



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106861712 B

(45)授权公告日 2019.08.30

(21)申请号 201710013657.5

B01J 23/745(2006.01)

(22)申请日 2017.01.09

B01J 35/10(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 37/60(2006.01)

申请公布号 CN 106861712 A

C07C 39/08(2006.01)

(43)申请公布日 2017.06.20

(56)对比文件

(73)专利权人 南京工业大学

CN 102219650 A,2011.10.19,全文.

地址 211816 江苏省南京市浦口区浦珠南路30号

CN 101480613 A,2009.07.15,说明书第2页第4段-倒数第1段,实施例13.

(72)发明人 孔岩 卢康超 龙赛夫

CN 1125642 A,1996.07.03,全文.

CN 102249863 A,2011.11.23,全文.

(74)专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司 32218

审查员 游震亚

代理人 徐冬涛 袁正英

(51)Int.Cl.

B01J 23/889(2006.01)

B01J 23/825(2006.01)

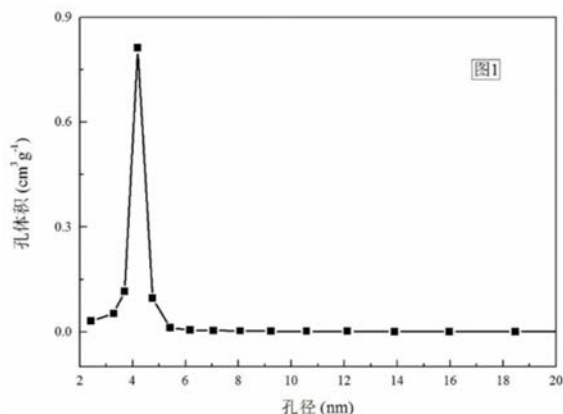
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

用于苯酚羟基化制苯二酚的催化剂及其制备和用途

(57)摘要

本发明涉及一种用于苯酚羟基化制苯二酚的催化剂及其制备和用途,其特征在于其结构式为Fe_xB_yC_nSiO_m,其孔径在3-6nm,其中B为选自周期表第三主族元素中的一种;C为选自周期表副族中金属元素的一种。将两种表面活性剂溶解到水中,加入盐酸水溶液搅拌,用氨水调节pH。再加入硅源和金属源,混合液水浴、水热老化,经洗涤,煅烧即可得到催化剂。本发明还涉及一种苯二酚的制备方法,主要特征是采用上述催化剂,经苯酚羟基化获得苯二酚,此方法克服了苯二酚传统工艺中催化剂重复性低等缺点。



1. 一种用于苯酚羟基化制苯二酚的催化剂, 其特征在于催化剂的结构式为: $Fe_xB_yC_nSiO_m$, 其中:

B为Al、Ga或In中的一种元素;

C为Mn、Zn或Cu中的一种元素;

x的取值范围为0.0045-0.045;

y的取值范围为0.0015-0.025;

n的取值范围为0.0015-0.015;

m的取值范围为2.1-2.5;

催化剂的孔径为3-6nm; 由以下方法制备得到, 其具体步骤如下: 将两种表面活性剂溶解到水中, 待溶解后加入盐酸水溶液, 继续搅拌并用氨水调节pH, 此混合液记为溶液1; 将硅源和金属源溶解到水中, 此混合液记为溶液2; 将溶液2滴加到溶液1中, 此混合液记为溶液3; 溶液3在温度 T_1 下水浴 t_1 小时后, 将溶液3置于反应釜中, 在 T_2 温度下水热老化 t_2 小时后, 经离心, 洗涤, 干燥煅烧后, 即可得到催化剂; 其中一种表面活性剂D为聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物或聚氧乙烯聚氧丙烯醚嵌段共聚物中的一种; 另一种表面活性剂E为十六烷基三甲基溴化铵或十二烷基苯磺酸钠中的一种; 其中表面活性剂E与表面活性剂D的摩尔比为2.5-5.5; 硅源与E类表面活性剂的摩尔比为7-20; 水浴温度 T_1 为25-65 $^{\circ}C$, 水浴时间 t_1 为12-40小时; 水热老化温度 T_2 为75-160 $^{\circ}C$, 水热老化时间 t_2 为12-40小时。

2. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的盐酸水溶液的摩尔浓度为1-3.5mol/L; 加入的盐酸溶液中HCl与表面活性剂E的摩尔比为60-70; 所述的氨水的质量浓度为24%-29%; 调节pH值为1.5-6。

3. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的硅源为正硅酸四乙酯; 金属源为Fe、B、C的硝酸盐、氯化盐或醋酸盐。

4. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的煅烧温度为450-700 $^{\circ}C$, 煅烧时间为4-8小时。

5. 一种苯酚羟基化制苯二酚的方法, 其具体步骤为: 在配有电动搅拌设备和恒温回流装置的反应器中, 加入权利要求1所述的催化剂, 溶剂, 苯酚, 边搅拌边升温, 待温度升至 T_3 后, 加入过氧化氢溶液, T_3 恒温度反应 t_3 小时得苯二酚; 其中催化苯酚羟基化反应时反应温度 T_3 为25-85 $^{\circ}C$, 反应时间 t_3 为1.5-6.5小时; 苯酚与催化剂质量比为5-16, 苯酚与过氧化氢摩尔比为2-10; 溶剂与苯酚的摩尔比为7-15.5。

6. 按权利要求5所述的方法, 其特征在于所述的溶剂为水、甲醇、丁醇或丙酮中的一种。

用于苯酚羟基化制苯二酚的催化剂及其制备和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种苯酚羟基化制苯二酚催化剂及其制备和用途,具体为一种为 $Fe_xB_yC_nSiO_m$ 用于苯酚羟基化制苯二酚的催化剂及其制备方法;本发明还涉及上述催化剂在苯酚羟基化制苯二酚中的应用。

背景技术

[0002] 苯二酚(主要是指邻苯二酚和对苯二酚)是重要的化工原料、有机化工中间体、精细化工产品等,广泛应用于医药、香料、涂料、农药等行业,具有巨大的市场前景。

[0003] 传统的生产苯二酚的方法,由于反应步骤过多、工艺流程复杂、设备腐蚀严重、三废量大等缺点,已逐渐被淘汰。苯酚过氧化氢氧化法由于具有合成路线短、条件温和、原子经济性高、和符合绿色化学理念等优点,有利于大规模工业化生产,已成为合成苯二酚最常用的方法之一。目前,国际上已经实现大规模工业化生产的工艺有Rhnoe-Puolnee法、Brichima法、Ube法和Enichem法等,均以过氧化氢作为氧化剂,其区别主要在于它们所使用的催化剂不同。因此,主要的难点还是在于催化剂选择。

[0004] 在应用到苯酚羟基化制苯二酚的各种催化剂中,常见的催化剂有TS-1和TS-2,由于其羟基化速度太慢,人们开始用杂多酸盐代替杂原子分子筛催化剂。之后金属氧化物及其负载型作为苯酚羟基化制苯二酚的催化剂被大量研究,但由于其只有单一组分能够催化苯酚羟基化,所以,人们又改用复合金属氧化物来研制催化剂。最近在苯酚羟基化反应中,应用最多的催化剂就是Fe掺杂的SBA-15和MCM-41催化剂。Fe掺杂的SBA-15和Fe掺杂的MCM-41催化剂比较而言,SBA-15催化剂的孔径比MCM-41催化剂的孔径要大,在苯酚羟基化反应中,MCM-41催化剂的选择性和催化活性比SBA-15催化剂的选择性和催化活性要好。但是,由于SBA-15催化剂的孔壁比MCM-41催化剂的孔壁要厚,因此,SBA-15催化剂的重复性比MCM-41催化剂的重复性要好。本发明方法生产的催化剂既保留了其孔壁厚的特点,又使得其孔径减小了。因此,在苯酚羟基化制苯二酚反应中, $Fe_xB_yC_nSiO_m$ 催化剂既保留了MCM-41的催化活性,又保留了SBA-15的水热稳定性,提高了催化剂的重复性。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于改进苯二酚生产工艺中催化剂重复性低等不足,而提供的一种苯酚羟基化制苯二酚的催化剂,本发明的另一目的是提供上述催化剂的制备方法,本发明还有一目的是提供该催化剂在苯酚羟基化制苯二酚中的应用。

[0006] 本发明的技术方案为:一种用于苯酚羟基化制苯二酚的催化剂,其特征在于催化剂的结构式为: $Fe_xB_yC_nSiO_m$,其中:

[0007] B为Al、Ga或In中的一种元素;

[0008] C为Mn、Zn或Cu中的一种元素;

[0009] x的取值范围为0.0045-0.045;

[0010] y的取值范围为0.0015-0.025;

[0011] n的取值范围为0.0015-0.015;

[0012] m为符合其它元素配位的氧原子个数,其取值范围为2.1-2.5。

[0013] 优选上述催化剂的孔径为3-6nm。

[0014] 本发明还提供了上述催化剂的制备方法,其具体步骤如下:将两种表面活性剂溶解到水中,待溶解后加入盐酸水溶液,继续搅拌并用氨水调节pH,此混合液记为溶液1;将硅源和金属源溶解到水中,此混合液记为溶液2;将溶液2滴加到溶液1中,此混合液记为溶液3;溶液3在温度 T_1 下水浴 t_1 小时后,将溶液3置于反应釜中,在 T_2 温度下水热老化 t_2 小时后,经离心,洗涤,干燥煅烧后,即可得到催化剂;其中一种表面活性剂D为聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)或聚氧乙烯聚氧丙烯醚嵌段共聚物(F127)中的一种;另一种表面活性剂E为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)或十二烷基苯磺酸钠(SDBS)中的一种。

[0015] 优选表面活性剂E与表面活性剂D的摩尔比为2.5-5.5。

[0016] 优选上述的盐酸水溶液的摩尔浓度为1-3.5mol/L;加入的盐酸溶液中HCl与表面活性剂E的摩尔比为60-70;所述的氨水的质量浓度为24%-29%;调节pH值为1.5-6。

[0017] 优选上述的硅源为正硅酸四乙酯;硅源与E类表面活性剂的摩尔比为7-20;金属源为Fe、B、C的硝酸盐、氯化盐或醋酸盐。

[0018] 优选上述水浴温度 T_1 为25-65℃,水浴时间 t_1 为12-40小时;水热老化温度 T_2 为75-160℃,水热老化时间 t_2 为12-40小时;所述的煅烧温度为450-700℃,煅烧时间为4-8小时。

[0019] 本发明还提供了上述催化剂的用途,即将催化剂用于苯酚羟基化制苯二酚,其具体步骤为:在配有电动搅拌设备和恒温回流装置的反应器中,加入上述制得的催化剂,溶剂,苯酚,边搅拌边升温,待温度升至 T_3 后,加入过氧化氢溶液, T_3 恒温度反应 t_3 小时得苯二酚。

[0020] 优选催化苯酚羟基化反应时反应温度 T_3 为25-85℃,反应时间 t_3 为1.5-6.5小时;苯酚与催化剂质量比为5-16,苯酚与过氧化氢摩尔比为2-10。

[0021] 优选上述的溶剂为水、甲醇、丁醇或丙酮中的一种;溶剂与苯酚的摩尔比为7-15.5。

[0022] 本发明催化剂的主要特征在于选择性氧化反应的活性中心Fe以四配位的形式存在于骨架中,B、C两种金属元素的引入促进了Fe进入骨架,同时本发明生产的催化剂孔径减小,提高了苯酚羟基化制苯二酚过程中催化剂的重复使用率以及催化活性。

[0023] 有益效果:

[0024] 本发明与苯酚羟基化制苯二酚工艺相比,工艺简单,苯酚的转化率达到23%,苯二酚的选择性达到94%,产物为邻苯二酚和对苯二酚。这主要是因为硅基材料骨架中存在活性中心Fe,而B、C元素的引入促进Fe进入骨架,且活性点分布均匀,同时,催化剂 $Fe_xB_yC_nSiO_m$ 的孔径减小,提高了催化剂的重复使用率。

附图说明

[0025] 图1是实例1的孔径分布图;

[0026] 图2是实例2的孔径分布图;

[0027] 图3是实例3的孔径分布图;

- [0028] 图4是实例4的孔径分布图；
[0029] 图5是实例5的孔径分布图；
[0030] 图6是实例6的孔径分布图。

具体实施方式

[0031] 以下通过实例详本发明。

[0032] 【实例1】催化剂的合成

[0033] 将两种表面活性剂CTAB和F127溶解到30mL水中，待溶解后加入1.5mol/L盐酸溶液，加入的盐酸溶液中HCl/CTAB的摩尔比为62，继续搅拌并用质量分数25%氨水调节pH=2，此混合液记为溶液1。将4.5g正硅酸乙酯(即0.0216molSiO₂)和FeCl₃、CuCl₂、MnCl₂·4H₂O溶解到水中，此混合液记为溶液2。其中SiO₂:CTAB:F127:FeCl₃:Ga(NO₃)₃:MnCl₂·4H₂O的摩尔比为100:12.5:4.2:0.5:0.2:0.1。将溶液2滴加到溶液1中，此混合液记为溶液3。溶液3在温度30℃下水浴36小时后，将溶液3置于反应釜中，在80℃温度下水热老化36小时后，经离心，洗涤，在500℃下煅烧7.5小时，即可得到催化剂，记为催化剂F1。经氮气吸附脱附分析测试表明其孔径为4.19nm，在3-6nm范围内，如图1所示。

[0034] 【实例2】催化剂的合成

[0035] 同实施例1操作，不同的是将表面活性剂换为SDBS和F127，加入3mol/L盐酸溶液，加入的盐酸溶液中HCl/SDBS的摩尔比为67，用质量分数26%氨水调节pH=2.5，其中SiO₂:SDBS:F127:Fe(NO₃)₃·9H₂O:Ga(NO₃)₃:ZnCl₂的摩尔比为100:10:2:1:0.5:0.25。同时，改变煅烧温度为550℃，煅烧时间为6小时，记为催化剂F2。经氮气吸附脱附分析测试表明其孔径为4.19nm，在3-6nm范围内，如图2所示。

[0036] 【实例3】催化剂的合成

[0037] 同实施例1操作，不同的是水浴温度和时间、水热反应温度和时间、煅烧温度和时间。其中SiO₂:CTAB:F127:FeCl₃:InCl₃:Cu(CH₃COO)₂的摩尔比为100:8:2:4:2:1。在温度60℃下水浴15小时，水热反应温度为90℃，反应时间为30小时。煅烧温度为600℃，煅烧时间为5小时，记为催化剂F3。经氮气吸附脱附分析测试表明其孔径为5.41nm，在3-6nm范围内，如图3所示。

[0038] 【实例4】催化剂的合成

[0039] 同实施例1操作，不同的是将表面活性剂换为CTAB和P123，加入2mol/L盐酸溶液，加入的盐酸溶液中HCl/CTAB的摩尔比为69，用质量分数25%氨水调节pH=3，其SiO₂:CTAB:P123:Fe(NO₃)₃·9H₂O:Al(NO₃)₃·9H₂O:Mn(AC)₂·4H₂O的摩尔比为100:8:2:2:1:0.25。在温度40℃下水浴24小时，水热反应温度为110℃，反应时间为20小时。煅烧温度为550℃，煅烧时间为7小时，记为催化剂F4。经氮气吸附脱附分析测试表明其孔径为3.71nm，在3-6nm范围内，如图4所示。

[0040] 【实例5】催化剂的合成

[0041] 同实施例1操作，不同的是将表面活性剂改为SDBS和P123，加入2.5mol/L盐酸溶液，加入的盐酸溶液中HCl/SDBS的摩尔比为65，用质量分数27%的氨水调节pH=4，其中SiO₂:SDBS:P123:FeCl₃:InCl₃:ZnCl₂的摩尔比为100:6.5:1.2:3:1.5:0.8。在温度50℃下水浴18小时，水热反应温度为150℃，反应时间为15小时，煅烧温度为650℃，时间为4.5小时，

记为催化剂F5。经氮气吸附脱附分析测试表明其孔径为3.82nm,在3-6nm范围内,如图5所示。

[0042] 【实例6】催化剂的合成

[0043] 同实施例1操作,不同的是用质量分数28%的氨水调节pH=5。其中, SiO₂:CTAB:F127:Fe(NO₃)₃·9H₂O:Al(NO₃)₃·9H₂O:CuCl₂的摩尔比为100:5.5:1.2:4:2:1。水热反应温度为120℃,时间20小时,记为催化剂F6。经氮气吸附脱附分析测试表明其孔径为5.75nm,在3-6nm范围内,如图6所示。

[0044] 【实例7】苯酚羟基化制苯二酚

[0045] 将催化剂F1用于苯酚羟基化反应,在配有电动搅拌设备和恒温回流装置的反应器中进行,反应条件为:60℃,苯酚/过氧化氢摩尔比为3,苯酚4.29g(0.0456mol),溶剂丁醇/苯酚摩尔比为7.5,苯酚/催化剂质量比为6,反应时间4h。反应结果为苯酚转化率为23.42%,苯二酚选择性为93.3%。

[0046] 【实例8】苯酚羟基化制苯二酚

[0047] 将催化剂F2用于苯酚羟基化反应,反应条件为:80℃,苯酚/过氧化氢摩尔比为5,苯酚4.29g(0.0456mol),溶剂甲醇/苯酚摩尔比为10,苯酚/催化剂质量比为10,反应时间2h。反应结果为苯酚转化率为21.32%,苯二酚选择性为90.75%。

[0048] 【实例9】苯酚羟基化制苯二酚

[0049] 将催化剂F3用于苯酚羟基化反应,反应条件为:40℃,苯酚/过氧化氢摩尔比为7,苯酚4.29g(0.0456mol),溶剂水/苯酚摩尔比为13,苯酚/催化剂质量比为12,反应时间6h。反应结果为苯酚转化率为21.98%,苯二酚选择性为92.23%。

[0050] 【实例10】苯酚羟基化制苯二酚

[0051] 将催化剂F4用于苯酚羟基化反应,反应条件为:30℃,苯酚/过氧化氢摩尔比为8,苯酚4.29g(0.0456mol),溶剂丙酮/苯酚摩尔比为15,苯酚/催化剂质量比为8,反应时间6h。反应结果为苯酚转化率为23.93%,苯二酚选择性为94.12%。

[0052] 【实例11】苯酚羟基化制苯二酚

[0053] 将催化剂F5用于苯酚羟基化反应,反应条件为:50℃,苯酚/过氧化氢摩尔比为4,苯酚4.29g(0.0456mol),溶剂丁醇/苯酚摩尔比为13,苯酚/催化剂质量比为13,反应时间5h。反应结果为苯酚转化率为20.67%,苯二酚选择性为89.53%。

[0054] 【实例12】苯酚羟基化制苯二酚

[0055] 将催化剂F6用于苯酚羟基化反应,反应条件为:70℃,苯酚/过氧化氢摩尔比为9,苯酚4.29g(0.0456mol),溶剂水/苯酚摩尔比为10,苯酚/催化剂质量比为15,反应时间3h。反应结果为苯酚转化率为22.41%,苯二酚选择性为91.42%。

[0056] 表1催化剂组成及催化活性

序号	催化剂组成	苯酚转化率 (mol%)	苯二酚选择性 (mol%)	邻对比
F1	$\text{Fe}_{0.005}\text{Ga}_{0.002}\text{Mn}_{0.001}\text{SiO}_{2.16}$	23.42	93.3	1.77
F2	$\text{Fe}_{0.01}\text{Ga}_{0.005}\text{Zn}_{0.0025}\text{SiO}_{2.16}$	21.32	90.75	1.68
F3	$\text{Fe}_{0.04}\text{In}_{0.02}\text{Cu}_{0.01}\text{SiO}_{2.30}$	21.98	92.23	1.70
F4	$\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{0.0025}\text{SiO}_{2.30}$	23.93	94.12	1.63
F5	$\text{Fe}_{0.03}\text{In}_{0.015}\text{Zn}_{0.008}\text{SiO}_{2.45}$	20.67	89.53	1.64
F6	$\text{Fe}_{0.04}\text{Al}_{0.02}\text{Cu}_{0.01}\text{SiO}_{2.45}$	22.41	91.42	1.60

[0057] 表2. 催化剂孔径

[0058]

实例	实例1	实例2	实例3
孔径 (nm)	4.19	4.19	5.41
实例	实例4	实例5	实例6
孔径 (nm)	3.71	3.82	5.75

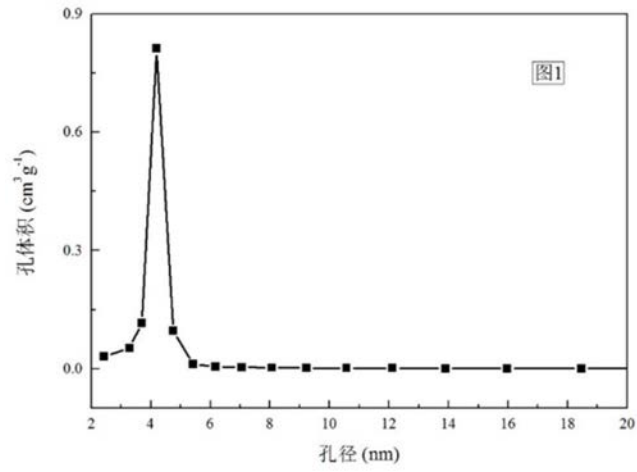


图1

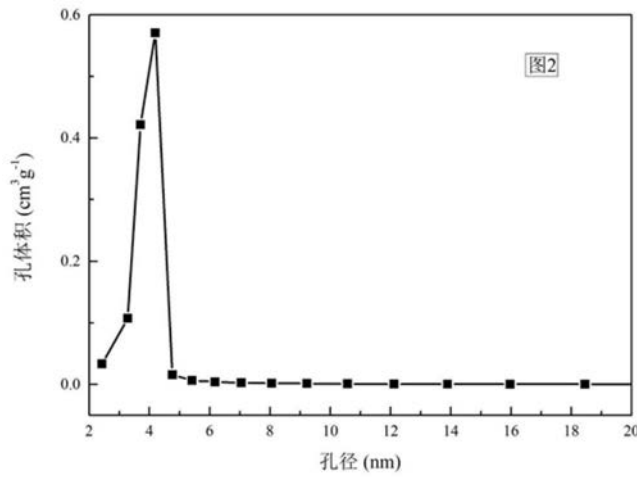


图2

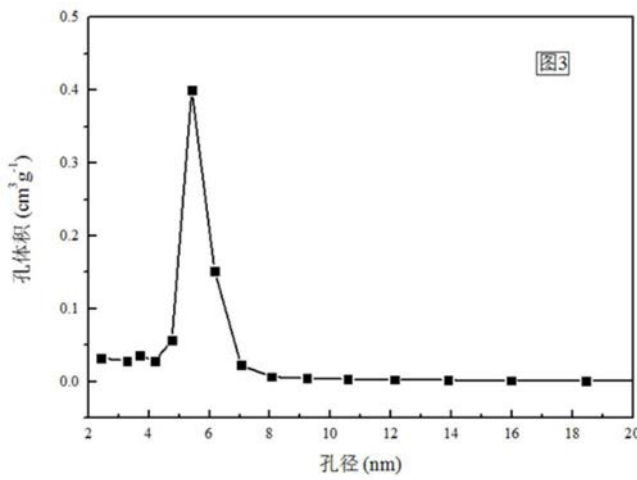


图3

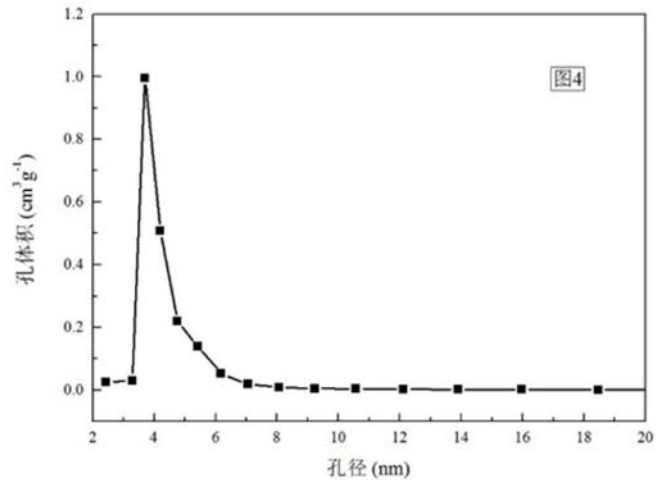


图4

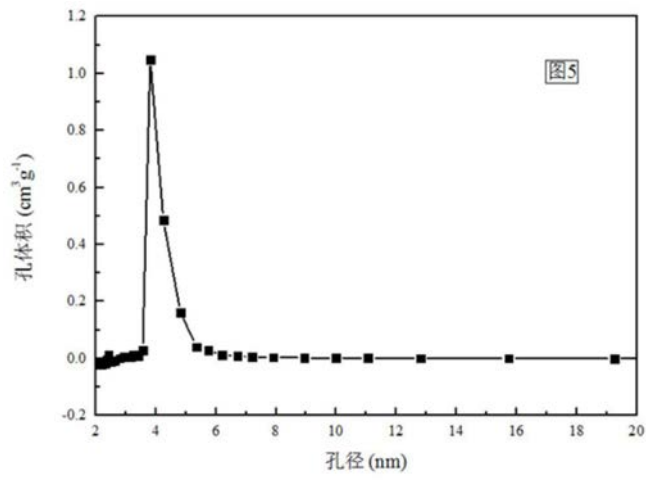


图5

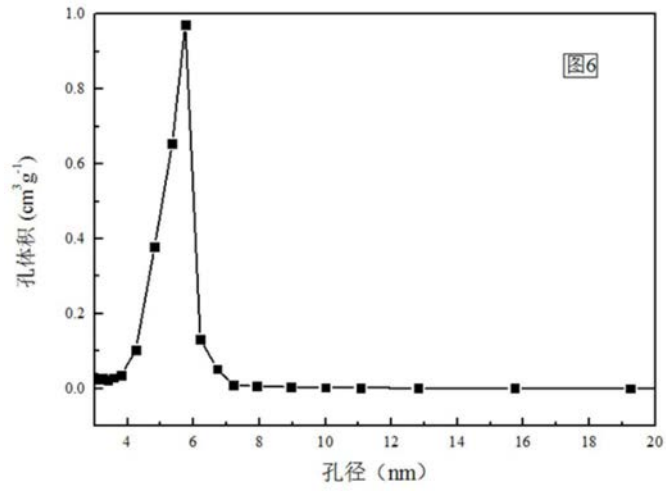


图6