 1263010 B	14. 03. 1968
		CH 457494 A	15. 06. 1968
		DK 122875 B	24. 04. 1972
		IL 23598 A	29. 01. 1969
		LU 48708 A	28. 07. 1965
		NL 6506830 A	30. 11. 1965
		NL 145836 B	15. 05. 1975

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/077235

Continuation of: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 39/07 (2006.01) i

C07C 37/11 (2006.01) i

B01J 8/04 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/077235

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C07C 39/-; C07C 37/-; B01J 8/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

WPI; EPODOC; CNPAT; CA on CD; cresol, phenol, xylene, anisole, dimethyl ether, methoxytoluene, methanol, water, vapor, steam, molecular sieve, aluminum oxide, Al₂O₃, kaolin, alkylation, multi-stage, fixed bed, gas phase reaction, 甲酚, 苯酚, 二甲酚, 苯甲醚, 二甲醚, 甲基苯甲醚, 甲醇, 水, 水蒸气, 分子筛, 氧化铝, 高岭土, 烷基化, 多段, 固体催化剂床, 固定床, 气相反应

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101514144 A (湖南长岭石化科技发展有限公司) 26. 8 月 2009 (26. 08. 2009) 摘要, 说明书第 2 页第 7 段	1-10
Y	KRISHNA, G. B. 等. Al-MCM-41 catalysed alkylation of phenol with methanol. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2003, 第 197 卷, 第 255-262 页	1-10
A	韩森等. 改性 HZSM-5 分子筛上苯酚与甲醇的烷基化反应. 化学工业与工程. 10 月 2003, 第 20 卷, 第 5 期, 第 282-285, 302 页	1-10
A	DURGAKUMAR, V. 等. Alkylation of Phenol with Methanol over AIPO and SAPO Molecular Sieves. Catalysis Letters. 1990, 第 5 卷, 第 377-384 页	1-10
A	US 3446856 A (General Electric Company) 27.5 月 1969 (27. 05. 1969) 权利要求 1-10	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
07. 9 月 2013 (07. 09. 2013)

国际检索报告邮寄日期
03.10 月 2013 (03.10.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员
李林
电话号码: (86-10) **62413874**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/077235

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 101514144 A	26. 08. 2009	CN 101514144 B	29. 02. 2012
US 3446856 A	27. 05. 1969	BE 664648 A	29. 11. 1965
		FR 1441830 A	10. 06. 1966
		GB 1034500 A	29. 06. 1966
		DE 1263010 B	14. 03. 1968
		CH 457494 A	15. 06. 1968
		DK 122875 B	24. 04. 1972
		IL 23598 A	29. 01. 1969
		LU 48708 A	28. 07. 1965
		NL 6506830 A	30. 11. 1965
		NL 145836 B	15. 05 1975

续：主题分类：

C07C 39/07 (2006.01) i

C07C 37/11 (2006.01) i

B01J 8/04 (2006.01) i