(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001211 B
(45)授权公告日 2021.10.29

(21)申请号 201580065029.0
(22)申请日 2015.10.02
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107001211 A
(43)申请公布日 2017.08.01
(30)优先权数据
62/058,886 2014.10.02 US
62/091,995 2014.12.15 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.31
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/053715 2015.10.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/054506 EN 2016.04.07
(73)专利权人 孟山都技术公司
地址 美国密苏里州
(72)发明人 K-T·万 J·H·安 J·王 D·普罗布斯特
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
代理人 郜红 邵长准
(51)Int.Cl.
C07C 39/30(2006.01)
(56)对比文件
US 4568777 A,1986.02.04
US 4568777 A,1986.02.04
US 4418235 A,1983.11.29
WO 2013123299 A1,2013.08.22
US 8513150 B2,2013.08.20
US 5648562 A,1997.07.15
CN 102125035 A,2011.07.20
审查员 王欢

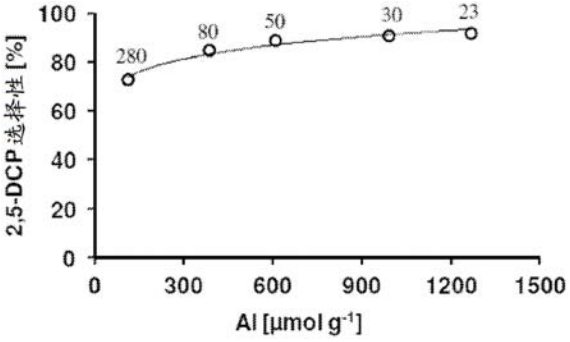
权利要求书2页 说明书50页 附图12页

(54)发明名称

制备2,5-二氯苯酚的方法

(57)摘要

本发明描述了生产2,5-二氯苯酚和3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的方法。提供了经沸石催化剂使2,4-二氯苯酚异构化以形成2,5-二氯苯酚的各种方法。还描述了制备2,5-二氯苯酚的方法,其包括使1,4-二氯苯羟基化。本发明还涉及生产3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的方法。



CN 107001211 B

1.一种生产2,5-二氯苯酚的方法,所述方法包括:

使包含2,4-二氯苯酚的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使所述2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚,其中所述沸石催化剂具有不大于35:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比,其中沸石催化剂包括选自pentasil沸石、β沸石、八面沸石及其混合物的沸石。

2.如权利要求1所述的方法,其中所述SiO_2/Al_2O_3摩尔比为23:1至35:1。

3.如权利要求1所述的方法,其中所述SiO_2/Al_2O_3摩尔比不大于30:1。

4.如权利要求1所述的方法,其中所述SiO_2/Al_2O_3摩尔比为20:1至30:1。

5.如权利要求1所述的方法,其中所述SiO_2/Al_2O_3摩尔比为23:1至30:1。

6.如权利要求1所述的方法,其中所述SiO_2/Al_2O_3摩尔比为23:1。

7.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述沸石催化剂包含ZSM沸石。

8.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述沸石催化剂包含HZSM-5沸石、HZSM-11沸石或其混合物。

9.如权利要求1至6中任一项所述的方法,进一步包括将水进料到所述异构化区。

10.如权利要求9所述的方法,其中将所述水连续进料到所述异构化区。

11.如权利要求9所述的方法,其中将所述水间歇进料到所述异构化区。

12.如权利要求9所述的方法,其中将所述水作为蒸汽进料到所述异构化区。

13.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述沸石催化剂包括脱硅沸石催化剂。

14.如权利要求13所述的方法,其中所述脱硅沸石催化剂具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大至少50%的介孔-大孔体积,其中所述介孔-大孔体积定义为可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔的体积。

15.如权利要求14所述的方法,其中所述脱硅沸石催化剂的所述介孔-大孔体积比脱硅之前的所述初始沸石催化剂的所述介孔-大孔体积大50%至500%。

16.如权利要求13所述的方法,其中所述沸石催化剂具有至少0.15cm^3/g的介孔-大孔体积。

17.如权利要求16所述的方法,其中所述沸石催化剂的所述介孔-大孔体积为0.15cm^3/g至0.3cm^3/g。

18.如权利要求1至6中任一项所述的方法,进一步包括将3,4-二氯苯酚进料到所述异构化区。

19.如权利要求18所述的方法,其中所述进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为10:1至50:1。

20.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述异构化是在220℃至550℃的催化剂温度下进行的。

21.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述的2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为50%至99%。

22.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述2,4-二氯苯酚的转化率在10%至65%的范围内。

23.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述进料包含进料气体,所述进料气体

包含2,4-二氯苯酚且所述进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为0.05kPa至10kPa。

24.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中在500℃至1000℃的范围内的温度下焙烧所述沸石催化剂。

25.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中3,4-二氯苯酚的摩尔产率不到5%。

26.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和不到5%。

27.如权利要求1至6中任一项所述的方法,进一步包括再生所述沸石催化剂。

28.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中将包含2,4-二氯苯酚的所述进料作为液体提供到所述异构化区。

29.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中将包含2,4-二氯苯酚的所述进料作为气体提供到所述异构化区。

30.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中所述异构化区包括包含所述沸石催化剂的固定床。

31.如权利要求1至6中任一项所述的方法,进一步包括:

暂停使包含2,4-二氯苯酚的所述进料与所述沸石催化剂接触;并

在250℃至375℃的温度下使所述沸石催化剂与蒸汽接触以使所述催化剂恢复活性。

32.如权利要求31所述的方法,其中所述方法进一步包括使包含2,4-二氯苯酚的进料流与恢复活性的沸石催化剂接触。

33.如权利要求1至6中任一项所述的方法,其中异构化区的进料包含通过如下方法制备的2,4-二氯苯酚:

在羟基化区中在第一沸石催化剂的存在下用氧化剂使1,4-二氯苯羟基化以形成包含2,5-二氯苯酚和2,4-二氯苯酚的羟基化反应产物;以及

从所述羟基化反应产物中分离所述2,4-二氯苯酚的至少一部分以形成包含2,4-二氯苯酚的级分。

34.如权利要求33所述的方法,其中所述氧化剂包括一氧化二氮。

35.如权利要求33所述的方法,其中所述第一沸石催化剂包含金属促进的硅铝酸盐沸石。

36.如权利要求33所述的方法,其中所述第一沸石催化剂包含铁促进的硅铝酸盐沸石。

37.如权利要求33所述的方法,其中所述第一沸石催化剂包含Fe-ZSM-5沸石。

38.如权利要求36或37所述的方法,其中所述铁促进的沸石的铁负载量在总催化剂重量的0.01重量%至2重量%的范围内。

39.如权利要求33所述的方法,其中所述第一沸石催化剂具有在20:1至1000:1的范围内的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

40.如权利要求33所述的方法,其中在250℃至550℃的范围内的温度下使包含所述1,4-二氯苯的进料气体与所述第一沸石催化剂在所述羟基化区中接触。

制备2,5-二氯苯酚的方法

发明领域

[0001] 本发明通常涉及生产2,5-二氯苯酚的方法。根据本发明的各种方法包括经沸石催化剂使2,4-二氯苯酚异构化以形成2,5-二氯苯酚。本发明进一步涉及制备2,5-二氯苯酚的方法,包括使1,4-二氯苯羟基化。本发明还涉及生产3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 二氯苯酚类是制备各种化学产品的有用的中间体。特别地,某些除草剂是由二氯苯酚类制备的。例如,可由2,4-二氯苯酚制备2,4-二氯苯氧基乙酸(2,4-D)。参见第2,480,817和2,651,659号美国专利。另外,可由2,5-二氯苯酚制备3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)。参见例如第3,013,054和5,648,562号美国专利。

[0004] 随着在各种农作物中引入麦草畏耐受特性,麦草畏正成为越来越重要的除草剂。然而,生产麦草畏的方法仍存在困难。原材料成本高、方法转化率和选择性低以及废物量大是这些方法中仍然存在的问题。此外,预计起始材料2,5-二氯苯酚显著地促成了原材料成本高。因此,仍然需要开发生产包括2,5-二氯苯酚在内的麦草畏的关键中间体的改进方法,以提高方法的经济性。

[0005] 第4,568,777号美国专利提出了使用某些类型的沸石催化剂使单或二氯苯酚(包括2,4-二氯苯酚)异构化的方法。然而,此方法未能实现对2,5-二氯苯酚异构体的高选择性。因此,仍然需要开发对2,5-二氯苯酚有高选择性且降低原材料成本并减少废产物的商业上可行的方法。

[0006] 发明概述

[0007] 简言之,在一些方面,本发明涉及生产2,5-二氯苯酚的方法,包括使包含2,4-二氯苯酚的进料气体或液体与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚。在各种方法中,沸石催化剂具有不大于约35:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。在各种方法中,沸石催化剂包括具有不大于约80:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比的脱硅沸石催化剂。在各种方法中,脱硅沸石催化剂具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大至少约50%、至少约75%、至少约100%、至少约125%、至少约150%、至少约175%、至少约200%、至少约225%、至少约250%、至少约275%或至少约300%的介孔-大孔体积(>20Å至2500Å)。在各种方法中,沸石催化剂具有至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。在各种方法中,包含2,4-二氯苯酚的进料进一步包含水(例如,蒸汽)。在各种方法中,包含2,4-二氯苯酚的进料进一步包含3,4-二氯苯酚。在各种方法中,包含2,4-二氯苯酚的进料进一步包含2,5-二氯苯酚和3,4-二氯苯酚。另外,各种方法进一步包括暂停使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂接触,并在约250℃至约375℃的温度下使沸石催化剂与蒸汽接触以使催化剂恢复活性。

[0008] 在其它方面,本发明涉及生产2,5-二氯苯酚的方法,包括在羟基化区中在第一沸石催化剂的存在下用氧化剂使1,4-二氯苯羟基化以形成包含2,5-二氯苯酚和2,4-二氯苯酚的羟基化反应产物;从羟基化反应产物中分离2,4-二氯苯酚的至少一部分以形成包含2,

4-二氯苯酚的级分;以及使包含2,4-二氯苯酚的级分与酸形式的第二沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚。

[0009] 在进一步的方面,本发明涉及生产3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的方法,包括使根据本文描述的各种方法制备的2,5-二氯苯酚的至少一部分羧化以产生2-羟基-3,6-二氯苯甲酸,以及使2-羟基-3,6-二氯苯甲酸甲基化/皂化或选择性甲基化为3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸。

[0010] 在下文中,其它目的及特征将部分地显而易见且部分地予以指出。

[0011] 附图简述

[0012] 图1-5给出来自实施例2中描述的实验的各种结果。

[0013] 图6和7给出在异构化反应器的进料气体中的2,4-二氯苯酚的各种分压下2,5-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的比率同累积2,4-二氯苯酚转化率的关系图。

[0014] 图8和9给出在异构化反应器的进料气体中的2,4-二氯苯酚的测试分压下2-氯苯酚与3-氯苯酚和4-氯苯酚的比率同累积2,4-二氯苯酚转化率的关系图。

[0015] 图10给出在各种催化剂温度下2,5-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的比率同累积2,4-二氯苯酚转化率的关系图。

[0016] 图11给出在各种催化剂温度下2-氯苯酚与3-氯苯酚和4-氯苯酚的比率同累积2,4-二氯苯酚转化率的关系图。

[0017] 图12显示对于未改性的ZSM-5沸石和脱硅ZSM-5沸石的2,5-二氯苯酚生产率。

[0018] 图13显示对于未改性的ZSM-5沸石和脱硅ZSM-5沸石的2,5-二氯苯酚选择性。

[0019] 图14显示对于有和没有定期共进料蒸汽情况下反应的2,5-二氯苯酚的产率。

[0020] 图15显示对于有和没有共进料蒸汽情况下反应的2,5-二氯苯酚的产率。

[0021] 图16显示对于新制催化剂(正方形)和再生催化剂(圆圈)的2,4-二氯苯酚转化率同运行时间(time on stream)的关系。

[0022] 图17显示对于新制催化剂(正方形)和再生催化剂(圆圈)的2,5-二氯苯酚选择性同运行时间的关系。

[0023] 图18显示在某些实施例中描述的各种实验的反应器设置。

[0024] 图19给出来自实施例17中描述的实验的各种结果。

[0025] 优选实施方案的描述

[0026] 本发明的各方面涉及生产2,5-二氯苯酚的方法。本发明的其它方面涉及生产3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的方法。

[0027] 本发明的一方面涉及使2,4-二氯苯酚异构化的方法,其对于2,5-二氯苯酚具有高选择性。对于2,5-二氯苯酚具有高选择性的方法减少了诸如一氯苯酚类及3,4-二氯苯酚的需要与产物分离并处置或进一步处理以进行再循环的废产物的量。因此,根据本发明对于2,5-二氯苯酚的选择性增加的方法显著地提高了方法的经济性。

[0028] 本发明的另一方面涉及使2,4-二氯苯酚异构化的方法,其2,5-二氯苯酚的产率提高。提供较高的2,5-二氯苯酚的产率的方法有利地提高了生产速率并降低了能量成本,这提高了方法的经济性。本发明进一步的方面涉及使2,4-二氯苯酚异构化的方法,其包括改进的恢复催化剂活性程序,所述程序比常规程序需要的能量输入少,这也提高了方法的经济性。

[0029] 本发明的另一方面涉及通过使1,4-二氯苯羟基化制备2,5-二氯苯酚的方法。1,4-二氯苯是在生产各种化学产品中使用的广泛普及的工业前体。因此，预期在生产2,5-二氯苯酚中使用1,4-二氯苯作为起始材料能降低试剂成本并提高方法的经济性，特别是对于使用2,5-二氯苯酚作为关键中间体的下游过程而言。

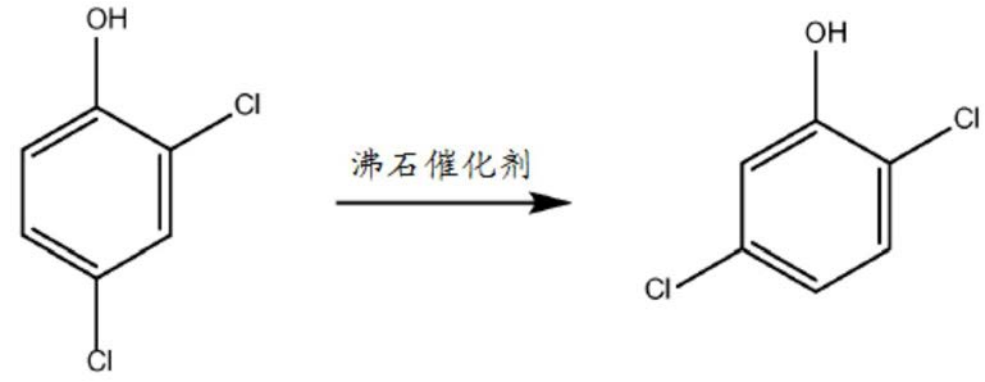
[0030] 本发明的又一方面涉及通过使1,4-二氯苯羟基化制备2,5-二氯苯酚的方法，其包括分离在羟基化反应中产生的2,4-二氯苯酚的至少一部分并使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚。使2,4-二氯苯酚副产物异构化有益地提高了所需2,5-二氯苯酚产物的总产率。

[0031] 本发明进一步的方面涉及由根据本文描述的各种方法产生的2,5-二氯苯酚制备3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的方法。

[0032] 2,4-二氯苯酚的异构化

[0033] 根据本发明生产2,5-二氯苯酚的各种方法包括使2,4-二氯苯酚异构化。一般地，所述方法包括使用沸石催化剂。特别地，根据本发明生产2,5-二氯苯酚的异构化方法包括使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚，如下所示。

[0034]



2,4-二氯苯酚 (2,4-DCP)　　2,5-二氯苯酚 (2,5-DCP)

[0035] 包含2,4-二氯苯酚的进料可作为气体或液体被提供到异构化区。

[0036] 合适的沸石催化剂包括中孔尺寸和大孔尺寸沸石。合适的中孔尺寸沸石包括pentasil沸石，如ZSM-5和ZSM-11，而大孔尺寸沸石包括β沸石和八面沸石，如Y沸石。因此，沸石催化剂可包含至少一种选自由ZSM、β沸石、Y沸石及其混合物组成的组的硅铝酸盐沸石。在本发明的各种异构化方法中，沸石催化剂包含硼促进的沸石或选自由硅钛酸盐、硅铝酸盐、硅铁酸盐和硅镓酸盐组成的组的金属促进的沸石。

[0037] 在本发明的各种异构化方法中，沸石催化剂包含酸形式的沸石。例如，沸石催化剂包括酸形式的中孔尺寸沸石，如ZSM-5沸石(例如，HZSM-5)，或大孔尺寸沸石，包括β沸石和八面沸石，如Y沸石。可通过在升高的温度下焙烧铵形式的沸石催化剂来制备酸形式(也被称为质子形式或氢形式)的沸石催化剂。在本发明的各种方法中，可在至少约450℃、至少约500℃、至少约510℃、至少约520℃、至少约530℃、至少约540℃或至少约550℃的温度下焙烧沸石。焙烧温度可在约500℃至约1000℃、约500℃至约900℃、约500℃至约800℃、约500℃至约700℃、约520℃至约600℃、约530℃至580℃或约540℃至560℃的范围内。另外，也可由钠形式的沸石制备酸形式的沸石催化剂。在这种技术中，使钠形式经受与铵盐的离子交

换以形成铵形式的沸石。随后，可将铵形式焙烧成酸形式。

[0038] 在本发明的各种异构化方法中，SiO_2/Al_2O_3的摩尔比是沸石催化剂的重要方面。意外的是，申请人已发现，当SiO_2/Al_2O_3摩尔比不大于约35:1时，则催化剂对2,5-二氯苯酚的选择性显著提高。另外，在一些情况下，当SiO_2/Al_2O_3摩尔比不大于约35:1时，可有利地提高2,4-二氯苯酚的转化率。降低SiO_2/Al_2O_3摩尔比增加了沸石骨架中存在的铝的相对量。不受理论的约束，据信铝充当异构化的酸位点。因此，在根据本发明的各种方法中，沸石催化剂可具有不大于约35:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。在某些方法中，沸石催化剂可具有不大于约30:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0039] 已进一步发现，在一些情况下使SiO_2/Al_2O_3摩尔比降低到低于约20:1或约23:1会降低催化剂的活性。例如，已发现当与使用具有在30:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比的沸石催化剂的转化率相比时，在SiO_2/Al_2O_3摩尔比低于约20:1或低于约23:1时，2,4-二氯苯酚的转化率降低。申请人认为在沸石骨架中有若干可能的铝(活性位点)分布及位置，并且这些取决于SiO_2/Al_2O_3摩尔比以及沸石的合成参数。不受理论的约束，申请人认为催化剂的活性取决于相对“孤立”(或不具有邻近或相邻铝物质)的酸位点的数量，这可能是因为相邻的活性位点增加了异构化所需的活化能(来自扭曲的键角，改变稳定过渡态的能力)或者这些相邻位点增强了两种反应物分子的吸附，其对异构化产生了另外的空间位阻。因此，在本发明的各种方法中，沸石催化剂可具有不大于约35:1但至少约23:1(即，约23:1至约35:1或约23:1至约30:1)的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0040] 在本发明的一些异构化方法中，申请人已发现，脱硅沸石催化剂具有高选择性并且使2,5-二氯苯酚的产率提高。可通过用例如NaOH的一种或多种溶液的浸出技术来实施沸石催化剂的脱硅。可在浸出期间施加热(例如，在65-80℃下加热)。浸出程序将酸(质子)形式的催化剂转化为钠形式。因此，可使钠形式经历与诸如$(NH_4)_2SO_4$的铵盐的离子交换以形成铵形式的沸石。随后，可将铵形式焙烧成酸形式(例如，在空气中在550℃下焙烧24小时以将沸石转化为酸形式(即，HZSM-5)。

[0041] 在采用脱硅沸石催化剂的方法中，沸石的SiO_2/Al_2O_3摩尔比可大于约35:1。例如，沸石的SiO_2/Al_2O_3摩尔比可高达约80:1、约60:1或约55:1(例如，约23:1至约80:1；约23:1至约60:1；或约23:1至约55:1)。据信脱硅程序增大了中孔体积，但保持了中值孔宽度和微孔体积。因此，脱硅沸石催化剂显示出较大的介孔-大孔体积，所述介孔-大孔体积在本文中被定义为可归因于具有大于20 Å及大到2500 Å的直径的孔的体积。虽然不是完全理解，但据信通过脱硅增大催化剂的中孔体积增加了可及活性酸位点的浓度。用脱硅催化剂的产率显著较高，表明催化剂孔口区域中的酸位点是在2,4-二氯苯酚的异构化中2,5-二氯苯酚的产率较高的主要原因。与未脱硅的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积相比，脱硅程序可使沸石催化剂的介孔-大孔体积(>20 Å直到2500 Å)增大至少约50％、至少约75％、至少约100％、至少约125％、至少约150％、至少约175％、至少约200％、至少约225％、至少约250％、至少约275％或至少约300％。因此，生产2,5-二氯苯酚的另一种方法包括使包含2,4-二氯苯酚的进料与酸形式的脱硅沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚，其中脱硅沸石催化剂具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大至少约50％、至少约75％、至少约100％、至少约125％、至少约150％、至

少约175％、至少约200％、至少约225％、至少约250％、至少约275％或至少约300％的介孔-大孔体积(>20Å直到2500 Å)。

[0042] 脱硅沸石催化剂可具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大约50％至约500％、约50％至约400％、约50％至约300％、约100％至约500％、约100％至400％、约100％至约300％、约200％至约500％、约200％至约400％或约200％至约300％的介孔-大孔体积>20 Å直到2500 Å)。例如,对于初始SiO_2/Al_2O_3摩尔比为55:1的沸石催化剂(例如,H-ZSM-5),脱硅程序可使介孔-大孔体积(20 Å至2500 Å)增大到至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g。脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积20 Å至2500 Å)可以为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0043] 不管对沸石催化剂进行任何改性,沸石催化剂均可具有至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。例如,沸石催化剂的介孔-大孔体积可以为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。另外,沸石催化剂的SiO_2/Al_2O_3摩尔比可不大于约80:1、不大于约60:1或不大于约55:1。例如,沸石催化剂的SiO_2/Al_2O_3摩尔比可以为约23:1至约80:1;约23:1至约60:1;或约23:1至约55:1。

[0044] 如S.Brunauer,P.H.Emmett,E.Teller,J.Am.Chem.Soc.1938,60,309-331中所述,根据BET法测定沸石的比表面积。根据E.P.Barrett,L.G.Joyner,P.P.Halenda,J.Am.Chem.Soc.1951,73,373-380中所述的BJH法测定平均孔宽度和孔体积。

[0045] 与沸石催化剂的SiO_2/Al_2O_3摩尔比相关的是活性铝位点(没有次近邻铝原子,即Al-O-Si-O-Al序列)的浓度。在本发明的各种异构化方法中,活性铝位点的数量可大于约500μmol/g、大于约550μmol/g或大于约580μmol/g。活性铝位点的数量可在约500μmol/g至约650μmol/g、约550μmol/g至约650μmol/g、约580μmol/g至约650μmol/g或约580μmol/g至约600μmol/g范围内。

[0046] 一般来说,可以诸如固定床的已知工业反应器模式进行异构化方法。

[0047] 在一些异构化方法中,催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速(重量对进料)为至少约1000g·s/g、至少约5000g·s/g、至少约10000g·s/g、至少约20000g·s/g、至少约50000g·s/g或至少约70000g·s/g。例如,催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速可以为约1000g·s/g至约150000g·s/g、约5000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约120000g·s/g、约20000g·s/g至约100000g·s/g或约20000g·s/g至约70000g·s/g。

[0048] 可以在宽温度范围内进行本发明的异构化方法。一般地,在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约

280℃至约325℃或约290℃至约310℃的范围内的催化剂温度下使催化剂与包含2,4-二氯苯酚的进料接触。

[0049] 在本发明的各种方法中,催化剂的温度不高于约450℃,因为在某些情况下已发现反应物可能会降解,并且在高于450℃的温度下可能会产生不期望的产物。申请人已发现,当将催化剂温度控制在某一范围内时,对2,5-二氯苯酚的选择性提高。不受理论的约束,据信相对于在此温度范围内发生的异构化反应而言,分解反应受到限制。已发现在此受控的温度下异构化变得比热分解相对更快,因为异构化可能具有比分解反应更低的活化能。此外,据信在此温度范围内的异构化反应中,相对于来自所需4→5氯移位的2,5-二氯苯酚而言,由2→3氯移位得到的3,4-二氯苯酚不大有利。因此,当将催化剂温度保持在这些温度范围内时可实现2,5-二氯苯酚选择性的提高。在这些限度之外的催化剂温度下有可能的是,可能有利于其它异构体,如3,4-二氯苯酚和2,6-二氯苯酚,并且可能促进其它分解反应及催化剂失活。特别地,当催化剂的温度在约250℃至约375℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约285℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的范围内时,在一些方法中可实现选择性的提高。另外,已发现在各种方法中,催化剂的温度可低于300℃(例如,低于约290℃或低于约285℃)。

[0050] 可将包含2,4-二氯苯酚的进料作为气体或液体引入到异构化区。当将气态2,4-二氯苯酚引入含有沸石催化剂的异构化反应区时,进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压可以为至少约0.05kPa、至少约0.5kPa、至少约1kPa。到异构化反应区的进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压可以为约0.05kPa至约10kPa、约0.5kPa至约10kPa或约1kPa至约10kPa。在一些情况下,可通过增加2,4-二氯苯酚分压来提高2,5-二氯苯酚的选择性,因为据信相对于2,5-二氯苯酚的形成,3,4-二氯苯酚副产物的形成可减少。据信,紧靠2,4-二氯苯酚(以及2,5-二氯苯酚)的OH基团在2-位的氯在较高的分压下可受到更多的“保护”(即,相对于在其它位置的脱氯而言,2,4-二氯苯酚和2,5-二氯苯酚的脱氯在较高的分压下可能不大有利)。

[0051] 可在诸如氮或氩气的惰性气氛中进行异构化反应。在一些情况下,已发现降低氧和水浓度有利地抑制一氯苯酚类的形成。据信水与苯酚类的氯基团相互作用并加速脱氯途径。因此,可在基本上不含氧和水的气氛中进行异构化反应。

[0052] 尽管如此,已经意外地发现在一些情况下,水在异构化区中的存在有益地提高了沸石催化剂的活性。因此,生产2,5-二氯苯酚的各种异构化方法包括使包含2,4-二氯苯酚和水的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚。不受理论的约束,据信水最有可能与在反应条件下不可逆地结合于催化剂的活性位点的大的芳族物质反应或降低其结合能,使结合的分子能自沸石解离。

[0053] 可将水随含有2,4-二氯苯酚的进料、经由单独的料流或按这两者的方式进料到异构化区。另外,可将水连续或间歇地进料到异构化区。已发现,在各种情况下,以相对低的流速连续地或者以间歇的方式进水会保持选择性水平提高,同时增加2,5-二氯苯酚的产率。

[0054] 一般来说,与催化剂的重量相比时,进料到异构化区的水的量相对少。因此,每小时催化剂与水的重量比通常为至少约150:1、至少约200:1、至少约300:1或至少约400:1。催化剂与水的重量比可在约150:1至约500:1、约150:1至约400:1、约200:1至约500:1或约200:1至约400:1范围内。另外,每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比通常为至少约

5:1、至少约10:1、至少约15:1或至少约20:1。进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比可在约5:1至约30:1、约5:1至约25:1、约5:1至约20:1或约10:1至约20:1范围内。

[0055] 可在沸石催化剂的温度下将水进料到异构化区。例如，当进料是气体时，可在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的温度下将水作为蒸汽进料到异构化区。

[0056] 已进一步发现，可通过将3,4-二氯苯酚共进料到异构化区来提高2,5-二氯苯酚的选择性。因此，本发明生产2,5-二氯苯酚的另一种方法包括使包含2,4-二氯苯酚和3,4-二氯苯酚的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚。可将3,4-二氯苯酚随含有2,4-二氯苯酚的进料、经由单独的料流或按这两者的方式进料到异构化区。另外，可将3,4-二氯苯酚连续或间歇地进料到异构化区。3,4-二氯苯酚可以是可由异构化反应产物的下游分离过程得到的含有2,4-二氯苯酚的再循环料流的组分。在该种情况下，可将含有2,4-二氯苯酚和3,4-二氯苯酚的再循环料流进料到异构化区。到异构化区的进料还可含有少部分的2,5-二氯苯酚(例如，作为含有2,4-二氯苯酚和3,4-二氯苯酚混合物的再循环料流的组分)。据信进料中的2,5-二氯苯酚的存在会因增加2,5-二氯苯酚到3,4-二氯苯酚的偏离目标的异构化而降低选择性。然而，已发现将3,4-二氯苯酚共进料到异构化区会有益地限制这种选择性的降低。

[0057] 通常情况下，与进料中的2,4-二氯苯酚的量相比，进料到异构化区的3,4-二氯苯酚的量相对少。因此，2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比通常为至少约10:1、至少约15:1、至少约20:1、至少约30:1或至少约40:1。例如，2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比可在约10:1至约50:1、约10:1至约40:1、约10:1至约30:1、约10:1至约20:1、约15:1至约50:1、约15:1至约40:1、约15:1至约30:1、约15:1至约20:1、约20:1至约50:1、约20:1至约40:1或约20:1至约30:1范围内。

[0058] 如所述的那样，本发明的各种异构化方法通常提高对2,5-二氯苯酚的选择性。通常情况下，使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为至少约50％、至少约60％、至少约70％、至少约80％、至少约85％、至少约90％或至少约95％。使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性可以为约50％至约99％、约70％至约99％、约70％至约97％、约70％至约95％、约80％至约99％、约80％至约97％、约80％至约95％、约85％至约97％、约85％至约95％或约90％至约97％。根据等式(A)定义在异构化反应中对2,5-二氯苯酚的选择性：

[0059] $$2,5-\mathrm{DCP}\ \text{选择性} = \frac{2,5-\mathrm{DCP}\text{的摩尔数}}{\sum(\text{除}\ 2,4-\mathrm{DCP}\ \text{外所有苯酚类的摩尔数})} \times 100\%\ (A)$$

[0060] 由于分析的限制，可能无法对所有苯酚类及降解物进行定量。因此，除2,4-二氯苯酚外的所有苯酚类的摩尔数的总和可近似为2,3-二氯苯酚；2,5-二氯苯酚；2,6-二氯苯酚；3,4-二氯苯酚；2-氯苯酚；3-氯苯酚；和4-氯苯酚的摩尔数的总和。

[0061] 进一步地，本发明的异构化方法通常提供至少约10％、至少约15％、至少约20％或至少约25％的2,4-二氯苯酚的转化率。2,4-二氯苯酚的转化率水平可在沸石催化剂的寿命

期内变化。例如，已经观察到当使用新制的沸石催化剂达有限量的运行时间时可得到高转化率(例如，大于40％)。随着运行时间增加，催化剂可失活(例如，通过焦化)到降低转化率的某一程度。然而，已经观察到，催化剂在达到稳态后可持续延长的时间段(例如4至5天)稳定而不显著失活。最终，当不能保持可接受的转化率时，可能需要将催化剂再生。因此，对于给定的催化剂装料，2,4-二氯苯酚的转化率可取决于运行时间的长度。因此，在催化剂的运行时间中的某一时刻，2,4-二氯苯酚的转化率可在约10％至约65％、约10％至约60％、约10％至约50％、约10％至约45％、约15％至约65％、约15％至约60％、约15％至约50％、约20％至约65％、约20％至约60％、约20％至约50％或约20％至约40％的范围内。根据等式(B)定义2,4-二氯苯酚的转化率：

[0062] $$\frac{\text{反应的 2,4 − DCP 的摩尔数}}{\sum(\ \text{反应产物中所有苯酚类的摩尔数}\ )} \times 100\% \quad (B)$$

[0063] 反应产物中所有苯酚类的摩尔数的总和可近似为2,3-二氯苯酚;2,4-二氯苯酚;2,5-二氯苯酚;2,6-二氯苯酚;3,4-二氯苯酚;2-氯苯酚;3-氯苯酚;和4-氯苯酚的摩尔数的总和。

[0064] 异构化反应可产生各种偏离目标的苯酚类，如3,4-二氯苯酚;2,6-二氯苯酚;2-氯苯酚;3-氯苯酚;和4-氯苯酚。因此，异构化反应产物可包括选自3,4-二氯苯酚、2,6-二氯苯酚、4-氯苯酚、3-氯苯酚、2-氯苯酚及其混合物的一种或多种偏离目标的苯酚类。已发现3,4-二氯苯酚是所产生的主要偏离目标的苯酚类之一。异构化反应产物中3,4-二氯苯酚的摩尔产率通常可不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0065] 一氯苯酚类也是另一种主要的偏离目标的产物。2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和可不到约不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0066] 本发明的异构化方法还可包括催化剂再生步骤，其中在运行使用时段之后，在空气中在升高的温度(例如，至少约500℃或约500℃至约600℃)下焙烧沸石催化剂。在一些情况下，已发现在高温下(例如在约700℃或更高下)用蒸汽再生沸石催化剂会负面地影响2,4-二氯苯酚的转化率及再生催化剂对2,5-二氯苯酚的选择性两者。不受理论的约束，据认为这些负面的影响是由于活性酸位点通过脱铝过程损失而引起的。据信脱铝增加了缺陷(非活性)位点的浓度并且可导致SiO_2/Al_2O_3比率的提高。

[0067] 申请人还已经发现，可替代地采用相对低温的恢复活性方法将在本发明的异构化方法中使用的沸石催化剂再生。因此，本发明生产2,5-二氯苯酚的另一种方法包括使包含2,4-二氯苯酚的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚;暂停使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂接触;并在约250℃至约375℃的温度下使沸石催化剂与蒸汽接触以使催化剂恢复活性。蒸汽的温度可在约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的范围内(例如，约300℃)。另外，在异构化反应期间，蒸汽的温度可与催化剂温度相同或近似相同(+/-5％或10％)。

[0068] 可按若干方式进行暂停与进料的接触。例如，可停止向异构化区进料，然后可将蒸汽进料到异构化区以使沸石催化剂与蒸汽接触。或者，为了暂停与进料接触，可将沸石催化剂自异构化区取出并然后与蒸汽接触。恢复活性之后，可用诸如氮的惰性气体吹扫沸石催

化剂。另外，在恢复活性后，可将沸石催化剂重新部署在异构化区中(即，重新接触包含2,4-二氯苯酚的进料流)。

[0069] 可单独或组合地采用本文关于本发明的异构化方法描述的任何特征或方面。例如，根据本发明生产2,5-二氯苯酚的一种异构化方法包括使包含2,4-二氯苯酚的进料(气体或液体)与酸形式的沸石催化剂(例如，HZSM-5沸石)在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚，其中沸石催化剂具有不大于约35:1(或约20:1至约35:1)的SiO_2/Al_2O_3摩尔比，且在约250℃至约550℃、约275℃至约550℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的温度下进行异构化。

[0070] 此外，例如，根据本发明生产2,5-二氯苯酚的异构化方法包括使包含2,4-二氯苯酚的进料(气体或液体)与酸形式的沸石催化剂(例如，HZSM-5沸石)在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚，其中所述方法包括以下特征中的一项或多项：

[0071] • 沸石催化剂具有不大于约35:1的$SiO_2/Al2O_3$摩尔比。

[0072] • 沸石催化剂包括脱硅沸石催化剂，所述脱硅沸石催化剂具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大至少约50％、至少约75％、至少约100％、至少约125％、至少约150％、至少约175％、至少约200％、至少约225％、至少约250％、至少约275％或至少约300％的介孔-大孔体积(> 20Å 至 2500Å)；

[0073] • 沸石催化剂(或脱硅沸石催化剂)具有至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积；

[0074] • 包含2,4-二氯苯酚的进料进一步包含水(例如，蒸汽)；

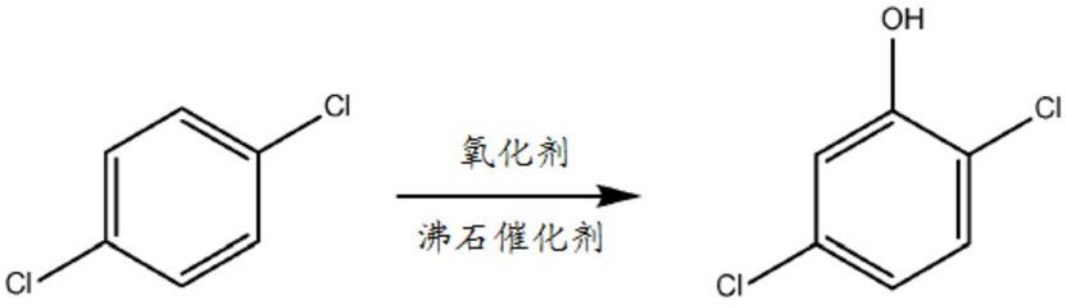
[0075] • 包含2,4-二氯苯酚的进料进一步包含3,4-二氯苯酚；和/或

[0076] • 所述方法进一步包括暂停使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂接触，并在约250℃至约375℃的温度下使沸石催化剂与蒸汽接触以使催化剂恢复活性。

[0077] 2,5-二氯苯酚的制备

[0078] 根据本发明的另外的方法涉及由1,4-二氯苯制备2,5-二氯苯酚。一般来说，这些方法包括在羟基化区中在沸石催化剂的存在下用氧化剂使1,4-二氯苯羟基化以形成包含2,5-二氯苯酚的反应产物。反应是根据下面所示的方案进行的。

[0079]



1,4-二氯苯
(1,4-DCB)

2,5-二氯苯酚
(2,5-DCP)

[0080] 一般地，沸石催化剂可以是金属促进的沸石或酸形式的沸石。金属促进的沸石包括例如硅钛酸盐，如TS-1和TS-PQ，含钒沸石，如V-β，以及金属促进的硅铝酸盐，如Fe-ZSM-5和Fe-ZSM-11。可以是金属促进的或酸形式的合适的沸石包括pentasil和八面沸石，如β沸石，ZSM型沸石，Y沸石，以及它们的混合物。酸形式的ZSM型沸石包括例如HZSM-5和HZSM-11。在本发明的各种羟基化方法中，沸石包括金属促进的硅铝酸盐，特别是Fe-ZSM-5。

[0081] 已发现，在一些方法中，当使用铁促进的沸石特别是Fe-ZSM-5时，则会显著提高催化剂活性和对2,5-二氯苯酚的选择性。催化剂的铁负载量被认为是实现活性和选择性提高中的一个重要因素。铁负载量通常为总催化剂重量的不到约2重量％、不到约1重量％、不到约0.8重量％、不到约0.5重量％或不到约0.1重量％。铁负载量可在总催化剂重量的约0.01重量％至约2重量％、约0.05重量％至约2重量％、约0.01重量％至约1重量％、约0.05重量％至约1重量％、约0.05重量％至约0.5重量％或约0.01重量％至约0.2重量％的范围内。

[0082] 沸石催化剂的一个方面是SiO_2/Al_2O_3的摩尔比。在各种羟基化方法中，SiO_2/Al_2O_3摩尔比可以为至少约20:1、至少约23:1、至少约30:1或至少约50:1。SiO_2/Al_2O_3摩尔比可在约20:1至约1000:1、约20:1至约500:1、约23:1至约500:1、约23:1至约350:1、约30:1至约350:1、约30:1至约280:1、约50:1至约350:1或约80:1至约280:1的范围内。

[0083] 还已经发现，活化温度及方法可影响沸石催化剂的性能。在一些情况下已观察到，新制沸石催化剂在使用之前或再生后较高的焙烧温度会有益地减少2,5-二氯苯酚产物异构化和分解成诸如2,4-二氯苯酚和一氯苯酚类的偏离目标的反应产物。在一些情况下已观察到，通过蒸汽在较高温度或在稍微较低的温度下活化的催化剂可有益地提高催化剂在羟基化反应期间的稳定性。不受理论的约束，据信催化剂的蒸汽活化可在沸石结构中产生中孔隙率，其防止催化剂通过焦化而失活。因此，在本发明的方法中，可首先将沸石焙烧，然后在使用之前活化并再次焙烧。

[0084] 例如，在一种催化剂制备方法中，可首先在空气中焙烧沸石(例如NH_4-ZSM-5)以将沸石转化为酸形式的催化剂(即H-ZSM-5)。首次焙烧可在至少约500℃、至少约600℃、至少约700℃、至少约800℃或至少约900℃的温度下进行。可由酸形式的催化剂(即H-ZSM-5)的离子交换制备金属促进的沸石(例如Fe-ZSM-5)，并且可在至少约500℃、至少约600℃、至少约700℃、至少约800℃或至少约900℃的温度下焙烧。焙烧温度可在约500℃至约1000℃、约600℃至约1000℃、约700℃至约1000℃、约800℃至约1000℃、或约900℃至约1000℃、约500℃至约900℃、约500℃至约800℃、约500℃至约700℃、约520℃至约600℃、约530℃至580℃或约540℃至560℃的范围内。然后可在至少约600℃、至少约700℃、至少约800℃或至少约900℃的温度下使用蒸汽或氩气活化沸石(例如Fe-ZSM-5)。催化剂在氩气下活化的温度可在约800℃至约1000℃或约850℃至约950℃的范围内。在氩气下用蒸汽活化催化剂的温度可在约600℃至约800℃或约650℃至约700℃的范围内。活化之后，在使用之前将催化剂在氮气和至少约600℃、至少约700℃、至少约800℃或至少约900℃的温度下最终焙烧。焙烧温度可在约600℃至约1000℃、约600℃至约900℃、约700℃至约800℃或约740℃至约760℃的范围内。

[0085] 可在宽温度范围内进行本发明的羟基化方法。一般地，在约250℃至约550℃、约275℃至约500℃、约275℃至约400℃、约275℃至约375℃、约300℃至约500℃、约300℃至约450℃或约350℃至约400℃的范围内的温度下使包含1,4-二氯苯的气体与催化剂接触。在

一些情况下，申请人已发现，当将催化剂温度控制在一定范围内时，1,4-二氯苯的转化率可得到提高，并且1,4-二氯苯的竞争性异构化(例如，异构化为1,3-二氯苯)可有益地得到抑制，同时仍然保持对转化为2,5-二氯苯酚的高选择性。特别地，当催化剂的温度在约350℃至约450℃、约375℃至约425℃或约385℃至约415℃的范围内时，在一些方法中可实现这些优点。

[0086] 在本发明的羟基化方法中可使用各种氧化剂。合适的氧化剂包括过氧化氢、分子氧、氧/氢的混合物、氧/氨的混合物和一氧化二氮。在各种方法中，已发现使用一氧化二氮作为氧化剂是特别有益的。

[0087] 在羟基化反应中可使用对1,4-二氯苯摩尔过量的氧化剂(例如，一氧化二氮)。在一些情况下，可使用对1,4-二氯苯有限摩尔量的氧化剂以提高2,5-二氯苯酚形成的选择性并抑制其它偏离目标的反应产物，如2,4-二氯苯酚和一氯苯酚类。氧化剂与1,4-二氯苯的摩尔比可以为至少约0.25:1、至少约0.5:1、至少约1:1、至少约2:1、至少约3:1、至少约4:1或至少约5:1。氧化剂与1,4-二氯苯的摩尔比可在约0.25:1至约10:1、0.5:1至约8:1、1:1至约5:1、约2:1至约10:1、约2:1至约5:1、约3:1至约10:1或约3:1至约5:1的范围内。

[0088] 如所述的那样，本发明的羟基化方法通常提高对2,5-二氯苯酚的选择性。通常情况下，1,4-二氯苯羟基化为2,5-二氯苯酚的选择性为至少约50％、至少约60％、至少约70％、至少约80％、至少约85％、至少约90％或至少约95％。1,4-二氯苯羟基化为2,5-二氯苯酚的选择性可以为约50％至约99％、约50％至约90％、约60％至约99％、约60％至约95％、约60％至约90％、约70％至约99％、约70％至约95％、约70％至约90％或约75％至约95％。

[0089] 根据等式(C)定义羟基化反应中对2,5-二氯苯酚的选择性：

[0090] $$2,5-\text{DCP}\ \text{选择性} = \frac{2,5-\text{DCP}\ \text{的摩尔数}}{\sum(\text{除}1,4-\text{DCB外所有苯类和苯酚类的摩尔数})} \times 100\%\ (C)$$

[0091] 除1,4-二氯苯外反应产物中所有苯类和苯酚类的摩尔数的总和可近似为1,2-二氯苯；1,3-二氯苯；2,4-二氯苯酚；2,5-二氯苯酚；2-氯苯酚；3-氯苯酚；和4-氯苯酚的摩尔数的总和。

[0092] 对2,5-二氯苯的选择性的水平可在沸石催化剂的寿命期内变化。例如，在一些情况下，当沸石催化剂已被老化(即，运行使用)有限量运行时间时，已观察到选择性提高。这种情况的原因还不清楚，但一种理论认为导致较低选择性的活性位点可能首先失活。

[0093] 进一步地，本发明的羟基化方法通常提供至少约5％、至少约10％、至少约15％或至少约20％的1,4-二氯苯的转化率。因此，在催化剂的运行时间中的某一时刻，1,4-二氯苯的转化率范围可以是约5％至约50％、约5％至约40％、约5％至约30％、约10％至约50％、约10％至约40％、约10％至约30％、约15％至约50％、约15％至约40％、约15％至约30％、约20％至约50％、约20％至约40％或约20％至约30％。根据等式(D)定义1,4-二氯苯的转化率：

[0094] $$\frac{\text{反应的}1,4-\text{DCB的摩尔数}}{\sum(\text{反应产物中所有苯类和苯酚类的摩尔数})} \times 100\%\ (D)$$

[0095] 反应产物中所有苯类和苯酚类的摩尔数的总和可近似为1,2-二氯苯；1,3-二氯

苯;1,4-二氯苯;2,4-二氯苯酚;2,5-二氯苯酚;2-氯苯酚;3-氯苯酚;和4-氯苯酚的摩尔数的总和。

[0096] 羟基化反应可产生各种偏离目标的苯酚类,如1,2-二氯苯;1,3-二氯苯;2,4-二氯苯酚;2-氯苯酚;3-氯苯酚;和4-氯苯酚。因此,羟基化反应产物可包括选自1,2-二氯苯;1,3-二氯苯;2,4-二氯苯酚;2-氯苯酚;3-氯苯酚;和4-氯苯酚及其混合物的一种或多种偏离目标的苯酚类。在各种条件下,已发现2,4-二氯苯酚是所产生的主要偏离目标的苯酚类之一。羟基化反应产物中2,4-二氯苯酚的摩尔产率通常不到约40%、不到约35%、不到约30%、不到约25%、不到约20%、不到约15%、不到约10%、不到约5%或不到约1%。羟基化反应产物中2,4-二氯苯酚的摩尔产率范围可在约0.01%至约40%、约0.01%至约35%、约0.01%至约25%、约0.1%至约20%、约0.5%至约40%、约0.5%至约35%、约0.01%至约15%、约0.01%至约10%、约0.01%至约5%、约0.1%至约1%、约0.5%至约10%或约0.5%至约5%。

[0097] 一氯苯酚类也是在羟基化反应中可能产生的另一种主要的偏离目标的产物。在一些情况下,2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和不到约10%、不到约5%或不到约1%。羟基化反应产物中的2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和也可在约0.1%和约10%或约1%至约5%的范围内。

[0098] 可在诸如氮或氩气的惰性气氛中进行羟基化反应。在一些情况下,已发现降低氧浓度会有益地抑制一氯苯酚类的形成。因此,可在基本上不含氧的气氛中进行羟基化反应。

[0099] 随着运行时间增加,催化剂可失活到可降低催化剂活性的某一程度。最终,当不能保持可接受的转化率时,可能需要将催化剂再生。因此,本发明的羟基化方法还可包括催化剂再生步骤,其中在使用时段之后,将沸石催化剂在升高的温度(例如,至少约400℃或至少约500℃)下焙烧以再生催化剂。

[0100] 本发明的羟基化方法可进一步包括将2,5-二氯苯酚的至少一部分与其它反应产物成分分离。从混合物中分离2,5-二氯苯酚的方法包括第2,708,209和3,462,498号美国专利中描述的方法,上述专利的内容以引用的方式并入本文。另外或可选地,本发明的羟基化方法可进一步包括将2,4-二氯苯酚的至少一部分与其它反应产物成分分离的步骤。第5,118,876号美国专利中描述了一种从混合物中分离2,4-二氯苯酚的方法,该专利的内容以引用的方式并入本文。

[0101] 从羟基化反应产物中分离2,5-二氯苯酚或相反地从羟基化反应产物中分离2,4-二氯苯酚产生富含2,4-二氯苯酚的级分。可将此级分引入到异构化过程中以进一步将2,4-二氯苯酚转化为2,5-二氯苯酚。因此,本发明的羟基化方法可进一步包括使在羟基化方法中得到的2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化。在本发明的各种方法中,使在羟基化方法中得到的2,4-二氯苯酚异构化是根据本文描述的本发明的异构化方法进行的。

[0102] 因此,本发明生产2,5-二氯苯酚的另一种方法包括在羟基化区中在第一沸石催化剂的存在下用氧化剂使1,4-二氯苯羟基化以形成包含2,5-二氯苯酚和2,4-二氯苯酚的羟基化反应产物;从羟基化反应产物中分离2,4-二氯苯酚的至少一部分以形成包含2,4-二氯苯酚的级分;以及使包含2,4-二氯苯酚的级分与酸形式的第二沸石催化剂接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚。

[0103] 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的生产

[0104] 可将根据本文描述的任何方法产生的2,5-二氯苯酚进一步转化为3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏)及其盐或酯。以引用的方式并入本文的第3,013,054号美国专利描述了一种生产3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的方法。一般来说,该方法涉及使2,5-二氯苯酚羧化以产生2-羟基-3,6-二氯苯甲酸,接着使2-羟基-3,6-二氯苯甲酸甲基化为3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸。因此,可将本发明的羟基化和异构化方法与生产3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的各种方法进一步相结合。

[0105] 可单独或组合地采用本文关于本发明的方法描述的任何特征。

[0106] 已经详细地描述了本发明,显而易见的是,在不偏离所附权利要求书中限定的本发明的范围的情况下可进行修改和变化。

实施例

[0107] 提供以下非限制性实施例以进一步说明本发明。

[0108] 实施例1:高效液相色谱("HPLC")分析方法

[0109] A.测定氯化苯酚类的HPLC方法

[0110] 在配备二极管阵列UV检测器的Agilent 1260Infinity分析HPLC系统上进行用于监测异构化反应的组合物的HPLC分析并在220nm下监测。柱为带有预柱过滤器的X-Bridge C18,4.6x150mm,3.5微米,柱温为30℃。如下表1-A1和1-A2中所述,以流动相A(85%水,15%乙腈)和流动相B(100%乙腈)为2mL/分钟的流速进行HPLC:

[0111] 表1-A1:测定氯化苯酚类的HPLC方法

[0112]

时间	MPA%	MPB%
0.00	85	15
17.50	85	15
17.51	5	95
20.00	5	95
20.10	85	15
24.00	85	15

[0113] 表1-A2:通过氯化苯酚方法的一氯苯酚类和二氯苯酚类的保留时间

[0114]

一氯苯酚类	保留时间(分钟)	二氯苯酚类	保留时间(分钟)
2-氯苯酚	4.89	2,6-二氯苯酚	9.54
4-氯苯酚	6.13	2,3-二氯苯酚	12.12
3-氯苯酚	6.56	2,5-二氯苯酚	13.45
		2,4-二氯苯酚	14.50
		3,4-二氯苯酚	15.71

[0115] B.测定氯化苯类的HPLC方法

[0116] 采用氯化苯方法和前述氯化苯酚方法两者的组合进行用于监测羟基化反应的组合物的HPLC分析。在配备二极管阵列UV检测器的Agilent 1260Infinity分析HPLC系统上进行氯化苯HPLC方法并在220nm下监测。柱为带有预柱过滤器的X-Bridge C18,4.6x150mm,

3.5微米，柱温为30℃。如下表1-B1和1-B2中所述，以流动相A(85％水，15％乙腈)和流动相B(100％乙腈)为1.5mL/分钟的流速进行HPLC：

[0117] 表1-B1：测定氯化苯类的HPLC方法

[0118]

时间	MPA％	MPB％
0.00	56	44
8.00	56	44
8.10	5	95
10.00	5	95
10.10	56	44
12.00	56	44

[0119] 表1-B2：通过氯化苯方法的二氯苯类的保留时间

[0120]

二氯苯类	保留时间(分钟)
1,4-二氯苯	6.71
1,3-二氯苯	7.24

[0121] 实施例2：用以各种SiO_2/Al_2O_3摩尔比焙烧的沸石使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚

[0122] 从沸石销售商处获得各种SiO_2/Al_2O_3摩尔比的商业沸石(例如，NH_4-ZSM-5)。然后在空气中将这些材料在550℃或900℃下焙烧24小时以除去任何有机模板并将沸石转化成酸(质子)形式(即，HZSM-5)。将各种SiO_2/Al_2O_3摩尔比的HZSM-5沸石装到固定床反应器容器中并保持在大约300-310℃下。将2,4-二氯苯酚装入蒸气发生器。通过在固定温度下将氮鼓泡通过熔融的2,4-二氯苯酚实现2,4-二氯苯酚到反应器容器的恒定蒸气进料。2,4-二氯苯酚的分压为大约0.3kPa且总气体流速为345cm^3/分钟。通过氯化苯酚HPLC方法测量2,4-二氯苯酚和反应产物的浓度。表2-A和2-B以及图1-5给出此实验的结果。

[0123] 表2-A：通过氯化苯酚HPLC方法的代表性2,5-DCP选择性和2,4-DCP转化率

[0124]

实验编号 2.1	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=23；温度=300℃；分压=0.3 kPa；总气体流速=345 cm^3/分钟；运行时间=71 小时；重量对进料=72000 (催化剂克数 x 秒)/(进料中 2,4-DCP 克数)			
组分	通过 HPLC 的面积% (%)	选择性 (%)	经校正的选择性* (%)	2,4-DCP 稳态转化率 (%)
2-CP	0.15	1.61	-	-
4-CP	0.11	1.01	-	-
3-CP	0.17	1.71	-	-
2,6-DCP	0.13	0.94	-	-
2,3-DCP	0.10	0.74	-	-
2,5-DCP	11.08	91.38	91.5	-
2,4-DCP	87.97	-	-	12.0
3,4-DCP	0.29	2.62	-	-

[0125] *以进料中初始2,4-DCP起始材料中存在的杂质校正2,5-DCP选择性。

[0126] 表2-B:选择性和转化率对SiO_2/Al_2O_3比率

[0127]

实验编号	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比	总的铝位点 (μmol/g)	铝活性位点 (μmol/g)	催化剂温度 (℃)	气体流速 (cm^3/分钟)	2,5-DCP 选择性 (%)	2,4-DCP 稳态转化率 (%)
2.2	23	约 1270	约 560	300	345	92	22
2.3	30	约 990	约 600	300	345	91	32
2.4	50	约 600	约 400	300	345	87	22
2.5	80	约 400	约 260	300	245	76	18
2.6	280	约 140	约 110	310	345	68	2

[0128] 结果显示,异构化的催化剂对2,5-二氯苯酚的选择性通常随着SiO_2/Al_2O_3摩尔比降低或在沸石的铝含量增加时提高。这些结果表明酸位点是异构化反应的活性位点。随着铝浓度的增加直到SiO_2/Al_2O_3摩尔比为30,2,4-二氯苯酚的转化率系统性地提高,但当此比率进一步降低到23时,活性降低。当针对在没有次近邻铝原子(即,Al-O-Si-O-Al序列)情况下铝的浓度比较2,4-二氯苯酚转化率时,对所有的样品观察到线性相关性。这表明催化剂的活性可取决于相对“孤立”(或不具有邻近铝物质)的酸位点的数量;可能是因为相邻的活性位点增加了异构化的活化能(来自扭曲的键角,改变稳定过渡态的能力)或者这些位点增强了两种反应物分子的吸附,并对异构化产生了另外的空间位阻。因此,其表明催化活性从样品的SiO_2/Al_2O_3摩尔比为30到23而降低,因为“活性-孤立位点”的数量分别从大约600μmol/g减少到560μmol/g(铝的总浓度为大约990和1270μmol/g)。

[0129] 实施例3:运行时间对异构化的选择性和转化率的影响

[0130] 重复实施例2,但使用的是SiO_2/Al_2O_3摩尔比为30和50的HZSM-5催化剂。将催化剂温度保持在300℃。针对反应的选择性和转化率两者评价延长的运行时间。表3中提供此实

验的结果。

[0131] 表3:选择性和转化率对运行时间

[0132]

实验编号 3.1			实验编号 3.2		
SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=50			SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=30		
运行时间(小时)	2,5-DCP选择性(%)	2,4-DCP转化率(%)	运行时间(小时)	2,5-DCP选择性(%)	2,4-DCP转化率(%)
2	87	41	2	91	52
4	84	27	4	91	44
8	84	20	8	90	35
12	84	17	12	91	29
24	83	13	23	91	24
36	83	10	35	91	19
49	83	9	49	91	16
71	84	8	71	91	15
80	84	9	-	-	-
-	-	-	96	91	14

[0133] 结果显示,催化剂对2,5-二氯苯酚具有一致的选择性,并且2,4-二氯苯酚的转化率在长时段的运行时间内得以保持。结果还显示,在长时段的运行时间内可以在这些反应条件下使用催化剂而没有显著的失活。

[0134] 实施例4:2,4-DCP分压对异构化的选择性和转化率的影响

[0135] 重复实施例2,但使用SiO_2/Al_2O_3摩尔比为30的HZSM-5催化剂,并且2,4-二氯苯酚分压从0.05kPa变化到0.3kPa,温度从300℃变化到320℃。表4中提供此实验的结果。

[0136] 表4:选择性和转化率对2,4-DCP分压

[0137]

实验编号	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比	催化剂温度(℃)	气体流速(cm^3/分钟)	2,4-DCP分压(kPa)	重量对进料(克 x 秒/克)	2,5-DCP选择性(%)	2,4-DCP稳态转化率(%)
4.1	30	300	345	0.1	24000	90	25
4.2	30	300	345	0.3	72000	93	15
4.3	30	320	345	0.05	24000	90	32
4.4	30	320	345	0.3	72000	92	17

[0138] 结果显示,增加2,4-二氯苯酚的分压提高了2,5-二氯苯酚选择性。图6和7显示在2,4-二氯苯酚的测试分压下2,5-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的比率。通过增加2,4-二氯苯酚分压提高2,5-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的比率。图8和9显示在2,4-二氯苯酚的测试分压下2-氯苯酚与3-氯苯酚和4-氯苯酚的比率。2-氯苯酚与(3-氯苯酚+4-氯苯酚)的比率也随2,4-二氯苯酚分压的增加而提高。

[0139] 结果显示,降低温度会提高对2,5-二氯苯酚的选择性,这可能表明偏离目标的异构化及其它热分解在较低的温度下受到抑制。图10显示在测试温度下2,5-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的比率,而图11显示在测试温度下2-氯苯酚与3-氯苯酚和4-氯苯酚的比率。结果显示所述比率随反应温度的降低而提高。

[0140] 实施例5:2,4-DCP分压对异构化的转化率和生产率的影响

[0141] 重复实施例2,但使用SiO_2/Al_2O_3摩尔比为23的HZSM-5催化剂,温度为300℃,气体流速从173cm^3/分钟变化到345cm^3/分钟,且2,4-二氯苯酚分压从0.26kPa变化到1.2kPa。2,5-二氯苯酚稳态形成速率报告为2,5-二氯苯酚的mmol数对催化剂的克数对以小时计的时间(即,mmol/g/h)。表5中提供此实验的结果。

[0142] 表5:转化率和生产率对2,4-DCP分压

[0143]

	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=23; 温度=300℃; 催化剂量=15 克								
实验编号	气体流速(cm^3/分钟)	2,4-DCP 分压 (kPa)	运行时间 (小时)	重量对进料 (克 x 秒/克)	洗涤器中的总进料 (mmol/L)	洗涤器中的 2,5-DCP (mmol/L)	2,5-DCP 稳态选择性 (%)	2,4-DCP 稳态转化率 (%)	2,5-DCP 稳态形成速率 (mmol/g/h)
5.1	173	1.2	25	33750	511	87	91	17	0.058
5.2	173	0.59	54	67500	513	95	90	18	0.026
5.3	345	0.59	25	67500	519	74	91	14	0.052
5.4	345	0.26	54	135000	498	83	90	18	0.026

[0144] 结果显示,将2,4-二氯苯酚的分压增加2倍降低了2,4-二氯苯酚转化率,但大大地提高了2,5-二氯苯酚形成速率,这相当于2,5-二氯苯酚的较高生产率。结果还显示,将2,4-二氯苯酚的空速(即气体流速)提高2倍降低了2,4-二氯苯酚转化率,但也大大地提高了2,5-二氯苯酚形成速率。据信转化率提高通过减少再循环料流的量而有利于方法成本。然而,较高的2,5-二氯苯酚生产率也是方法效能所期望的。

[0145] 实施例6:温度对异构化的选择性、转化率和生产率的影响

[0146] 重复实施例2,但使用SiO_2/Al_2O_3摩尔比为23的HZSM-5催化剂,气体流速为173cm^3/分钟,2,4-二氯苯酚分压为0.59kPa,且温度从300℃变化到350℃。2,5-二氯苯酚稳态形成速率报告为2,5-二氯苯酚的mmol数对催化剂的克数对以小时计的时间(即,mmol/g/h)。表6中提供此实验的结果。

[0147] 表6:选择性、转化率和生产率对温度

[0148]

	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=23; 气体流速=173 cm^3/分钟; 2,4-二氯苯酚分压=0.59 kPa, 催化剂量=15 克							
实验编号	催化剂温度 (℃)	运行时间 (小时)	重量对进料 (克 x 秒/克)	洗涤器中的总进料 (mmol/L)	洗涤器中的 2,5-DCP (mmol/L)	2,5-DCP 稳态选择性 (%)	2,4-DCP 稳态转化率 (%)	2,5-DCP 稳态形成速率 (mmol/g/h)
6.1	300	94	67500	648	107	90	18	0.026
6.2	350	92	67500	648	105	85	19	0.027

[0149] 结果证实,降低温度提高了对2,5-二氯苯酚的选择性。结果显示温度对2,4-二氯苯酚转化率和2,5-二氯苯酚形成速率两者没有显著影响。有两个异构化反应:(1)由2,4-二氯苯酚到2,5-二氯苯酚的正向异构化反应和(2)由2,5-二氯苯酚到2,4-二氯苯酚的反向异构化反应。转化率和形成速率的温度独立性已表明正向和反向异构化反应两者具有相似的活化能,并且在主要位于催化剂的孔内部的活性位点附近局部平衡。

[0150] 实施例7:共进料3,4-DCP对异构化的选择性的影响

[0151] 重复实施例2,但使用SiO_2/Al_2O_3摩尔比为30的HZSM-5催化剂,温度为300℃,进料组成从大约100%的2,4-二氯苯酚变化到大约10%的2,5-二氯苯酚和大约90%的2,4-二氯苯酚的混合物到大约10%的2,5-二氯苯酚、大约87%的2,4-二氯苯酚和2.6%的3,4-二氯苯酚的混合物,且总的二氯苯酚类的分压为0.26kPa。表7中提供此实验的结果。

[0152] 表7:选择性对进料的组成

[0153]

		SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=30; 温度=300℃; 运行时间=约 95 小时				
实验编号	摩尔进料组成比(2,5-DCP:2,4-DCP:3,4-DCP)	分压(kPa)	催化剂量(克)	重量对进料(克 x 秒/克)	2,5-DCP稳态选择性(扣除)(%)	2,4-DCP稳态转化率(扣除)(%)
7.1	0:100:0	0.26	8	72000	91	15
7.2	10:90:0	0.26	12	108000	85	18

[0154]

7.3	10:87:2.6	0.26	12	108000	89	19

[0155] 结果显示,进料中存在2,5-二氯苯酚使2,5-二氯苯酚选择性降低大约6%。据信,进料中存在2,5-二氯苯酚使偏离目标异构化为3,4-二氯苯酚增加。结果显示,可通过将3,4-二氯苯酚共进料到含有2,5-二氯苯酚的进料混合物当中来提高选择性。据信,共进料3,4-二氯苯酚可有利地使平衡向有利于2,5-二氯苯酚形成偏移。

[0156] 实施例8:催化剂的中孔隙率对异构化的转化率的影响

[0157] 使实施例2中的商业沸石(例如,NH_4-ZSM-5)经历脱硅程序或脱硅-脱铝程序,意图是增加催化剂的中孔隙率。

[0158] 按照下述程序将催化剂脱硅。通过使用去离子水接着加热到65℃来制备NaOH的水溶液(0.2M,1.2L)。将H-ZSM5沸石催化剂(SiO_2/Al_2O_3摩尔比=55)(80g)置于具有前述NaOH水溶液的烧瓶中,将所得溶液在65℃下加热30分钟。将冷却的浆料离心,用水洗涤并干燥。以25mL/克沸石的浓度将所得固体置于$(NH_4)_2SO_4$的水溶液中(1M)并将溶液在80℃下加热2小时。在通过离心分离后,将固体与另一部分的$(NH_4)_2SO_4$溶液(1M)一道在80℃下再加热2小时。将离心/洗涤循环后得到的固体在80℃的烘箱中干燥。然后在空气中将这些材料在550℃下焙烧24小时以除去任何有机模板并将沸石转化成酸(质子)形式(即,HZSM-5)。

[0159] 还按照下述的程序将选定的催化剂脱铝。将前述脱硅沸石的一部分在60℃的酒石酸水溶液(1M,20mL/克沸石)中放置4小时。将固体离心并用去离子水洗涤若干次,之后再将它们在80℃的烘箱中干燥。然后在用于异构化之前在空气中将这些材料在550℃下焙烧24小时以除去任何有机模板。

[0160] 表8-A中提供商业的、脱硅的、脱硅-脱铝的沸石的表面积和孔隙率的结果。

[0161] 表8-A:沸石表面积和孔隙率

[0162]

H-ZSM-5 沸石，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=55		母体	脱硅的	脱硅-脱铝的
脱气条件(℃)		350	350	350
计算的表面积(m^2/g)	通过 BET 方法	429	438	444
	通过 Langmuir 方法	428	432	437
总的介孔-大孔体积 >20Å 至 2500Å (cm^3/g)	通过 BJH 方法	0.096	0.264	0.271
H-K 总的微孔体积 ≤20Å (cm^3/g)		0.172	0.177	0.179
总的孔体积 (cm^3/g)		0.266	0.441	0.451
中值孔宽度 (Å)		5.54	5.64	5.69

[0163] 结果显示，与母体沸石相比，脱硅过程使中孔隙率增加约2.75倍，同时在所有母体、脱硅和脱硅-脱铝沸石中保持了相同的中值孔宽度和微孔体积。表8-B显示母体(未改性)、脱硅和脱硅-脱铝H-ZSM-5沸石的孔体积分布。

[0164] 表8-B:H-ZSM-5沸石的孔体积分布，SiO_2/Al_2O_3摩尔比＝55

[0165]

	孔体积 (cm^3/g)		
增大的孔直径 (Å)	母体沸石	脱硅沸石	脱硅-脱铝沸石
<20	0.172	0.177	0.179
20-40	0.024	0.033	0.033
40-80	0.011	0.036	0.036
80-150	0.009	0.048	0.050
150-400	0.015	0.042	0.045
400-1000	0.018	0.044	0.045
1000-2000	0.019	0.062	0.063
2000-3000	0	0	0
总的孔体积 (cm^3/g)	0.266	0.441	0.451

[0166] 重复实施例2，但使用SiO_2/Al_2O_3摩尔比为55的母体、脱硅和脱硅-脱铝的HZSM-5催化剂，温度为300℃，气体流速为345cm^3/分钟，且2,4-二氯苯酚分压为0.26kPa。表8-C中提供此实验的结果。图12和13显示对于脱硅催化剂(正方形)和母体催化剂(菱形)的2,5-二氯苯酚生产率及选择性。

[0167] 表8-C:2,4-二氯苯酚转化率对催化剂孔隙率

[0168]

	SiO_2/Al_2O_3摩尔比=55；温度=300℃；气体流速=345 cm^3/分钟；2,4-二氯苯酚分压=0.26 kPa；催化剂量=8 克；运行时间=24 小时；重量对进料=72000 (克 x 秒/克)				
实验编号	沸石的类型	中-微孔体积 >20Å 至 2500Å (cm^3/g)	2,5-DCP 稳态选择性 (%)	2,4-DCP 稳态转化率 (%)	2,5-DCP 稳态形成速率 (mmol/g/h)
8.1	母体 H-ZSM-5	约 0.10	83	11	0.030
8.2	脱硅 H-ZSM-5	约 0.26	84	19	0.050
8.3	脱硅-脱铝 H-ZSM-5	约 0.27	83	14	0.035

[0169] 结果显示，采用脱硅催化剂的2,4-二氯苯酚转化率和2,5-二氯苯酚形成速率提高约2倍，同时保持了相同的2,5-二氯苯酚选择性。然而，与脱硅催化剂相比，脱硅催化剂的进一步脱铝对2,4-二氯苯酚转化率和2,5-二氯苯酚形成速率有负面影响。基于类似的SiO_2/Al_2O_3比率，观察到母体与脱硅-脱铝催化剂之间的类似产率，而不管它们的中-微孔体积差异如何。其表明扩散率和中孔隙率的增加对2,5-二氯苯酚产率仅有很小的影响。虽然没有完全理解，但据信通过脱硅增加催化剂的中孔体积增加了可及活性酸位点的浓度。采用脱硅催化剂的显著较高的产率表明，催化剂孔口区域中的酸位点是由2,4-二氯苯酚的异构化产生2,5-二氯苯酚的产率较高的主要原因。

[0170] 实施例9：水对异构化的选择性、转化率和生产率的影响

[0171] 重复实施例2，但使用SiO_2/Al_2O_3摩尔比为23的HZSM-5催化剂，温度为300℃，气体流速为345cm^3/分钟，2,4-二氯苯酚分压从0.14kPa变化到0.26kPa，且通蒸汽从没有蒸汽变化到在实验9.2中将蒸汽定期性地共进料到反应器当中(参见表9-B的水共进料方案)。表9-A中给出此实验的结果。

[0172] 表9-A：选择性和转化率对进料中的水

[0173]

	SiO_2/Al_2O_3摩尔比=23；温度=300℃，气体流速=345 cm^3/分钟；催化剂量=15 克								
实验编号	分压 (kPa)	重量对进料 (克 x 秒/克)	运行时间 (小时)	进料中的水 (g/分钟)	洗涤器中的总进料 (mmol/L)	洗涤器中的 2,5-DCP (mmol/L)	2,5-DCP 稳态选择性 (%)	单-CP 稳态选择性 (%)	2,4-DCP 稳态转化率 (%)
9.1	0.26	108000	36	0	366	68	90	6	21%
9.2	0.14	58100	92	0.06*	360	136	84	11	45%

[0174] *参见表9-B中的时间，经92小时进水，定期性地共进料总共大约2.1mL水

[0175] 表9-B：定期水共进料方案

[0176]

反应时间 (小时)	按 0.06 g/分钟的定期蒸汽 (秒)
0、2、4、6、8、10、12 14	60
23	150
26、29、32、35、44、48、51	90
54、68、71	180
74	90
77	180
	水的总量: 约 2.1 mL

[0177] 结果显示,共进料少量的水会降低2,5-二氯苯酚选择性并增加偏离目标的一氯苯酚类。据信水与苯酚类的氯基团相互作用并加速脱氯途径。

[0178] 结果还显示,有定期共进料蒸汽的反应的2,5-二氯苯酚的产率显著提高。观察到蒸汽似乎防止了显著的催化剂失活,如图14中所示。对于在不同的2,4-二氯苯酚分压下有和没有水的反应,洗涤器中的2,5-二氯苯酚/总进料的初始斜率是相似的,但此初始斜率仅对有蒸汽作为共进料的反应得以保持(图14中的三角形)。不受理论的约束,据信蒸汽最有可能与在反应条件下不可逆地结合于催化剂的活性位点的大的芳族物质反应或降低其结合能,使结合的分子能自沸石解离。

[0179] 实施例10:水对恢复催化剂活性和异构化的影响

[0180] 重复实施例2,但使用SiO_2/Al_2O_3摩尔比为23的HZSM-5催化剂,温度为300℃,气体流速为345cm^3/分钟,2,4-二氯苯酚分压为0.26kPa,且通蒸汽从没有蒸汽变化到定期共进料蒸汽(参见表10-B的水共进料方案)以及到以低水平连续共进料蒸汽。采用实施例8中描述的程序,在80℃下使实验10.1、10.2和10.3中的催化剂在0.2MNaOH中经受脱硅30分钟。在空气中在550℃下实施5小时的催化剂再生,接着在使用之前在550℃下用N_2吹扫大约2小时。在蒸汽(0.06g/分钟)中在300℃下实施1小时的催化剂活性恢复,接着在使用之前在300℃下用N_2吹扫大约2小时。表10-A中给出此实验的结果,且图15显示对于没有蒸汽(三角形)、对于定期共进料蒸汽(实心正方形)、对于以0.02g/h速率连续共进料蒸汽(x)以及对于以0.077-0.039g/h速率连续共进料蒸汽(空心正方形),洗涤器中的2,5-二氯苯酚/总进料。

[0181] 表10-A:选择性、转化率和生产率对进料中的水

[0182]

SiO_2/Al_2O_3摩尔比=23；温度=300℃；气体流速=345 cm^3/分钟；2,4-二氯苯酚分压=0.26 kPa				
反应条件	实验编号			
	10.1	10.2	10.3	10.4
催化剂，在 80℃下在 0.2 M NaOH 中脱硅	是	是	是	否
催化剂，在 550℃下在空气中再生	是	否	是	是
催化剂，在 300℃下在蒸汽(0.06 g/分钟)中恢复活性	否	1 小时	否	否
催化剂量 (g)	8	8	8	15
进料中的水 (g/小时)	0	定期 0.04[a]	连续 0.02[b]	连续 0.077-0.039[c]

[0183]

重量对进料 (克 x 秒/克)	72000	72000	72000	108000
运行时间 (小时)	40	43	41	48
洗涤器中的总进料 (mmol/L)	368	373	334	372
洗涤器中的 2,5-DCP (mmol/L)	41	61	110	153
单-CP 稳态选择性 (%)	4	9	6	10
2,5-DCP 稳态选择性 (%)	92	88	90	86
2,4-DCP 稳态转化率 (%)	12	19	37	48
2,5-DCP 形成速率 (mmol/克/小时)	0.033	0.050	0.096	0.070

[0184] a:对于进水方案参见表10-B中的时间,定期性地共进料总共大约3.3mL水;b:以0.02mL/小时连续通蒸汽,共进料总共大约1.05mL水;c:从0-25小时以0.077mL/小时连续通蒸汽,从25-96小时改为0.0385mL/小时。

[0185] 表10-B:实验10.2中的定期水共进料方案

[0186]

反应时间 (小时)	以 0.06 g/分钟的定期蒸汽 (秒)
7	300
20、31、43、55	600
67、79	300
	水的总量: 约 3.3 mL

[0187] 图15中实验10.1和10.2的结果(R234和R235)显示,对于有再生催化剂在空气中在550℃下和恢复活性的催化剂在蒸汽中在300℃下的反应,洗涤器中的2,5-二氯苯酚/总进料的初始斜率是相似的。其表明通过蒸汽辅助的恢复活性方法可以完全恢复催化剂的活性。在不将催化剂床加热到升高的温度的情况下恢复催化剂活性将相当程度地降低效用成

本并增加反应器运行时间。因此，对于过程中的反应器的操作将会是更有成本效益的。

[0188] 结果证实，与没有蒸汽的反应相比，对于有定期共进料蒸汽的反应，洗涤器中的2,5-二氯苯酚的产率/总进料显著提高。据发现，如表10-A(实验10.3和10.2)中和图15(R237对R235)中所示，连续地共进料较低水平的蒸汽甚至比定期地共进料能更有效地提高2,5-二氯苯酚的产率。据信，蒸汽以低水平的连续共进料有助于比采用较高水平的蒸汽定期共进料更有效地保持活性位点。观察到的选择性降低是由于在水的存在下形成了一氯苯酚类，并且与先前的实验结果一致。然而，与没有蒸汽的情况相比，随着以慢得多的0.02g/小时的速率继续共进料蒸汽，2,4-二氯苯酚转化率和2,5-二氯苯酚形成速率两者都有约3倍的提高，最小化损失大约2％的选择性。如表10-A(实验10.3中的8克催化剂对实验10.4中的15克催化剂)中和图15(R237对R239)中所示，洗涤器中的2,5-二氯苯酚的产率/总进料和2,4-二氯苯酚转化率可随催化剂的量增加而进一步增加。结果还显示，蒸汽与催化剂的量的比率可以是在通过蒸汽清扫最大化催化剂稳定性的同时对2,5-二氯苯酚选择性的重要因素。总体而言，据发现在使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚期间共进料蒸汽是用以再生用过的催化剂、保持催化剂活性和提高2,5-二氯苯酚生产率的有效方法。

[0189] 实施例11：水对催化剂的再生和异构化的影响

[0190] 重复实施例2，但使用SiO_2/Al_2O_3摩尔比为23的H-ZSM-5催化剂，温度为300℃，气体流速为345cm^3/分钟，且2,4-二氯苯酚分压为0.26kPa。将实验11.2中所用的催化剂在使用之前在N_2下用作为蒸汽的水(0.058g/h)在700℃下预处理2-3小时。表11中给出此实验的结果。

[0191] 表11：使用用水预处理的催化剂的异构化

[0192]

	SiO_2/Al_2O_3摩尔比=23；温度=300℃，气体流速=345 cm^3/分钟；2,4-二氯苯酚分压=0.26 kPa 催化剂量=15克；重量对进料=108000(克 x 秒/克)							
实验编号	使用之前在N_2下的催化剂预处理	运行时间(小时)	洗涤器中的总进料(mmol/L)	洗涤器中的2,5-DCP(mmol/L)	2,5-DCP稳态选择性(%)	单-CP稳态选择性(%)	2,4-DCP稳态转化率(%)	2,5-DCP稳态形成速率(mmol/g/h)
11.1	没有水	84	684	108	90	6	18	0.032
11.2	水*	85	707	47	80	14	8	0.011

[0193] *水作为蒸汽(0.058g/h)，在N_2下，在700℃下，2-3小时

[0194] 结果显示，通过使用在N_2和700℃下用水预处理数小时的催化剂显著地降低了洗涤器中的2,5-二氯苯酚的产率/总进料、2,4-二氯苯酚转化率和2,5-二氯苯酚的形成速率。由催化剂的水预处理引起的2,4-二氯苯酚转化率和2,5-二氯苯酚选择性两者的降低最有可能是起因于通过脱铝损失了活性酸位点。据信脱铝随后增加了缺陷(非活性)位点的浓度并且有可能导致SiO_2/Al_2O_3比率的增加。活性位点减少促成2,5-二氯苯酚选择性的降低并有利于形成偏离目标的一氯苯酚类。如先前在实施例9中所讨论的那样，留在催化剂中的水也可能通过与苯酚类的氯基团相互作用而加速脱氯途径。

[0195] 为了保持具有可再现的2,5-二氯苯酚选择性、2,4-二氯苯酚转化率和2,5-二氯苯酚产率的所需异构化结果，重要的是使用之前在较高温度(例如700℃)下产生催化剂期间

阻止水/蒸汽。

[0196] 实施例12:再生催化剂对异构化的选择性和转化率的影响

[0197] 通过在550℃下空气焙烧原位再生实施例2中所用的催化剂。重复实施例2,但使用再生催化剂。图16显示对于新制催化剂(正方形)和再生催化剂(圆圈)的2,4-二氯苯酚转化率同运行时间的关系。图17显示对于新制催化剂(正方形)和再生催化剂(圆圈)的2,5-二氯苯酚选择性同运行时间的关系。结果显示,再生催化剂与新制催化剂性能接近。

[0198] 实施例13:制备用于1,4-二氯苯的羟基化的催化剂

[0199] 从沸石销售商处获得各种SiO_2/Al_2O_3摩尔比的商业沸石(例如,NH_4-ZSM-5)。然后在空气中将这些材料在550℃下焙烧24小时以除去任何有机模板并将沸石转化成酸(质子)形式(即,HZSM-5)。在一些情况下,使用水中的$Fe(NO_3)_3$将铁离子交换到沸石孔中,方式是通过首先在室温下搅拌4小时,然后在约80℃下加热混合物约12小时。然后将冷却的浆料离心并用水洗涤,并且在N_2气体的存在下在大约70℃下真空干燥约12小时。将干燥的材料粒化,并在随后高温活化前在空气中在550℃下焙烧24小时。

[0200] 在氩气和高达950℃下实施高温活化4-8小时或者在约650℃下使用氩气作为载体与蒸汽组合实施高温活化。

[0201] 在羟基化反应的任何情况下,在750℃氮中将所有的沸石催化剂在反应器中原位焙烧2小时,然后在使用之前在约12小时内冷却到室温。

[0202] 实施例14:1,4-二氯苯的羟基化

[0203] 在反应器中高温焙烧沸石催化剂后,如实施例13中所述将气态1,4-二氯苯和N_2O进料到反应器中。反应器设置示于图18中。200℃下1,4-二氯苯的进料速率为7.75cm^3/分钟。200℃下氧化剂N_2中的N_2O的进料速率为132cm^3/分钟。气相反应器温度设定点范围在350℃至400℃且将N_2O与1,4-二氯苯摩尔比设定为4。

[0204] 第一次试验比较ZSM-5(SiO_2/Al_2O_3摩尔比=80)和相应的铁交换的材料(标称Fe_2O_3负载量=0.4重量%)的性能。结果表明,采用铁交换的ZSM-5对二氯苯酚的活性增加约10倍,以及对2,5-二氯苯酚的选择性为约75%。还观察到羟基化活性对铁负载量敏感。在随后的试验中,测试标称Fe_2O_3负载量为0.8重量%和0.08重量%的铁交换的ZSM-5催化剂。这些催化剂对2,5-二氯苯酚的选择性范围在75-90%。这些结果示于表14-A、14-B和14-C中。采用相同的Fe_2O_3负载量,通蒸汽和高温处理似乎产生更稳定的活性,如表14-B的试验13和14所示。

[0205] 表14-A:催化剂Fe_2O_3负载量对转化率

[0206]

	SiO_2/Al_2O_3摩尔比=80; N_2O=20 cm^3/分钟; N_2=59 cm^3/分钟; 通过在氩中900℃下焙烧而活化

[0207]

实验编号	催化剂	Fe_2O_3 负载量(重量%)	催化剂量(g)	反应器温度(℃)	1,4-DCB 转化率(%)
14.1	新制的	0	3.25	350	约 0.0
14.2	用过的	0	3.25	350	约 0.3
14.3	用过的	0	3.25	400	约 0.4
14.4	用过的	0	3.25	450	约 0.5
14.5	新制的	0.40	2.6	400	4.6
14.6	用过的	0.40	2.6	400	2.8

[0208] 表14-B:催化剂的活化方法对转化率

[0209]

	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=80，Fe_2O_3 负载量=0.40 重量%，反应器温度=400℃，N_2O=20 cm^3/分钟，N_2=59 cm^3/分钟，催化剂量=2.6 克		
实验编号	催化剂	活化方法	1,4-DCB 转化率(%)
14.5	新制的	在氩中在 900℃下焙烧	4.6
14.6	用过的	在氩中在 900℃下焙烧	2.8
14.7	新制的	在 650℃下通蒸汽，然后在氩中在 900℃下焙烧	4.9
14.8	用过的	在 650℃下通蒸汽，然后在氩中在 900℃下焙烧	7.5

[0210] 表14-C:催化剂Fe_2O_3负载量对选择性和转化率

[0211]

	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=80，反应器温度=400℃，N_2O=20 cm^3/分钟，N_2=59 cm^3/分钟，催化剂量=2.6 克，通过在氩中在 900℃下焙烧活化			
实验编号	催化剂	Fe_2O_3 负载量(重量%)	2,5-DCP 选择性(%)	1,4-DCB 转化率(%)
14.9	新制的	0.80	77.9	1.6
14.10	用过的	0.80	78.3	1.7
14.11	新制的	0.08	74.7	10.2
14.12	用过的	0.08	91.0	2.1

[0212] 在另一组试验中，将沸石催化剂(具有0.08重量%的标称Fe_2O_3负载量)重复使用四次，总运行时间为约26小时。虽然在第一天反应器流受到了阻塞(实验14.13)，这使催化剂性能受损，但在整个试验当中实现了大约90%的2,5-二氯苯酚选择性。在第2天结束时仍观察到约7%的转化率(实验14.14)。这些试验的结果示于表14-D中。

[0213] 表14-D:催化剂重复使用对选择性和转化率

[0214]

	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=80; Fe_2O_3 负载量=0.08 重量%; 反应器温度=400℃; N_2O=20 cm^3/分钟; N_2=59 cm^3/分钟; 催化剂量=2.6 克; 通过在氩中在 900℃下焙烧活化							
	实验编号	催化剂	运行时间(小时)					
			1	2	3	4	5	6
2,5-DCP	14.13*	新制的	81.7	84.7	-	-	-	-
	14.14	用过的	86.6	87.2	87.5	87.5	87.8	88.1
选择性(%)	14.15	用过的	100.0	85.8	-	87.1	87.7	88.0
	14.16	用过的	100.0	100.0	100.0	87.9	88.9	88.6
	14.17	用过的	-	100.0	100.0	100.0	89.2	89.2
1,4-DCB 转化率(%)	14.13*	新制的	1.0	1.8	-	-	-	-
	14.14	用过的	3.4	4.9	5.6	7.0	6.8	6.9
	14.15	用过的	1.0	1.1	-	0.6	0.6	0.6
	14.16	用过的	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	14.17	用过的	-	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0215] 实施例15:1,4-二氯苯在各种催化剂条件下的羟基化

[0216] 重复实施例14,但改变催化剂焙烧温度、SiO_2/Al_2O_3摩尔比和Fe_2O_3负载量。表15给出了这些试验的结果。

[0217] 表15:在各种催化剂条件下羟基化的组成

[0218]

实验编号	催化剂焙烧温度(℃)	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比	Fe_2O_3 负载量(重量%)	2,5-DCP (%)	2,4-DCP (%)	3-CP (%)	4-CP (%)	2-CP (%)
27	550	23	0	90.81	6.55	1.47	0	0.86
36-a	500	30	0	85.38	11.96	1.41	0	1.14

[0219]

34-a	550	50	0	88.10	7.43	2.51	0	1.53
17	550	80	0	94.09	1.59	3.11	0.34	0.22
16	550	280	0	97.30	0.27	1.87	0	0
19	550	80	0	94.09	1.59	3.11	0.34	0.22
36	900	80	0	96.31	0.38	2.51	0.08	0.05
39	500	30	0	85.38	11.96	1.41	0	1.14
24	900	30	0	88.67	10.03	0.77	0	0.33
25	550	280	0.32	93.10	0.29	5.96	0	0.18
22	550	280	0.16	95.65	0	4.09	0	0
18	900	280	0	96.31	0.38	2.51	0.08	0.05
20	900	280	0.16	95.31	0.18	4.10	0	0.08
25	900	280	0.32	95.64	0	4.05	0	0
41	550	200	0.08	95.07	1.22	3.08	0	0.33
31	550	200	0.16	93.08	0.70	5.46	0	0.37
37	550	200	0.24	92.75	0.65	5.75	0	0.30
32	550	200	0.32	93.07	0.43	5.90	0	0.17
45	550	350	0.16	98.17	0	1.67	0	0

[0220] 实施例16:1,4-二氯苯在各种反应器条件下的羟基化

[0221] 重复实施例14,但改变催化剂温度(反应温度)、载气和停留时间。表16给出了这些试验的结果。

[0222] 表16:在各种反应器条件下羟基化的组成

[0223]

实验编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
起始材料	2,5-DCP	2,5-DCP	2,5-DCP	2,5-DCP	2,5-DCP	2,5-DCP	2,5-DCP	2,4-DCP	1,4-DCP
温度(℃)	370	290	310	305	370	370	330	330	330
时间(分钟)	30	不保持	不保持	5	30	15	15	15	15
顶空	空气	氩	氩	氩	氩	氩	氩	氩	氩
GC-EC 结果(摩尔%)									
1,3-DCB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
1,4-DCB	1.32	0.10	0.12	0.10	0.13	0.11	0.05	0.00	98.78
1,2-DCB	0.19	0.42	0.43	0.57	0.41	0.12	0.12	0.95	0.42
2,4-DCP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.05	0.45
2,5-DP	68.03	99.47	99.30	98.78	75.64	83.80	93.79	0.00	0.05
1,2,4-TCB	0.59	0.01	0.15	0.02	0.18	0.09	0.02	0.00	0.00

[0224]

3-CP	29.87	0.00	0.00	0.55	23.64	15.88	6.01	0.00	0.19
%降解	31.97	0.53	0.70	1.22	24.36	16.20	6.21	0.95	1.22

[0225] 实施例17:1,4-二氯苯在各种温度下的羟基化

[0226] 重复实施例14，但改变催化剂床温度分布。当将床温度保持在约395℃时，通过抑制异构化，1,4-二氯苯的转化率超过20％。据发现异构化不仅是1,4-二氯苯转化为2,5-二氯苯酚的竞争反应，而且还负面地影响催化剂的较长期性能。在实验17.1-17.3和17.4-17.6中，以相同方式(即，在氩中900℃下焙烧4小时)由相同的前体制备两种催化剂，但催化剂床温度分布不同。其结果是，在实验17.1中观察到6.34％的1,4-二氯苯异构化；而在实验17.4中其为零。所得对1,4-二氯苯向2,5-二氯苯酚的转化率的影响是显著的。在实验17.1中，1,4-二氯苯转化率为约20％(第3-5小时)，对比实验17.4中为41％(第3-6小时)；而选择性保持在相同的约66％。这些试验的结果示于表17中。

[0227] 表17：反应温度、选择性和转化率

[0228]

	SiO_2/Al_2O_3 摩尔比=80; Fe_2O_3 负载量=0.08 重量%; N_2O=20 cm^3/分钟; N_2=59 cm^3/分钟; 催化剂量=2.6 克; 通过在氩中在 900℃下焙烧活化								
	实验编号	催化剂	反应器温度(℃)	运行时间(小时)					
				1	2	3	4	5	6
异构化(%)	17.1	新制的	370	6.3	3.6	3.4	2.4	2.2	-
	17.2	用过的	340 - 360	0.0	-	0.0	0.0	0.0	0.0
	17.3	用过的	340 - 360	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	17.4	新制的	340 - 360	0.0	0.7	0.2	0.2	0.1	0.1
	17.5	用过的	345 - 365	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	17.6	用过的	350 - 365	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2,5-DCP选择性(%)	17.1	新制的	370	100.0	100.0	66.3	66.1	66.2	-
	17.2	用过的	340 - 360	100.0	-	73.3	70.7	70.2	70.0
	17.3	用过的	340 - 360	80.8	76.6	74.6	73.8	73.4	72.9
	17.4	新制的	340 - 360	82.5	72.7	67.1	66.3	66.0	65.7
	17.5	用过的	345 - 365	73.7	70.9	71.3	69.7	69.2	69.2
	17.6	用过的	350 - 365	81.2	80.5	78.5	80.5	80.9	81.0
1,4-DCB转化率(%)	17.1	新制的	370	5.8	7.6	18.9	20.9	21.0	-
	17.2	用过的	340 - 360	4.3	-	5.2	8.4	8.7	8.9
	17.3	用过的	340 - 360	2.7	3.1	3.6	3.8	4.4	4.4
	17.4	新制的	340 - 360	51.9	55.7	49.1	42.3	37.7	34.7
	17.5	用过的	345 - 365	12.3	9.5	6.8	10.7	11.1	11.8
	17.6	用过的	350 - 365	0.6	0.5	1.7	2.4	2.8	3.4

[0229]

[0230] 当运行时间继续进行试验时，观察到对2,5-二氯苯酚的选择性提高的趋势。在两个系列(实验17.1-17.3和17.4-17.6)中，发现2,5-二氯苯酚选择性随着催化剂老化而提

高。这种观察结果的原因还不明了，但据猜测导致较低选择性的活性位点可能首先失活。

[0231] 在另一系列中，在延长的运行时间内观察395℃下二氯苯向二氯苯酚的转化率以评价催化剂的较长期性能。实施总共十小时的运行。观察到1,4-二氯苯向2,5-二氯苯酚的稳态转化率为约19％，选择性为约75％。在此系列中，二氯苯异构化被完全抑制。参见图19。

[0232] 实施方案

[0233] 为了进一步说明，以下阐述本公开另外的非限制性实施方案。

[0234] 例如，实施方案A1是生产2,5-二氯苯酚的方法，所述方法包括：

[0235] 使包含2,4-二氯苯酚的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚，其中沸石催化剂具有不大于约35:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0236] 实施方案A2是实施方案A1所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比不大于约30:1。

[0237] 实施方案A3是实施方案A1或A2所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约23:1至约35:1、约20:1至约30:1或约23:1至约30:1。

[0238] 实施方案A4是实施方案A1至A3中任一项所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约23:1。

[0239] 实施方案A5是实施方案A1至A4中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含中或大孔尺寸沸石。

[0240] 实施方案A6是实施方案A1至A5中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含pentasil沸石。

[0241] 实施方案A7是实施方案A1至A6中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含ZSM沸石。

[0242] 实施方案A8是实施方案A1至A7中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含HZSM-5沸石。

[0243] 实施方案A9是实施方案A1至A8中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含HZSM-11沸石。

[0244] 实施方案A10是实施方案A1至A9中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含β沸石。

[0245] 实施方案A11是实施方案A1至A10中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含八面沸石。

[0246] 实施方案A12是实施方案A1至A11中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含Y沸石。

[0247] 实施方案A13是实施方案A1至A12中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含硼促进的沸石或选自由硅钛酸盐、硅铝酸盐、硅铁酸盐和硅镓酸盐组成的组的金属促进的沸石。

[0248] 实施方案A14是实施方案A1至A13中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含至少一种选自由ZSM、β沸石、Y沸石及其混合物组成的组的硅铝酸盐沸石。

[0249] 实施方案A15是实施方案A1至A14中任一项所述的方法，其中异构化是在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285

℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的催化剂温度下进行的。

[0250] 实施方案A16是实施方案A1至A15中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为至少约50％、至少约60％、至少约70％、至少约80％、至少约85％、至少约90％或至少约95％。

[0251] 实施方案A17是实施方案A1至A15中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为约50％至约99％、约70％至约99％、约70％至约97％、约70％至约95％、约80％至约99％、约80％至约97％、约80％至约95％、约85％至约97％、约85％至约95％或约90％至约97％。

[0252] 实施方案A18是实施方案A1至A17中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率为至少约10％、至少约15％、至少约20％或至少约25％。

[0253] 实施方案A19是实施方案A1至A17中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率在约10％至约65％、约10％至约60％、约10％至约50％、约10％至约45％、约15％至约65％、约15％至约60％、约15％至约50％、约20％至约65％、约20％至约60％、约20％至约50％或约20％至约40％的范围内。

[0254] 实施方案A20是实施方案A1至A19中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为至少约0.05kPa、至少约0.5kPa或至少约1kPa。

[0255] 实施方案A21是实施方案A1至A19中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为约0.05kPa至约10kPa、约0.5kPa至约10kPa或约1kPa至约10kPa。

[0256] 实施方案A22是实施方案A1至A21中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量大于约500μmol/g、大于约550μmol/g或大于约580μmol/g。

[0257] 实施方案A23是实施方案A1至A21中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量为约500μmol/g至约650μmol/g、约550μmol/g至约650μmol/g、约580μmol/g至约650μmol/g或约580μmol/g至约600μmol/g。

[0258] 实施方案A24是实施方案A1至A23中任一项所述的方法，其中在至少约450℃、至少约500℃、至少约510℃、至少约520℃、至少约530℃、至少约540℃或至少约550℃的温度下焙烧沸石催化剂。

[0259] 实施方案A25是实施方案A1至A23中任一项所述的方法，其中在约500℃至约1000℃、约500℃至约900℃、约500℃至约800℃、约500℃至约700℃、约520℃至约600℃、约530℃至580℃或约540℃至560℃的范围内的温度下焙烧沸石催化剂。

[0260] 实施方案A26是实施方案A1至A25中任一项所述的方法，其中3,4-二氯苯酚的摩尔产率不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0261] 实施方案A27是实施方案A1至A26中任一项所述的方法，其中2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0262] 实施方案A28是实施方案A1至A27中任一项所述的方法，进一步包括再生沸石催化剂。

[0263] 实施方案A29是实施方案A1至A28中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为液体提供到异构化区。

[0264] 实施方案A30是实施方案A1至A28中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为气体提供到异构化区。

[0265] 实施方案A31是实施方案A1至A30中任一项所述的方法，其中异构化区包括包含沸石催化剂的固定床。

[0266] 实施方案A32是实施方案A1至A31中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为至少约1000g·s/g、至少约5000g·s/g、至少约10000g·s/g、至少约20000g·s/g、至少约50000g·s/g或至少约70000g·s/g。

[0267] 实施方案A33是实施方案A1至A31中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为约1000g·s/g至约150000g·s/g、约5000g·s/g至约150000g·s/g、约10000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约120000g·s/g、约20000g·s/g至约100000g·s/g或约20000g·s/g至约70000g·s/g。

[0268] 实施方案A34是实施方案A1至A33中任一项所述的方法，进一步包括将水进料到异构化区。

[0269] 实施方案A35是实施方案A34所述的方法，其中将水连续进料到异构化区。

[0270] 实施方案A36是实施方案A34所述的方法，其中将水间歇进料到异构化区。

[0271] 实施方案A37是实施方案A34至A36中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为至少约150:1、至少约200:1、至少约300:1或至少约400:1。

[0272] 实施方案A38是实施方案A34至A36中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为约150:1至约500:1、约150:1至约400:1、约200:1至约500:1或约200:1至约400:1。

[0273] 实施方案A39是实施方案A34至A38中任一项所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为至少约5:1、至少约10:1、至少约15:1或至少约20:1。

[0274] 实施方案A40是实施方案A34至A38中任一项所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为约5:1至约30:1、约5:1至约25:1、约5:1至约20:1或约10:1至约20:1。

[0275] 实施方案A41是实施方案A34至A40中任一项所述的方法，其中将水作为蒸汽进料到异构化区。

[0276] 实施方案A42是实施方案A41所述的方法，其中在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的温度下将蒸汽进料到异构化区。

[0277] 实施方案A43是实施方案A1至A42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂具有至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0278] 实施方案A44是实施方案A1至A42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0279] 实施方案A45是实施方案A1至A44中任一项所述的方法，进一步包括将3,4-二氯苯酚进料到异构化区。

[0280] 实施方案A46是实施方案A45所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为至少约10:1、至少约15:1、至少约20:1、至少约30:1或至少约40:1。

[0281] 实施方案A47是实施方案A45所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为约10:1至约50:1、约10:1至约40:1、约10:1至约30:1、约10:1至约20:1、约15:1至约50:1、约15:1至约40:1、约15:1至约30:1、约15:1至约20:1、约20:1至约50:1、约20:1至约40:1或约20:1至约30:1。

[0282] 实施方案A48是实施方案A1至A47中任一项所述的方法，进一步包括：

[0283] 暂停使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂接触；并

[0284] 在约250℃至约375℃的温度下使沸石催化剂与蒸汽接触以使催化剂恢复活性。

[0285] 实施方案A49是实施方案A48所述的方法，其中蒸汽的温度为约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃。

[0286] 实施方案A50是实施方案A48或A49所述的方法，其中所述方法进一步包括使包含2,4-二氯苯酚的进料流与恢复活性的沸石催化剂接触。

[0287] 实施方案A51是实施方案A48至A50中任一项所述的方法，其中在暂停与包含2,4-二氯苯酚的进料接触后使沸石催化剂与蒸汽接触。

[0288] 实施方案B1是生产2,5-二氯苯酚的方法，所述方法包括：

[0289] 使包含2,4-二氯苯酚和水的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚。

[0290] 实施方案B2是实施方案B1所述的方法，其中将水连续进料到异构化区。

[0291] 实施方案B3是实施方案B1所述的方法，其中将水间歇进料到异构化区。

[0292] 实施方案B4是实施方案B1至B3中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为至少约150:1、至少约200:1、至少约300:1或至少约400:1。

[0293] 实施方案B5是实施方案B1至B3中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为约150:1至约500:1、约150:1至约400:1、约200:1至约500:1或约200:1至约400:1。

[0294] 实施方案B6是实施方案B1至B5中任一项所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为至少约5:1、至少约10:1、至少约15:1或至少约20:1。

[0295] 实施方案B7是实施方案B1至B5中任一项所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为约5:1至约30:1、约5:1至约25:1、约5:1至约20:1或约10:1至约20:1。

[0296] 实施方案B8是实施方案B1至B7中任一项所述的方法，其中将水作为蒸汽进料到异构化区。

[0297] 实施方案B9是实施方案B8的方法，其中在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、

约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的温度下将蒸汽进料到异构化区。

[0298] 实施方案B10是实施方案B1至B9中任一项所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比不大于约35:1。

[0299] 实施方案B11是实施方案B1至B10中任一项所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比不大于约30:1。

[0300] 实施方案B12是实施方案B1至B9中任一项所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约23:1至约35:1、约20:1至约30:1或约23:1至约30:1。

[0301] 实施方案B13是实施方案B1至B9中任一项所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约23:1。

[0302] 实施方案B14是实施方案B1至B13中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含中或大孔尺寸沸石。

[0303] 实施方案B15是实施方案B1至B14中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含pentasil沸石。

[0304] 实施方案B16是实施方案B1至B15中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含ZSM沸石。

[0305] 实施方案B17是实施方案B1至B16中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含HZSM-5沸石。

[0306] 实施方案B18是实施方案B1至B17中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含HZSM-11沸石。

[0307] 实施方案B19是实施方案B1至B18中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含β沸石。

[0308] 实施方案B20是实施方案B1至B19中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含八面沸石。

[0309] 实施方案B21是实施方案B1至B20中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含Y沸石。

[0310] 实施方案B22是实施方案B1至B21中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含硼促进的沸石或选自由硅钛酸盐、硅铝酸盐、硅铁酸盐和硅镓酸盐组成的组的金属促进的沸石。

[0311] 实施方案B23是实施方案B1至B22中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含至少一种选自由ZSM、β沸石、Y沸石及其混合物组成的组的硅铝酸盐沸石。

[0312] 实施方案B24是实施方案B1至B23中任一项所述的方法，其中异构化是在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的催化剂温度下进行的。

[0313] 实施方案B25是实施方案B1至B24中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为至少约50％、至少约60％、至少约70％、至少约80％、至少约

85%、至少约90%或至少约95%。

[0314] 实施方案B26是实施方案B1至B24中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为约50%至约99%、约70%至约99%、约70%至约97%、约70%至约95%、约80%至约99%、约80%至约97%、约80%至约95%、约85%至约97%、约85%至约95%或约90%至约97%。

[0315] 实施方案B27是实施方案B1至B26中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率为至少约10%、至少约15%、至少约20%或至少约25%。

[0316] 实施方案B28是实施方案B1至B26中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率在约10%至约65%、约10%至约60%、约10%至约50%、约10%至约45%、约15%至约65%、约15%至约60%、约15%至约50%、约20%至约65%、约20%至约60%、约20%至约50%或约20%至约40%的范围内。

[0317] 实施方案B29是实施方案B1至B28中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为至少约0.05kPa、至少约0.5kPa或至少约1kPa。

[0318] 实施方案B30是实施方案B1至B28中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为约0.05kPa至约10kPa、约0.5kPa至约10kPa或约1kPa至约10kPa。

[0319] 实施方案B31是实施方案B1至B30中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量大于约500μmol/g、大于约550μmol/g或大于约580μmol/g。

[0320] 实施方案B32是实施方案B1至B30中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量为约500μmol/g至约650μmol/g、约550μmol/g至约650μmol/g、约580μmol/g至约650μmol/g或约580μmol/g至约600μmol/g。

[0321] 实施方案B33是实施方案B1至B32中任一项所述的方法，其中在至少约450℃、至少约500℃、至少约510℃、至少约520℃、至少约530℃、至少约540℃或至少约550℃的温度下焙烧沸石催化剂。

[0322] 实施方案B34是实施方案B1至B32中任一项所述的方法，其中在约500℃至约1000℃、约500℃至约900℃、约500℃至约800℃、约500℃至约700℃、约520℃至约600℃、约530℃至580℃或约540℃至560℃的范围内的温度下焙烧沸石催化剂。

[0323] 实施方案B35是实施方案B1至B34中任一项所述的方法，其中3,4-二氯苯酚的摩尔产率不到约5%、不到约3%、不到约1%或介于约1%与约5%之间。

[0324] 实施方案B36是实施方案B1至B35中任一项所述的方法，其中2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和不到约5%、不到约3%、不到约1%或介于约1%与约5%之间。

[0325] 实施方案B37是实施方案B1至B36中任一项所述的方法，进一步包括再生沸石催化剂。

[0326] 实施方案B38是实施方案B1至B37中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为液体提供到异构化区。

[0327] 实施方案B39是实施方案B1至B37中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为气体提供到异构化区。

[0328] 实施方案B40是实施方案B1至B39中任一项所述的方法，其中异构化区包括包含沸石催化剂的固定床。

[0329] 实施方案B41是实施方案B1至B40中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为至少约1000g·s/g、至少约5000g·s/g、至少约10000g·s/g、至少约20000g·s/g、至少约50000g·s/g或至少约70000g·s/g。

[0330] 实施方案B42是实施方案B1至B40中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为约1000g·s/g至约150000g·s/g、约5000g·s/g至约150000g·s/g、约10000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约120000g·s/g、约20000g·s/g至约100000g·s/g或约20000g·s/g至约70000g·s/g。

[0331] 实施方案B43是实施方案B1至B42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂具有至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0332] 实施方案B44是实施方案B1至B42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0333] 实施方案B45是实施方案B1至B44中任一项所述的方法，进一步包括将3,4-二氯苯酚进料到异构化区。

[0334] 实施方案B46是实施方案B45所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为至少约10:1、至少约15:1、至少约20:1、至少约30:1或至少约40:1。

[0335] 实施方案B47是实施方案B46所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为约10:1至约50:1、约10:1至约40:1、约10:1至约30:1、约10:1至约20:1、约15:1至约50:1、约15:1至约40:1、约15:1至约30:1、约15:1至约20:1、约20:1至约50:1、约20:1至约40:1或约20:1至约30:1。

[0336] 实施方案B48是实施方案B1至B47中任一项所述的方法，进一步包括：

[0337] 暂停使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂接触；并

[0338] 在约250℃至约375℃的温度下使沸石催化剂与蒸汽接触以使催化剂恢复活性。

[0339] 实施方案B49是实施方案B48所述的方法，其中蒸汽的温度为约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃。

[0340] 实施方案B50是实施方案B48或B49所述的方法，其中所述方法进一步包括使包含2,4-二氯苯酚的进料流与恢复活性的沸石催化剂接触。

[0341] 实施方案B51是实施方案B48至B50中任一项所述的方法，其中在暂停与包含2,4-二氯苯酚的进料接触后使沸石催化剂与蒸汽接触。

[0342] 实施方案B52是实施方案B1至B51中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包括脱硅沸石催化剂。

[0343] 实施方案B53是实施方案B52所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大至少约50％、至少约75％、至少约100％、至少约125％、至少约150％、至少约175％、至少约200％、至少约225％、至少约250％、至少约275％或至少约300％的介孔-大孔体积(可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔)。

[0344] 实施方案B54是实施方案B52所述的方法，其中脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积(可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔)比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大约50％至约500％、约50％至约400％、约50％至约300％、约100％至约500％、约100％至400％、约100％至约300％、约200％至约500％、约200％至约400％或约200％至约300％。

[0345] 实施方案B55是实施方案B52至B54中任一项所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有不大于约80:1、不大于约60:1或不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0346] 实施方案B56是实施方案B52至B54中任一项所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有约23:1至约80:1；约23:1至约60:1；或约23:1至约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0347] 实施方案B57是实施方案B52至B54中任一项所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比和至少约0.15cm3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0348] 实施方案B58是实施方案B57所述的方法，其中脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0349] 实施方案C1是生产2,5-二氯苯酚的方法，所述方法包括：

[0350] 使包含2,4-二氯苯酚的进料与酸形式的脱硅沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚，其中脱硅沸石催化剂具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大至少约50％、至少约75％、至少约100％、至少约125％、至少约150％、至少约175％、至少约200％、至少约225％、至少约250％、至少约275％或至少约300％的介孔-大孔体积(可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔)。

[0351] 实施方案C2是实施方案C1所述的方法，其中脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积(可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔)比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大约50％至约500％、约50％至约400％、约50％至约300％、约100％至约500％、约100％至400％、约100％至约300％、约200％至约500％、约200％至约400％或约200％至约300％。

[0352] 实施方案C3是实施方案C1或C2所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有不大于约80:1、不大于约60:1或不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0353] 实施方案C4是实施方案C1或C2所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有约23:1至约80:1；约23:1至约60:1；或约23:1至约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0354] 实施方案C5是实施方案C1或C2所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比和至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0355] 实施方案C6是实施方案C5所述的方法，其中脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0356] 实施方案C7是生产2,5-二氯苯酚的方法，所述方法包括：

[0357] 使包含2,4-二氯苯酚的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-

二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚，其中沸石催化剂具有至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0358] 实施方案C8是实施方案C7所述的方法，其中沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0359] 实施方案C9是实施方案C7或C8所述的方法，其中沸石催化剂具有不大于约80:1、不大于约60:1或不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0360] 实施方案C10是实施方案C7或C8所述的方法，其中沸石催化剂具有约23:1至约80:1；约23:1至约60:1；或约23:1至约55:1的SiO2/Al2O3摩尔比。

[0361] 实施方案C11是实施方案C1至C10中任一项所述的方法，其中将水连续进料到异构化区。

[0362] 实施方案C12是实施方案C1至C10中任一项所述的方法，其中将水间歇进料到异构化区。

[0363] 实施方案C13是实施方案C1至C12中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为至少约150:1、至少约200:1、至少约300:1或至少约400:1。

[0364] 实施方案C14是实施方案C1至C12中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为约150:1至约500:1、约150:1至约400:1、约200:1至约500:1或约200:1至约400:1。

[0365] 实施方案C15是实施方案C1至C14中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含pentasil沸石。

[0366] 实施方案C16是实施方案C1至C15中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含ZSM沸石。

[0367] 实施方案C17是实施方案C1至C16中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含HZSM-5沸石。

[0368] 实施方案C18是实施方案C1至C17中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含HZSM-11沸石。

[0369] 实施方案C19是实施方案C1至C18中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含β沸石。

[0370] 实施方案C20是实施方案C1至C19中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含八面沸石。

[0371] 实施方案C21是实施方案C1至C20中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含Y沸石。

[0372] 实施方案C22是实施方案C1至C21中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含硼促进的沸石或选自由硅钛酸盐、硅铝酸盐、硅铁酸盐和硅镓酸盐组成的组的金属促进的沸石。

[0373] 实施方案C23是实施方案C1至C22中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含至少一种选自由ZSM、β沸石、Y沸石及其混合物组成的组的硅铝酸盐沸石。

[0374] 实施方案C24是实施方案C1至C23中任一项所述的方法，其中异构化是在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250

℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的催化剂温度下进行的。

[0375] 实施方案C25是实施方案C1至C24中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为至少约50％、至少约60％、至少约70％、至少约80％、至少约85％、至少约90％或至少约95％。

[0376] 实施方案C26是实施方案C1至C24中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为约50％至约99％、约70％至约99％、约70％至约97％、约70％至约95％、约80％至约99％、约80％至约97％、约80％至约95％、约85％至约97％、约85％至约95％或约90％至约97％。

[0377] 实施方案C27是实施方案C1至C26中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率为至少约10％、至少约15％、至少约20％或至少约25％。

[0378] 实施方案C28是实施方案C1至C26中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率在约10％至约65％、约10％至约60％、约10％至约50％、约10％至约45％、约15％至约65％、约15％至约60％、约15％至约50％、约20％至约65％、约20％至约60％、约20％至约50％或约20％至约40％的范围内。

[0379] 实施方案C29是实施方案C1至C28中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为至少约0.05kPa、至少约0.5kPa或至少约1kPa。

[0380] 实施方案C30是实施方案C1至C28中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为约0.05kPa至约10kPa、约0.5kPa至约10kPa或约1kPa至约10kPa。

[0381] 实施方案C31是实施方案C1至C30中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量大于约500μmol/g、大于约550μmol/g或大于约580μmol/g。

[0382] 实施方案C32是实施方案C1至C30中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量为约500μmol/g至约650μmol/g、约550μmol/g至约650μmol/g、约580μmol/g至约650μmol/g或约580μmol/g至约600μmol/g。

[0383] 实施方案C33是实施方案C1至C32中任一项所述的方法，其中在至少约450℃、至少约500℃、至少约510℃、至少约520℃、至少约530℃、至少约540℃或至少约550℃的温度下焙烧沸石催化剂。

[0384] 实施方案C34是实施方案C1至C32中任一项所述的方法，其中在约500℃至约1000℃、约500℃至约900℃、约500℃至约800℃、约500℃至约700℃、约520℃至约600℃、约530℃至580℃或约540℃至560℃的范围内的温度下焙烧沸石催化剂。

[0385] 实施方案C35是实施方案C1至C34中任一项所述的方法，其中3,4-二氯苯酚的摩尔产率不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0386] 实施方案C36是实施方案C1至C35中任一项所述的方法，其中2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0387] 实施方案C37是实施方案C1至C36中任一项所述的方法，进一步包括再生沸石催化

剂。

[0388] 实施方案C38是实施方案C1至C37中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为液体提供到异构化区。

[0389] 实施方案C39是实施方案C1至C37中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为气体提供到异构化区。

[0390] 实施方案C40是实施方案C1至C39中任一项所述的方法，其中异构化区包括包含沸石催化剂的固定床。

[0391] 实施方案C41是实施方案C1至C40中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为至少约1000g·s/g、至少约5000g·s/g、至少约10000g·s/g、至少约20000g·s/g、至少约50000g·s/g或至少约70000g·s/g。

[0392] 实施方案C42是实施方案C1至C40中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为约1000g·s/g至约150000g·s/g、约5000g·s/g至约150000g·s/g、约10000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约120000g·s/g、约20000g·s/g至约100000g·s/g或约20000g·s/g至约70000g·s/g。

[0393] 实施方案C43是实施方案C1至C42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂具有约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0394] 实施方案C44是实施方案C1至C42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0395] 实施方案C45是实施方案C1至C44中任一项所述的方法，进一步包括将3,4-二氯苯酚进料到异构化区。

[0396] 实施方案C46是实施方案C45所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为至少约10:1、至少约15:1、至少约20:1、至少约30:1或至少约40:1。

[0397] 实施方案C47是实施方案C46所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为约10:1至约50:1、约10:1至约40:1、约10:1至约30:1、约10:1至约20:1、约15:1至约50:1、约15:1至约40:1、约15:1至约30:1、约15:1至约20:1、约20:1至约50:1、约20:1至约40:1或约20:1至约30:1。

[0398] 实施方案C48是实施方案C1至C47中任一项所述的方法，进一步包括：

[0399] 暂停使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂接触；并

[0400] 在约250℃至约375℃的温度下使沸石催化剂与蒸汽接触以使催化剂恢复活性。

[0401] 实施方案C49是实施方案C48所述的方法，其中蒸汽的温度为约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃。

[0402] 实施方案C50是实施方案C48或C49所述的方法，其中所述方法进一步包括使包含2,4-二氯苯酚的进料流与恢复活性的沸石催化剂接触。

[0403] 实施方案C51是实施方案C48至C50中任一项所述的方法，其中在暂停与包含2,4-二氯苯酚的进料接触后使沸石催化剂与蒸汽接触。

[0404] 实施方案C52是实施方案C1至C51中任一项所述的方法，进一步包括将水进料到异构化区。

[0405] 实施方案C53是实施方案C52所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水

的重量比为至少约5:1、至少约10:1、至少约15:1或至少约20:1。

[0406] 实施方案C54是实施方案C52所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为约5:1至约30:1、约5:1至约25:1、约5:1至约20:1或约10:1至约20:1。

[0407] 实施方案C55是实施方案C52至C54中任一项所述的方法，其中将水作为蒸汽进料到异构化区。

[0408] 实施方案C56是实施方案C55所述的方法，其中在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的温度下将蒸汽进料到异构化区。

[0409] 实施方案D1是生产2,5-二氯苯酚的方法，所述方法包括：

[0410] 使包含2,4-二氯苯酚和3,4-二氯苯酚的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚。

[0411] 实施方案D2是实施方案D1所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比不大于约35:1或不大于约30:1。

[0412] 实施方案D3是实施方案D1或D2所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约23:1至约35:1、约20:1至约30:1或约23:1至约30:1。

[0413] 实施方案D4是实施方案D1至D3中任一项所述的方法，其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约23:1。

[0414] 实施方案D5是实施方案D1至D4中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含中或大孔尺寸沸石。

[0415] 实施方案D6是实施方案D1至D5中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含pentasil沸石。

[0416] 实施方案D7是实施方案D1至D6中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含ZSM沸石。

[0417] 实施方案D8是实施方案D1至D7中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含HZSM-5沸石。

[0418] 实施方案D9是实施方案D1至D8中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含HZSM-11沸石。

[0419] 实施方案D10是实施方案D1至D9中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含β沸石。

[0420] 实施方案D11是实施方案D1至D10中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含八面沸石。

[0421] 实施方案D12是实施方案D1至D11中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含Y沸石。

[0422] 实施方案D13是实施方案D1至D12中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含硼促进的沸石或选自由硅钛酸盐、硅铝酸盐、硅铁酸盐和硅镓酸盐组成的组的金属促进的沸石。

[0423] 实施方案D14是实施方案D1至D13中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包含至少

一种选自由ZSM、β沸石、Y沸石及其混合物组成的组的硅铝酸盐沸石。

[0424] 实施方案D15是实施方案D1至D14中任一项所述的方法，其中异构化是在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的催化剂温度下进行的。

[0425] 实施方案D16是实施方案D1至D15中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为至少约50％、至少约60％、至少约70％、至少约80％、至少约85％、至少约90％或至少约95％。

[0426] 实施方案D17是实施方案D1至D15中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为约50％至约99％、约70％至约99％、约70％至约97％、约70％至约95％、约80％至约99％、约80％至约97％、约80％至约95％、约85％至约97％、约85％至约95％或约90％至约97％。

[0427] 实施方案D18是实施方案D1至D17中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率为至少约10％、至少约15％、至少约20％或至少约25％。

[0428] 实施方案D19是实施方案D1至D17中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率在约10％至约65％、约10％至约60％、约10％至约50％、约10％至约45％、约15％至约65％、约15％至约60％、约15％至约50％、约20％至约65％、约20％至约60％、约20％至约50％或约20％至约40％的范围内。

[0429] 实施方案D20是实施方案D1至D19中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为至少约0.05kPa、至少约0.5kPa或至少约1kPa。

[0430] 实施方案D21是实施方案D1至D19中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为约0.05kPa至约10kPa、约0.5kPa至约10kPa或约1kPa至约10kPa。

[0431] 实施方案D22是实施方案D1至D21中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量大于约500μmol/g、大于约550μmol/g或大于约580μmol/g。

[0432] 实施方案D23是实施方案D1至D21中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量为约500μmol/g至约650μmol/g、约550μmol/g至约650μmol/g、约580μmol/g至约650μmol/g或约580μmol/g至约600μmol/g。

[0433] 实施方案D24是实施方案D1至D23中任一项所述的方法，其中在至少约450℃、至少约500℃、至少约510℃、至少约520℃、至少约530℃、至少约540℃或至少约550℃的温度下焙烧沸石催化剂。

[0434] 实施方案D25是实施方案D1至D23中任一项所述的方法，其中在约500℃至约1000℃、约500℃至约900℃、约500℃至约800℃、约500℃至约700℃、约520℃至约600℃、约530℃至580℃或约540℃至560℃的范围内的温度下焙烧沸石催化剂。

[0435] 实施方案D26是实施方案D1至D25中任一项所述的方法，其中3,4-二氯苯酚的摩尔产率不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0436] 实施方案D27是实施方案D1至D26中任一项所述的方法，其中2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0437] 实施方案D28是实施方案D1至D27中任一项所述的方法，进一步包括再生沸石催化剂。

[0438] 实施方案D29是实施方案D1至D28中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为液体提供到异构化区。

[0439] 实施方案D30是实施方案D1至D28中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为气体提供到异构化区。

[0440] 实施方案D31是实施方案D1至D30中任一项所述的方法，其中异构化区包括包含沸石催化剂的固定床。

[0441] 实施方案D32是实施方案D1至D31中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为至少约1000g·s/g、至少约50000g·s/g、至少约10000g·s/g、至少约20000g·s/g、至少约50000g·s/g或至少约70000g·s/g。

[0442] 实施方案D33是实施方案D1至D31中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为约1000g·s/g至约150000g·s/g、约5000g·s/g至约150000g·s/g、约10000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约120000g·s/g、约20000g·s/g至约100000g·s/g或约20000g·s/g至约70000g·s/g。

[0443] 实施方案D34是实施方案D1至D33中任一项所述的方法，进一步包括将水进料到异构化区。

[0444] 实施方案D35是实施方案D34所述的方法，其中将水连续进料到异构化区。

[0445] 实施方案D36是实施方案D34所述的方法，其中将水间歇进料到异构化区。

[0446] 实施方案D37是实施方案D34至D36中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为至少约150:1、至少约200:1、至少约300:1或至少约400:1。

[0447] 实施方案D38是实施方案D34至D36中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为约150:1至约500:1、约150:1至约400:1、约200:1至约500:1或约200:1至约400:1。

[0448] 实施方案D39是实施方案D34至D38中任一项所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为至少约5:1、至少约10:1、至少约15:1或至少约20:1。

[0449] 实施方案D40是实施方案D34至D38中任一项所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为约5:1至约30:1、约5:1至约25:1、约5:1至约20:1或约10:1至约20:1。

[0450] 实施方案D41是实施方案D34至D40中任一项所述的方法，其中将水作为蒸汽进料到异构化区。

[0451] 实施方案D42是实施方案D41所述的方法，其中在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约

275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的温度下将蒸汽进料到异构化区。

[0452] 实施方案D43是实施方案D1至D42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂具有至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0453] 实施方案D44是实施方案D1至D42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0454] 实施方案D45是实施方案D1至D44中任一项所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为至少约10:1、至少约15:1、至少约20:1、至少约30:1或至少约40:1。

[0455] 实施方案D46是实施方案D1至D44中任一项所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为约10:1至约50:1、约10:1至约40:1、约10:1至约30:1、约10:1至约20:1、约15:1至约50:1、约15:1至约40:1、约15:1至约30:1、约15:1至约20:1、约20:1至约50:1、约20:1至约40:1或约20:1至约30:1。

[0456] 实施方案D47是实施方案D1至D46中任一项所述的方法，进一步包括：

[0457] 暂停使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂接触；并

[0458] 在约250℃至约375℃的温度下使沸石催化剂与蒸汽接触以使催化剂恢复活性。

[0459] 实施方案D48是实施方案D47所述的方法，其中蒸汽的温度为约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃。

[0460] 实施方案D49是实施方案D47或D48所述的方法，其中所述方法进一步包括使包含2,4-二氯苯酚的进料流与恢复活性的沸石催化剂接触。

[0461] 实施方案D50是实施方案D47至D49中任一项所述的方法，其中在暂停与包含2,4-二氯苯酚的进料接触后使沸石催化剂与蒸汽接触。

[0462] 实施方案D51是实施方案D1至D50中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包括脱硅沸石催化剂。

[0463] 实施方案D52是实施方案D51所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大至少约50％、至少约75％、至少约100％、至少约125％、至少约150％、至少约175％、至少约200％、至少约225％、至少约250％、至少约275％或至少约300％的介孔-大孔体积(可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔)。

[0464] 实施方案D53是实施方案D51所述的方法，其中脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积(可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔)比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大约50％至约500％、约50％至约400％、约50％至约300％、约100％至约500％、约100％至400％、约100％至约300％、约200％至约500％、约200％至约400％或约200％至约300％。

[0465] 实施方案D54是实施方案D51至D53中任一项所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有不大于约80:1、不大于约60:1或不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0466] 实施方案D55是实施方案D51至D53中任一项所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具

有约23:1至约80:1;约23:1至约60:1;或约23:1至约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0467] 实施方案D56是实施方案D51至D53中任一项所述的方法,其中脱硅沸石催化剂具有不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比和至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0468] 实施方案D57是实施方案D56所述的方法,其中脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0469] 实施方案E1是生产2,5-二氯苯酚的方法,所述方法包括:

[0470] 使包含2,4-二氯苯酚的进料与酸形式的沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚;

[0471] 暂停使包含2,4-二氯苯酚的进料与沸石催化剂接触;并

[0472] 在约250℃至约375℃的温度下使沸石催化剂与蒸汽接触以使催化剂恢复活性。

[0473] 实施方案E2是实施方案E1所述的方法,其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比不大于约35:1或不大于约30:1。

[0474] 实施方案E3是实施方案E1或E2所述的方法,其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约23:1至约35:1、约20:1至约30:1或约23:1至约30:1。

[0475] 实施方案E4是实施方案E1至E3中任一项所述的方法,其中SiO_2/Al_2O_3摩尔比为约23:1。

[0476] 实施方案E5是实施方案E1至E4中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含中或大孔尺寸沸石。

[0477] 实施方案E6是实施方案E1至E5中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含pentasil沸石。

[0478] 实施方案E7是实施方案E1至E6中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含ZSM沸石。

[0479] 实施方案E8是实施方案E1至E7中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含HZSM-5沸石。

[0480] 实施方案E9是实施方案E1至E8中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含HZSM-11沸石。

[0481] 实施方案E10是实施方案E1至E9中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含β沸石。

[0482] 实施方案E11是实施方案E1至E10中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含八面沸石。

[0483] 实施方案E12是实施方案E1至E11中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含Y沸石。

[0484] 实施方案E13是实施方案E1至E12中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含硼促进的沸石或选自由硅钛酸盐、硅铝酸盐、硅铁酸盐和硅镓酸盐组成的组的金属促进的沸石。

[0485] 实施方案E14是实施方案E1至E13中任一项所述的方法,其中沸石催化剂包含至少一种选自由ZSM、β沸石、Y沸石及其混合物组成的组的硅铝酸盐沸石。

[0486] 实施方案E15是实施方案E1至E14中任一项所述的方法,其中异构化是在约220℃

至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的催化剂温度下进行的。

[0487] 实施方案E16是实施方案E1至E15中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为至少约50％、至少约60％、至少约70％、至少约80％、至少约85％、至少约90％或至少约95％。

[0488] 实施方案E17是实施方案E1至E15中任一项所述的方法，其中使2,4-二氯苯酚异构化为2,5-二氯苯酚的选择性为约50％至约99％、约70％至约99％、约70％至约97％、约70％至约95％、约80％至约99％、约80％至约97％、约80％至约95％、约85％至约97％、约85％至约95％或约90％至约97％。

[0489] 实施方案E18是实施方案E1至E17中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率为至少约10％、至少约15％、至少约20％或至少约25％。

[0490] 实施方案E19是实施方案E1至E17中任一项所述的方法，其中2,4-二氯苯酚的转化率在约10％至约65％、约10％至约60％、约10％至约50％、约10％至约45％、约15％至约65％、约15％至约60％、约15％至约50％、约20％至约65％、约20％至约60％、约20％至约50％或约20％至约40％的范围内。

[0491] 实施方案E20是实施方案E1至E19中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为至少约0.05kPa、至少约0.5kPa或至少约1kPa。

[0492] 实施方案E21是实施方案E1至E19中任一项所述的方法，其中进料包括包含2,4-二氯苯酚的进料气体，且进料气体中的2,4-二氯苯酚的分压为约0.05kPa至约10kPa、约0.5kPa至约10kPa或约1kPa至约10kPa。

[0493] 实施方案E22是实施方案E1至E21中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量大于约500μmol/g、大于约550μmol/g或大于约580μmol/g。

[0494] 实施方案E23是实施方案E1至E21中任一项所述的方法，其中沸石催化剂上的活性铝位点的数量为约500μmol/g至约650μmol/g、约550μmol/g至约650μmol/g、约580μmol/g至约650μmol/g或约580μmol/g至约600μmol/g。

[0495] 实施方案E24是实施方案E1至E23中任一项所述的方法，其中在至少约450℃、至少约500℃、至少约510℃、至少约520℃、至少约530℃、至少约540℃或至少约550℃的温度下焙烧沸石催化剂。

[0496] 实施方案E25是实施方案E1至E23中任一项所述的方法，其中在约500℃至约1000℃、约500℃至约900℃、约500℃至约800℃、约500℃至约700℃、约520℃至约600℃、约530℃至580℃或约540℃至560℃的范围内的温度下焙烧沸石催化剂。

[0497] 实施方案E26是实施方案E1至E25中任一项所述的方法，其中3,4-二氯苯酚的摩尔产率不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之间。

[0498] 实施方案E27是实施方案E1至E26中任一项所述的方法，其中2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和不到约5％、不到约3％、不到约1％或介于约1％与约5％之

间。

[0499] 实施方案E28是实施方案E1至E27中任一项所述的方法，进一步包括再生沸石催化剂。

[0500] 实施方案E29是实施方案E1至E28中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为液体提供到异构化区。

[0501] 实施方案E30是实施方案E1至E28中任一项所述的方法，其中将包含2,4-二氯苯酚的进料作为气体提供到异构化区。

[0502] 实施方案E31是实施方案E1至E30中任一项所述的方法，其中异构化区包括包含沸石催化剂的固定床。

[0503] 实施方案E32是实施方案E1至E31中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为至少约1000g·s/g、至少约5000g·s/g、至少约10000g·s/g、至少约20000g·s/g、至少约50000g·s/g或至少约70000g·s/g。

[0504] 实施方案E33是实施方案E1至E31中任一项所述的方法，其中催化剂的质量除以到异构化区的进料中的2,4-二氯苯酚的质量流速为约1000g·s/g至约150000g·s/g、约5000g·s/g至约150000g·s/g、约10000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约150000g·s/g、约20000g·s/g至约120000g·s/g、约20000g·s/g至约100000g·s/g或约20000g·s/g至约70000g·s/g。

[0505] 实施方案E34是实施方案E1至E33中任一项所述的方法，进一步包括将水进料到异构化区。

[0506] 实施方案E35是实施方案E34所述的方法，其中将水连续进料到异构化区。

[0507] 实施方案E36是实施方案E34所述的方法，其中将水间歇进料到异构化区。

[0508] 实施方案E37是实施方案E34至E36中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为至少约150:1、至少约200:1、至少约300:1或至少约400:1。

[0509] 实施方案E38是实施方案E34至E36中任一项所述的方法，其中每小时催化剂与水的重量比为约150:1至约500:1、约150:1至约400:1、约200:1至约500:1或约200:1至约400:1。

[0510] 实施方案E39是实施方案E34至E38中任一项所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为至少约5:1、至少约10:1、至少约15:1或至少约20:1。

[0511] 实施方案E40是实施方案E34至E38中任一项所述的方法，其中每小时进料中的2,4-二氯苯酚与水的重量比为约5:1至约30:1、约5:1至约25:1、约5:1至约20:1或约10:1至约20:1。

[0512] 实施方案E41是实施方案E34至E40中任一项所述的方法，其中将水作为蒸汽进料到异构化区。

[0513] 实施方案E42是实施方案E41所述的方法，其中在约220℃至约550℃、约220℃至约350℃、约220℃至约300℃、约220℃至约290℃、约220℃至约285℃、约250℃至约550℃、约250℃至约350℃、约250℃至约300℃、约250℃至约290℃、约250℃至约285℃、约270℃至约350℃、约270℃至约300℃、约270℃至约290℃、约270℃至约285℃、约275℃至约550℃、约275℃至约285℃、约200℃至约450℃、约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃的温度下将蒸汽进料到异构化区。

[0514] 实施方案E43是实施方案E1至E42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂具有至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0515] 实施方案E44是实施方案E1至E42中任一项所述的方法，其中沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0516] 实施方案E45是实施方案E1至E44中任一项所述的方法，进一步包括将3,4-二氯苯酚进料到异构化区。

[0517] 实施方案E46是实施方案E45所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为至少约10:1、至少约15:1、至少约20:1、至少约30:1或至少约40:1。

[0518] 实施方案E47是实施方案E46所述的方法，其中进料中的2,4-二氯苯酚与3,4-二氯苯酚的摩尔比为约10:1至约50:1、约10:1至约40:1、约10:1至约30:1、约10:1至约20:1、约15:1至约50:1、约15:1至约40:1、约15:1至约30:1、约15:1至约20:1、约20:1至约50:1、约20:1至约40:1或约20:1至约30:1。

[0519] 实施方案E48是实施方案E1至E47中任一项所述的方法，其中在恢复活性步骤中蒸汽的温度为约250℃至约375℃、约270℃至约350℃、约280℃至约325℃或约290℃至约310℃。

[0520] 实施方案E49是实施方案E1至E48中任一项所述的方法，其中所述方法进一步包括使包含2,4-二氯苯酚的进料流与恢复活性的沸石催化剂接触。

[0521] 实施方案E50是实施方案E1至E49中任一项所述的方法，其中在暂停与包含2,4-二氯苯酚的进料接触后使沸石催化剂与蒸汽接触。

[0522] 实施方案E51是实施方案E1至E50中任一项所述的方法，其中沸石催化剂包括脱硅沸石催化剂。

[0523] 实施方案E52是实施方案E51所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大至少约50％、至少约75％、至少约100％、至少约125％、至少约150％、至少约175％、至少约200％、至少约225％、至少约250％、至少约275％或至少约300％的介孔-大孔体积(可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔)。

[0524] 实施方案E53是实施方案E51所述的方法，其中脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积(可归因于具有大于20Å直到2500Å的直径的孔)比脱硅之前的初始沸石催化剂的介孔-大孔体积大约50％至约500％、约50％至约400％、约50％至约300％、约100％至约500％、约100％至400％、约100％至约300％、约200％至约500％、约200％至约400％或约200％至约300％。

[0525] 实施方案E54是实施方案E51至E53中任一项所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有不大于约80:1、不大于约60:1或不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0526] 实施方案E55是实施方案E51至E53中任一项所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有约23:1至约80:1；约23:1至约60:1；或约23:1至约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0527] 实施方案E56是实施方案E51至E53中任一项所述的方法，其中脱硅沸石催化剂具有不大于约55:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比和至少约0.15cm^3/g、至少约0.175cm^3/g、至少约

0.2cm^3/g、至少约0.225cm^3/g或至少约0.25cm^3/g的介孔-大孔体积。

[0528] 实施方案E57是实施方案E56所述的方法，其中脱硅沸石催化剂的介孔-大孔体积为约0.15cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.175cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.2cm^3/g至约0.3cm^3/g、约0.225cm^3/g至约0.3cm^3/g或约0.25cm^3/g至约0.3cm^3/g。

[0529] 实施方案F1是生产2,5-二氯苯酚的方法，所述方法包括：

[0530] 在羟基化区中在第一沸石催化剂的存在下用氧化剂使1,4-二氯苯羟基化以形成包含2,5-二氯苯酚和2,4-二氯苯酚的羟基化反应产物；

[0531] 从羟基化反应产物中分离2,4-二氯苯酚的至少一部分以形成包含2,4-二氯苯酚的级分；以及

[0532] 使包含2,4-二氯苯酚的级分与酸形式的第二沸石催化剂在异构化区中接触以使2,4-二氯苯酚的至少一部分异构化为2,5-二氯苯酚。

[0533] 实施方案F2是实施方案F1所述的方法，其中氧化剂选自由过氧化氢、分子氧、氧/氢的混合物、氧/氨的混合物和一氧化二氮组成的组。

[0534] 实施方案F3是实施方案F1或F2所述的方法，其中氧化剂包括一氧化二氮。

[0535] 实施方案F4是实施方案F1至F3中任一项所述的方法，其中氧化剂与1,4-二氯苯的摩尔比为至少约0.25:1、至少约0.5:1、至少约1:1、至少约2:1、至少约3:1、至少约4:1或至少约5:1。

[0536] 实施方案F5是实施方案F1至F3中任一项所述的方法，其中氧化剂与1,4-二氯苯的摩尔比在约0.25:1至约10:1、0.5:1至约8:1、1:1至约5:1、约2:1至约10:1、约2:1至约5:1、约3:1至约10:1或约3:1至约5:1的范围内。

[0537] 实施方案F6是实施方案F1至F5中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂包含金属促进的沸石或酸形式的沸石。

[0538] 实施方案F7是实施方案F1至F6中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂包含选自由硅钛酸盐、硅铝酸盐和含钒硅铝酸盐组成的组的金属促进的沸石。

[0539] 实施方案F8是实施方案F1至F7中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂包含至少一种选自由ZSM、β沸石、Y沸石及其混合物组成的组的硅铝酸盐沸石。

[0540] 实施方案F9是实施方案F1至F8中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂包含金属促进的硅铝酸盐沸石。

[0541] 实施方案F10是实施方案F1至F9中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂包含铁促进的硅铝酸盐沸石。

[0542] 实施方案F11是实施方案F1至F10中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂包含Fe-ZSM-5沸石。

[0543] 实施方案F12是实施方案F1至F11中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂包含HZSM-5或HZSM-11沸石。

[0544] 实施方案F13是实施方案F1至F12中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂包含铁促进的沸石。

[0545] 实施方案F14是实施方案F13所述的方法，其中铁促进的沸石的铁负载量为总催化剂重量的不到约2重量％、不到约1重量％、不到约0.8重量％、不到约0.5重量％或不到约0.1重量％。

[0546] 实施方案F15是实施方案F13所述的方法，其中铁促进的沸石的铁负载量在总催化剂重量的约0.01重量％至约2重量％、约0.05重量％至约2重量％、约0.01重量％至约1重量％、约0.05重量％至约1重量％、约0.05重量％至约0.5重量％或约0.01重量％至约0.2重量％的范围内。

[0547] 实施方案F16是实施方案F1至F15中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂具有至少约20:1、至少约23:1、至少约30:1或至少约50:1的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0548] 实施方案F17是实施方案F1至F15中任一项所述的方法，其中第一沸石催化剂具有在约20:1至约1000:1、约23:1至约500:1、约23:1至约350:1、约30:1至约350:1、约30:1至约280:1、约50:1至约350:1或约80:1至约280:1的范围内的SiO_2/Al_2O_3摩尔比。

[0549] 实施方案F18是实施方案F1至F17中任一项所述的方法，其中在至少约500℃、至少约600℃、至少约700℃、至少约800℃或至少约900℃的温度下焙烧第一沸石催化剂。

[0550] 实施方案F19是实施方案F1至F17中任一项所述的方法，其中在约500℃至约1000℃、500℃至约1000℃、约600℃至约1000℃、约700℃至约1000℃、约800℃至约1000℃或约900℃至约1000℃、约500℃至约900℃、约500℃至约800℃、约500℃至约700℃、约520℃至约600℃、约530℃至580℃或约540℃至560℃的范围内的温度下焙烧第一沸石催化剂

[0551] 实施方案F20是实施方案F1至F19中任一项所述的方法，其中在至少约600℃、至少约700℃、至少约800℃或至少约900℃的温度下活化第一沸石催化剂。

[0552] 实施方案F21是实施方案F1至F20中任一项所述的方法，其中在约800℃至约1000℃或约850℃至约950℃的范围内的温度和氩气下活化第一沸石催化剂。

[0553] 实施方案F22是实施方案F1至F20中任一项所述的方法，其中在约600℃至约800℃或约650℃至约700℃的范围内的温度和氩气下用蒸汽活化第一沸石催化剂。

[0554] 实施方案F23是实施方案F20至F22中任一项所述的方法，其中在活化之后且在于至少约600℃、至少约700℃、至少约800℃或至少约900℃的温度下使用之前焙烧第一沸石催化剂。

[0555] 实施方案F24是实施方案F20至F22中任一项所述的方法，其中在活化之后且在于约600℃至约1000℃、约600℃至约900℃、约700℃至约800℃或约740℃至约760℃的范围内的温度下使用之前焙烧第一沸石催化剂。

[0556] 实施方案F25是实施方案F1至F24中任一项所述的方法，其中在约250℃至约550℃、约275℃至约500℃、约275℃至约400℃、约275℃至约375℃、约300℃至约500℃、约300℃至约450℃或约350℃至约400℃的范围内的温度下使包含1,4-二氯苯的进料气体与第一沸石催化剂在羟基化区中接触。

[0557] 实施方案F26是实施方案F1至F24中任一项所述的方法，其中在约350℃至约450℃、约375℃至约425℃或约385℃至约415℃的范围内的温度下使包含1,4-二氯苯的进料气体与第一沸石催化剂在羟基化区中接触。

[0558] 实施方案F27是实施方案F1至F26中任一项所述的方法，其中1,4-二氯苯羟基化为2,5-二氯苯酚的选择性为至少约50％、至少约60％、至少约70％、至少约80％、至少约85％、至少约90％或至少约95％。

[0559] 实施方案F28是实施方案F1至F26中任一项所述的方法，其中1,4-二氯苯羟基化为2,5-二氯苯酚的选择性为约50％至约99％、约50％至约90％、约60％至约99％、约60％至约

95％、约60％至约90％、约70％至约99％、约70％至约95％、约70％至约90％或约75％至约95％。

[0560] 实施方案F29是实施方案F1至F28中任一项所述的方法，其中1,4-二氯苯的转化率为至少约5％、至少约10％、至少约15％或至少约20％。

[0561] 实施方案F30是实施方案F1至F28中任一项所述的方法，其中1,4-二氯苯的转化率在约5％至约50％、约5％至约40％、约5％至约30％或约20％至约30％的范围内。

[0562] 实施方案F31是实施方案F1至F30中任一项所述的方法，其中羟基化反应产物中的2,4-二氯苯酚的摩尔产率不到约40％、不到约35％、不到约30％、不到约25％、不到约20％、不到约15％、不到约10％、不到约5％或不到约1％。

[0563] 实施方案F32是实施方案F1至F30中任一项所述的方法，其中羟基化反应产物中的2,4-二氯苯酚的摩尔产率在约0.01％至约40％、约0.01％至约35％、约0.01％至约25％、约0.1％至约20％、约0.5％至约40％、约0.5％至约35％、约0.01％至约15％、约0.01％至约10％、约0.01％至约5％、约0.1％至约1％、约0.5％至约10％或约0.5％至约5％的范围内。

[0564] 实施方案F33是实施方案F1至F32中任一项所述的方法，其中羟基化反应产物中的2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和不到约10％或不到约5％、不到约1％。

[0565] 实施方案F34是实施方案F1至F32中任一项所述的方法，其中羟基化反应产物中的2-氯苯酚、3-氯苯酚和4-氯苯酚的摩尔产率的总和在约0.1％和约10％或约1％至约5％的范围内。

[0566] 实施方案F35是实施方案F1至F34中任一项所述的方法，进一步包括再生第一沸石催化剂。

[0567] 实施方案F36是实施方案F1至F35中任一项所述的方法，其中根据前述实施方案中的任一实施方案的方法进行异构化。

[0568] 实施方案G1是生产3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸的方法，包括：

[0569] 使根据前述实施方案中的任一实施方案制备的2,5-二氯苯酚的至少一部分羧化以产生2-羟基-3,6-二氯苯甲酸，以及

[0570] 使2-羟基-3,6-二氯苯甲酸甲基化为3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸。

[0571] 当导入本发明或其优选实施方案的要素时，冠词“一个(种)”(a/an)和“所述”(the/said)旨在表示存在一个或多个所述要素。术语“包含”、“包括”和“具有”旨在为包容性和开放式的，表示可存在所列要素以外的附加要素，并且不排除未列举的要素或步骤。

[0572] 鉴于上述内容，将会看到本发明的若干目标得以实现并且获得其它有利的结果。

[0573] 因为在不偏离本发明的范围的情况下可以对上述方法进行各种变化，所以应旨在将上述说明书中所含的所有内容解释为说明性的而非具有限制性的意义。

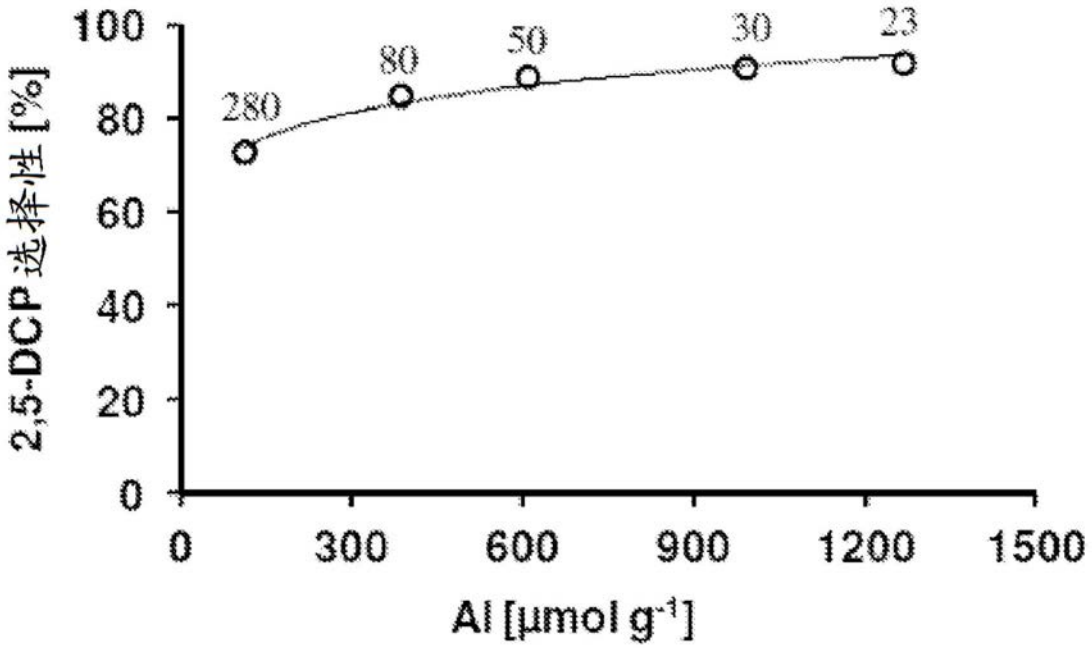

2,5-DCP选择性 [%]
100
80
60
40
20
0
280
80
50
30
23
0
300
600
900
1200
1500
Al [µmol g-1]

图1

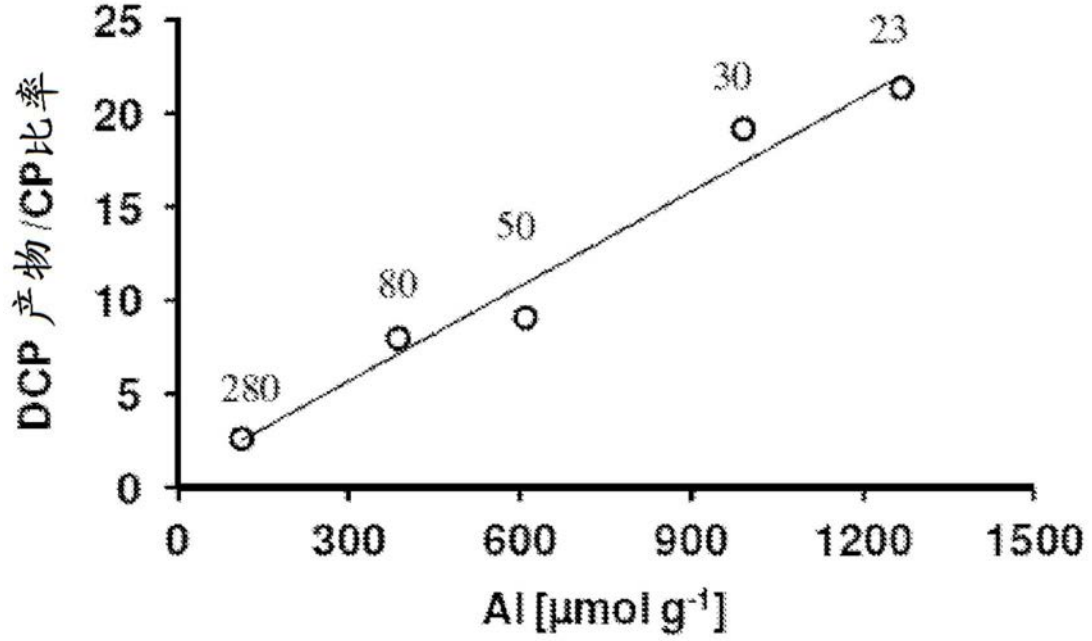

DCP 产物/CP比率
25
20
15
10
5
0
280
80
50
30
23
0
300
600
900
1200
1500
Al [µmol g-1]

图2

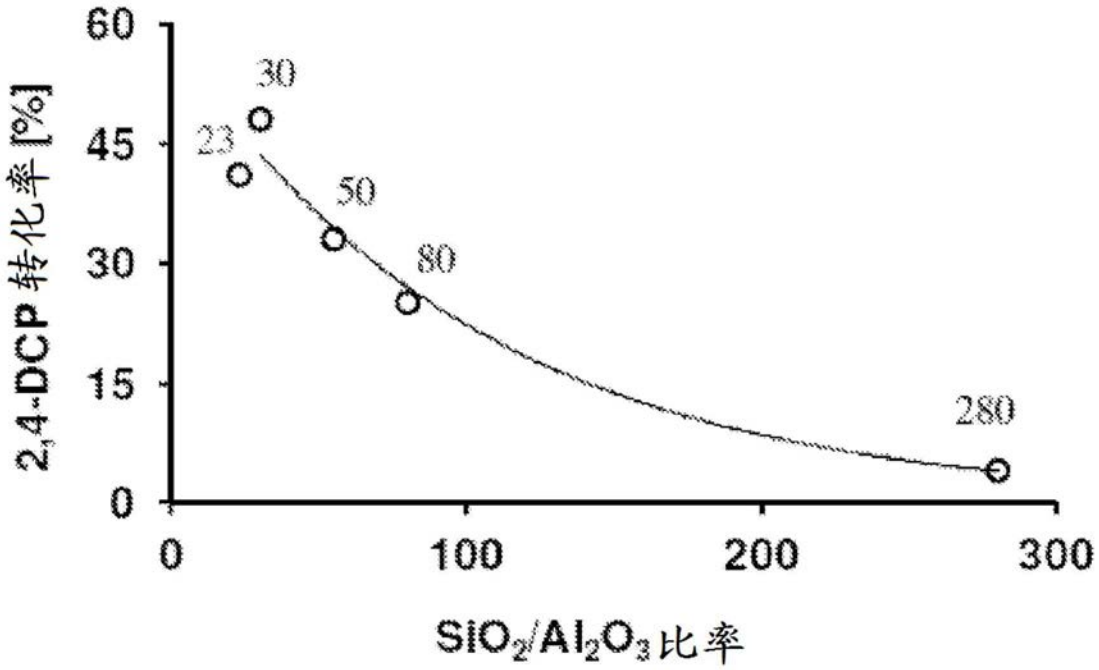

60
45
30
15
0
2,4-DCP 转化率 [%]
30
23
50
80
280
0
100
200
300
SiO2/Al2O3 比率

图3

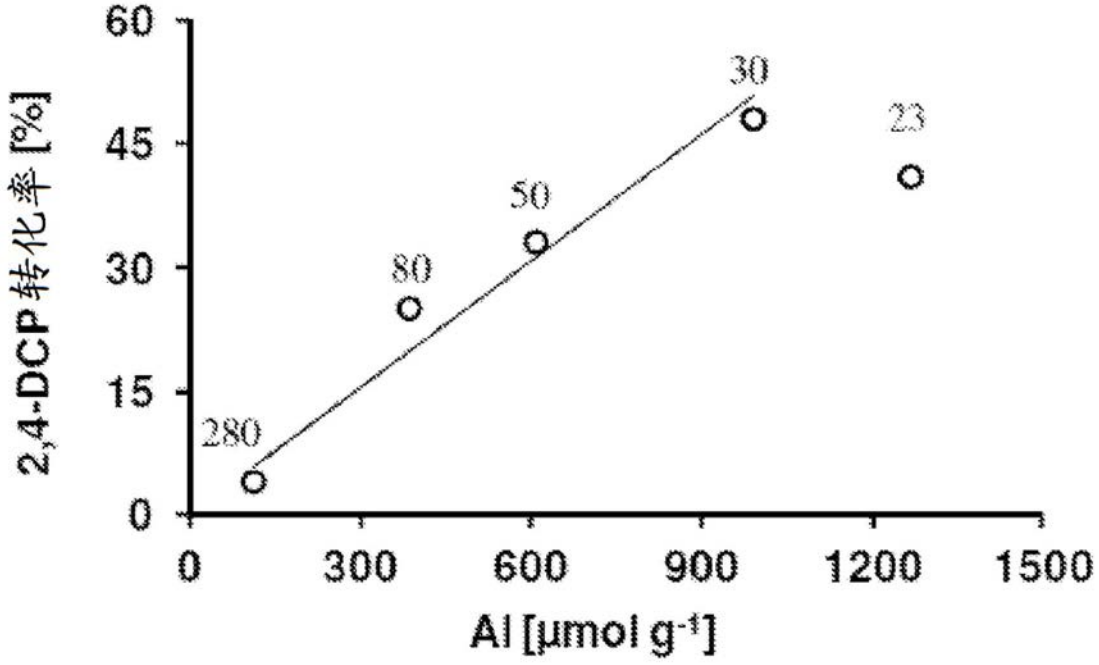

60
45
30
15
0
2,4-DCP 转化率 [%]
30
23
50
80
280
0
300
600
900
1200
1500
Al [μmol g-1]

图4

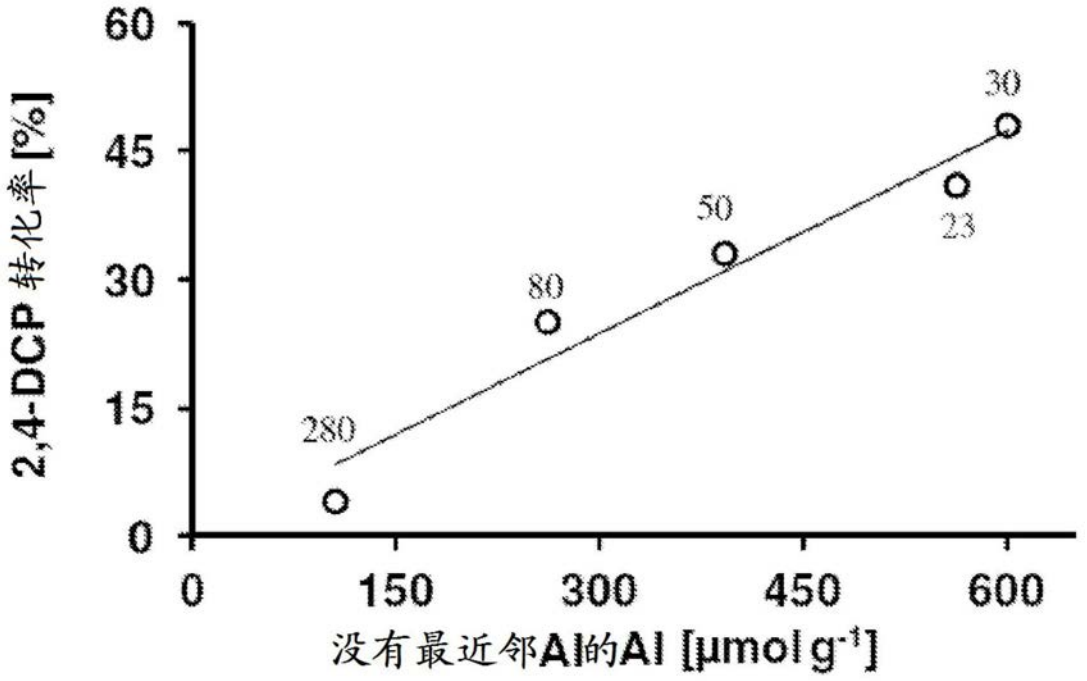

60
45
30
15
0
2,4-DCP 转化率 [%]
0
150
300
450
600
没有最近邻Al的Al [μmol g-1]
280
80
50
30
23

图5

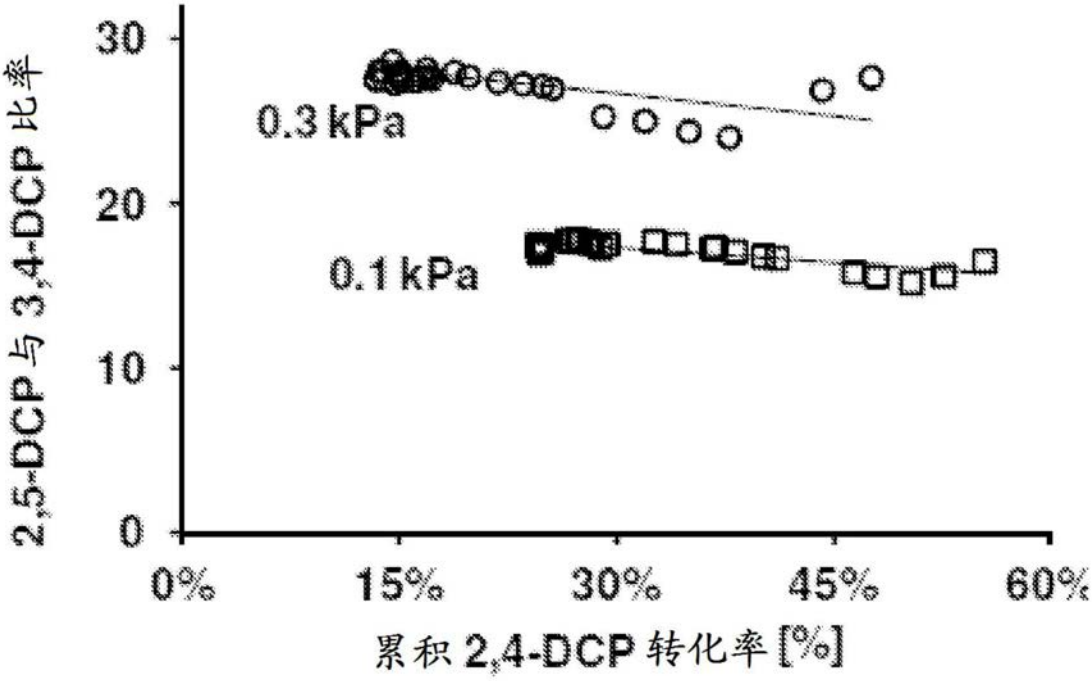

30
20
10
0
2,5-DCP 与 3,4-DCP 比率
0%
15%
30%
45%
60%
累积 2,4-DCP 转化率 [%]
0.3 kPa
0.1 kPa

图6

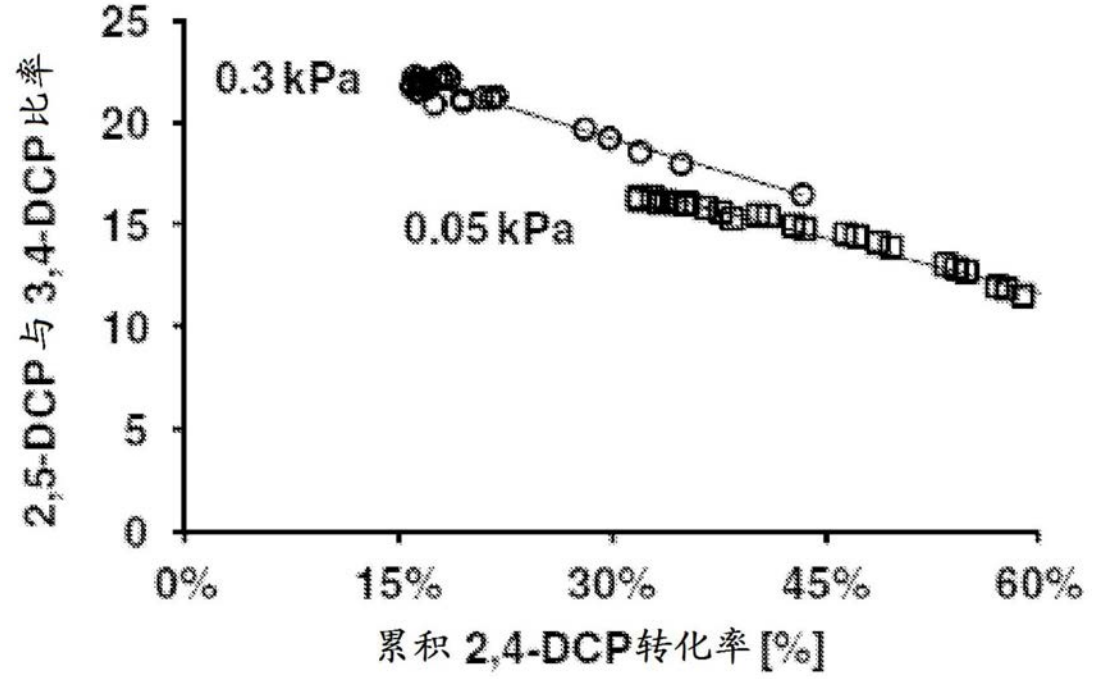

25
20
15
10
5
0
0.3 kPa
0.05 kPa
2,5-DCP与3,4-DCP比率
0%
15%
30%
45%
60%
累积 2,4-DCP转化率 [%]

图7

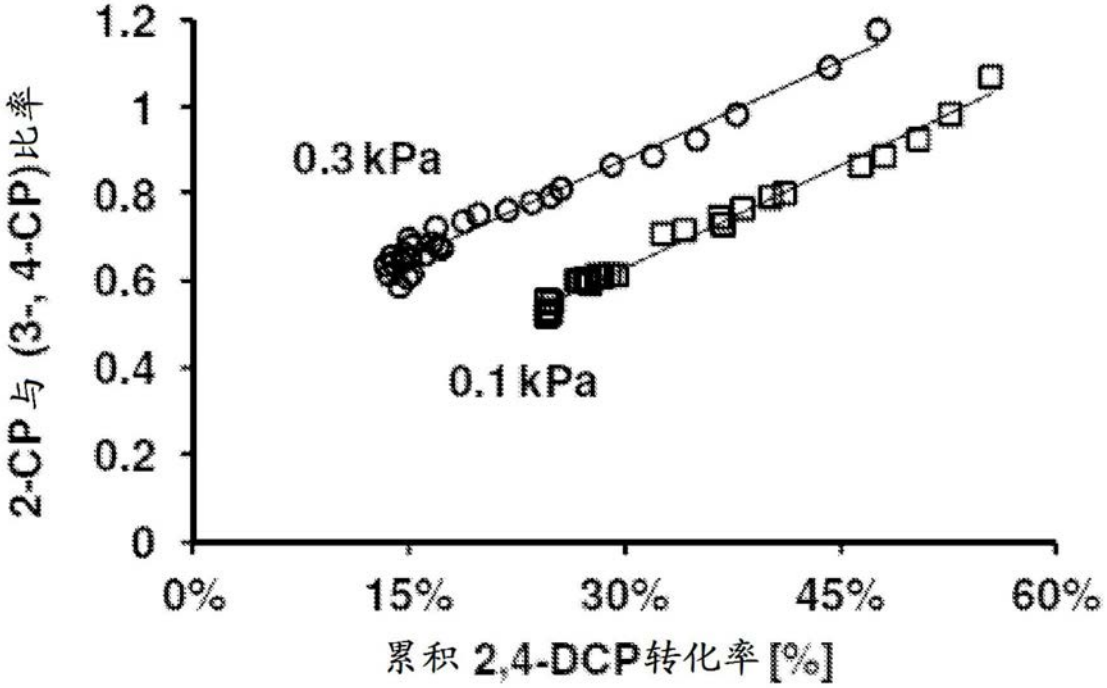

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0.3 kPa
0.1 kPa
2-CP与 (3-, 4-CP)比率
0%
15%
30%
45%
60%
累积 2,4-DCP转化率 [%]

图8

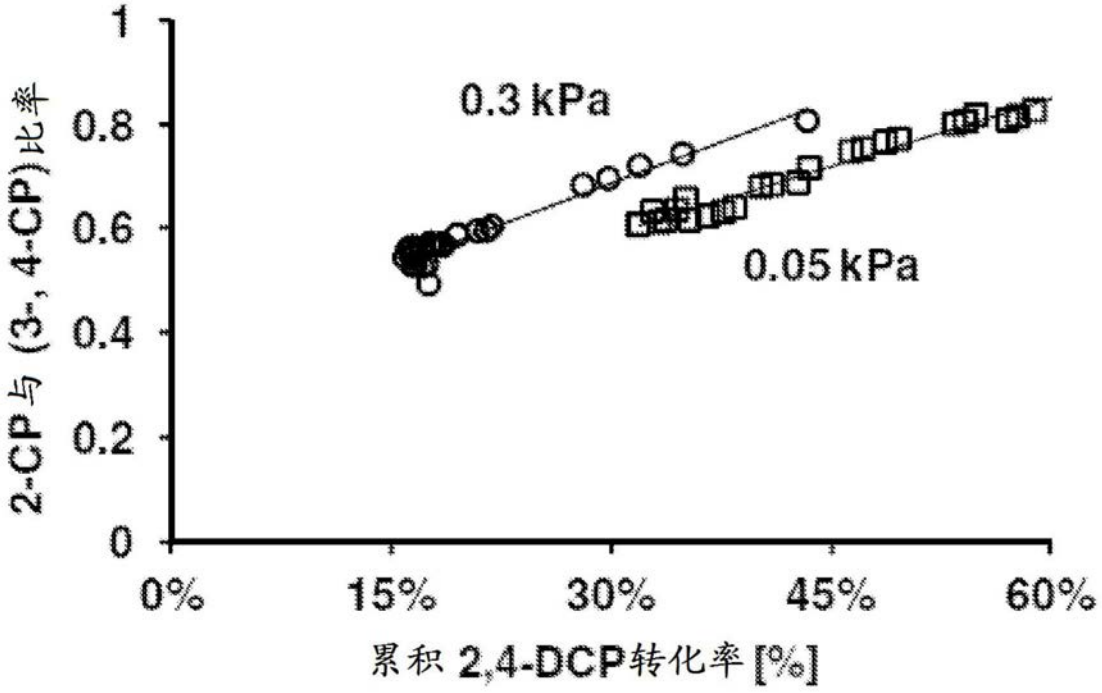

1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
2-CP与 (3-, 4-CP)比率
0.3 kPa
0.05 kPa
0%
15%
30%
45%
60%
累积 2,4-DCP转化率 [%]

图9

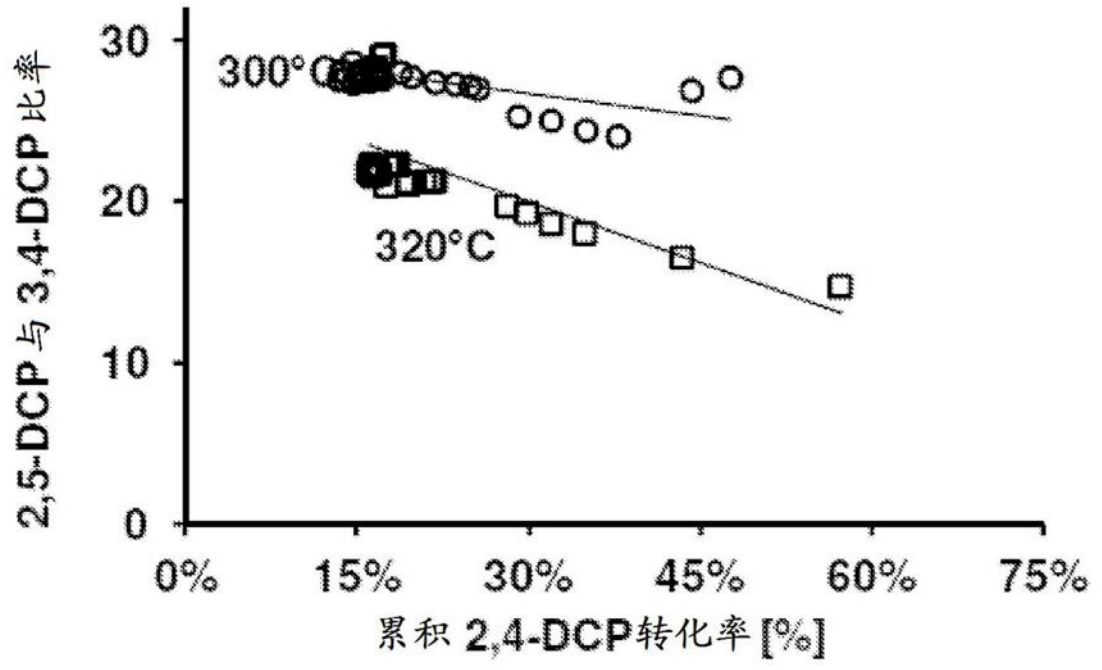

30
20
10
0
2,5-DCP与 3,4-DCP比率
300°C
320°C
0%
15%
30%
45%
60%
75%
累积 2,4-DCP转化率 [%]

图10

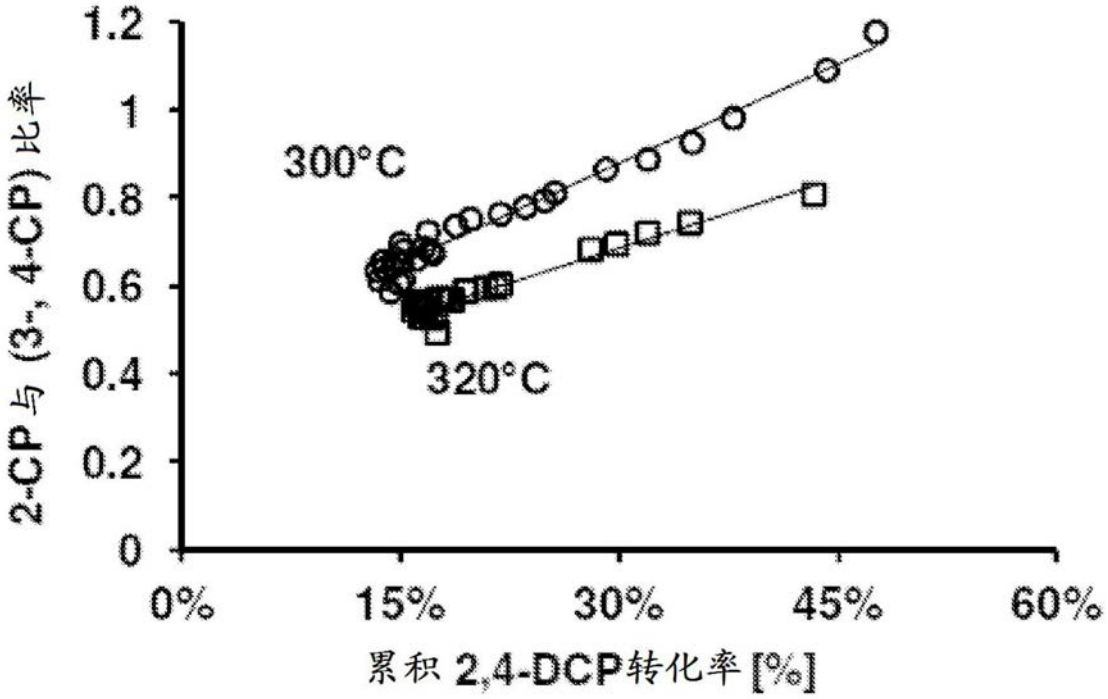

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
2-CP与 (3-, 4-CP) 比率
300°C
320°C
0%
15%
30%
45%
60%
累积 2,4-DCP转化率 [%]

图11

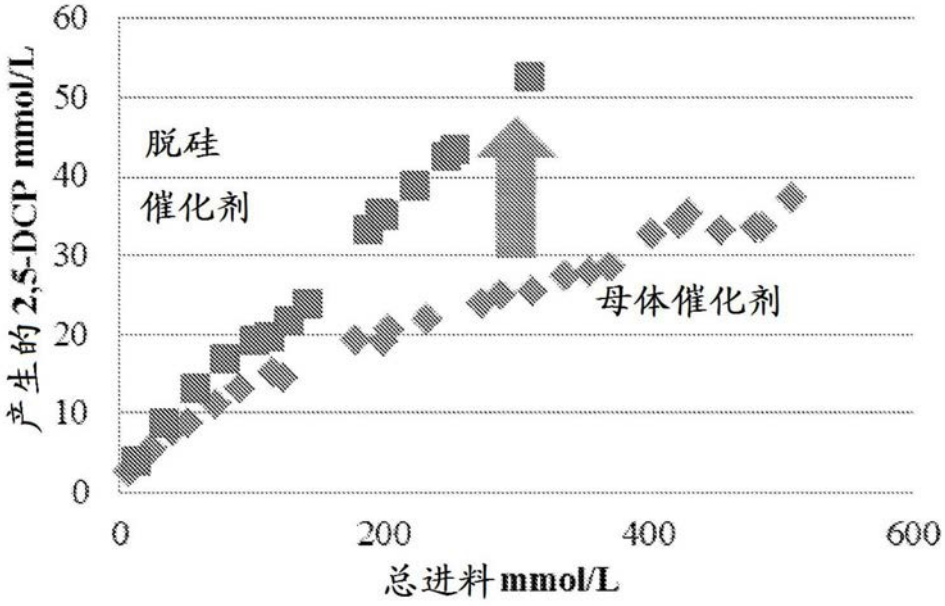

60
50
40
30
20
10
0
产生的 2,5-DCP mmol/L
脱硅
催化剂
母体催化剂
0
200
400
600
总进料 mmol/L

图12

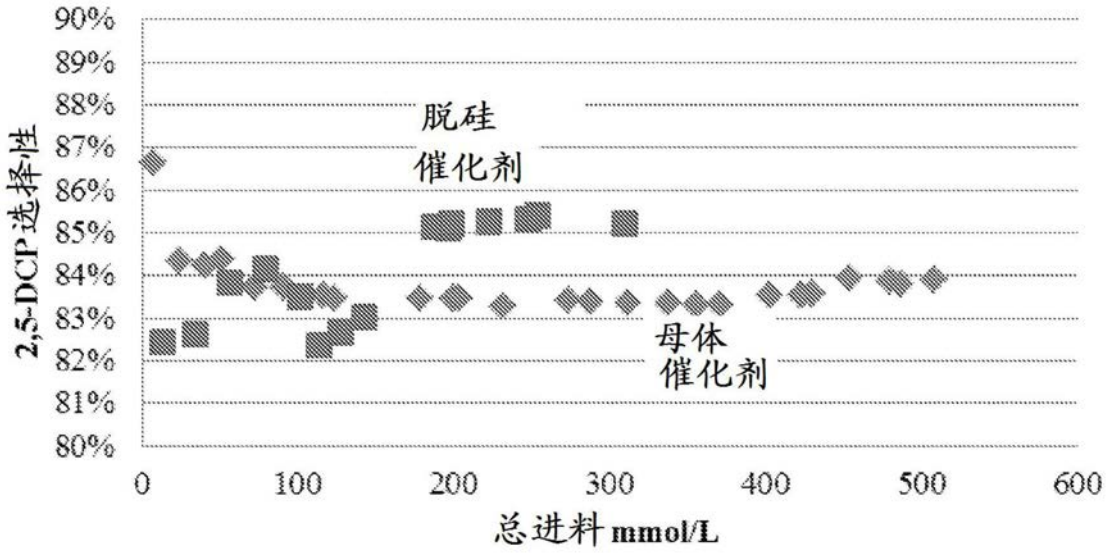

90%
89%
88%
87%
86%
85%
84%
83%
82%
81%
80%
2,5-DCP选择性
脱硅
催化剂
母体
催化剂
0
100
200
300
400
500
600
总进料 mmol/L

图13

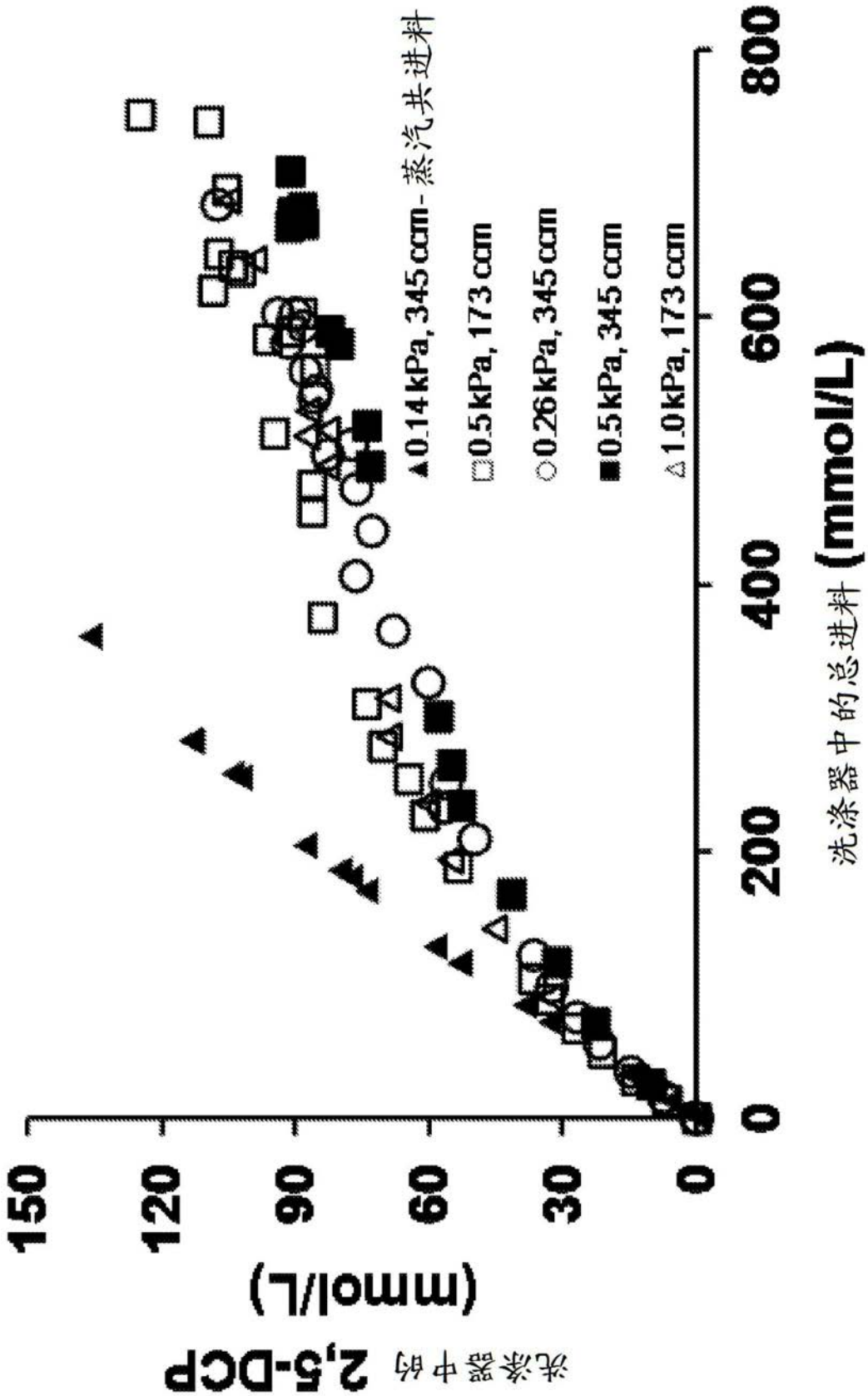

洗涤器中的 2,5-DCP (mmol/L)
150
120
90
60
30
0
0
200
400
600
800
洗涤器中的总进料 (mmol/L)
▲0.14kPa, 345ccm- 蒸汽共进料
□0.5kPa, 173ccm
○0.26kPa, 345ccm
■0.5kPa, 345ccm
△1.0kPa, 173ccm

图14

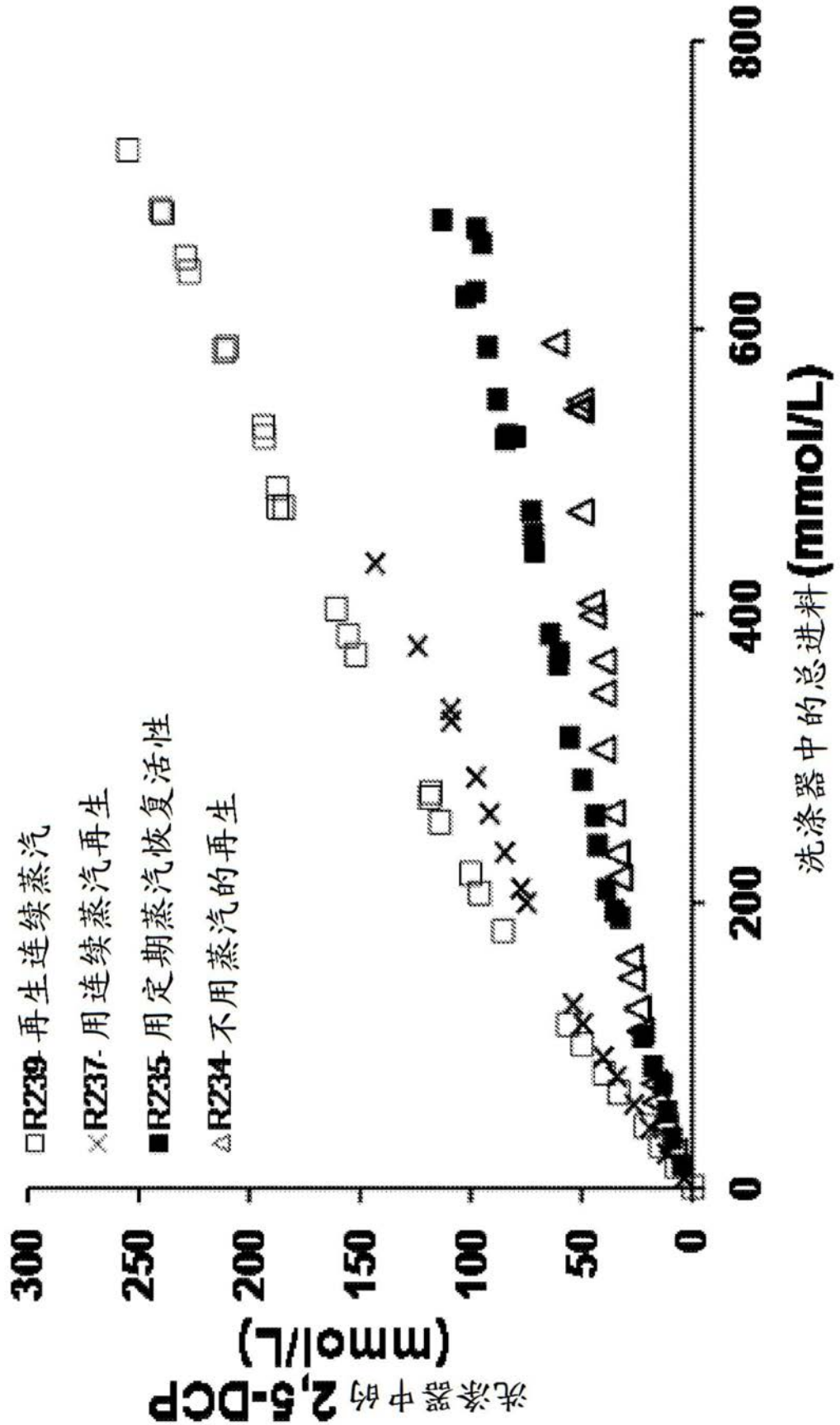

□R239-再生连续蒸汽
×R237-用连续蒸汽再生
■R235-用定期蒸汽恢复活性
△R234-不用蒸汽的再生
洗涤器中的2,5-DCP (mmol/L)
洗涤器中的总进料(mmol/L)
300
250
200
150
100
50
0
0
200
400
600
800

图15

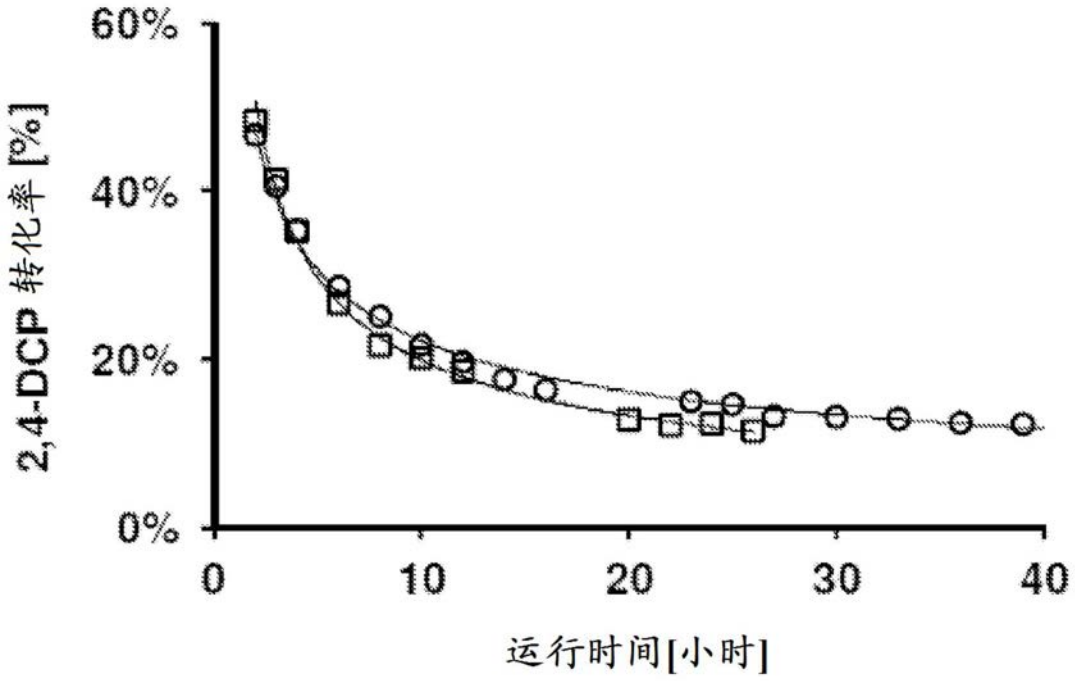

60%
40%
20%
0%
2,4-DCP 转化率 [%]
0
10
20
30
40
运行时间[小时]

图16

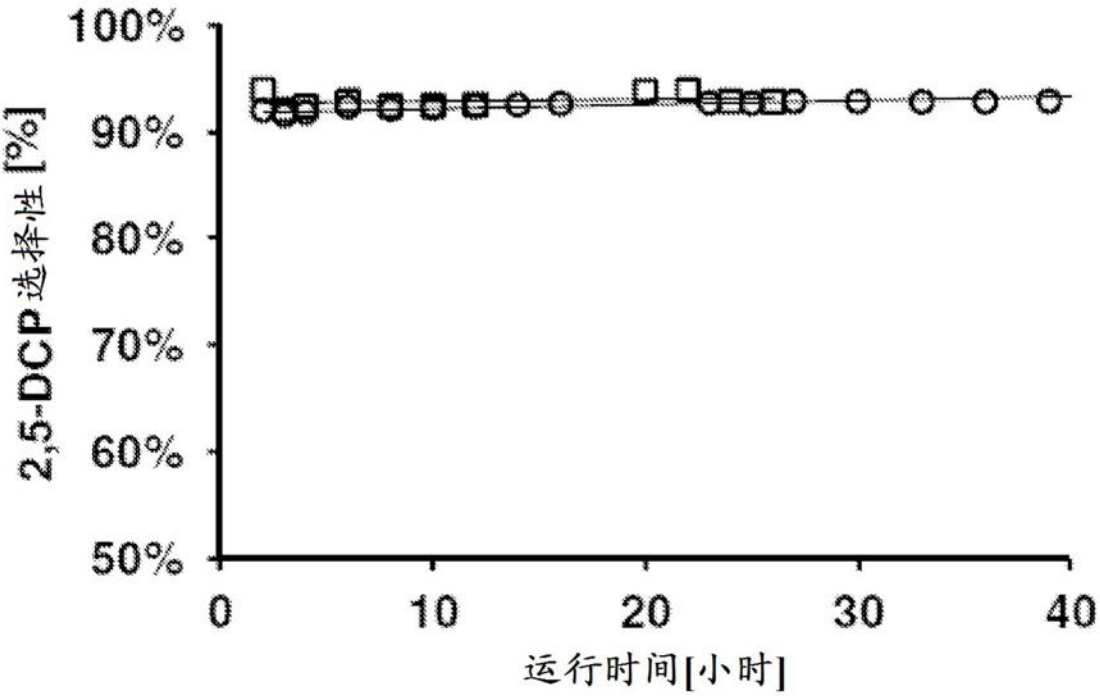

100%
90%
80%
70%
60%
50%
2,5-DCP选择性 [%]
0
10
20
30
40
运行时间[小时]

图17

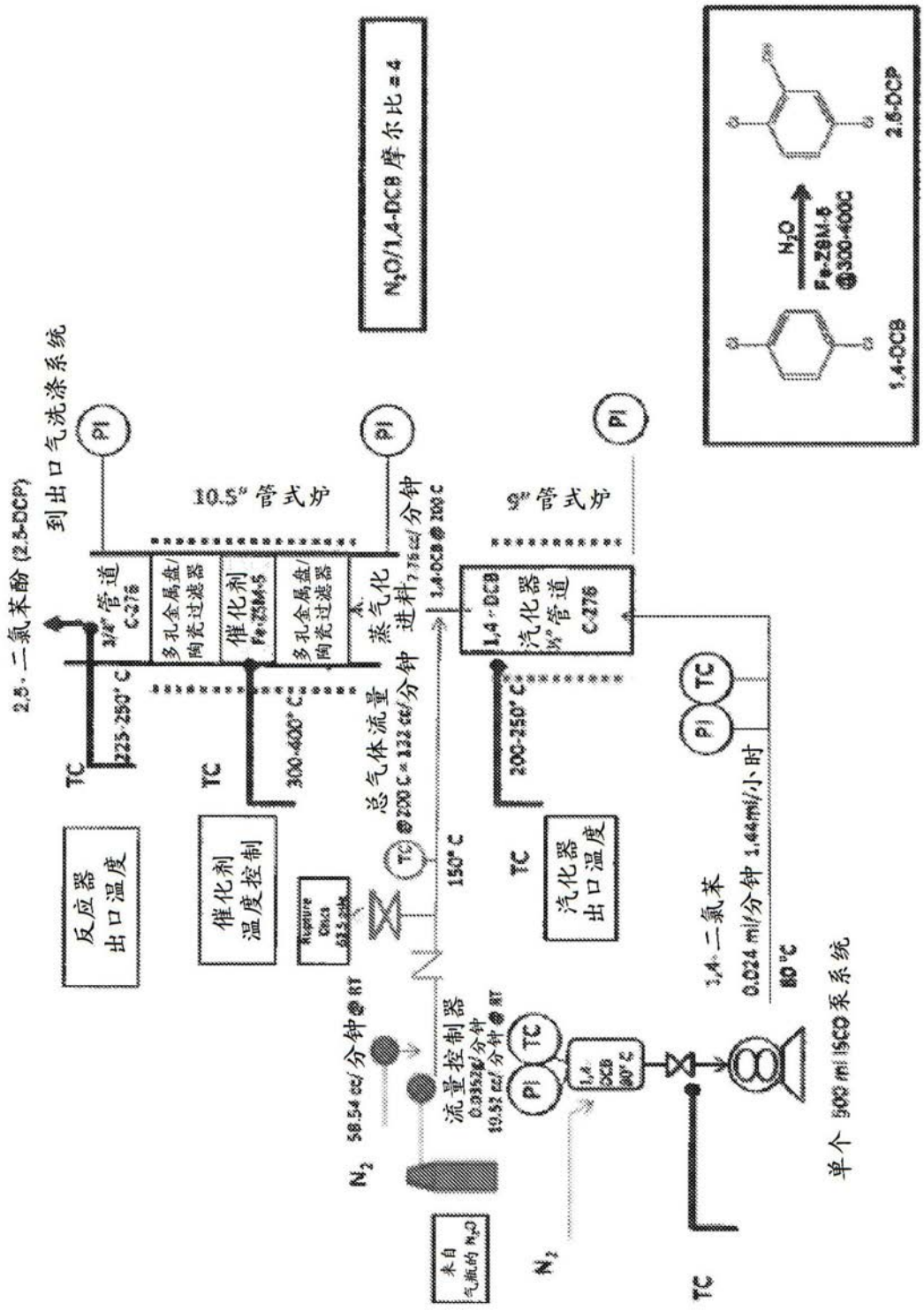

2,5-二氯苯酚 (2,5-DCP)
到出口气洗涤系统
PI
10.5" 管式炉
3/8" 管道
C-276
多孔金属盘/
陶瓷过滤器
催化剂
Fe-ZSM-5
多孔金属盘/
陶瓷过滤器
蒸气化
进料
N2O/1,4-DCB 摩尔比 = 4
TC
225-250° C
300-400° C
总气体流量
@ 200 C = 132 cc/分钟
1,4-DCB @ 200 C
1,4-DCB
汽化器
1/4" 管道
C-276
8" 管式炉
200-250° C
反应器
出口温度
催化剂
温度控制
150° C
汽化器
出口温度
3,4-二氯苯
0.024 ml/分钟 1.44ml/小时
80 °C
单个 500 ml ISCO 泵系统
N2
58.54 cc/分钟 @ RT
流量控制器
0.335284/分钟
19.53 cc/分钟 @ RT
1,4
DCB
80° C
来自
气瓶的 N2O
N2
H2O
Fe-ZSM-5
@300-400C
1,4-DCB
2,5-DCP

图18

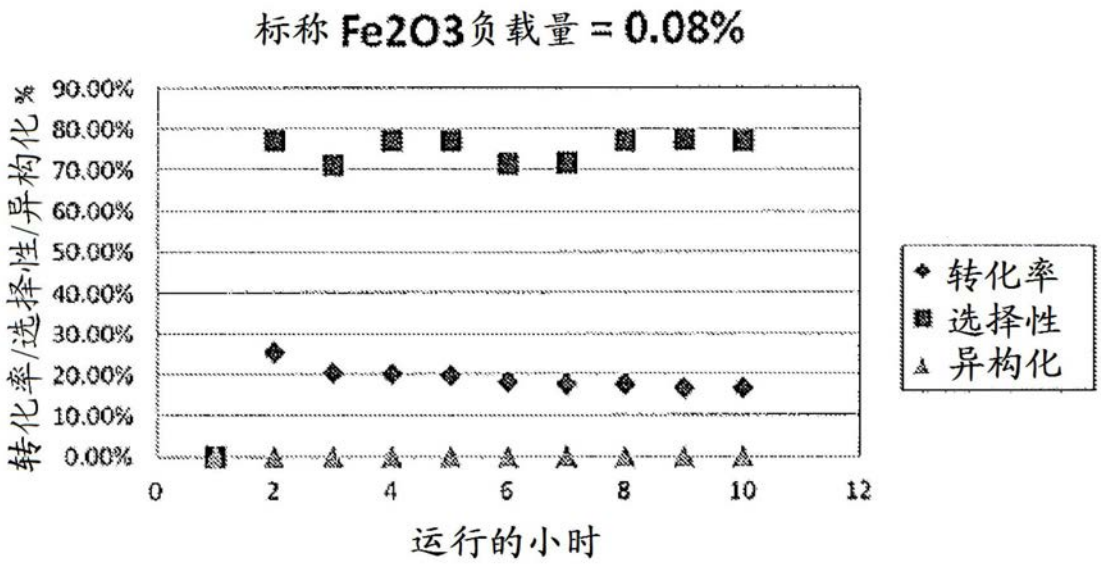

标称 Fe2O3负载量 = 0.08%
转化率/选择性/异构化 %
90.00%
80.00%
70.00%
60.00%
50.00%
40.00%
30.00%
20.00%
10.00%
0.00%
0
2
4
6
8
10
12
运行的小时
转化率
选择性
异构化

图19