



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105709735 B

(45)授权公告日 2019.01.29

(21)申请号 201610040826.X

C07C 41/16(2006.01)

(22)申请日 2016.01.21

C07C 43/205(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 213/00(2006.01)

申请公布号 CN 105709735 A

C07C 217/84(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.29

(73)专利权人 巨化集团技术中心

地址 324004 浙江省衢州市柯城区巨化集团  
公司

(72)发明人 卢春山 姜洪涛 周强 马利勇

王树华 李小年

(74)专利代理机构 杭州华鼎知识产权代理事务  
所(普通合伙) 33217

代理人 施少锋

(51)Int.Cl.

B01J 23/63(2006.01)

(56)对比文件

US 4556738 A,1985.12.03,

EP 1106579 A1,2001.06.13,

CN 1569676 A,2005.01.26,

CN 101037374 A,2007.09.19,

CN 103977744 A,2014.08.13,

CN 105879868 A,2016.08.24,

王罡.“非晶态Pd-B/C合金催化剂选择性加氢脱氯制备高纯氯乙酸的研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2010,(第10期),B016-8.

审查员 肖兴荣

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

一种氯苯催化转化催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种氯苯催化转化催化剂,催化剂由载体和活性组分组成;其制备方法是按比例称取可溶性钨盐、硝酸钼和硝酸铈,配置成与所称取活性炭总孔容相同体积的水溶液,称取活性炭于真空状态下干燥,结束后,降温至浸渍温度,将配置好的溶液与处理后的活性炭充分浸渍,随后在真空无氧状态下进行干燥,加入去离子水打浆,在氢气气氛下还原数小时,之后滴加硼氢化钾/钠水溶液还原,最后经去离子水洗涤至中性,过滤后直接封存;及其在氯苯催化转化生成苯基醚有机物反应中的应用。本发明的催化剂催化性能好,套用次数多,转化率可达100%,选择性99%以上,可以实现催化加氢脱氯反应和氯苯与醇取代反应的耦合,得到更有应用价值的苯基醚类有机物。

1. 一种氯苯催化转化催化剂的方法,其特征在于包括如下步骤:

a) 按质量百分比分别为载体质量的4.0%~12.0%:0.2%~3.5%:0.2%~3.5%称取可溶性钯盐、硝酸镧和硝酸铈,配置成与所称取活性炭总孔容相同体积的水溶液,置于恒压漏斗中,并插入三口烧瓶上;

b) 称取活性炭于真空状态下进行干燥,干燥温度为100~200℃,干燥时间为1.0~5.0h,真空度为-0.08~-0.1MPa,干燥结束后,降温至浸渍温度,所述浸渍温度为1.0~100℃;

c) 打开恒压漏斗阀门,将步骤a)中配置好的含钯、镧、铈的水溶液与步骤b)中处理后的所述活性炭充分浸渍,随后在真空无氧状态下进行程序升温干燥,真空度为-0.08~-0.1MPa,其余气体为氮气,所述程序升温干燥从浸渍温度开始以5.0~25.0℃/min的升温速度升至100.0~200.0℃,再以0.5~5.0℃/min的升温速度升至200.0~250.0℃,最后恒温0.5~4.0h;

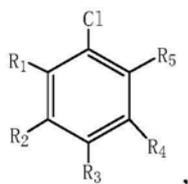
d) 关闭真空,在氮气保护下,通过恒压漏斗加入去离子水打浆,所述去离子水的用量为所述活性炭总孔容体积的3.0~10.0倍,搅拌均匀,同时向恒压漏斗中加入硼氢化钾/钠溶液;然后在氢气气氛下进行还原,还原温度为20.0~95.0℃,还原时间为1.0~8.0h,之后滴加硼氢化钾/钠水溶液还原,还原温度为1.0~100.0℃,还原时间为1.0~8.0h,所述硼氢化钾/钠的用量为1.0~4.0倍于镧+铈金属离子摩尔比,最后经去离子水洗涤至中性,过滤后直接封存。

2. 根据权利要求1所述的一种氯苯催化转化催化剂的制备方法,其特征在于:步骤a)中的所述可溶性钯盐为 $K_2PdCl_4$ 、 $H_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_4$ 中的一种或两种以上混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种氯苯催化转化催化剂的制备方法,其特征在于:步骤b)中的所述浸渍温度为5.0~80.0℃。

4. 如权利要求1所述的一种氯苯催化转化催化剂的应用,其特征在于包括如下步骤:将氯苯、醇和催化剂按照配比为100g:150~1500ml:0.1~4.0g,氢氧化钠/氢氧化钾与氯苯中氯原子摩尔比为1.0~2.0,投入高压加氢反应釜内,投料容积为70%,关闭反应釜,用氮气置换出反应器中的空气,然后用氢气置换氮气,并进行搅拌,维持反应温度为70~200℃,氢气压力为0.3~3.0MPa条件下进行催化反应,直至停止吸收氢为止,停止反应,过滤催化剂,将滤饼返回至反应釜中进行催化剂套用,滤液进行溶剂与产品分离,溶剂进行循环使用。

5. 根据权利要求4所述的一种氯苯催化转化催化剂的应用,其特征在于:所述氯苯为



其中 $-R_1$ 、 $-R_2$ 、 $-R_3$ 、 $-R_4$ 、 $-R_5$ 各自独立选自下列基团: $-H$ 、 $-Cl$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-$

$NO_2$ 、 $-NH_2$ 、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-C_6H_6$ 、 $-C_6Cl_xH_{5-x}$   $0 \leq x \leq 5$ 、 $-COOCH_3$ 。

6. 根据权利要求4所述的一种氯苯催化转化催化剂的应用,其特征在于:所述醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇中的一种或一种以上混合物。

7. 根据权利要求4所述的一种氯苯催化转化催化剂的应用,其特征在于:所述氯苯、所述醇和所述催化剂的配比为100g:200~1000ml:0.2~2.0g。

## 一种氯苯催化转化催化剂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于氯苯降解环境保护技术领域,尤其涉及一种氯苯催化加氢转化的催化剂及其制备方法,并提供一种氯苯催化加氢转化成苯基醚而加以利用的方法。

### 背景技术

[0002] 氯苯是一类重要的工业原料,作为有机合成原料和精细化学品中间体等被广泛应用于化工、医药、农药、染料等各领域。然而,这类化合物通常具有残留性、生物蓄积性、低挥发性和高毒性(致癌、致畸、致突变),且不易被分解或自然降解,长期积累于环境中会对生态环境和人体健康构成严重威胁。因此,如何降解氯苯,对其进行无毒无害化处理就成为环境保护领域急需迫切解决的重要研究课题。

[0003] 目前,氯代有机物处理方法主要有生物降解法(《环境污染与防治》,2013,35(1):86)、高温焚烧、催化氧化(《持久性有机污染物论坛2009暨第四届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集》.p155)、化学还原脱氯处理法(CN1539693,CN1183316A,CN1470300A,《中国环境科学》,2012,32(12):2213-2218)、光催化(《催化学报》,2004,25(9):753)和催化加氢脱氯等。生物降解法是在微生物酶的催化作用下,将有机物转化成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O或其他无毒物质的过程,是一个较为理想的有潜力的处理方法。但是微生物较为敏感,易受外界影响,特别是高浓度氯代有机物环境中,降解效率低,降解不够彻底;高温焚烧法需要使用大量的燃烧热将其在几秒钟内升至1100度以上,否则很容易生成毒性更大的二噁英;催化氧化法在国内发展较快,但依然存在成本高、耗能高、处理不彻底,易造成二次污染等一系列问题;化学还原脱氯处理法多是在一定温度和催化剂作用下,利用金属或金属氧/氢化物等脱氯剂与有机氯化物发生化学反应以达到脱氯降解目的,其脱氯能力易受脱氯剂数量的限制,因此该方法常用于低浓度有机氯化物的处理;催化加氢脱氯法是在催化剂作用下,氢气与C-Cl键发生氢解脱氯反应,生成HCl和烷烃、苯或联苯等。该方法基本不破坏C-C键,不会生成温室气体CO<sub>2</sub>或毒性更大的二噁英等二次污染物。是原子经济性较高的绿色催化过程,被认为是消除氯代有机物对环境污染的一种高效、安全的脱氯方法。

[0004] CN103406150A公开了一种高分子负载金属钯配合物催化剂及其制备方法和应用。该方法首先经邻菲罗啉硝化、胺化、酰基化、聚合反应制得聚丙烯酸负载5-丙烯酰胺基-1,10-邻菲罗啉化合物,然后将钯负载在此化合物上制得负载金属钯配合物催化剂。脱氯反应在无水乙醇溶剂中,在三乙胺和硼氢化钠共同作用下,在0.1MPa氢气气氛中进行加氢脱氯反应12h,可将氯代芳烃降解为相应的无氯有机物。

[0005] CN101037374A公开了一种氯代芳烃催化加氢脱氯的方法。该方法以负载型磷化镍为催化剂,在常压、200~400度、氢气空速10~10000h<sup>-1</sup>和氯苯、二氯苯或三氯苯空速为0.01~10h<sup>-1</sup>的情况下进行气固相催化加氢脱氯反应。氯苯转化率可达99%,降解产物为苯。CN101979141A采用了含有少量氧气或水蒸气的氢气处理制得了改性的磷化镍加氢脱氯催化剂。并在常压、150~250度、氢气空速为10~500h<sup>-1</sup>、氯苯类化合物空速为2~6h<sup>-1</sup>的条件下进行反应。氯苯转化率在80%左右。

[0006] CN101757916A公开了一种氯苯液相加氢脱氯的催化剂及其制备方法,其特征在于催化剂的活性组分由Ni和B组成,脱氯反应在氢压0.5~1.5MPa、反应温度50~150度下,碱性的无水乙醇溶剂中进行。脱氯转化率93%以上。

[0007] CN102921143A公开了一种高效降解氯代酚类化合物的方法,该方法以负载型VIII族双金属为催化剂,在碱性的有机-水两相溶剂中,在反应压力0.05~0.15MPa和反应温度30~50度下进行加氢脱氯反应,将氯代酚类化合物降解为苯酚。

[0008] CN101462967B采用炭载Pd或Ni催化剂,在氢气压力1.5~3.0MPa、反应温度80~120度下,在有机溶剂和碱的存在下,可将多氯苯胺化合物催化加氢为一氯代苯胺化合物。

[0009] CN102512783A采用负载过渡金属催化剂,在碱性的有机-水两相中,在氢气压力0.05~1.0MPa和温度为20~80度的反应条件下,通过相转移试剂作用,将低水溶性持久性有机卤代污染物催化加氢脱卤降解为可处理的有机物。

[0010] 从已公开的文献中可以看出,现有的催化加氢脱氯法降解多氯苯主要是在Pd或Ni金属催化剂作用下,保持原氯代有机物中苯环的稳定,通过催化加氢脱氯反应将Cl脱除,生成低氯苯(一氯苯或二氯苯)或苯,再或者是两者的混合物,脱氯转化率在80~99%之间。因此,多氯苯降解的目的仅是将其转化成便于采用其他方法作进一步处理的有机物。CN103691464A公开了一种用于水中氯苯酚类化合物低温催化加氢消除的氢氧化铝负载钯催化剂,该催化剂可将氯苯酚类化合物转化为环己酮和苯酚。但是该催化剂仅适用于低浓度(1000~2000mg/L)水溶液中的氯苯酚类化合物处理,并且其降解产物中苯酚含量还有15~40%左右。

## 发明内容

[0011] 本发明目的在于针对现有技术所存在的不足而提供一种氯苯催化转化催化剂及其制备方法和应用的技术方案,该方法采用催化加氢脱氯反应和氯苯与醇取代反应的耦合,不但可以促进氯苯的脱氯过程,还可以得到更有应用价值的苯基醚类有机物。

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案:

[0013] 一种氯苯催化转化催化剂,其特征在于:催化剂由载体和活性组分组成,载体为活性炭,活性组分由钯、镧、铈和硼组成,其质量百分比分别为载体质量的(3.0%~15.0%):(0.1%~5.0%):(0.1%~5.0%):(0.1%~2.5%)。

[0014] 优选的,活性炭的材质为椰壳,灰份小于5.0wt%,比表面积大于750m<sup>2</sup>/g,孔容大于0.5ml/g。

[0015] 优选的,钯、镧、铈和硼的质量百分比分别为载体质量的(4.0%~12.0%):(0.2%~3.5%):(0.2%~3.5%):(0.15%~1.5%)。

[0016] 制备如上述的一种氯苯催化转化催化剂的方法,其特征在于包括如下步骤:

[0017] a) 按质量百分比分别为载体质量的(4.0%~12.0%):(0.2%~3.5%):(0.2%~3.5%)称取可溶性钯盐、硝酸镧和硝酸铈,配置成与所称取活性炭总孔容相同体积的水溶液,置于恒压漏斗中,并插入三口烧瓶上;

[0018] b) 称取活性炭于真空状态下进行干燥,干燥温度为100~200℃,优选120.0~180.0℃,干燥时间为1.0~5.0h,优选1.5~3.5h,真空度为-0.08~-0.1MPa,干燥结束后,降温至浸渍温度,浸渍温度为1.0~100℃;

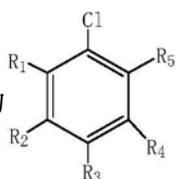
[0019] c) 打开恒压漏斗阀门,将步骤a)中配置好的含钯、镧、铈的水溶液与步骤b)中处理后的活性炭充分浸渍,随后在真空无氧状态下进行程序升温干燥,真空度为 $-0.08\sim-0.1\text{MPa}$ ,其余气体为氮气,程序升温干燥从浸渍温度开始以 $5.0\sim 25.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $100.0\sim 200.0^\circ\text{C}$ ,再以 $0.5\sim 5.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $200.0\sim 250.0^\circ\text{C}$ ,最后恒温 $0.5\sim 4.0\text{h}$ ,优选从浸渍温度开始以 $10.0\sim 20.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $120.0\sim 180.0^\circ\text{C}$ ,再以 $1.0\sim 4.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至 $200.0\sim 230.0^\circ\text{C}$ ,最后恒温 $1.0\sim 4.0\text{h}$ ;

[0020] d) 关闭真空,在氮气保护下,通过恒压漏斗加入去离子水打浆,去离子水的用量为活性炭总孔容体积的 $3.0\sim 10.0$ 倍,搅拌均匀,同时向恒压漏斗中加入硼氢化钾/钠溶液,然后在氢气气氛下进行还原,还原温度为 $20.0\sim 95.0^\circ\text{C}$ ,还原时间为 $1.0\sim 8.0\text{h}$ ,优选还原温度为 $35.0\sim 80.0^\circ\text{C}$ ,还原时间为 $2.0\sim 6.0\text{h}$ ,之后滴加硼氢化钾/钠水溶液还原,还原温度为 $1.0\sim 100.0^\circ\text{C}$ ,还原时间为 $1.0\sim 8.0\text{h}$ ,优选还原温度为 $5.0\sim 80.0^\circ\text{C}$ ,还原时间为 $2.0\sim 6.0\text{h}$ ,硼氢化钾/钠的用量为最后经去离子水洗涤至中性,过滤后直接封存。

[0021] 进一步,步骤a)中的可溶性钯盐为 $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 中的一种或两种以上混合物。

[0022] 优选的,步骤b)中的浸渍温度为 $5.0\sim 80.0^\circ\text{C}$ 。

[0023] 一种氯苯催化转化催化剂的应用,其特征在于包括如下步骤:将氯苯、醇和催化剂按照配比为 $(100\text{g}) : (150\sim 1500\text{ml}) : (0.1\sim 4.0\text{g})$ ,氢氧化钠/氢氧化钾与氯苯中氯原子摩尔比为 $1.0\sim 2.0$ ,投入高压加氢反应釜内,投料容积为 $70\%$ ,关闭反应釜,用氮气置换出反应器中的空气,然后用氢气置换氮气,并进行搅拌,维持反应温度为 $70\sim 200^\circ\text{C}$ ,氢气压力为 $0.3\sim 3.0\text{MPa}$ (优选反应温度为 $80\sim 150^\circ\text{C}$ ,氢气压力为 $0.5\sim 2.0\text{MPa}$ )条件下进行催化反应,直至停止吸收氢为止,停止反应,过滤催化剂,将滤饼返回至反应釜中进行催化剂套用,滤液进行溶剂与产品分离,溶剂进行循环使用。

[0024] 进一步,氯苯为  其中 $-\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_2$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{R}_4$ 、 $-\text{R}_5$ 各自独立选自下列基团:—

$\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_6$ 、 $-\text{C}_6\text{Cl}_x\text{H}_{5-x}$  ( $0\leq x\leq 5$ )、 $-\text{COOCH}_3$ 。

[0025] 进一步,醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇中的一种或两种以上混合物。

[0026] 优选的,氯苯、醇和催化剂的配比为 $(100\text{g}) : (200\sim 1000\text{ml}) : (0.2\sim 2.0\text{g})$ 。

[0027] 现有氯苯降解的目的多是将其转化成便于采用其他方法处理的有机物,通过催化加氢脱氯反应将 $\text{Cl}$ 脱除,生成低氯苯(一氯苯或二氯苯)或苯,再或者是两者的混合物,脱氯转化率在 $80\sim 99\%$ 之间。

[0028] 本发明由于采用了上述技术方案,具有以下有益效果:

[0029] 1、由钯、镧、铈和硼组成的催化转化催化剂及其制备方法,催化剂催化性能好,套用次数多;

[0030] 2、催化转化的转化率可达 $100\%$ ,选择性 $99\%$ 以上;

[0031] 3、适用于多种氯苯的催化转化,可以实现催化加氢脱氯反应和氯苯与醇取代反应的耦合,得到更有应用价值的苯基醚类有机物。

### 具体实施方式

[0032] 本发明一种氯苯催化转化催化剂,催化剂由载体和活性组分组成,载体为活性炭,优选的,活性炭的材质为椰壳,灰份小于5.0wt%,比表面积大于750m<sup>2</sup>/g,孔容大于0.5ml/g,活性组分由钯、镧、铈和硼组成,其质量百分比分别为载体质量的(3.0%~15.0%):(0.1%~5.0%):(0.1%~5.0%):(0.1%~2.5%),优选的,钯、镧、铈和硼的质量百分比分别为载体质量的(4.0%~12.0%):(0.2%~3.5%):(0.2%~3.5%):(0.15%~1.5%)。

[0033] 制备如上述的一种氯苯催化转化催化剂的方法,包括如下步骤:

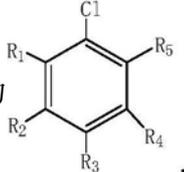
[0034] a) 按质量百分比分别为载体质量的(4.0%~12.0%):(0.2%~3.5%):(0.2%~3.5%)称取可溶性钯盐、硝酸镧和硝酸铈,配置成与所称取活性炭总孔容相同体积的水溶液,置于恒压漏斗中,并插入三口烧瓶上,可溶性钯盐为K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>中的一种或两种以上混合物;

[0035] b) 称取活性炭于真空状态下进行干燥,干燥温度为100~200℃,优选120.0~180.0℃,干燥时间为1.0~5.0h,优选1.5~3.5h,真空度为-0.08~-0.1MPa,干燥结束后,降温至浸渍温度,浸渍温度为1.0~100℃,优选的,浸渍温度为5.0~80.0℃;

[0036] c) 打开恒压漏斗阀门,将步骤a)中配置好的含钯、镧、铈的水溶液与步骤b)中处理后的活性炭充分浸渍,随后在真空无氧状态下进行程序升温干燥,真空度为-0.08~-0.1MPa,其余气体为氮气,程序升温干燥从浸渍温度开始以5.0~25.0℃/min的升温速度升至100.0~200.0℃,再以0.5~5.0℃/min的升温速度升至200.0~250.0℃,最后恒温0.5~4.0h,优选从浸渍温度开始以10.0~20.0℃/min的升温速度升至120.0~180.0℃,再以1.0~4.0℃/min的升温速度升至200.0~230.0℃,最后恒温1.0~4.0h;

[0037] d) 关闭真空,在氮气保护下,通过恒压漏斗加入去离子水打浆,去离子水的用量为活性炭总孔容体积的3.0~10.0倍,搅拌均匀,同时向恒压漏斗中加入硼氢化钾/钠溶液,然后在氢气气氛下进行还原,还原温度为20.0~95.0℃,还原时间为1.0~8.0h,优选还原温度为35.0~80.0℃,还原时间为2.0~6.0h,之后滴加硼氢化钾/钠水溶液还原,还原温度为1.0~100.0℃,还原时间为1.0~8.0h,优选还原温度为5.0~80.0℃,还原时间为2.0~6.0h,硼氢化钾/钠的用量为最后经去离子水洗涤至中性,过滤后直接封存。

[0038] 一种氯苯催化转化催化剂的应用,包括如下步骤:将氯苯、醇和催化剂按照配比为

(100g):(150~1500ml):(0.1~4.0g),氯苯为  其中-R<sub>1</sub>、-R<sub>2</sub>、-R<sub>3</sub>、-R<sub>4</sub>、-R<sub>5</sub>各自

独立选自下列基团:-H、-Cl、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-NO<sub>2</sub>、-NH<sub>2</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、-C<sub>6</sub>Cl<sub>x</sub>H<sub>5-x</sub> (0≤x≤5)、-COOCH<sub>3</sub>,醇为甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇中的一种或两种以上混合物,优选的,氯苯、醇和催化剂的配比为(100g):(200~1000ml):(0.2~2.0g),氢氧化钠/氢氧化钾与氯苯中氯原子摩尔比为1.0~2.0,投入高压加氢反应釜内,投料容积为70%,关闭反应釜,用氮气置换出反应器中的空气,然后用氢气置换氮气,并进行搅拌,维持反应温度为70~200℃,氢气压力为0.3~3.0MPa(优选反应温度为80~150℃,氢

气压力为0.5~2.0MPa)条件下进行催化反应,直至停止吸收氢为止,停止反应,过滤催化剂,将滤饼返回至反应釜中进行催化剂套用,滤液进行溶剂与产品分离,溶剂进行循环使用。

[0039] 实施例一至实施例十

[0040] 提供了催化剂活性组分含量、配比及其制备条件(如表1和表2所示)。催化剂具体制备过程如下:按质量含量百分比分别为载体质量的4.0-12.0%:0.2-3.5%:0.2-3.5%称取可溶性钯盐、硝酸镧和硝酸铈,配置成与所称取活性炭总孔容相同体积的水溶液,置于恒压漏斗中,并插入三口烧瓶上。然后在真空状态、120.0-180.0度下烘干装在三口烧瓶内的活性炭1.5-3.5小时。干燥结束后,降温至5.0-80.0度,打开恒压漏斗阀门,使含钯、镧和铈的水溶液与活性炭充分润湿。随后在真空无氧状态下,从浸渍温度开始以10.0-20.0度/分钟的升温速度升至120.0-180.0度,再以1.0-4.0度/分钟的升温速度升至180.0-230.0度,最后恒温1.0-4.0小时。关闭真空,在氮气的保护下,通过恒压漏斗注入约相当于活性炭总孔容3.0-10.0倍体积的去离子水,搅拌均匀,同时向恒压漏斗中加入硼氢化钾/钠溶液。然后在氢气气氛、35.0-80.0度下还原2.0-6.0小时。再于5.0-80.0度,滴入1.0-4.0倍于镧+铈金属离子摩尔比的硼氢化钾/钠还原2.0-6.0小时。最后,洗涤至中性,过滤后直接封存。

[0041]

实 施 例	Pd	La	Ce	AC 干燥		浸渍 温 度℃	程序温度			B (XRF 检 测)
				温 度℃	时 间 h		一段速度- 终温℃ /min-℃	二段速度- 终温℃ /min-℃	终温恒温 时间 h	
1	5.0	0.5	0.5	150	2.0	50	15-150	1.5-200	2.0	0.32
2	6.0	0.6	0.6	140	2.0	60	15-150	1.5-200	2.0	0.44
3	6.5	0.8	0.7	120	1.5	70	20-150	1.0-200	2.0	0.55
4	7.5	1.0	1.0	150	2.0	35	20-150	1.0-200	1.0	0.65
5	8.0	1.5	1.0	150	2.0	10	20-120	1.0-180	2.0	0.76
6	8.0	1.2	1.0	120	4.0	50	15-160	2.0-200	3.0	0.86
7	9.0	2.0	1.5	150	2.0	50	15-150	1.0-180	2.0	0.84
8	10.0	1.5	2.0	150	2.0	80	20-150	1.0-180	2.0	0.95
9	10.0	1.5	0.5	150	2.0	35	20-150	1.0-180	2.0	0.94
10	10.0	1.5	1.0	120	3.0	10	15-120	1.5-200	3.0	0.88

[0042] 表1

[0043]

实施例	Pd	La	Ce	氢气还原		硼氢化钾/钠还原			B (XRF 检测)
				温度℃	时间 h	B/ 钨 + 铈 摩尔比	温度 ℃	时间 h	
1	5.0	0.5	0.5	50	3.0	1.5	10	3.0	0.32
2	6.0	0.6	0.6	60	3.0	1.8	15	3.0	0.44
3	6.5	0.8	0.7	80	2.0	2.0	20	3.0	0.55
4	7.5	1.0	1.0	80	2.0	3.0	20	3.0	0.65
5	8.0	1.5	1.0	40	3.0	4.0	40	2.0	0.76
6	8.0	1.2	1.0	50	5.0	3.5	30	5.0	0.86
7	9.0	2.0	1.5	50	3.0	4.0	15	3.0	0.84
8	10.0	1.5	2.0	50	3.0	4.0	30	3.0	0.95
9	10.0	1.5	0.5	60	3.0	4.0	30	3.0	0.94
10	10.0	1.5	1.0	60	4.0	3.5	40	4.0	0.88

[0044] 表2

[0045] 实施例十一至实施例三十五

[0046] 将上述制备方法制得的催化剂应用于氯苯催化加氢脱氯反应和氯苯与醇取代反应的耦合,得到更有应用价值的苯基醚有机化合物的例子(如表3和表4所示)。具体加氢转化过程如下:将氯苯、醇、催化剂按照配比为100g:200-1000ml:0.2-2.0g,氯苯与氢氧化钠摩尔比为1.0-2.0,投入500ml高压加氢反应釜内,投料容积为70%。关闭反应釜,用氮气置换出反应器中空气,然后用氢气置换氮气,开启搅拌,维持反应温度为80-150℃,氢气压力0.5-2.0MPa,直至不吸氢为止,停止反应,过滤催化剂。滤液用气相色谱分析。

[0047]

实施例	原料组成及投料比			产物分析	
	种类 氯苯, 醇, 催化剂, 碱	氯苯 : 醇 : 催 化剂 g : ml : g	氯苯 : 碱 mol : mol	转化率 %	苯基醚选择 性 %
11	一氯苯, 乙醇, 实施例一 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:0.5	1: 1.1	100.0	苯乙醚, 99.5
12	二氯苯, 乙醇, 实施例二 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:0.8	1: 1.2	100.0	苯乙醚, 99.8
13	三氯苯, 乙醇, 实施例三 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 1.4	100.0	苯乙醚, 99.3
14	四氯苯, 乙醇, 实施例四 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 1.5	100.0	苯乙醚, 99.5
15	五氯苯, 乙醇, 实施例五 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 1.5	100.0	苯乙醚, 99.6
16	六氯苯, 乙醇, 实施例六 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 1.5	100.0	苯乙醚, 99.7
17	六氯苯, 乙醇, 实施例七 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 2.0	100.0	苯乙醚, 99.6
18	六氯苯, 乙醇, 实施例八 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 1.4	100.0	苯乙醚, 99.5
19	六氯苯, 乙醇, 实施例九 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 1.6	100.0	苯乙醚, 99.6
20	六氯苯, 乙醇, 实施例十 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 1.5	100.0	苯乙醚, 99.4
21	六氯苯, 甲醇, 实施例十 催化剂, 氢氧化钠	100:1000:1	1: 1.5	100.0	苯甲醚, 99.7
22	六氯苯, 甲醇, 实施例十 催化剂, 氢氧化钾	100:1000:1	1: 1.5	100.0	苯甲醚, 99.5
23	六氯苯, 异丙醇, 实施例 十催化剂, 氢氧化钾	100:1000:1	1: 1.5	100.0	丙氧基苯, 99.2
24	六氯苯, 乙醇, 实施例十 催化剂, 氢氧化钠	100:800:1	1: 1.5	100.0	苯乙醚, 99.6
25	六氯苯, 乙醇, 实施例十 催化剂, 氢氧化钠	100:600:1	1: 1.2	100.0	苯乙醚, 99.5

[0048]	26	六氯苯, 乙醇, 实施例十 催化剂, 氢氧化钠	100:400:1	1: 2.0	100.0	苯乙醚, 99.1
	27	对甲基氯苯, 乙醇, 实施 例十催化剂, 氢氧化钠	100:600:0.8	1: 1.5	100.0	对甲基苯乙 醚, 99.5
	28	邻甲基氯苯, 乙醇, 实施 例十催化剂, 氢氧化钠	100:800:0.8	1: 1.5	100.0	邻甲基苯乙 醚, 99.4
	29	间甲基氯苯, 乙醇, 实施 例十催化剂, 氢氧化钠	100:800:0.8	1: 1.5	100.0	间甲基苯乙 醚, 99.6
	30	对乙基氯苯, 乙醇, 实施 例十催化剂, 氢氧化钠	100:800:1	1: 1.5	100.0	对乙基苯乙 醚, 99.1
	31	对硝基氯苯, 乙醇, 实施 例十催化剂, 氢氧化钠	100:800:1	1: 1.5	100.0	对胺基苯乙 醚, 99.3
	32	对胺基氯苯, 乙醇, 实施 例十催化剂, 氢氧化钠	100:800:1	1: 1.5	100.0	对胺基苯乙 醚, 99.4
	33	对甲氧基氯苯, 乙醇, 实 施例十催化剂, 氢氧化钠	100:800:1	1: 1.5	100.0	对甲氧基苯 乙醚, 99.6
	34	对乙氧基氯苯, 乙醇, 实 施例十催化剂, 氢氧化钠	100:800:1	1: 1.5	100.0	对二乙氧基 苯, 99.2
	35	二氯联苯, 乙醇, 实施 例十催化剂, 氢氧化钠	100:800:1	1: 1.5	100.0	二乙氧基联 苯, 99.0

[0049] 表3

实施例	反应条件		产物分析	
	温度 ℃	压力 h	转化率 %	苯基醚选择性 %
11	90	0.5	100.0	苯乙醚, 99.5
12	90	0.8	100.0	苯乙醚, 99.8
13	90	1.0	100.0	苯乙醚, 99.3
14	95	1.0	100.0	苯乙醚, 99.5
15	95	1.0	100.0	苯乙醚, 99.6
16	95	1.0	100.0	苯乙醚, 99.7
17	95	1.0	100.0	苯乙醚, 99.6
18	110	1.0	100.0	苯乙醚, 99.5
19	100	1.0	100.0	苯乙醚, 99.6
20	95	1.0	100.0	苯乙醚, 99.4
21	95	1.0	100.0	苯甲醚, 99.7
22	95	1.0	100.0	苯甲醚, 99.5
23	95	1.0	100.0	丙氧基苯, 99.2
24	100	1.2	100.0	苯乙醚, 99.6
25	100	1.0	100.0	苯乙醚, 99.5
26	150	1.0	100.0	苯乙醚, 99.1
27	100	1.0	100.0	对甲基苯乙醚, 99.5
28	100	1.2	100.0	邻甲基苯乙醚, 99.4
29	100	1.2	100.0	间甲基苯乙醚, 99.6
30	100	1.2	100.0	对乙基苯乙醚, 99.1
31	100	1.2	100.0	对胺基苯乙醚, 99.3
32	100	1.2	100.0	对胺基苯乙醚, 99.4
33	100	1.2	100.0	对甲氧基苯乙醚, 99.6
34	100	1.2	100.0	对二乙氧基苯, 99.2
35	100	1.2	100.0	二乙氧基联苯, 99.0

[0052] 表4

[0053] 实施例三十六

[0054] 是实施例十制备的催化剂应用于六氯苯催化转化制得苯乙醚反应的催化剂套用情况(如表5所示)。具体加氢转化过程如下:将六氯苯、乙醇、催化剂按照配比为100g:600ml:1.0g,六氯苯与氢氧化钠摩尔比为1.5,投入500ml高压加氢反应釜内,投料容积为70%。关闭反应釜,用氮气置换出反应器中空气,然后用氢气置换氮气,开启搅拌,维持反应温度为90-110℃左右,氢气压力0.5-1.2MPa之间,直至不吸氢为止,停止反应,过滤催化剂。采用低温蒸发法析出氯化钠,乙醇和氢氧化钠回收再利用。滤液用气相色谱分析。

[0055]

套用次数	催化剂补加量 %	反应条件		产物分析	
		温度 ℃	压力 h	转化率 %	苯基醚选择性 %
1	0	90	0.5	100.0	99.5
2	0	90	0.8	100.0	99.4
3	0	90	1.0	100.0	99.3
4	5	95	1.0	100.0	99.5
5	0	90	1.0	100.0	99.1
6	0	95	1.0	100.0	99.2
7	5	95	1.0	100.0	99.6
8	0	100	1.0	100.0	99.2
9	0	100	1.0	100.0	99.3
10	5	95	1.0	100.0	99.4
11	0	105	1.0	100.0	99.1
12	0	105	1.0	100.0	99.1
13	5	100	1.2	100.0	99.4
14	0	100	1.0	100.0	99.2
15	0	110	1.0	100.0	99.1
16	5	100	1.0	100.0	99.3
17	0	110	1.2	100.0	99.4
18	0	110	1.2	100.0	99.2
19	5	100	1.2	100.0	99.3
20	0	110	1.2	100.0	99.1

[0056] 表5实施例十制备的催化剂在六氯苯催化转化合成苯基乙醚反应中的套用情况

[0057] 以上仅为本发明的具体实施例,但本发明的技术特征并不局限于此。任何以本发明为基础,为实现基本相同的技术效果,所作出地简单变化、等同替换或者修饰等,皆涵盖于本发明的保护范围之内。