



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104364226 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201380027524. 3

B01J 23/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 05. 29

(30) 优先权数据

61/653, 494 2012. 05. 31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/043092 2013. 05. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/181238 EN 2013. 12. 05

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 D·G·巴顿 A·乔杰克基

P·R·埃洛韦 B·A·基罗斯

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51) Int. Cl.

C07C 41/09 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

芳基醇催化脱水成二芳基醚

(57) 摘要

本发明提供了通过芳族醇化合物在脱水催化剂存在下脱水而制备二芳基醚化合物的方法。所述脱水催化剂是重稀土元素的氧化物,其中所述重稀土元素是铽、镝、钆、铒、铕、镱、镱、镱、或其混合物。

1. 制备二芳基醚的方法,所述方法包括通过脱水催化剂脱水芳族醇化合物,其中所述脱水催化剂是重稀土元素的氧化物。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述脱水催化剂还包含卤素。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述卤素是氯或氟离子。

4. 权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述脱水催化剂还包含粘结剂。

5. 权利要求 1-4 任一项的方法,其中所述脱水催化剂是负载型的。

6. 权利要求 1-4 任一项的方法,其中所述脱水催化剂是非负载型的。

7. 权利要求 1-6 任一项的方法,其中所述醇的脱水在 250 至 600℃ 的温度下进行。

8. 权利要求 1-7 任一项的方法,其中所述醇进料用稀释剂稀释。

9. 权利要求 1-8 任一项的方法,其中所述芳族醇化合物是苯酚和所产生的二芳基醚是二苯醚。

10. 生产传热流体的方法,所述方法包括:

通过芳族醇化合物与脱水催化剂接触而制备二芳基醚,其中所述脱水催化剂是重稀土元素的氧化物;

使所述二芳基醚与所述脱水催化剂分离;和

将分离的二芳基醚与联苯混合,其中所述混合物形成低共熔混合物。

芳基醇催化脱水成二芳基醚

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2012 年 5 月 31 日提交的序号为 61/653,494 的临时申请的优先权,所述申请通过引用以其全部内容并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总的涉及用于芳族醇化合物脱水成为醚的催化剂和方法。更具体地,本发明利用包含重稀土元素的氧化物的脱水催化剂将芳族醇化合物脱水为二芳基醚。

背景技术

[0004] 二芳基醚是一类重要的工业材料。例如,二苯醚 (DPO) 具有许多用途,最显著的是作为 DPO 和联苯的低共熔混合物的主要组分,所述低共熔混合物是聚光太阳能发电 (CSP) 工业的标准传热流体。随着当前 CSP 繁荣的来临,产生了全球 DPO 供应紧张和围绕所述技术可持续性的怀疑。

[0005] 二芳基醚目前在商业上经两种主要途径制造:卤代芳基化合物与芳基醇反应;或芳基醇的气相脱水。第一种途径,例如在氯苯与苯酚在苛性碱和铜催化剂存在下反应的情况下,通常产生不太纯的产物并且需要高压 (5000psig)、利用昂贵的合金反应器和产生化学计算量的氯化钠。

[0006] 第二种途径是更理想的方式,占所生产的二芳基醚最大量,但是需要非常活性的和选择性的催化材料。例如,DPO 可通过苯酚经氧化钪催化剂的气相脱水而制造(例如,美国专利 5,925,798)。然而,氧化钪的主要缺点是它的放射特性,这使得它操作困难并且可能昂贵。此外,全球氧化钪的供应近年来已经很大程度上不可获得,将目前利用这种技术的 DPO 制造商置于风险之中。另外,用于苯酚气相脱水的其他催化剂,例如沸石催化剂、氧化钪、氧化锆和氧化钨,通常具有活性较低、杂质含量明显较高和催化剂失活迅速的缺点。

[0007] 随着二芳基醚例如 DPO 的迫近的长期短缺和迫切需要增加产能,开发以成本有效和可持续的方式生产这种材料的替代方法已经变得至关重要。

[0008] 因此,本发明解决的问题是提供用于从芳基醇化合物制造二芳基醚的新的催化剂和方法。

发明内容

[0009] 我们现在已经发现,包含重稀土元素的氧化物的催化剂对于从芳族醇化合物制备二芳基醚是有效的。有利地,所述催化剂表现出对目标产物的出色选择性。此外,所述催化剂是非放射性的。因此,本发明提供了全球性的二芳基醚供应问题的独特解决方案。

[0010] 在一个方面,提供了制备二芳基醚的方法,所述方法包括通过脱水催化剂脱水芳族醇化合物,其中所述脱水催化剂是重稀土元素的氧化物。

[0011] 在另一个方面,提供了生产传热流体的方法,所述方法包括:通过使芳族醇化合物与脱水催化剂接触而制备二芳基醚,其中所述脱水催化剂是重稀土元素的氧化物;使所述

二芳基醚与所述脱水催化剂分离；并将分离的二芳基醚与联苯混合，其中所述混合物形成低共熔混合物。

具体实施方式

[0012] 除非另外指出，数值范围，例如在“从 2 至 10”中，包括限定所述范围的数值在内（例如 2 和 10）。

[0013] 除非另有说明，否则比率、百分数、份数等都按重量计。

[0014] 如上所述，在一个方面，本发明提供了通过芳族醇化合物经重稀土元素的氧化物脱水来生产二芳基醚的方法。已经发现，这样的催化剂对于目标二芳基醚化合物表现出高选择性，而不期望的副产物形成比较低。例如，通过实施例证明，在从苯酚合成二苯醚中，可以达到 50% 或更高的对于 DPO 的选择性。在一些实施方式中，可以达到 80% 或更高的选择性。在一些实施方式中，90% 或更高、或者 95% 或更高的选择性是可能的。

[0015] 除了高选择性之外，因为所述催化剂是非放射性的，因此消除了安全性和环境问题以及与操作放射性材料例如现有技术的氧化钍催化剂相关联的较高成本，因此它们更为有利。

[0016] 本发明的脱水催化剂包含重稀土元素的氧化物。“重稀土元素”是指铽、镨、钆、铈、铈、镱、镱、镱、或其混合物。“重稀土元素的氧化物”是指包含至少一个氧-重稀土元素键的化合物。例子包括但是不限于， Tb_2O_3 ， Tb_4O_7 ， TbO_2 ， Tb_6O_{11} ， Dy_2O_3 ， Ho_2O_3 ， Er_2O_3 ， Tm_2O_3 ， Yb_2O_3 ，和 Lu_2O_3 。

[0017] 在一些实施方式中，所述催化剂是铽的氧化物。在一些实施方式中，所述催化剂是镨的氧化物。在一些实施方式中，所述催化剂是钆的氧化物。在一些实施方式中，所述催化剂是铈的氧化物。在一些实施方式中，所述催化剂是铈的氧化物。在一些实施方式中，所述催化剂是镱的氧化物。在一些实施方式中，所述催化剂是镱的氧化物。在本发明还包括氧化物的混合物，例如一种重稀土元素的氧化物的混合物、或两种或更多种不同重稀土元素的氧化物的混合物。

[0018] 所述催化剂可以任选含有其他原子，例如卤素，包括氯或氟。在一些实施方式中，用于本发明的优选的催化剂包含重稀土元素、氧和氯原子。在一些实施方式中，所述催化剂除了所述重稀土元素和氧之外，还包含氯，所述氯的量小于 40 重量%、或者 30 重量%或更少、或者 17 重量%或更少、或者 10 重量%或更少、或者 2 重量%或更少。在一些实施方式中，所述催化剂包含的氯量为至少 0.001 重量%，或者至少 0.1 重量%，或者至少 1 重量%，或者至少 2 重量%。在一些实施方式中，所述催化剂包含 1 和 17 重量%之间的氯。所述氯是氯离子 (Cl^-) 的形式。合适的化合物的非限制性例子可以包括氯化铽、氯化镨、氯化钆、氯化铈、氯化铈、氯化镱、氯化镱、氯化镱、或者也包含氯（例如，来自 NH_4Cl 、 HCl 等，或来自含氯的重稀土元素前体）的所述重稀土元素的氧化物。“氯氧化物”是指包含金属-氧和金属-氯键的化合物。例子还包括，再次不限于，基于氯氧阴离子 (chlorate oxyanion) 的重稀土元素氧化物催化剂，所述氯氧阴离子例如为次氯酸根 (ClO^-)；亚氯酸根 (ClO_2^-)；氯酸根 (ClO_3^-)，高氯酸根 (ClO_4^-)，其中 Cl 被氧化 (+2, +3, +4, +5)，以及无定形物质。

[0019] 适合用于本发明的催化剂可以由本领域技术人员制备，或者它们可以从商业供应商购买。

[0020] 所述催化剂可以任选含有不同于所述重稀土元素的活性氧化物的粘结剂和 / 或基质材料。可单独或组合使用的粘结剂的非限制性例子包括各种类型的水合氧化铝、二氧化硅和 / 或其他无机氧化物溶胶、和碳。一经加热, 优选具有低粘度的所述无机氧化物溶胶转化成无机氧化物粘结剂组分。

[0021] 在所述催化剂组合物包含基质材料的情况下, 所述基质材料优选不同于所述活性催化剂和任何粘结剂。基质材料的非限制性例子包括粘土或粘土类型组合物。

[0022] 所述催化剂, 包括任何粘结剂或基质材料, 可以是非负载型的或负载型的。合适的载体材料的非限制性例子包括二氧化钛、氧化铝、氧化锆、二氧化硅、碳、沸石、氧化镁、及其混合物。在所述催化剂包含粘结剂、基质或载体材料的情况下, 基于所述催化剂的总重量 (包括所述氧化物、以及任何载体、粘结剂或基质材料), 所述重稀土元素的氧化物 (所述催化剂的活性组分) 的量可以在 1 和 99 重量%之间。

[0023] 所述催化剂可以形成为易于操作的各种形状和尺寸。例如, 所述催化剂 (加上任何粘结剂、基质或载体) 可以是丸粒、球、或用于所述行业的其他形状。

[0024] 适合用于本发明方法中的芳族醇化合物包括含有至少一个醇基和一个、两个、三个或更多个芳族部分的芳族化合物。合适的化合物包括酚类以及 α - 和 β - 羟基取代的稠合芳环体系。除羟基取代基以外, 所述化合物可以是未取代的, 如在苯酚或萘酚中。然而, 任选地, 所述化合物还可以被含有 1 至约 10 个碳原子、优选 1 至 3 个碳原子的至少一个烷基取代, 或被至少一个对所述脱水偶联反应惰性的备选取代基取代。合适的惰性取代基包括氰基、氨基、硝基、羧酸 (例如 C_0-C_6-COOH)、酯、 C_6-C_{12} 芳基、 C_2-C_6 烯基、烷氧基、芳氧基、和苯氧基部分。所述芳族醇化合物被烷基取代基和一种所述备选惰性取代基二者取代也是可能的。每个如前所述的烷基取代基和 / 或备选惰性取代基优选与位于相对于所述羟基部分的邻、间或对位的芳环碳原子相连。任选地, 所述烷基取代基可以含有 3 至 4 个碳原子, 并且与苯酚或稠合芳环体系联合可以形成与所述芳环稠合的饱和环。可接受的进料可以包含芳族醇的混合物, 包括前述的混合物。

[0025] 合适的酚类的非限制性例子包括未取代的苯酚、间甲酚、对甲酚、3, 4- 二甲苯酚、3, 5- 二甲苯酚、和 3, 4, 5- 三甲苯酚。其他合适的苯酚类包括与以上提到的例子相应的化合物, 除了一个或多个所述甲基取代基被乙基、丙基或丁基取代基替代以外。 α - 和 β - 羟基取代的稠合芳环体系的非限制性例子包括 α - 和 β - 萘酚和 5- 四氢萘酚 (tetralinol)。芳族醇的其他非限制性例子包括苯二酚 (儿茶酚, 间苯二酚或氢醌)、邻甲酚、邻苯基苯酚、间苯基苯酚或对苯基苯酚。本领域技术人员可以找到也适合于本发明目的的其他酚类以及 α - 和 β - 羟基 - 取代的稠合芳环体系。优选地, 所述芳族醇是未取代的苯酚或其中取代基是甲基、乙基或羟基的取代苯酚。更优选地, 所述芳族醇是未取代的苯酚、甲酚或苯二酚。最优选地, 所述芳族醇是未取代的苯酚。

[0026] 根据用于制备二芳基醚的本发明方法, 如本文中描述的脱水催化剂与所述芳族醇化合物接触。所述催化剂与所述芳族醇化合物的接触在使得二芳基醚形成的反应条件下进行。

[0027] 所述催化剂与所述芳族醇化合物在气相或在液相中接触。另外, 所述芳族醇可以用稀释剂稀释或它可以是纯的。合适的稀释剂包括但不限于氮气、氩气、水蒸汽、水、氧气或氢气。当使用稀释剂时, 所述芳族醇化合物的浓度可以是, 例如, 1 体积% 或更高并且小于

100 体积%。

[0028] 在优选的实施方式中,所述芳族醇在气相中与所述催化剂接触。通常,所述芳族醇被引入包含所述催化剂和在升高的温度下的反应器,所述升高的温度例如 200 和 800°C 之间,或者 300 和 600°C 之间,或者 400 和 600°C 之间,或者 450 和 550°C 之间。所述反应可以在大气压下、在减压下、或在升高的压力例如最高 5000psi 下进行。在一些实施方式中,优选大气压或稍高(例如,最高约 50psi)。在一些实施方式中,所述芳族醇经过所述催化剂的气体流速(重时空速或 WHSV)是 0.01 至 100 克/小时/克(g/g·h)。在一些实施方式中, WHSV 是 0.1 至 20g/g·h,或者 0.1 至 5g/g·h,或者 0.1 至 1g/g·h。

[0029] 在一些实施方式中,让所述反应器经受可以提供各种益处例如延长催化剂寿命的启动条件,可能是有用的。合适的启动条件包括,例如,在转变成如上所述并由实施例阐释的完全运行条件之前,将所述催化剂在较低温度下暴露于稀释量的所述芳族醇。

[0030] 反应之后,从所述催化剂回收所述二芳基醚产物并任选进一步纯化。未反应的醇和其他反应副产物可以利用本领域已知的方法分离。这样的方法包括但是不限于蒸馏、晶体精制、模拟移动床技术或其组合。

[0031] 在一些实施方式中,通过本发明的方法制备的二芳基醚是二苯醚(DPO)。可以通过本发明的方法制备的其他二芳基醚化合物包括但不限于,包含至少一个醚官能团、由此两个芳基部分通过氧原子连接的化合物(Ar-O-Ar'),包括多芳基化合物和从如上所述的芳族醇制备的化合物。具体的例子包括,但是不限于,苯氧基甲苯异构体,包括 3-苯氧基甲苯、二甲苯基醚异构体、聚苯醚(PPE)、联苯基苯基醚异构体和萘基苯基醚。

[0032] 通过本发明制备的二芳基醚可用于各种应用,包括作为高温溶剂、作为制备阻燃剂和表面活性剂的中间体、和作为传热流体的组分。此外,通过本发明制备的某些二芳基醚可用作高性能润滑剂和作为制备拟除虫菊酯杀昆虫剂的中间体。

[0033] 在一些实施方式中,所述二芳基醚的优选用途是用于高温传热流体。高温传热流体可以通过根据如上所述的方法制造所述二芳基醚并然后将所述二芳基醚与联苯混合来制备。提供合适的流体所必需的量可以由本领域普通技术人员容易地确定。对于二苯醚和联苯,DPO 的量可以是,例如,基于所述 DPO 和联苯的总重量从 70 至 75 重量%。优选的 DPO 量是形成与所述联苯的低共熔混合物所需要的,其基于所述 DPO 和联苯的总重量是约 73.5 重量%。

[0034] 本发明的一些实施方式现在将在下面的实施例中详细描述。

[0035] 实施例

[0036] 实施例 1

[0037] 氧化钛(III)用于苯酚转化为二苯醚(DPO)。压制所述粉末并筛分以得到直径在 0.60mm 和 0.85mm 之间的颗粒。所述颗粒装入电热不锈钢反应器管并在氮气流过所述管下加热到所述反应温度。达到反应温度之后,气相苯酚通过所述反应器管。所述苯酚的转化在重时空速为 1(WHSV = 克苯酚/克催化剂-小时)和 500°C 下进行。试验条件和结果显示在表 1 中。

[0038] 表 1

[0039]

试验条件	转化率 [mol %]	选择性 [mol %]					
		二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE	P-BIPPE
T = 500 °C 进料: 33% PhOH, 67% N ₂ ToS = 1 hr WHSV 1 hr ⁻¹	0.11%	48.63%	0.90%	50.47%	0.00%	0.00%	0.00%
T = 500 °C 进料: 33% PhOH, 67% N ₂ ToS = 2 hr WHSV 1 hr ⁻¹	0.09%	48.97%	0.56%	50.47%	0.00%	0.00%	0.00%
T = 500 °C 进料: 33% PhOH, 67% N ₂ ToS = 5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	0.06%	51.51%	0.20%	48.29%	0.00%	0.00%	0.00%

[0040] OPP :邻苯基苯酚

[0041] DBF :二苯并呋喃

[0042] O-BIPPE :邻联苯基苯基醚

[0043] M-BIPPE :间联苯基苯基醚

[0044] P-BIPPE :对联苯基苯基醚

[0045] PhOH :苯酚

[0046] N₂ :氮气

[0047] ToS :运行时间 (规定在苯酚流量开始时 ToS = 0 小时)

[0048] 实施例 2

[0049] 所述氯化氧化钨 (Cl-Ho₂O₃) 的合成通过热分解 HoCl₃ · 6H₂O 进行。因此,粉状前体 (大约 10g) 的样品在静态煅烧烘箱中在以下温度方案下在空气中煅烧:以 1.41 °C /min 升温至 550 °C,在 550 °C 停留 3 小时,冷却至室温。所述催化剂的含氯量通过 XRF 测定为 13.58wt% 氯。XRD 数据显示存在氯氧化钨相。

[0050] 所述催化剂用于苯酚的脱水。压制所述粉末并筛分以得到直径在 0.60mm 和 0.85mm 之间的颗粒。所述颗粒装入电热不锈钢反应器管并在氮气流过所述管下加热到所述反应温度。达到反应温度之后,气相苯酚通过所述反应器管。所述苯酚的转化在重时空速为 1 (WHSV = 克苯酚 / 克催化剂 · 小时) 和 500 °C 下进行。试验条件和结果显示在表 2 中。

[0051] 表 2

[0052]

试验条件	转化率 [mol %]	选择性 [mol %]					
		苯酚	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 2.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	1.23%	92.68%	0.31%	7.01%	0.00%	0.00%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 3.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	1.36%	91.33%	0.31%	8.37%	0.00%	0.00%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 4.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	1.57%	88.91%	0.17%	10.91%	0.00%	0.00%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 5.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	1.45%	87.46%	0.40%	12.14%	0.00%	0.00%	0.00%

[0053] 实施例 3

[0054] 通过将 18.849g DyCl₃ 溶解在 50mL DI 水中而制备的 1M DyCl₃ 溶液,与四丙基氢氧化铵 (76.261g, 来自 40wt% TPAOH 溶液) 一起经过 15min 逐滴添加到包含初始 100mL DI 水的 600mL 烧杯中。所述溶液在磁性搅拌板上用 3 英寸搅拌棒以 500rpm 搅拌。让所生成的沉淀在溶液中在搅拌下老化 1h, 之后它以 5000rpm 离心 10min。倾析出的沉淀放入烘箱中, 以 5°C /min 的升温速率在 120°C 干燥 4h 并在 500°C 煅烧 4h, 获得 8.6g 产物。

[0055] 实施例 4

[0056] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 3 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 3 中。

[0057] 表 3

[0058]

试验条件	转化率 [mol %]	选择性 [mol %]					
		苯酚	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 1.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	8.30%	96.11%	0.01%	3.61%	0.00%	0.14%	0.14%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 2.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	11.74%	97.58%	0.10%	2.14%	0.00%	0.08%	0.09%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 3.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	6.36%	96.68%	0.25%	2.79%	0.00%	0.11%	0.16%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 4.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	11.88%	95.96%	0.10%	3.63%	0.04%	0.09%	0.19%

[0059] 实施例 5

[0060] 通过将 19.387g YbCl_3 溶解在 50mL DI 水中而制备的 1M YbCl_3 溶液,与四丙基氢氧化铵 (76.265g, 来自 40wt% TPAOH 溶液) 一起经过 15min 逐滴添加到包含初始 100mL DI 水的 600mL 烧杯中。所述溶液在磁性搅拌板上用 3 英寸搅拌棒以 500rpm 搅拌。让所生成的沉淀在溶液中在搅拌下老化 1h, 之后它以 5000rpm 离心 10min。倾析出的沉淀放入烘箱中, 以 5°C /min 的升温速率在 120°C 干燥 4h 并在 500°C 煅烧 4h, 获得 9g 产物。

[0061] 实施例 6

[0062] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 5 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 4 中。

[0063] 表 4

[0064]

试验条件	转化率 [mol %]	选择性 [mol %]					
		苯酚	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 1.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	19.76%	97.39%	0.15%	2.18%	0.02%	0.19%	0.07%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 2.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	22.20%	97.53%	0.06%	2.20%	0.02%	0.14%	0.06%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 3 hr WHSV 1 hr ⁻¹	22.29%	97.55%	0.10%	2.10%	0.04%	0.14%	0.06%

[0065] 实施例 7

[0066] 通过将 15.272g ErCl_3 溶解在 40mL DI 水中而制备的 1M ErCl_3 溶液,与四丙基氢氧化铵 (61.030g, 来自 40wt% TPAOH 溶液) 一起经过 15min 逐滴添加到包含初始 100mL DI 水的 600mL 烧杯中。所述溶液在磁性搅拌板上用 3 英寸搅拌棒以 500rpm 搅拌。让所生成的沉淀在溶液中在搅拌下老化 1h, 之后它以 5000rpm 离心 10min。倾析出的沉淀放入烘箱中, 以 5°C /min 的升温速率在 120°C 干燥 4h 并在 500°C 煅烧 4h, 获得 7.4g 产物。

[0067] 实施例 8

[0068] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 7 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 5 中。

[0069] 表 5

[0070]

试验条件	转化率	选择性 [mol %]					
	[mol %]	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE	P-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 4.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	23.67%	97.71%	0.14%	1.99%	0.02%	0.10%	0.04%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 5.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	22.86%	97.75%	0.18%	1.85%	0.01%	0.15%	0.06%

[0071] 实施例 9

[0072] 通过将 11.388g HoCl₃ 溶解在 30mL DI 水中而制备的 1M HoCl₃ 溶液,与四丙基氢氧化铵 (45.759g, 来自 40wt% TPAOH 溶液) 一起经过 15min 逐滴添加到包含初始 100mL DI 水的 600mL 烧杯中。所述溶液在磁性搅拌板上用 3 英寸搅拌棒以 500rpm 搅拌。让所生成的沉淀在溶液中在搅拌下老化 1h, 之后它以 5000rpm 离心 10min。倾析出的沉淀放入烘箱中, 以 5°C /min 的升温速率在 120°C 干燥 4h 并在 500°C 煅烧 4h, 获得 5g 产物。

[0073] 实施例 10

[0074] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 9 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 6 中。

[0075] 表 6

[0076]

试验条件	转化率	选择性 [mol %]					
	[mol %]	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE	P-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 1.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	12.22%	97.77%	0.21%	1.87%	0.02%	0.07%	0.07%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 3.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	12.73%	97.90%	0.28%	1.63%	0.00%	0.13%	0.07%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	12.34%	97.95%	0.24%	1.61%	0.02%	0.11%	0.05%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 7 hr WHSV 1 hr ⁻¹	12.02%	97.88%	0.12%	1.82%	0.00%	0.11%	0.07%

[0077] 实施例 11

[0078] 负载型氯化钬的合成通过 γ -氧化铝的初湿浸渍进行。

[0079] 前体:

[0080] 载体: γ -氧化铝 (Saint-Gobain NorPro, 30-60 目径, BET = 178.9m²/g), 其表现出大约 0.75mL/1g 的初湿状态。

[0081] 溶液: 氯化钬 (III) 六水合物 (HoCl₃ · 6H₂O) 和去离子水 (DI 水), 制备成 c =

0.7500mol/L。

[0082] 合成：

[0083] 3.75mL 所述溶液在环境条件下在利用振荡板的剧烈振荡下，逐滴添加到 5g 载体。浸渍过的材料然后在 150°C 干燥 1h，并再重复三次所述浸渍程序 (5g 载体总计使用 4x 3.75mL) 以达到钛在所述载体孔隙内部的高载荷。如下完成所述制备：在静态空气煅烧烘箱中利用以下方案煅烧所述浸渍材料：升温 1°C/min；在 T = 550°C 下停留 3hr，冷却到室温。所述催化剂的含氯量通过 XRF 检测为 4.48wt% 氯。

[0084] 实施例 12

[0085] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 11 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 7 中。

[0086] 表 7

[0087]

试验条件	转化率	选择性 [mol %]					
	[mol %]	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE	P-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 1.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	4.57%	82.05%	2.32%	15.22%	0.06%	0.17%	0.19%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 2.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	4.05%	83.70%	1.21%	14.45%	0.08%	0.17%	0.39%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 3.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	4.03%	84.56%	2.16%	12.35%	0.08%	0.15%	0.70%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 4.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	3.20%	86.04%	2.86%	10.42%	0.09%	0.00%	0.58%

[0088] 实施例 13

[0089] 负载型氯化钛的合成通过无定形二氧化硅的初湿浸渍进行。

[0090] 前体：

[0091] 载体：无定形二氧化硅 (WR Grace-Davison 57, 30 - 60 目径, BET = 275.3m²/g), 其表现出大约 0.90mL/1g 的初湿状态。

[0092] 溶液：氯化钛 (III) 六水合物 (HoCl₃ · 6H₂O) 和去离子水 (DI 水), 制备成 c = 1.25mol/L。

[0093] 合成：

[0094] 4.5mL 所述溶液在环境条件下在利用振荡板的剧烈振荡下，逐滴添加到 5g 载体。浸渍过的材料然后在 150°C 干燥 1h，如下完成所述制备：在静态空气煅烧烘箱中利用以下方案煅烧所述浸渍材料：升温 1°C/min；在 T = 550°C 下停留 3hr，降到室温。所述催化剂的含氯量通过 XRF 检测为 2.02wt% 氯。

[0095] 实施例 14

[0096] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 13 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 8 中。

[0097] 表 8

[0098]

试验条件	转化率	选择性 [mol %]					
	苯酚	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE	P-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 1.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	1.91%	53.78%	0.24%	45.76%	0.00%	0.00%	0.22%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 2.25 hr WHSV 1 hr ⁻¹	1.86%	52.16%	4.21%	43.27%	0.00%	0.00%	0.36%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 3 hr WHSV 1 hr ⁻¹	1.49%	52.09%	7.17%	40.36%	0.00%	0.00%	0.39%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 3.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	1.50%	51.08%	1.44%	47.09%	0.00%	0.00%	0.39%

[0099] 实施例 15

[0100] 如下完成氯化钬样品的制备: 2-L 三颈烧瓶安装两个气密性的添加漏斗、pH 计, 并且氩气以 300sccm 的流速鼓泡进入 750ml 的 DI 水中。用氩气吹扫之后, 通过将 62.6g HoCl₃ 溶解在 165mL DI 水中而制备的 HoCl₃ 水溶液, 与受控添加的氨水一起经过 0.5 小时逐滴添加以保持 pH 为 9 不变。所生成的悬液添加到氩气吹扫的离心容器, 加盖, 并且离心以将沉淀与溶液分离。倒掉所述液体并将所述容器放在 80°C 真空烘箱中 16 小时。干燥的样品转移到管式炉内吹扫过的石英管中, 在此它以含 1% 氧气的流动氩气混合物在室温下处理 5 分钟, 在 500°C 热处理 3h, 然后在流动氩气中冷却到室温。

[0101] 实施例 16

[0102] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 15 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 9 中。

[0103] 表 9

[0104]

试验条件	转化率	选择性 [mol %]					
	[mol %]	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE	P-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 1.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	17.92%	96.73%	0.58%	2.53%	0.01%	0.14%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 2.5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	14.96%	96.44%	0.36%	3.01%	0.02%	0.17%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 3.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	12.90%	96.34%	0.66%	2.91%	0.02%	0.05%	0.02%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 4.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	11.21%	96.15%	0.84%	2.88%	0.00%	0.09%	0.05%

[0105] 实施例 17

[0106] 通过初湿浸渍制备负载在 ZrO₂ 上的 16wt% Ho。

[0107] 在所述浸渍过程之前, BET 表面积为 323m²/g 的水合 ZrO₂ 载体在静态空气中在 120°C 下预干燥 4 小时。16wt% 的 Ho 在 ZrO₂ 上的催化剂通过处理过的 ZrO₂ 在环境温度下的两步初湿浸渍来制备。玻璃烧杯装入 5g 预干燥的 ZrO₂。10-ml 刻度量筒装入 0.9207g 的 HoCl₃·6H₂O 和 1.2ml 水, 产生 8wt% 的 Ho。所述载体用小份添加到 ZrO₂ 的钬的水溶液浸渍。每次添加之后, 搅拌所述载体以打碎团块并将钬均匀分散在整个所述载体材料中。在第一步浸渍之后, 所述样品在 110°C 干燥 4 小时。在下一步中, 利用 0.9159g 的 HoCl₃·6H₂O 重复所述整个过程, 再次用 1.2ml 水得到 8wt% 的 Ho。所述浸渍样品然后在流动空气中在 110°C 下处理 4 小时, 然后以 5°C /min 的升温在 600°C 再处理 4 小时。

[0108] 实施例 18

[0109] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 17 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 10 中。

[0110] 表 10

[0111]

试验条件	转化率	选择性 [mol %]					
	[mol %]	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE	P-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 1 hr WHSV 1 hr ⁻¹	2.73%	93.82%	0.05%	6.13%	0.00%	0.00%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 2.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	5.59%	86.86%	1.73%	11.42%	0.00%	0.00%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 4 hr WHSV 1 hr ⁻¹	4.01%	84.15%	3.12%	12.72%	0.00%	0.00%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	3.28%	83.79%	1.37%	14.84%	0.00%	0.00%	0.00%

[0112] 实施例 19

[0113] 通过初湿浸渍制备负载在 ZrO₂ 上的 15wt% Yb。

[0114] 合成：

[0115] 在所述浸渍过程之前，BET 表面积为 323m²/g 的水合 ZrO₂ 载体在静态空气中在 120°C 下预干燥 4 小时。15wt% 的 Yb 在 ZrO₂ 上的催化剂通过处理过的 ZrO₂ 在环境温度下的两步初湿浸渍来制备。玻璃烧杯装入 5g 预干燥的 ZrO₂。10-ml 刻度量筒装入 0.8405g 的 YbCl₃·6H₂O 和 1.2ml 水，产生 7.5wt% 的 Yb。所述载体用分小份添加到 ZrO₂ 的镱的水溶液浸渍。每次添加之后，搅拌所述载体以打碎团块并将镱均匀分散在整个载体材料中。在第一步浸渍之后，所述样品在 110°C 干燥 4 小时。在下一步中，利用 0.8370g 的 YbCl₃·6H₂O 重复所述整个过程，再次用 1.2ml 水得到 7.5wt% 的 Yb。所述浸渍样品然后在流动空气中在 110°C 下处理 4 小时，然后以 5°C /min 的升温在 600°C 再处理 4 小时。

[0116] 实施例 20

[0117] 利用与实施例 2 类似的程序进行实施例 19 的催化剂的催化评价。试验条件和结果显示在表 11 中。

[0118] 表 11

[0119]

试验条件	转化率	选择性 [mol %]					
	苯酚	二苯醚	OPP	DBF	O-BIPPE	M-BIPPE	P-BIPPE
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 1 hr WHSV 1 hr ⁻¹	6.05%	71.96%	6.61%	20.74%	0.06%	0.64%	0.00%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 2.75 hr WHSV 1 hr ⁻¹	4.08%	73.59%	6.35%	17.09%	0.00%	0.99%	1.98%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 4 hr WHSV 1 hr ⁻¹	4.03%	71.42%	4.67%	21.49%	0.00%	0.72%	1.69%
T = 500 °C 进料: PhOH ToS = 5 hr WHSV 1 hr ⁻¹	2.97%	73.63%	5.57%	17.87%	0.00%	0.78%	2.15%