

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/76

C07C 39/08

C07C 29/48

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98100892.5

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1085115C

[22] 申请日 1998.3.10

[21] 申请号 98100892.5

[73] 专利权人 北京燕山石油化工公司研究院

地址 102550 北京市房山区燕山凤凰亭路 9 号

[72] 发明人 张天巧 张信芳

[56] 参考文献

CN1125642A 1996. 7. 3 B01J31/22

CN1134313A 1996. 10. 30 B01J23/00

EP121693A 1984. 10. 17 C07C39/08

EP122374A 1984. 10. 24 C07C39/08

US4578521A 1986. 3. 25 C07C39/08

审查员 李广峰

[74] 专利代理机构 北京晓泉专利事务所

代理人 贺年根

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 苯酚羟基化用的复合氧化物催化剂及其制备方法

[57] 摘要

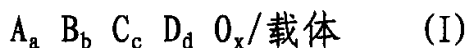
本发明涉及苯酚羟基化用的复合氧化物催化剂及其制备方法,特别是制备负载型复合氧化物催化剂及其制备方法。将所需金属元素的可溶盐溶于水中,然后加入载体,再加沉淀剂使活性组分沉淀在载体上,经过焙烧制得该复合氧化物催化剂。本发明的复合氧化物催化剂的活性组分能有效地分散在载体表面,催化剂活性表面大,活性高。用于苯酚催化氧化制邻苯二酚和对苯二酚,可提高苯酚的转化率;催化剂的用量少;还可降低反应温度,缩短反应时间,从而可减少过氧化氢的无效分解,提高过氧化氢的利用率。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1. 一种苯酚羟基化用的复合氧化物催化剂，其特征在于可用如下的经验式定义：



其中

载体为多孔性材料；

A 代表从元素周期表中第 VIII 族中选出一种或几种元素；

B 代表铜；

C 代表从元素周期表中第 IVA、VA、IVB、VB、VIB、VIIB 族中选出一种或几种化合价具有变价的金属元素；

D 代表从元素周期表中第 IA、IIA、IIB 族中选出一种或几种金属元素；

a 为 0.01~20；b 为 0.001~10；c 为 0~5；d 为 0~5；x 代表满足化合物中所含其它元素化合价所需的氧原子数。

2. 根据权利要求 1 所述的复合氧化物催化剂，其特征在于 c 为 0.0005~5。

3. 根据权利要求 1 所述的复合氧化物催化剂，其特征在于 d 为 0.0002~5。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项所述的复合氧化物催化剂，其特征在于 A 代表从 Fe 和 Co 中选一种或两种元素。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项所述的复合氧化物催化剂，其特征在于 C 代表从 Mn、Sn、V、Ti、Cr、Pb 和 Sb 中选一种或几种元素。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项所述的复合氧化物催化剂，其特征在于 D 代表从 Zn、Ba、Mg 和 K 中选一种或几种元素。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项所述的复合氧化物催化剂，其特征在于所述的载体为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅藻土或海泡石。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任何一项所述的复合氧化物催化剂的制备方法，包括如下步骤：将所需金属元素的可溶盐溶于水中，然后加入载体，再加沉淀剂使活性组分沉淀在载体上，然后在 300~900℃ 进行焙烧，焙烧时间为 3~36 小时。

9. 根据权利要求 8 所述的复合氧化物催化剂的制备方法，其特征在于所述的焙烧温度为 400~700℃，焙烧时间为 6~12 小时。

10. 根据权利要求 9 所述的复合氧化物催化剂的制备方法，其特征在于所述的沉淀剂为氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸氨。

11. 一种权利要求 1 至 3 中任何一项所述的复合氧化物催化剂的用途，其特征在于，将权利要求 1 至 3 中任何一项所述的复合氧化物催化剂用于苯酚羟基化制邻苯二酚和对苯二酚。

12. 根据权利要求 11 所述的复合氧化物催化剂的用途，其特征在于反应时间为 5

01.02.28

分钟~32小时，反应温度为10~90℃。

13. 根据权利要求12所述的复合氧化物催化剂的用途，其特征在于反应时间为20分钟~2小时，反应温度为40~60℃。

# 说明书

## 苯酚羟基化用的复合氧化物催化剂及其制备方法

本发明涉及一种用于苯酚羟基化合成苯二酚的催化剂及其制备方法，特别是负载型复合氧化物催化剂及其制备方法。

邻苯二酚和对苯二酚均是高附加值的精细化工产品，广泛用于照相显影、胶粘剂、抗氧化剂、添加剂和染料等工业，生产苯二酚的主要方法有邻氯苯酚水解法、苯胺氧化法、二异丙苯氧化法和苯酚过氧化氢羟化法等，目前，广泛采用苯酚过氧化氢羟化法制备邻苯二酚和对苯二酚。

欧洲专利 EP 122374 公开了一种苯酚过氧化氢羟化制苯二酚的方法，其特点由苯酚和无水过氧化氢(特别是水的含量低于 0.5wt%的过氧化氢)在  $\text{SO}_2$  催化剂存在下进行反应制得苯二酚。欧洲专利 EP121693 公开了一种苯酚过氧化氢羟化制苯二酚的方法，其特点由苯酚和无水过氧化氢有机溶液(特别是水的含量低于 0.5wt%的过氧化氢有机溶液)在  $\text{SeO}_2$  催化剂存在下进行反应制得苯二酚。这两种方法的缺点是苯二酚的收率较低。

中国公开专利 CN1134313A 公开了一种苯酚过氧化氢羟化合成苯二酚的复合氧化物催化剂，该催化剂是一种具有  $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$  结构的复合氧化物，其中 A 位为金属、稀土金属等，B 位为金属、非金属等，O 为氧； $x = 0 \sim 3$ 、 $y = 0 \sim 12$ ， $z$  为满足化合价要求的正数。其缺点是该催化剂活性较低，反应温度较高，反应时间较长；此外含稀土金属的催化剂价格昂贵。

本发明的目的在于提供一种活性组分高度分散的负载型复合氧化物催化剂。

本发明的另一个目的在于提供一种活性高的复合氧化物催化剂。

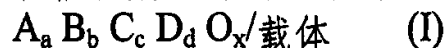
本发明的再一个目的在于提供一种价格低廉的复合氧化物催化剂。

本发明的还有一个目的在于提供一种负载型复合氧化物催化剂的制备方法。

本发明的最后一个目的在于该复合氧化物催化剂可用于用过氧化氢氧化苯酚制邻苯二酚和对苯二酚，可提高苯酚的单程转化率、苯二酚的选择性和过氧化氢的有效利用率，还可降低反应温度、缩短反应时间。

为达到上述发明目的，本发明采用的技术方案是：将所需金属元素的可溶盐溶于水中，然后加入载体，再加沉淀剂使活性组分沉淀在载体上，经过焙烧制得本发明的复合氧化物催化剂，该复合氧化物催化剂可用于用过氧化氢氧化苯酚制邻苯二酚和对苯二酚。

一种复合氧化物催化剂，可用如下的经验式定义：



其中

载体为多孔性材料;

A 代表从元素周期表中第 VIII 族中选出一种或几种元素;

B 代表铜;

C 代表从元素周期表中第 IVA、VA、IVB、VB、VIB、VIIB 族中选出一种或几种化合价具有变价的金属元素;

D 代表从元素周期表中第 IA、IIA、IIB 族中选出一种或几种金属元素;

a 为 0.01 ~ 20; b 为 0.001 ~ 10; c 为 0 ~ 5, 较好的为 0.0005 ~ 5; d 为 0 ~ 5, 较好的为 0.0002 ~ 5; x 代表满足化合物中所含其它元素化合价所需的氧原子数。

本发明的复合氧化物催化剂中的 A 可从 Fe 和 Co 中选一种或两种元素, 最好为 Fe; C 可从 Mn、Sn、V、Ti、Cr、Pb 和 Sb 中选一种或几种元素, 最好为 Mn、Sn; D 可从 Zn、Ba、Mg 和 K 中选一种或几种元素, 最好为 Zn、Mg。

本发明所述的载体为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅藻土、海泡石、蒙脱土或分子筛, 较好的为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、硅藻土或海泡石。

本发明的复合氧化物催化剂中效果较好的为: Fe - Cu - Sn - Zn - O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe - Cu - Sn - Zn - O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe - Cu - Sn - Zn - O/硅藻土、Fe - Cu - Sn - Zn - O/海泡石、Fe - Cu - Sn - O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe - Cu - Sn - O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe - Cu - Sn - O/硅藻土、Fe - Cu - Sn - O/海泡石、Fe - Cu - Mn - O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe - Cu - Mn - O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe - Cu - Mn - O/硅藻土、Fe - Cu - Sn - Zn - O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe - Cu - O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe - Cu - O/硅藻土、Fe - Cu - O/海泡石等。

本发明的复合氧化物催化剂的制备方法, 包括如下步骤: 将所需金属元素的可溶盐溶于水中, 加入载体, 再加沉淀剂使活性组分沉淀在载体上, 然后在 300 ~ 900 °C 进行焙烧, 较好的焙烧温度范围为 400 ~ 700 °C, 焙烧时间为 3 ~ 36 小时, 较好的焙烧时间为 6 ~ 12 小时。

本发明所述的沉淀剂为氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠或碳酸氢。

本发明的复合氧化物催化剂适用于苯酚氧化制邻苯二酚和对苯二酚, 特别适用于用过氧化氢羟基化苯酚制邻苯二酚和对苯二酚。

在由苯酚氧化制邻苯二酚和对苯二酚时, 可用水或有机溶剂如醇类、丙酮、乙腈、二恶烷等为溶剂, 用过氧化氢作氧化剂反应温度为 10 ~ 90 °C, 较好的反应温度为 40 ~ 60 °C; 反应时间为 5 分钟 ~ 32 小时, 较好的反应时间为 20 分钟 ~ 2 小时。

由于过氧化氢易于分解, 反应体系中未转化的过氧化氢难以循环使用, 所以在不降低苯二酚收率的前提下, 提高过氧化氢的有效利用率, 具有重大意义。实施例中获得产物用程序升温毛细管气相色谱仪分析, 产物中不含间苯二酚。实施例中过氧化氢的有效利用率、苯酚的转化率和苯二酚的选择性的计算方法如下:

$$\text{过氧化氢的有效利用率} = \frac{\text{用于生成的邻苯二酚、对苯二酚的过氧化氢的摩尔数}}{\text{投入的过氧化氢的摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{苯酚的转化率} = \frac{\text{生成的邻苯二酚、对苯二酚、醌的摩尔数之和}}{\text{投入苯酚的摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{苯二酚的选择性} = \frac{\text{生成的邻苯二酚、对苯二酚的摩尔数之和}}{\text{生成的邻苯二酚、对苯二酚、醌的摩尔数之和}} \times 100\%$$

下面结合实施例对本发明作进一步的说明，但不局于这些实施例。

### 实施例 1

将硝酸铁 4.33g 和硝酸铜 0.76g 溶于 30ml 去离子水中，加入  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  4g，搅拌均匀，滴入 2N 氢氧化钠溶液至沉淀完全，搅拌老化 120 分，经过滤、洗涤后在 105 °C 下恒温烘干 3 小时，然后在流动的空气中在 650 °C 焙烧 10 小时即得催化剂 Fe - Cu - O/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1)。

将制得的催化剂(1)0.125g 加入带温度计和搅拌器的三颈瓶中，向此反应瓶中加入苯酚 2.65g，水 8.7ml，浓度为 30 % 的过氧化氢溶液 2.4ml(苯酚与过氧化氢的摩尔比为 1/0.8)，在 50 °C 下反应 1 小时，所得产品用气相色谱分析，再经计算得苯酚的转化率为 57.35%，苯二酚的选择性为 98.68%，过氧化氢的利用率为 70.73%，产品中邻二酚与对二酚的摩尔比(邻对比)为 1.97。

### 实施例 2

称取硝酸铁 4.33g、硝酸铜 0.76g、硝酸锌 0.225g、氯化亚锡 0.208g，按实施例 1 的方法可制得催化剂 Fe - Cu - Sn - Zn - O/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2)。

将制得的催化剂(2)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，其它条件同实施例 1，所得苯酚的转化率为 58.23%，苯二酚的选择性为 100.00%，过氧化氢的有效利用率为 72.78 %，邻对比为 2.14。

### 实施例 3

称取硝酸铁 4.33g、硝酸铜 0.76g、氯化亚锡 0.208g，按实施例 1 的方法可制得催化剂 Fe - Cu - Sn - O/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3)。

将制得的催化剂(3)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，其它条件同实施例 1，所得苯酚的转化率为 58.37%，苯二酚的选择性为 98.69%，过氧化氢的有效利用率为 72.01 %，邻对比为 2.27。

### 实施例 4

称取硝酸铁 4.33g、硝酸铜 0.76g、醋酸锰 0.456g，按实施例 1 的方法可

制得催化剂 Fe - Cu - Mn - O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4)。

将制得的催化剂(4)用于催化苯酚和过氧化氢的反应, 其它条件同实施例 1, 所得苯酚的转化率为 40.56%, 苯二酚的选择性为 87.82%, 过氧化氢的有效利用率为 44.52%, 邻对比为 2.14。

### 实施例 5

称取硝酸铁 4.33g、硝酸铜 0.76g、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4g, 按实施例 1 的方法可制得催化剂 Fe - Cu - O/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5)。

将制得的催化剂(5)用于催化苯酚和过氧化氢的反应, 其它条件同实施例 1, 所得苯酚的转化率为 57.24%, 苯二酚的选择性为 100.00%, 过氧化氢的有效利用率为 71.55%, 邻对比为 2.37。

### 实施例 6~9

称取硝酸铁 4.33g、硝酸铜 0.76g、硝酸锌 0.225g、氯化亚锡 0.208g, 按实施例 1 的方法分别在 400 °C、450 °C、500 °C、600 °C 下进行焙烧可制得催化剂 Fe - Cu - Sn - Zn - O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2a、2b、2c、2d)。

将制得的催化剂(2a、2b、2c、2d)用于催化苯酚和过氧化氢的反应, 其它条件同实施例 1, 结果见表 1。

表 1

实施例编号	催化剂编号	苯酚的转化率(%)	苯二酚的选择性(%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 有效转化率(%)	邻对比
6	2a	57.48	100.00	71.84	2.22
7	2b	67.04	100.00	83.80	2.21
8	2c	62.92	100.00	78.65	2.36
9	2d	58.23	100.00	76.16	2.41

### 实施例 10~18

改变硝酸铁、硝酸铜、硝酸锌、氯化亚锡、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量, 按实施例 1 的方法可制得催化剂 Fe - Cu - Sn - Zn - O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2A、2B、2C、2D、2E、2F、2G、2H、2I)(见表 2)。

表 2

实施例编号	10	11	12	13	14	15	16	17	18
硝酸铁的加料量(g)	4.06	4.06	4.06	2.71	2.71	2.71	1.35	1.35	1.35
硝酸铜的加料量(g)	0.71	0.48	0.24	0.71	0.48	0.24	0.71	0.48	0.24
硝酸锌的加料量(g)	0.21	0.14	0.068	0.068	0.21	0.14	0.14	0.035	0.21
氯化亚锡的加料量(g)	0.19	0.13	0.065	0.13	0.065	0.19	0.065	0.19	0.13
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的加料量(g)	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
催化剂编号	2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I

将制得的催化剂(2A、2B、2C、2D、2E、2F、2G、2H、2I)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，其它条件同实施例1，结果见表3。

表 3

实施例编号	催化剂编号	苯酚的转化率(%)	苯二酚的选择性(%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 有效转化率(%)	邻对比
10	2A	59.21	100.00	74.02	2.08
11	2B	57.51	100.00	71.89	2.46
12	2C	57.68	100.00	72.09	2.46
13	2D	57.43	100.00	71.79	2.32
14	2E	58.56	100.00	73.20	2.27
15	2F	57.10	100.00	71.38	2.47
16	2G	57.89	100.00	72.36	2.33
17	2H	53.49	100.00	66.86	2.68
18	2I	59.45	100.00	74.31	2.22

#### 实施例 19

将制得的催化剂(2)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，催化剂用量为0.063g，其它条件同实施例1，结果为：苯酚的转化率为58.80%，苯二酚的选择性为100.00%，过氧化氢的有效利用率为73.50%，邻对比为2.78。

#### 实施例 20

将制得的催化剂(2)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，催化剂用量为0.032g，其它条件同实施例1，结果为：苯酚的转化率为41.84%，苯二酚的选择性为62.91%，过氧化氢的有效利用率为32.90%，邻对比为7.94。

#### 实施例 21 ~ 23

将制得的催化剂(2)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，反应时间不同(见表4)，其它条件同实施例1，结果见表4。

表 4

实施例编号	反应时间(h)	苯酚的转化率(%)	苯二酚的选择性(%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 有效转化率(%)	邻对比
21	0.5	52.66	100.00	65.83	2.23
22	2	58.88	100.00	73.59	2.42
23	6	54.59	100.00	68.23	3.05

#### 实施例 24

将制得的催化剂(2)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，苯酚与过氧化氢的



摩尔比为 1/2，其它条件同实施例 1，所得苯酚的转化率为 77.64%，苯二酚的选择性为 100.00%，过氧化氢的有效利用率为 38.82%，邻对比为 2.78。

### 实施例 25

将制得的催化剂(2)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，苯酚与过氧化氢的摩尔比为 1/1，其它条件同实施例 1，所得苯酚的转化率为 64.71%，苯二酚的选择性为 100.00%，过氧化氢的有效利用率为 64.71%，邻对比为 2.38。

### 比较例 1 (直接采用 CN 1134313A 中的实施例 8 中的数据)

将催化剂 La - Sr - Fe - O 用于催化苯酚和过氧化氢的反应，苯酚与过氧化氢的摩尔比为 1/2，反应温度为 70 °C，反应时间为 5 小时，所得苯酚的转化率为 66.69%，邻苯二酚的选择性为 61.58%，邻苯二酚的选择性为 37.37%。

### 比较例 2 (直接采用 CN 1134313A 中的实施例 8 中的数据)

将催化剂 La - Sr - Fe - O 用于催化苯酚和过氧化氢的反应，苯酚与过氧化氢的摩尔比为 1/1，反应温度为 70 °C，反应时间为 5 小时，所得苯酚的转化率为 47.03%，邻苯二酚的选择性为 59.22%，邻苯二酚的选择性为 37.96%。

### 比较例 3~9

按实施例 1 的方法制备如下几种单组分催化剂:

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6)

CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7)

SnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8)

ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9)

PbO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10)

MnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11)

将制得的催化剂(6、7、8、9、10、11)用于催化苯酚和过氧化氢的反应，其它条件同实施例 1，结果见表 5。

表 5

实施例编号	催化剂编号	苯酚的转化率(%)	苯二酚的选择性(%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 有效转化率(%)	邻对比
1	6	26.41	44.59	14.72	1.64
2	7	40.56	87.82	44.52	2.14
3	8	0.00	0.00	0.00	-
4	9	0.00	0.00	0.00	-
5	10	29.54	66.35	24.50	5.54
6	11	0.00	-	0.00	-

比较实施例、比较例中的数据和中国专利 CN 1134313A 实施例中的数据可以看出：本发明的复合氧化物催化剂的活性组分能有效地分散在载体表面，催化剂活性表面大，活性高。用于苯酚催化氧化制邻苯二酚和对苯二酚，可提高苯酚的转化率；催化剂的用量少；还可降低反应温度，缩短反应时间，从而可减少过氧化氢的无效分解，提高过氧化氢的利用率。