



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106587091 A

(43)申请公布日 2017.04.26

(21)申请号 201611006935.6

C07D 303/04(2006.01)

(22)申请日 2016.11.16

(71)申请人 大连理工大学

地址 116023 辽宁省大连市高新技术产业
园区凌工路2号

(72)发明人 左轶 郭新闻 刘民

(74)专利代理机构 大连格智知识产权代理有限
公司 21238

代理人 刘琦

(51) Int. Cl.

C01B 37/00(2006.01)

B01J 29/89(2006.01)

C07C 37/60(2006.01)

C07C 39/08(2006.01)

C07D 301/12(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法

(57)摘要

本发明一种含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法,将钛硅分子筛TS-1与无机碱、季铵碱及水按一定比例混合,在19~64℃水浴中搅拌处理10~60min,将固液进行离心分离,收集固体;将所述固体洗涤、在80~120℃下干燥3~8h、500~600℃下焙烧3~6h,得到含金属离子的钛硅分子筛;将所述含金属离子的钛硅分子筛进行铵交换处理,得到含有连续介孔的钛硅分子筛TS-1。本发明方法是通过采用无机碱和季铵碱共同对TS-1进行低温处理,使TS-1上形成外表面与晶粒内部相连通的介孔,从而在保持TS-1大量微孔和骨架钛的情况下,缩短微孔孔道长度,提高扩散性能。

1. 一种含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法,其特征在于,将微孔钛硅分子筛TS-1粉末与无机碱、季铵碱及水混合,得到的混合物中所述TS-1粉末、无机碱及季铵碱的比例为:TS-1:无机碱:季铵碱=1kg:(0.201~1.599)mol:(0.0501~0.599)mol,所述无机碱与季铵碱的摩尔比为1.01~30:1;19~64℃环境下,搅拌处理10~60min,将固液进行离心分离,收集固体;将所述固体洗涤、烘干、焙烧,得到含金属离子的钛硅分子筛;将所述含金属离子的钛硅分子筛进行铵交换处理,得到含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1。

2. 根据权利要求1所述含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法,其特征在于,所述混合物中TS-1粉末与所加水量的比例为TS-1:H₂O=1kg:(180~830)mol。

3. 根据权利要求1所述含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法,其特征在于,上述方法的具体步骤为:

S1、取颗粒度在60目以下的微孔钛硅分子筛TS-1粉末与无机碱、季铵碱及水按一定比例混合,得到混合物;

所述混合物中各物质的比例为:

TS-1:无机碱:季铵碱:H₂O=1kg:(0.201~1.599)mol:(0.0501~0.599)mol:(180~830)mol;其中,所述无机碱与季铵碱的摩尔比为1.01~30:1;

所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或两种混合;

所述季铵碱为四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵中的一种或两种混合;

S2、将步骤S1得到的混合物置于19~64℃水浴环境中化铵,搅拌10~60min后,离心分离,收集固体;

S3、将步骤S2收集的固体洗涤至中性,干燥、焙烧,得到含金属离子的钛硅分子筛;

S4、将步骤S3制得的含金属离子的钛硅分子筛进行铵交换处理、洗涤、干燥、焙烧,得到含有连续介孔的钛硅分子筛TS-1。

4. 根据权利要求3所述含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法,其特征在于,所述混合物中各物质的比例为:

TS-1:无机碱:季铵碱:H₂O=1kg:(0.601~1.099)mol:(0.101~0.499)mol:(290~600)mol。

5. 根据权利要求3所述含有连续介孔的钛硅分子筛TS-1的制备方法,其特征在于,所述无机碱与季铵碱的摩尔比为1.51~15:1。

6. 根据权利要求1-5任一所述含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法,其特征在于,步骤S3、步骤S4所述干燥、焙烧处理的条件为80~120℃下干燥3~8h,500~600℃下焙烧3~6h。

7. 根据权利要求6所述含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法,其特征在于,步骤S4所述铵交换处理过程具体为:将步骤S3制得的含金属离子的钛硅分子筛浸入浓度为0.5~2.0mol/L的硝酸铵溶液中,25~80℃条件下,搅拌1~2h;在80~120℃下干燥3~8h,500~600℃下焙烧3~6h;

所述含金属离子的钛硅分子筛与硝酸铵溶液的质量体积比为100g:0.1~5L,重复交换1~4次。

含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂制备技术领域,特别涉及一种对大分子选择氧化具有优异催化性能的、含有连续介孔的钛硅分子筛TS-1的制备方法。

背景技术

[0002] 自从1983年,美国专利US4410501首次报道钛硅分子筛TS-1的合成以来,其与双氧水组成的氧化体系,对烯烃环氧化、芳烃羟基化、酮类氨氧化等反应均能表现出催化活性,而且副产物为水,属于环境友好工艺,因此引起人们广泛的关注。

[0003] 然而,由于TS-1较小的孔道尺寸(0.56nm×0.53nm)对反应物及产物的扩散限制,导致TS-1催化小分子氧化反应(如丙烯环氧化反应)性能优异,但对较大分子的反应(如苯酚羟基化反应),其催化性能大大降低。因此,很多研究者将目光集中在通过后处理改变TS-1的孔道结构,以及开发一步法合成含钛的多级孔分子筛上。

[0004] 中国专利CN1301599A披露了一种利用有机碱对TS-1进行改性的方法,该方法是将脂肪胺类化合物、醇胺类化合物、季铵碱类化合物等有机碱或这些有机碱的混合物与TS-1、水按照一定的比例混合,在150~180℃下反应2h~3d。在此水热条件下,TS-1晶粒内部将形成大量不规则的空穴,形成中空结构,能在一定程度上缓解TS-1孔道尺寸对反应物及产物造成的扩散限制,进而提高TS-1催化大分子反应的活性。

[0005] 文献(Micropor. Mesopor. Mater. 2007, 102, 80.)报道了类似的方法:利用四丙基氢氧化铵水溶液对TS-1进行改性,将1g TS-1与4.17mL 1mol/L TPAOH及3.32mL水混合,在170℃下改性24h,经过洗涤、干燥、焙烧,得到改性后的TS-1。文章提到改性过程包括硅源的溶解与二次晶化的过程。

[0006] 中国专利CN101850986A公开了一种利用混合碱液对TS-1进行改性的方法,该方法是将TS-1加入到含有无机碱和有机碱的混合碱性水溶液中,得到组成为TS-1:无机碱:有机碱:水=100g:(0.005~5)mol:(0.01~10)mol:(200~10000)g的混合物,将混合物在温度80~200℃下改性2~360h,其中有机碱和无机碱的摩尔比为1~50:1。尽管该方法采用无机碱与有机碱混合改性,但由于有机碱用量大于无机碱,且改性温度较高,在晶化釜中进行,因此,TS-1上被溶解下来的硅源和钛源将会发生二次晶化,在晶粒内部形成空穴,而外壳没有明显变化。

[0007] 由于后处理法延长了催化剂的制备周期,因此,研究者试图采用一步法直接合成多级孔TS-1。文献(J. Mater. Sci. 2014, 49, 4341.)采用水蒸汽辅助干凝胶转化法一步合成多级孔TS-1,合成过程中TPAOH的量对分子筛的结构影响很大。当TPAOH/SiO₂摩尔比为0.08时,即可得到含少量介孔的多级孔TS-1。随着TPAOH量的增加,晶粒尺寸逐渐减小,介孔比表面积逐渐增大。然而,过量的TPAOH会导致过多非骨架钛的生成,最高的四配位骨架钛含量是在TPAOH/SiO₂摩尔比为0.18时得到。

[0008] 文献(Fuel 2014, 130, 70.)采用长链有机硅烷(十六烷基三甲基硅烷)同时作为硅源和介孔造孔剂,硅进入骨架之后,有机链部分可以在焙烧过程中被除去并形成介孔,由此

得到晶粒尺寸为140~200nm的多级孔TS-1,其孔径分布较窄,2种孔径分别为0.55nm(TS-1固有微孔孔道)和2.7nm(介孔孔道)。

[0009] 然而,一步法尽管制备周期较短,但形成的介孔多为晶间孔,孔径分布较宽;或者需要采用价格昂贵的有机硅烷,因此,后处理法仍具有其不可替代的作用。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于解决钛硅分子筛TS-1由于固有孔道尺寸较小而引起的大分子扩散限制,通过改善TS-1的扩散性能,提高TS-1催化大分子反应的活性,进一步拓展TS-1的应用。

[0011] 为达到上述目的,本发明提供了一种含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1的制备方法,将微孔钛硅分子筛TS-1粉末与无机碱、季铵碱及水混合,得到的混合物中所述TS-1粉末、无机碱及季铵碱的比例为:TS-1:无机碱:季铵碱=1kg:(0.201~1.599)mol:(0.0501~0.599)mol,所述无机碱与季铵碱的摩尔比为1.01~30:1;19~64℃环境下,搅拌处理10~60min,将固液进行离心分离,收集固体;将所述固体洗涤、烘干、焙烧,得到含金属离子的钛硅分子筛;将所述含金属离子的钛硅分子筛进行铵交换处理,得到含有连续介孔的介微孔复合钛硅分子筛TS-1。

[0012] 优选方式下,所述混合物中TS-1粉末与所加水量的比例为TS-1:H₂O=1kg:(180~830)mol。

[0013] 本发明方法中无机碱的物质的量需大于季铵碱的物质的量。

[0014] 本发明方法采用无机碱和季铵碱共同对TS-1进行低温处理,使TS-1上形成与外表面相连通的介孔,从而在保持TS-1大量微孔和骨架钛含量的情况下,缩短微孔孔道长度,提高扩散性能。

[0015] 优选方式下,上述方法的具体步骤为:

[0016] S1、取颗粒度在60目以下的微孔钛硅分子筛TS-1粉末与无机碱、季铵碱及水按一定比例混合,得到的混合物;

[0017] 所述混合物中各物质的比例为:

[0018] TS-1:无机碱:季铵碱:H₂O=1kg:(0.201~1.599)mol:(0.0501~0.599)mol:(180~830)mol;其中,所述无机碱与季铵碱的摩尔比为1.01~30:1;

[0019] 所述混合物中各物质的比例进一步优化为:

[0020] TS-1:无机碱:季铵碱:H₂O=1kg:(0.601~1.099)mol:(0.101~0.499)mol:(290~600)mol;

[0021] 所述无机碱与季铵碱的摩尔比进一步优选为1.51~15:1;

[0022] 所述无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾中的一种或两种混合;

[0023] 所述季铵碱为四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵中的一种或两种混合;

[0024] S2、将步骤S1得到的混合物置于19~64℃水浴环境中化铵,搅拌10~60min后,离心分离,收集固体;

[0025] S3、将步骤S2收集的固体洗涤至中性,干燥、焙烧,得到含金属离子的钛硅分子筛;

[0026] S4、将步骤S3制得的含金属离子的钛硅分子筛进行铵交换处理、洗涤、干燥、焙烧,得到含有连续介孔的钛硅分子筛TS-1。

[0027] 步骤S3、步骤S4所述干燥、焙烧处理的条件优选为80~120℃下干燥3~8h,500~600℃下焙烧3~6h。

[0028] 进一步优化,步骤S4所述铵交换处理过程具体为:将步骤S3制得的含金属离子的钛硅分子筛浸入浓度为0.5~2.0mol/L的硝酸铵溶液中,25~80℃条件下,搅拌1~2h;在80~120℃下干燥3~8h,500~600℃下焙烧3~6h;

[0029] 所述含金属离子的钛硅分子筛与硝酸铵溶液的质量体积比为100g:0.1~5L,重复交换1~4次。

[0030] 本发明方法同时采用无机碱与季铵碱对TS-1分子筛进行,处理温度低且季铵碱的用量少。首先,本发明方法采用较低的处理温度可以抑制处理过程中溶解下来的硅源在季铵碱的结构导向作用下发生二次晶化,使季铵碱仅起到保护骨架钛不被溶解的作用,而无机碱则在低温下可以逐渐对分子筛表面进行刻蚀,形成由表面延伸至晶粒内部的连续介孔。其次,采用本发明方法较低的季铵碱用量一方面可以降低分子筛的制备成本,另一方面也能够减少硅源二次晶化的发生,仅加入足够保护骨架钛的量的季铵碱即可。

[0031] 本发明中所提供的钛硅分子筛的合成方法与现有技术相比具有以下优点:

[0032] 1、本发明处理条件温和,处理温度低、时间短,季铵碱用量小,废水量少,缩短催化剂的制备周期,降低催化剂的制备成本。

[0033] 2、本发明在较低温度下处理,所选用的季铵碱并不发挥结构导向作用,而只表现出对骨架钛的保护作用,因此,本发明并不能得到已有报道中提供的高温处理所得到的晶粒内部具有空穴的中空TS-1,而是具有连续介孔的TS-1分子筛,该分子筛在保持TS-1大量微孔和骨架钛含量的情况下,缩短微孔孔道长度,降低反应物及产物的扩散阻力,提高催化活性及主产物选择性。

[0034] 3、本发明所提供的钛硅分子筛催化剂对大分子选择氧化反应性能的提升高于小分子反应性能。

[0035] 综上,本发明提供了一种对选择氧化具有优异催化性能的、含有连续介孔的钛硅分子筛TS-1的制备方法,此方法是通过采用无机碱和季铵碱共同对TS-1进行低温处理,使TS-1上形成外表面与晶粒内部相连通的介孔,从而在保持TS-1大量微孔和骨架钛的情况下,缩短微孔孔道长度,提高扩散性能。本发明所制备的钛硅分子筛对烯烃环氧化、芳烃羟基化等反应,尤其是环己烯环氧化、苯酚羟基化等大分子反应具有优异的催化性能。

附图说明

[0036] 图1是对比例3制得的催化剂样品的TEM照片;

[0037] 图2是实施例5制得的催化剂样品的TEM照片。

具体实施方式

[0038] 下述非限制性实施例可以使本领域的普通技术人员更全面地理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0039] 对比例1

[0040] 根据专利CN101913620中对比例1提供的方法制备纳米级TS-1母液:将50g正硅酸乙酯加入带夹套的三口烧瓶中,在25℃、磁力搅拌下加入45g TPAOH水溶液及40g水,使正硅

酸乙酯水解90min;将15g异丙醇加入到2g钛酸四丁酯中,搅拌下依次加入17g TPAOH溶液和20g水,在室温下水解30min,得到钛酸四丁酯水解物。将硅酯与钛酯水解物混合,并在85℃下除醇6h,将得到的澄清溶液装入晶化釜中,在170℃下晶化24h,得到纳米级TS-1母液。

[0041] 根据专利CN101913620中实施例1提供的方法,在廉价体系中制备TS-1:将1.4mL四氯化钛滴入12mL异丙醇中,搅拌至HCl挥发完全,得到四氯化钛的异丙醇溶液。将81mL去离子水加入100mL 30wt%硅溶胶中,搅拌10min,再与四氯化钛的醇溶液混合后,搅拌30min,再依次加入24g四丙基溴化铵,50mL 65wt%乙胺水溶液,12mL纳米级TS-1母液,以及78mL去离子水,搅拌30min后,将胶液加入带有聚四氟内衬的不锈钢晶化釜中,170℃晶化24h,晶化产物经洗涤、干燥后,在540℃焙烧6h,得到的TS-1,将其编号为TS-1-A。

[0042] 对比例2

[0043] 根据专利CN101850986A中实施例3提供的方法,将20g根据本发明对比例1合成的TS-1加入到含有氢氧化钾和四丙基氢氧化铵混合水溶液中,搅拌均匀,其中TS-1:氢氧化钾:四丙基氢氧化铵:H₂O的比为100g:0.04mol:2.0mol:1200g。将混合物装入不锈钢密封反应釜,在150℃和自生压力下水热处理48h,将所得悬浊液过滤分离,固体洗涤、干燥、550℃焙烧3h,得到的样品记为TS-1-B。

[0044] 对比例3

[0045] 取5.7mL 25wt%的四丙基氢氧化铵溶液溶于1L去离子水中,搅拌均匀,将80g根据本发明对比例1合成的TS-1研磨至60目以下,并与上述溶液共同加入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于30℃水浴,搅拌30min后,固液离心分离,固体洗涤、100℃下干燥8h,550℃焙烧4h,得到的样品记为TS-1-C。该样品的TEM照片示于图1中,由图可知,TS-1颗粒内部形成了不规则的空穴,而其外壁变化并不明显。

[0046] 实施例1

[0047] 取0.96g氢氧化钠溶于1L去离子水中,加入5.7mL 25wt%的四丙基氢氧化铵溶液,搅拌均匀,将80g根据本发明对比例1合成的TS-1研磨至60目以下,并与上述含有氢氧化钠和四丙基氢氧化铵的混合溶液共同加入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于30℃水浴,搅拌30min后,固液离心分离,固体洗涤、100℃下干燥8h,550℃焙烧4h。采用1mol/L的硝酸铵溶液在60℃下对固体进行铵交换,交换时间1h,重复交换2次,得到含有连续介孔的TS-1样品,记为TS-1-D。

[0048] 实施例2

[0049] 取1.34g氢氧化钾溶于1L去离子水中,加入5.0mL 25wt%的四丁基氢氧化铵溶液,搅拌均匀,将80g根据本发明对比例1合成的TS-1研磨至60目以下,并与上述含有氢氧化钠和四丙基氢氧化铵的混合溶液共同加入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于40℃水浴,搅拌40min后,固液离心分离,固体洗涤、100℃下干燥8h,540℃焙烧6h。采用1mol/L的硝酸铵溶液在50℃下对固体进行铵交换,交换时间1h,重复交换3次,得到含有连续介孔的TS-1样品,记为TS-1-E。

[0050] 实施例3

[0051] 取3.8g氢氧化钠溶于1L去离子水中,加入7.6mL 25wt%的四丁基氢氧化铵溶液,搅拌均匀,将160g根据本发明对比例1合成的TS-1研磨至60目以下,并与上述含有氢氧化钠和四丙基氢氧化铵的混合溶液共同加入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于50℃水浴,搅拌60min

后,固液离心分离,固体洗涤、100℃下干燥8h,560℃焙烧3h。采用1mol/L的硝酸铵溶液在40℃下对固体进行铵交换,交换时间2h,重复交换2次,得到含有连续介孔的TS-1样品,记为TS-1-F。

[0052] 实施例4

[0053] 取0.43g氢氧化钠溶于1L去离子水中,加入0.85mL 25wt%的四丙基氢氧化铵溶液,搅拌均匀,将18g根据本发明对比例1合成的TS-1研磨至60目以下,并与上述含有氢氧化钠和四丙基氢氧化铵的混合溶液共同加入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于60℃水浴,搅拌45min后,固液离心分离,固体洗涤、100℃下干燥8h,550℃焙烧4h。采用1mol/L的硝酸铵溶液在60℃下对固体进行铵交换,交换时间1.5h,得到含有连续介孔的TS-1样品,记为TS-1-G。

[0054] 实施例5

[0055] 取1.2g氢氧化钾溶于1L去离子水中,加入0.7mL 25wt%的四丙基氢氧化铵溶液及1.0mL 25wt%的四丁基氢氧化铵溶液,搅拌均匀,将45g根据本发明对比例1合成的TS-1研磨至60目以下,并与上述含有氢氧化钠和四丙基氢氧化铵的混合溶液共同加入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于55℃水浴,搅拌60min后,固液离心分离,固体洗涤、100℃下干燥8h,540℃焙烧6h。采用1mol/L的硝酸铵溶液在60℃下对固体进行铵交换,交换时间2h,重复交换4次,得到含有连续介孔的TS-1样品,记为TS-1-H。

[0056] 该样品的TEM照片示于图2中,由图可知,样品中形成大量与外表面相连的介孔,这些介孔的出现将大幅降低反应物及产物在TS-1中的扩散阻力,进而提高其催化性能。

[0057] 实施例6

[0058] 取0.40g氢氧化钠溶于1L去离子水中,加入0.78g氢氧化钾,搅拌溶解,加入5.7mL 25wt%的四丙基氢氧化铵溶液,搅拌均匀,将80g根据本发明对比例1合成的TS-1研磨至60目以下,并与上述含有氢氧化钠和四丙基氢氧化铵的混合溶液共同加入圆底烧瓶中,将圆底烧瓶置于30℃水浴,搅拌30min后,固液离心分离,固体洗涤、100℃下干燥8h,550℃焙烧4h。采用1mol/L的硝酸铵溶液在60℃下对固体进行铵交换,交换时间1h,重复交换2次,得到含有连续介孔的TS-1样品,记为TS-1-I。

[0059] 应用例1

[0060] 在50mL圆底烧瓶中加入4.0g苯酚,24mL丙酮,1.6mL 30wt%双氧水及0.2g催化剂,磁力搅拌下80℃反应6h。冷却至室温后取出产物离心分离出催化剂,取上层液体进行碘量法测定H₂O₂浓度,气相色谱分析苯酚的转化率以及各产物的选择性。反应结果如表1所示。

[0061] 其中,X(H₂O₂)为H₂O₂的转化率,X(PHE)为苯酚的转化率,S(HQ)为对苯二酚的选择性,S(CAT)为邻苯二酚的选择性,S(PBQ)为对苯醌的选择性,U(H₂O₂)为H₂O₂的有效利用率。

[0062] 表1

[0063]

催化剂	X(H ₂ O ₂)/%	X(PHE)/%	S(CAT)/%	S(HQ)/%	S(PBQ)/%	U(H ₂ O ₂)/%
TS-1-A	99.0	24.6	51.8	43.1	5.1	74.5
TS-1-B	99.5	26.7	52.4	43.1	4.5	80.5
TS-1-C	99.1	23.9	51.9	43.0	5.1	72.4
TS-1-D	99.9	33.1	54.2	45.2	0.6	99.4
TS-1-E	99.6	32.9	53.9	45.2	0.9	99.1
TS-1-F	99.8	33.0	54.6	44.7	0.7	99.2
TS-1-G	99.9	32.9	54.8	44.4	0.8	98.8
TS-1-H	99.9	33.3	55.7	44.0	0.3	100.0
TS-1-I	99.9	33.2	54.5	44.9	0.6	99.7

[0064] 注：表中各性能参数分别由下式计算：

$$[0065] \quad X(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 - n(\text{H}_2\text{O}_2) / n_0(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (1)$$

$$[0066] \quad X(\text{PHE}) = 1 - n(\text{PHE}) / [n(\text{PHE}) + n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] \quad (2)$$

$$[0067] \quad S(\text{CAT}) = n(\text{CAT}) / [n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] \quad (3)$$

$$[0068] \quad S(\text{HQ}) = n(\text{HQ}) / [n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] \quad (4)$$

$$[0069] \quad S(\text{PBQ}) = n(\text{PBQ}) / [n(\text{CAT}) + n(\text{HQ}) + n(\text{PBQ})] \quad (5)$$

$$[0070] \quad U(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \times X(\text{PHE}) / X(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (6)$$

[0071] 式中， $n_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ 及 $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ 分别表示反应前后 H_2O_2 的物质的量浓度， $n(\text{PHE})$ 、 $n(\text{CAT})$ 、 $n(\text{HQ})$ 及 $n(\text{PBQ})$ 分别表示苯酚、邻苯二酚、对苯二酚及对苯醌的物质的量浓度。

[0072] 由上表数据可知，本发明实施例制得的催化剂用于催化苯酚羟基化反应，苯酚转化率明显高于对比例所制备的催化剂，且已接近或达到理论转化率，而前者的副产物对苯醌选择性也明显低于后者，说明采用本发明所制备的催化剂具有更优异的催化性能。

[0073] 以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内，根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

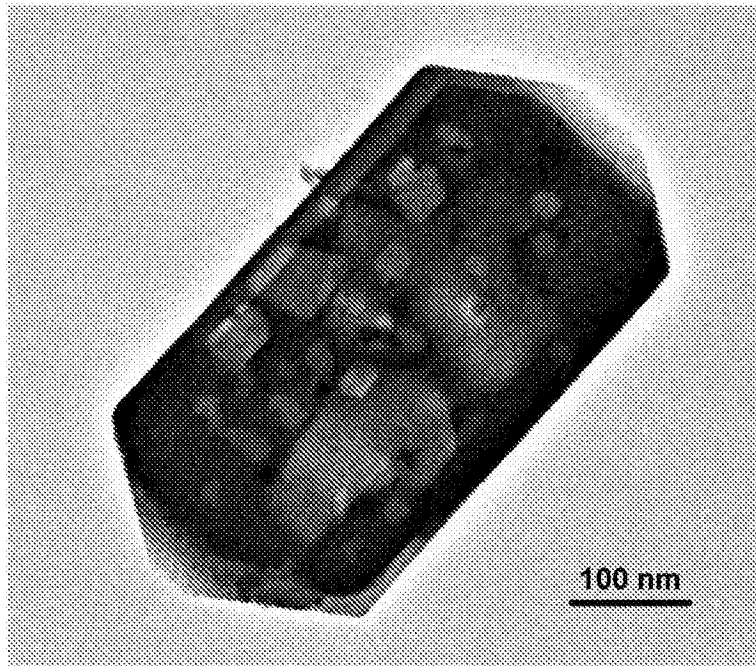


图1

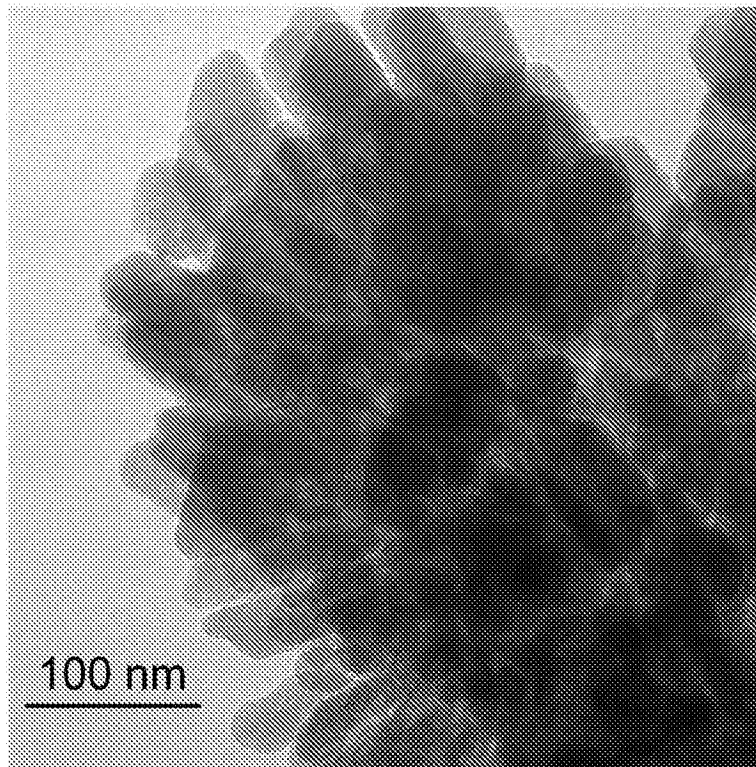


图2