



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104693010 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201510080203. 0

(22) 申请日 2015. 02. 15

(73) 专利权人 浙江永太科技股份有限公司

地址 317016 浙江省台州市临海市杜桥镇东  
海第五大道 1 号

(72) 发明人 邵鸿鸣 何人宝

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理  
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51) Int. Cl.

C07C 37/055(2006. 01)

C07C 39/27(2006. 01)

B01J 29/80(2006. 01)

B01J 31/38(2006. 01)

审查员 王静平

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种合成 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种合成 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚的方法, 以 2, 3, 4, 5, 6- 五氟 -1- 卤代苯在催化剂和碱的存在下水解得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚钠盐, 然后在沸石催化剂的存在下处理得到 2, 3, 4, 5, 6- 五氟苯酚, 催化剂回收后仍可保持高催化效率, 节约生产成本, 减少环境污染。

1. 一种合成2,3,4,5,6-五氟苯酚的方法,所述方法包括以下步骤:

(A)将2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯在铜催化剂和碱的存在下水解得到2,3,4,5,6-五氟苯酚钠盐;

(B)将2,3,4,5,6-五氟苯酚钠在复合沸石固体超强酸催化剂的存在下进行酸化处理得到2,3,4,5,6-五氟苯酚,

其中所述复合沸石固体超强酸催化剂通过以下步骤制备:

(1)沸石载体预处理,包括以下操作:

(1.1)对天然沸石载体在450°C-650°C焙烧处理后,用含铵离子浓度为0.05~1.0mol/L的硝酸铵、碳酸铵或硫酸铵的铵盐溶液进行交换处理,铵盐溶液与沸石的液固体积比为3:1~5:1;交换时间为30分钟至60小时,用去离子水洗涤交换后的沸石,再进行干燥并在450°C-650°C再次焙烧处理;所述天然沸石为丝光沸石;

(1.2)载体扩孔:将步骤(1.1)得到的沸石放入浓度为0.05~6mol/L的HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或柠檬酸中浸泡6-10小时,用去离子水洗涤至中性,干燥、在450°C-650°C焙烧得到预处理后的载体;

(2)多孔级沸石的合成,包括以下操作:

(2.1)在惰性气体保护下,将共聚单体和引发剂加入到介质中溶解得到反应液,并于70~80°C反应6~10h,得到聚合物微球的分散体系;

(2.2)按分散体系、硅溶胶、非硅溶胶的质量比1:10~20:0.5~3进行混合,然后搅拌均匀,在室温下自然放置,以完成其凝胶过程;

(2.3)再经离心分离、冷却至室温、洗涤、抽滤、干燥、450°C-650焙烧得到多孔级沸石;

其中,所述的共聚单体包括马来酸酐、苯乙烯和醋酸乙烯,共聚单体的摩尔比为马来酸酐:苯乙烯:醋酸乙烯为1:1-2:1-2,反应液中单体的质量浓度为10%~30%;

所述引发剂为有机过氧化物或偶氮化合物,其中有机过氧化物引发剂选自过氧化二叔丁基、过氧化二异丙苯、过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二异丙酯或过氧化二碳酸二环己酯,偶氮化合物引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈,反应液中引发剂的质量浓度为0.1%~0.5%;

所述介质为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基醇与丙酮的混合溶液,体积比为:1:1-1.5,所述C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基醇选自甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇;

所述硅溶胶选自正硅酸乙酯、钛酸异丙酯或锆酸正丙酯,所述非硅溶胶选自铝酸钠、硝酸铝、仲丁醇铝、叔丁醇铝、乙醇铝和异丙醇铝;

(3)磁性修饰,包括以下步骤:

将摩尔比为n(Fe<sup>3+</sup>):n(Fe<sup>2+</sup>)为1:0.7-0.5的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,或n(Fe<sup>3+</sup>):n(Fe<sup>2+</sup>)为1:0.7-0.5的FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>2</sub>溶解在去离子水中,加入十六烷基三甲基溴化铵,在惰性气氛下,调节pH至9-10;向调节pH后的溶液中加入得自步骤1和步骤2的沸石,滴加正硅酸四乙酯完成后,搅拌6小时,再加入TiSO<sub>4</sub>,调pH至13,边滴加边搅拌,完成后静置,利用磁性分离,并用丙酮洗去杂质,之后,将得到的磁性固体超强酸催化剂放入烘箱中,在100-110°C下烘干;其中步骤1和步骤2的沸石的加入重量比为1:4-1:1;

(4)磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>的负载,包括以下步骤:

将 $Zr(NO_3)_4$ 溶解于去离子水中,配制成质量浓度为30-40%的硝酸锆水溶液,将前述步骤(3)得到的沸石加入到硝酸锆水溶液中,强烈搅拌至均匀悬浮,然后滴入氨水使得 $Zr(OH)_4$ 均匀沉积在沸石上,滤出沉淀物并洗涤、100-110°C烘干,然后在空气气氛中在350-450°C焙烧;

将前述在空气气氛中在350-450°C焙烧后的沸石用浓度为10重量%的磷钨酸溶液浸渍8小时,然后蒸干水分,100-110°C烘干,然后在空气气氛中200-400°C焙烧,得到负载磷钨酸/ $ZrO_2$ 的沸石。

2. 根据权利要求1所述的方法,步骤(A)中使用的铜催化剂选自氧化铜、氧化亚铜、铜粉、五水硫酸铜、氯化亚铜和氯化铜。

3. 根据权利要求1所述的方法,步骤(A)中使用的铜催化剂为氧化亚铜。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于氧化锆的负载量为沸石重量的5-10%,磷钨酸负载量为沸石重量的5-10%。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(3)中,步骤1和步骤2的沸石的加入重量比为2:3。

6. 根据权利要求1所述的方法,步骤(A)中2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯与铜催化剂的摩尔比为1:(0.01~0.2)。

7. 根据权利要求1所述的方法,步骤(A)中2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯与铜催化剂的摩尔比为1:(0.05~0.1)。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(A)中使用的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠中的一种或一种以上的混合物。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(A)中使用的碱为氢氧化钠和碳酸钠混合物。

10. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于步骤(A)中使用的碱以10%~30%w/w的水溶液形式使用。

11. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于步骤(A)中使用的碱以20%~25%w/w的水溶液形式使用。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(A)的水解反应温度为100~180°C。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(A)的水解反应温度为130~160°C。

14. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(A)中使用的2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯中的卤素取代基选自 $Cl^-$ 和 $Br^-$ 。

15. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于步骤(A)中使用的2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯中的卤素取代基为 $Br^-$ 。

## 一种合成2,3,4,5,6-五氟苯酚的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成2,3,4,5,6-五氟苯酚的方法,尤其涉及一种使用负载磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>的沸石磁性复合载体催化剂合成2,3,4,5,6-五氟苯酚的方法。

### 背景技术

[0002] 五氟苯酚(Pentafluorophenol)分子式为C<sub>6</sub>HF<sub>5</sub>O,分子量为184.07,CAS为771-61-9,它是一种白色结晶体,易吸水,熔点为34~36℃。

[0003] 五氟苯酚是一种重要的化工中间体,由于其结构中存在取代氢原子的氟原子,不会因其位阻效应影响液晶的有序排列,同时氟原子具有较高的电负性,能够保证含氟液晶结构具有一定的偶极距,氟的脂溶性又会使得末端及侧链含氟的化合物在混合液晶配方中明显增加其它液晶成分的溶解性,使其成为一种性能优良的液晶化合物。作为液晶中间体,2,3,4,5,6-五氟苯酚特别适用于多氟类单体液晶材料的制备,多氟类单体液晶材料与低粘度和高介电各向异性向列型液晶材料混合使用后,可以增大分子的偶极距,减少响应时间,改善液晶材料的显示性能,提高清晰度,对生产高性能液晶材料具有重要的意义。

[0004] 五氟苯酚能够活化羧基,促进肽键形成,可以用于多肽合成。五氟苯酚还是重要的医药、农药中间体,并且能够用于某些高分子化合物的制备。近年来,美国雅宝公司将其用于制备催化剂活化剂(CN 101490102A、CN 101516927A)。

[0005] 由于五氟苯酚多种应用领域,近年来已经开发了多种合成工艺路线。其中JP2005082548A中涉及一种氟代苯酚衍生物,其中公开了五氟苯酚的制备,以五氟苯硼酸为起始原料经氧化得到目标化合物2,3,4,5,6-五氟苯酚,但起始原料价格高、不易制备,且该方法操作不方便。

[0006] 中国专利申请CN103420801 A以及申请人在先申请CN 200510050211.7(公开号为CN187210 A)分别公开了一种制备五氟苯酚的方法,然而这两种方法的制备过程均涉及格式反应,不利于工业化生产。

[0007] 申请人在先申请CN201210333409.6(公开号为CN102887817 A)中公开了一种合成2,3,4,5,6-五氟苯酚的方法,以五氟卤代苯为起始原料在催化剂和碱的存在下水解得到2,3,4,5,6-五氟苯酚的钠盐,然后经酸化得到目标化合物2,3,4,5,6-五氟苯酚,其中使用硫酸、硝酸、盐酸等强酸进行水解酸化。其中强酸的使用对反应器提出了较高的要求,并且收率最高为82%,最低低至65.2%。

[0008] 申请人在先申请CN201210173668.7(公开号为CN102718635 A)中公开了一种合成2,3,4,5,6-五氟苯酚的方法,其中使用2,3,4,5,6-五氟-1-取代基苯为原料,通过与锂化剂反应得到五氟锂苯,五氟锂苯与硼酸三烷基酯酯化反应后在酸性条件下水解得到五氟苯硼酸,最后五氟苯硼酸在氧化剂的存在下氧化得到五氟苯酚。其中使用的正丁基锂遇水、空气极易发热燃烧,存在安全隐患,并且收率最高为78.5%,最低低至65.76%。

[0009] 本发明所要解决的技术问题是提供一种新的适宜于工业化生产五氟苯酚的方法。为此,本发明采用的一种技术方案是:它以2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯在铜催化剂和碱的存

在下水解得到2,3,4,5,6-五氟苯酚钠盐,然后在复合沸石固体超强酸催化剂的存在下酸化处理得到2,3,4,5,6-五氟苯酚。本发明实际上是针对申请人在先申请CN102887817A的进一步改进,能够进一步提高产物收率,并且避免了硫酸、硝酸、盐酸等强酸的使用。

[0010] 根据本发明的一个实施方案,本发明提供了一种合成2,3,4,5,6-五氟苯酚的方法,所述方法包括以下步骤:

[0011] (A)将2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯在催化剂和碱的存在下水解得到2,3,4,5,6-五氟苯酚钠盐;

[0012] (B)将2,3,4,5,6-五氟苯酚钠在复合沸石固体超强酸催化剂的存在下进行酸化处理得到2,3,4,5,6-五氟苯酚。

[0013] 根据本发明的一个实施方案,2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯中的卤素取代基选自 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{Br}^-$ ,优选 $\text{Br}^-$ 。

[0014] 步骤(A)中使用的铜催化剂选自氧化铜、氧化亚铜、铜粉、五水硫酸铜、氯化亚铜和氯化铜,优选氧化亚铜。2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯与铜催化剂的摩尔比为1:(0.01~0.2),优选1:(0.05~0.1)。

[0015] 步骤(A)中使用的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠中的一种或一种以上的混合物,优选使用氢氧化钠和碳酸钠混合物。所述碱以10%~30%w/w的水溶液形式使用,优选以20%~25%w/w的水溶液形式使用。尤其优选氢氧化钠和碳酸钠以总浓度为20%~25%w/w的水溶液形式使用。

[0016] 反应中2,3,4,5,6-五氟-1-卤代苯与氢氧化钠、碳酸钠的摩尔比为1:(0.5~3.0):(0.5~2.0),优选1:(1.0~1.8):(0.8~1.5)。

[0017] 步骤(A)的水解反应的温度为100~180°C,优选130~160°C。

[0018] 根据本发明的一个实施方案,本申请使用的复合沸石固体超强酸催化剂通过如下步骤制备:步骤1:天然沸石载体预处理;步骤2:合成多孔级沸石;步骤3:沸石的磁性修饰;步骤4:制备负载磷钨酸/ $\text{ZrO}_2$ 的沸石磁性复合载体催化剂。

[0019] 步骤1进行天然沸石载体的预处理,包括以下操作:

[0020] (1.1)对天然沸石载体在450°C~650°C焙烧处理后,用含铵离子浓度为0.05~1.0mol/L的硝酸铵、碳酸铵或硫酸铵的铵盐溶液进行交换处理,铵盐溶液与沸石的液固体积比为3:1~5:1;交换时间为30分钟至60小时,用去离子水洗涤交换后的沸石,再进行干燥并在450°C~650°C再次焙烧处理;

[0021] (1.2)载体扩孔:将步骤(1.1)得到的沸石放入浓度为0.05~6mol/L的 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或柠檬酸的溶液;浸泡6~10小时,用去离子水洗涤至中性,干燥、在450°C~650°C焙烧得到预处理后的载体。

[0022] 根据本发明的一个实施方案,其中所述天然沸石为丝光沸石、钠沸石、菱沸石、八面沸石,优选为丝光沸石。

[0023] 步骤2进行多孔级沸石的合成,包括以下操作:

[0024] (2.1)在惰性气体保护下,将共聚单体和引发剂加入到介质中溶解得到反应液,并于70~80°C反应6~10h,得到聚合物微球的分散体系;

[0025] (2.2)按分散体系、硅溶胶、非硅溶胶的质量比1:10~20:0.5~3进行混合,然后搅拌均匀,在室温下自然放置,以完成其凝胶过程;

[0026] (2.3)再经离心分离、冷却至室温、洗涤、抽滤、干燥、450°C-650焙烧得到多孔级沸石；

[0027] 其中,所述的共聚单体为乙烯基类单体,包括马来酸酐、苯乙烯和醋酸乙烯,共聚单体的摩尔比为马来酸酐:苯乙烯:醋酸乙烯为1:1-2:1-2,反应液中单体的质量浓度为10%~30%；

[0028] 所述的引发剂为有机过氧化物或偶氮化合物,有机过氧化物引发剂优选二烷基过氧化物(例如过氧化二叔丁基、过氧化二异丙苯)、酰类过氧化物(例如过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰)、氢过氧化物(例如异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢)、酯类过氧化物(例如过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化叔戊酸叔丁酯)、二碳酸酯过氧化物(例如过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二环己酯),偶氮化合物引发剂优选偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异庚腈,反应液中引发剂的质量浓度为0.1%~0.5%。

[0029] 所述的介质为C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基醇与丙酮的混合溶液,体积比为:1:1-1.5。其中所述C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基醇优选甲醇、乙醇、丁醇、异丙醇,尤其优选乙醇和异丙醇。

[0030] 所述硅溶胶选自正硅酸乙酯、钛酸异丙酯或锆酸正丙酯,所述非硅溶胶选自铝酸钠、硝酸铝、仲丁醇铝、叔丁醇铝、乙醇铝和异丙醇铝。

[0031] 或步骤2包括以下操作:

[0032] (2.1)用HNO<sub>3</sub>溶液和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液对碳纳米管表面进行改性,得到表面改性的碳纳米管。

[0033] (2.2)将非硅溶胶前驱溶液和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),分别溶于无水乙醇后再混合在一起并搅拌0.5-1.5小时,得到混合体系1;将聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯的三嵌段共聚物(P123)和经上述改性碳纳米管加入H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl混合溶液中,于室温下搅拌直到P123完全融解,加入溶于无水乙醇的硅溶胶得到的前驱溶液,搅拌2-3小时,得到混合体系2;

[0034] (2.3)将混合体系1和2合并并混合均匀后,于95-105°C下水热合成40-50小时,最后取出,冷却至室温,洗涤、抽滤、干燥、焙烧,得到具有双孔结构的两种前驱体的孔材料。

[0035] 所述硅溶胶选自正硅酸乙酯、钛酸异丙酯或锆酸正丙酯,非硅溶胶选自铝酸钠、硝酸铝、仲丁醇铝、叔丁醇铝、乙醇铝和异丙醇铝。

[0036] 步骤3为磁性修饰,包括以下步骤:将摩尔比为n(Fe<sup>3+</sup>):n(Fe<sup>2+</sup>)为1:0.7-0.5的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,或n(Fe<sup>3+</sup>):n(Fe<sup>2+</sup>)为1:0.7-0.5的FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>2</sub>溶解在去离子水中,加入十六烷基三甲基溴化铵,在惰性气氛下,调节pH至9-10;向调节pH后的溶液中加入得自步骤1和步骤2的沸石,滴加正硅酸四乙酯完成后,搅拌6小时,再加入TiSO<sub>4</sub>,调pH至13,边滴加边搅拌,完成后静置,利用磁性分离,并用丙酮洗去杂质,之后,将得到的磁性固体超强酸催化剂放入烘箱中,在105°C下烘干。

[0037] 根据本发明的一个实施方案,步骤1和步骤2的沸石的加入重量比为1:4-1:1,优选步骤1和步骤2的沸石的加入重量比为2:3。

[0038] 步骤(4)为负载磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>,包括以下步骤:将Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>溶解于去离子水中,配制成质量浓度为30-40%(优选40%)的硝酸锆水溶液,将前述步骤(3)得到的沸石加入到硝酸锆水溶液中,强烈搅拌至均匀悬浮,然后滴入氨水使得Zr(OH)<sub>4</sub>均匀沉积在沸石上,滤出沉淀物并洗涤、100-110°C烘干,然后在空气气氛中在350-450°C焙烧;将前述在空气气氛中在

350-450℃焙烧后的沸石用浓度为10重量%的磷钨酸溶液浸渍8小时,然后蒸干水分,100-110℃烘干,然后在空气气氛中200-400℃(优选300℃)焙烧,得到负载磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>的沸石。

[0039] 根据本发明的一个实施方案,氧化锆的负载量为沸石重量的5-10%,磷钨酸负载量为沸石重量的5-10%。

[0040] 采用本方法制备的催化剂具有以下有益效果:

[0041] 1.采用天然沸石与合成沸石相混合,降低了使用成本,同时多级孔径分布避免了单一的分子筛中均一狭小的孔道不利于大分子参与反应,阻碍产物和反应物的生成扩散和发生积碳。

[0042] 2.由于对沸石进行了扩孔处理,既利于提高沸石的催化活性,更有利于在后续包覆磁性材料后,仍保持孔道的扩散速率。

[0043] 3.采用模板法原位制备了沸石分子筛,采用了对应水解物的醇作共溶剂,通过溶剂的调节不但在合成的过程中缓和了水解过程,而且有利于共聚物微球的沉降生长,聚合物微球粒径均一,分子量分布单一模板有序,通过控制反应时间和溶剂比,可调节乙烯类共聚物的大小,可以得到不同尺寸的大孔模板。

[0044] 4.利用改性碳纳米管为模板得到介孔材料。

[0045] 5.包覆磁性材料后,可以在反应后通过磁力将催化剂从产物中高效分离出来,克服催化剂不易分离回收的缺点。

[0046] 6.磁性材料外表包覆有保护层,可以在反应时保护磁性粒子。

[0047] 7.通过本发明方法可以将改性组分原位生成覆于沸石表面,各组分分散效果好,有利于发挥各组分的作用,协同效果更佳。

[0048] 8.负载磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>进一步增强了沸石的酸性,可有效用于需要使用酸的化学反应中,在2,3,4,5,6-五氟苯酚的制备过程中,避免使用硫酸、硝酸、盐酸等强酸进行水解酸化,可以使用常规反应器。

### 具体实施方式

[0049] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,本发明用以下具体实施例进行说明,但本发明绝非限于这些例子。以下所述仅为本发明较好的实施例,仅仅用于解释本发明,并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,凡在本发明的精神和原则之内所做的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0050] 本发明沸石催化剂酸强度的测试通过Hammett指示剂法进行。使用无水环己烷作为溶剂,配制浓度为0.1%-0.5%指示剂溶液。测定时向干燥催化剂表面滴指示剂并观察颜色变化:若颜色发生变化则表明催化剂达到了使用的指示剂的酸强度,此时更换酸性更强的指示剂进行测定,直到颜色不再发生变化。所能达到的最大酸强度即为该催化剂的酸强度。

[0051] 以下通过具体试验实例来说明本发明制备方法及其效果。

[0052] 复合沸石固体超强酸催化剂的制备

[0053] 步骤(1):沸石预处理

[0054] A1

[0055] 对丝光沸石载体在450℃焙烧处理后,加入用含铵离子浓度为1.0mol/L硝酸铵溶

液进行交换处理,铵盐溶液与沸石液固体积比为4:1,交换时间为6小时,重复4次,用去离子水洗涤交换后的丝光沸石,再进行干燥并在450°C再次焙烧处理;

[0056] 将前述再次焙烧处理的沸石放入浓度为6mol/L的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中浸泡6小时,用去离子水洗涤至中性,再干燥、在450°C焙烧8小时得到预处理后的载体。

[0057] A2

[0058] 对丝光沸石载体在650°C焙烧处理后,加入用含铵离子浓度为0.05mol/L硫酸铵溶液进行交换处理,铵盐溶液与沸石液固体积比为3:1,交换时间为30小时,重复10次,用去离子水洗涤交换后的丝光沸石,再进行干燥并在650°C再次焙烧处理;

[0059] 将前述再次焙烧处理的沸石放入浓度为0.05mol/L的硝酸溶液中浸泡12小时,用去离子水洗涤至中性,再干燥、在650°C焙烧8小时得到预处理后的载体。

[0060] A3

[0061] 对丝光沸石载体在550°C焙烧处理后,加入用含铵离子浓度为0.5mol/L碳酸铵溶液进行交换处理,铵盐溶液与沸石液固体积比为4:1,交换时间为60小时,用去离子水洗涤交换后的丝光沸石,再进行干燥并在550°C再次焙烧处理;

[0062] 将前述再次焙烧处理的沸石放入浓度为4mol/L的盐酸溶液中浸泡10小时,用去离子水洗涤至中性,再干燥、在550°C焙烧8小时得到预处理后的载体。

[0063] 步骤(2):多孔级沸石的合成1

[0064] B1

[0065] 在惰性气体保护下,将摩尔比1:1:1的马来酸酐、苯乙烯和醋酸乙烯和过氧化二苯甲酰加入到乙醇与丙酮体积比为1:1的混合溶剂中溶解得到反应液,反应液中引发剂的质量浓度为0.1%,并于70°C反应6小时,得到聚合物微球的分散体系;

[0066] 将分散体系、正硅酸乙酯硅溶胶和硝酸铝按照1:10:0.5的质量比进行混合,然后搅拌均匀,在室温下自然放置,以完成凝胶过程;

[0067] 再经离心分离、冷却至室温、洗涤、抽滤、干燥、450°C焙烧6小时得到多孔级沸石。

[0068] B2

[0069] 在惰性气体保护下,将摩尔比1:2:2的马来酸酐、苯乙烯和醋酸乙烯和过氧化二苯甲酰加入到乙醇与丙酮体积比为1:1.5的混合溶剂中溶解得到反应液,反应液中引发剂的质量浓度为0.5%,并于80°C反应10小时,得到聚合物微球的分散体系;

[0070] 将分散体系、正硅酸乙酯硅溶胶和硝酸铝按照1:20:3的质量比进行混合,然后搅拌均匀,在室温下自然放置,以完成凝胶过程;

[0071] 再经离心分离、冷却至室温、洗涤、抽滤、干燥、650°C焙烧5小时得到多孔级沸石。

[0072] B3

[0073] 在惰性气体保护下,将摩尔比1:2:2的马来酸酐、苯乙烯和醋酸乙烯和过氧化二苯甲酰加入到乙醇与丙酮体积比为1:1.5的混合溶剂中溶解得到反应液,反应液中引发剂的质量浓度为0.3%,并于80°C反应8小时,得到聚合物微球的分散体系;

[0074] 将分散体系、正硅酸乙酯硅溶胶和硝酸铝按照1:15:1.5的质量比进行混合,然后搅拌均匀,在室温下自然放置,以完成凝胶过程;

[0075] 再经离心分离、冷却至室温、洗涤、抽滤、干燥、550°C焙烧5小时得到多孔级沸石。

[0076] 步骤(2):多孔级沸石的合成2



[0077] B'1

[0078] 用浓HNO<sub>3</sub>和30%质量浓度H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对碳纳米管表面(外径6nm左右)进行改性,得到表面改性的碳纳米管。

[0079] 将硝酸铝和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分别溶于无水乙醇后再混合在一起并搅拌0.5小时,得到混合体系1;将聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯的三嵌段共聚物(P123)和经上述改性碳纳米管加入浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl混合溶液中,于室温下搅拌直到P123完全融解,加入溶于无水乙醇的正硅酸乙酯溶液,搅拌3小时,得到混合体系2;

[0080] 将混合体系1和2合并并混合均匀后,再装入反应釜,于95℃水热合成50小时,最后取出,冷却至室温,洗涤、抽滤、干燥、焙烧,得到具有双孔结构的两种前驱体的沸石,

[0081] 用量比为,碳纳米管:硝酸铝:CTAB:三嵌段共聚物:硅酸乙酯=2g:2g:3g:1g:2ml。

[0082] B'2

[0083] 用浓HNO<sub>3</sub>和30%质量浓度H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对碳纳米管表面(外径6nm左右)进行改性,得到表面改性的碳纳米管。

[0084] 将硝酸铝和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分别溶于无水乙醇后再混合在一起并搅拌1.5小时,得到混合体系1;将聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯的三嵌段共聚物(P123)和经上述改性碳纳米管加入浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl混合溶液中,于室温下搅拌直到P123完全融解,加入溶于无水乙醇的正硅酸乙酯溶液,搅拌2小时,得到混合体系2;

[0085] 将混合体系1和2合并并混合均匀后,再装入反应釜,于105℃水热合成40小时,最后取出,冷却至室温,洗涤、抽滤、干燥、焙烧,得到具有双孔结构的两种前驱体的沸石。

[0086] 用量比为,碳纳米管:硝酸铝:CTAB:三嵌段共聚物:硅酸乙酯=2g:2g:3g:1g:2ml。

[0087] B'3

[0088] 用浓HNO<sub>3</sub>和30%质量浓度H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对碳纳米管表面(外径6nm左右)进行改性,得到表面改性的碳纳米管。

[0089] 将硝酸铝和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分别溶于无水乙醇后再混合在一起并搅拌1小时,得到混合体系1;将聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯的三嵌段共聚物(P123)和经上述改性碳纳米管加入浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和HCl混合溶液中,于室温下搅拌直到P123完全融解,加入溶于无水乙醇的正硅酸乙酯溶液,搅拌2.5小时,得到混合体系2;

[0090] 将混合体系1和2合并并混合均匀后,再装入反应釜,于100℃水热合成45小时,最后取出,冷却至室温,洗涤、抽滤、干燥、焙烧,得到具有双孔结构的两种前驱体的沸石。

[0091] 用量比为,碳纳米管:硝酸铝:CTAB:三嵌段共聚物:硅酸乙酯=2g:2g:3g:1g:2ml。

[0092] 步骤(3):磁性修饰

[0093] C1

[0094] 将摩尔比为n(Fe<sup>3+</sup>):n(Fe<sup>2+</sup>)为1:0.7的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶解在去离子水中,加入十六烷基三甲基溴化铵,在惰性气氛下,调节pH至9;向调节pH后的溶液中加入得自步骤1和步骤2的沸石,滴加正硅酸四乙酯完成后,搅拌6小时,再加入TiSO<sub>4</sub>,调pH至13,边滴加边搅拌,完成后静置,利用磁性分离,并用丙酮洗去杂质,之后,将得到的磁性固体超强酸催化剂放入烘箱中,在105℃下烘干。

[0095] C2

[0096] 将摩尔比为n(Fe<sup>3+</sup>):n(Fe<sup>2+</sup>)为1:0.5的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶解在去离子水

中,加入十六烷基三甲基溴化铵,在惰性气氛下,调节pH至10;向调节pH后的溶液中加入得自步骤1和步骤2的沸石,滴加正硅酸四乙酯完成后,搅拌6小时,再加入TiSO<sub>4</sub>,调pH至13,边滴加边搅拌,完成后静置,利用磁性分离,并用丙酮洗去杂质,之后,将得到的磁性固体超强酸催化剂放入烘箱中,在100℃下烘干。

[0097] C3

[0098] 将摩尔比为 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Fe}^{2+})$ 为1:0.7的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_2$ 溶解在去离子水中,加入十六烷基三甲基溴化铵,在惰性气氛下,调节pH至9;向调节pH后的溶液中加入得自步骤1和步骤2的沸石,滴加正硅酸四乙酯完成后,搅拌6小时,再加入TiSO<sub>4</sub>,调pH至13,边滴加边搅拌,完成后静置,利用磁性分离,并用丙酮洗去杂质,之后,将得到的磁性固体超强酸催化剂放入烘箱中,在110℃下烘干。

[0099] 步骤(4):磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>的负载

[0100] D1

[0101] 将Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>溶解于去离子水中,配制成质量浓度为30%的硝酸锆水溶液,将前述步骤(3)得到的沸石加入到硝酸锆水溶液中,强烈搅拌至均匀悬浮,然后滴入氨水使得Zr(OH)<sub>4</sub>均匀沉积在沸石上,滤出沉淀物并洗涤、100℃烘干,然后在空气气氛中450℃焙烧。将前述在空气气氛中350℃焙烧后的沸石用浓度为10重量%的磷钨酸溶液浸渍8小时,然后蒸干水分,100℃烘干,然后在空气气氛中300℃焙烧,得到负载磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>的沸石。

[0102] D2

[0103] 将Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>溶解于去离子水中,配制成质量浓度为40%的硝酸锆水溶液,然后将前述步骤(3)得到的沸石加入到硝酸锆水溶液中,强烈搅拌至均匀悬浮,然后滴入氨水使得Zr(OH)<sub>4</sub>均匀沉积在沸石上,滤出沉淀物并洗涤、105℃烘干,然后在空气气氛中350℃焙烧。将前述在空气气氛中350℃焙烧后的沸石用浓度为10重量%的磷钨酸溶液浸渍8小时,然后蒸干水分,110℃烘干,然后在空气气氛中400℃焙烧,得到负载磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>的沸石。

[0104] D3

[0105] 将Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>溶解于去离子水中,配制成质量浓度为35%的硝酸锆水溶液,然后将前述步骤(3)得到的沸石加入到硝酸锆水溶液中,强烈搅拌至均匀悬浮,然后滴入氨水使得Zr(OH)<sub>4</sub>均匀沉积在沸石上,滤出沉淀物并洗涤、110℃烘干,然后在空气气氛中400℃焙烧。将前述在空气气氛中350℃焙烧后的沸石用浓度为10重量%的磷钨酸溶液浸渍8小时,然后蒸干水分,105℃烘干,然后在空气气氛中200℃焙烧,得到负载磷钨酸/ZrO<sub>2</sub>的沸石。

[0106] 表1:催化剂表征

[0107]

催化剂编号	制备过程	天然沸石与合成沸石比例	含铁量 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	氧化锆负载量	磷钨酸负载量	酸强度 H0
1	A1B1C1D1	30/70	6.1%	7.7%	7.3%	-16.76
2	A1B1C1D1	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.82
3	A1B1C1D1	20/80	6.1%	7.7%	7.3%	-16.72
4	A1B2C3D1	30/70	6.1%	7.7%	7.3%	-16.77
5	A2B2C1D2	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.80
6	A3B1C2D3	20/80	6.1%	7.7%	7.3%	-16.67
7	A1B3C3D2	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.79
8	A2B1C2D1	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.81
9	A3B1C1D3	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.80
10	A1B <sup>*</sup> 1C1D1	30/70	6.1%	7.7%	7.3%	-16.77
11	A1B <sup>*</sup> 1C1D1	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.82
12	A1B <sup>*</sup> 1C1D1	20/80	6.1%	7.7%	7.3%	-16.73
13	A1B <sup>*</sup> 2C3D1	30/70	6.1%	7.7%	7.3%	-16.76
14	A2B <sup>*</sup> 2C1D2	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.81
15	A3B <sup>*</sup> 1C2D3	20/80	6.1%	7.7%	7.3%	-16.69
16	A1B <sup>*</sup> 3C3D2	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.80
17	A2B <sup>*</sup> 1C2D1	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.82
18	A3B <sup>*</sup> 1C2D3	40/60	6.1%	7.7%	7.3%	-16.81

[0108] 其中,制备过程指的是催化剂制备使用的步骤,例如A1B1C1D1指的是分别使用前述步骤A1、B1、C1和D1制备,天然沸石与合成沸石比例指的是通过在步骤(3)中选择不同步骤1和步骤2的沸石比例得到的天然沸石与合成沸石比例。

[0109] 2,3,4,5,6-五氟苯酚的制备

[0110] 实施例1

[0111] 在2L的高压釜里面加入水620g,氢氧化钠50.6g(1.26mol),碳酸钠105.2g(0.99mol),氧化亚铜11g(0.076mol),五氟溴苯222.3g(0.9mol)密闭高压釜,升温至140℃,并在140℃下反应5小时后冷却至室温,将2,3,4,5,6-五氟苯酚钠物料倒出,过滤,将滤液用发明前述表1中的催化剂2在40-60℃下酸化,酸化后,用甲基叔丁基醚进行萃取,合并有机相,蒸馏回收溶剂,再将产物上塔精馏,得到2,3,4,5,6-五氟苯酚145.8g,含量99.6%,收率88.0%。

[0112] 对所得产物进行质谱分析和元素分析,所得结果如下:

- [0113] 质谱:m/z:183.99(100.0%),185.00(6.5%)。
- [0114] 元素分析结果:C,39.15;H,0.55;F,51.61;O,8.69。产物分子量为:184.07。
- [0115] 实施例2
- [0116] 重复实施例1,区别在于使用重复使用10次以后的催化剂2,最后反应得到2,3,4,5,6-五氟苯酚137.5g,含量99.5%,收率83.0%。
- [0117] 实施例3
- [0118] 重复实施例1,区别在于使用前述表1中的催化剂17,最后反应得到2,3,4,5,6-五氟苯酚147.8g,含量99.7%,收率89.0%。
- [0119] 实施例4
- [0120] 重复实施例1,区别在于使用重复使用10次以后的催化剂17,最后反应得到2,3,4,5,6-五氟苯酚139.2g,含量99.6%,收率84.0%。
- [0121] 实施例5
- [0122] 重复实施例1,区别在于将原料五氟溴苯替换为五氟氯苯,投料量为182.3g(0.9mol),最后反应得到2,3,4,5,6-五氟苯酚140.8g,含量99.4%,收率85.0%。
- [0123] 实施例6
- [0124] 重复实施例5,区别在于使用重复使用10次以后的催化剂2,最后反应得到2,3,4,5,6-五氟苯酚132.5g,含量99.4%,收率80.0%。
- [0125] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。