

文章编号: 1001-3555 (2017)01-0046-07

# Mg/Ce-USY 分子筛催化苯酚甲醇烷基化

明 阳<sup>1</sup>, 王俊丰<sup>1</sup>, 沈 健<sup>1</sup>, 任铁强<sup>\*</sup>

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 采用 Mg、Ce 双金属对 USY 分子筛催化剂进行改性. 通过 XRD、SEM、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、NH<sub>3</sub>-TPD、Py-FTIR 和 TG-DTA 分析方法对催化剂进行了表征. 结果表明, 双金属改性并没有改变 USY 的孔道结构, 活性组分均匀负载在 USY 分子筛表面; Mg 的加入能够更好地促进 Ce 元素在 USY 表面的分散, 改性金属元素之间的酸碱相互作用显著提高催化剂表面弱酸强度的 L 酸中心数量. 将改性催化剂应用于苯酚甲醇烷基化反应, 邻甲酚选择性达到 68.7%, 高于 Ce-USY 的 42.4%.

**关键词:** Mg/Ce-USY; 双金属改性; 烷基化; 邻甲酚

**中图分类号:** TQ426, O643.3 **文献标志码:** A

邻甲酚是重要的精细化工中间体, 广泛应用于合成树脂、医药、燃料等领域, 还可以用来制作农药、杀虫剂以及医学上的消毒剂等<sup>[1]</sup>. 目前, 国内外邻甲酚主要通过苯酚甲醇烷基化反应制备<sup>[2]</sup>. 该技术的关键在于高效催化剂的获取<sup>[3]</sup>.

传统苯酚甲醇烷基化催化剂主要有分子筛和金属氧化物两种<sup>[4]</sup>. Pena 等<sup>[5]</sup>研究了 HY 分子筛的烷基化性能, 结果表明 HY 表面含有较多的 B 酸, 在 473 K 时苯酚转化率达到 54%, 邻甲酚选择性仅为 29.4%. 为解决分子筛上邻甲酚选择性的问题, 王艳力等<sup>[7-8]</sup>制备了锰硅氧化物催化剂, 通过吡啶吸附红外表征显示, 较强的 L 酸中心有利于邻位烷基化反应的进行, 邻甲酚选择性较高. Sato 等<sup>[9]</sup>通过共沉淀法制备了 CeO<sub>2</sub>-MgO 双金属氧化物催化剂, 相比 CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>、MgO 以固溶体(Mg<sub>x</sub>Ce<sub>1-x/2</sub>O<sub>2</sub>)的形式存在, 催化剂表面酸性有所增强, 酸量增加, 尤其是 L 酸增加较为明显, 邻甲酚选择性有所提高, 但苯酚转化率增长不明显, 仅为 30.7%. 虽然金属氧化物上邻甲酚选择性有一定的提高, 由于比表面积较小, 分布在其表面的活性组分较少, 导致催化活性不够理想<sup>[10]</sup>.

USY 是 HY 分子筛经高温水热脱铝合成, 热稳定性有所提高, 但酸性有所降低, 通过金属改性是提高 USY 表面酸强度和酸量的有效途径之一. Ce

改性 USY 分子筛可以显著提高催化剂表面 B 酸中心数量, 促进苯酚转化, 但由于表面 L 酸中心数量较少, 邻甲酚选择性较差. 因此, 我们在 Ce/USY 的基础上, 进行 Mg、Ce 双金属改性, 调变催化剂表面酸类型, 提高 L 酸中心含量, 从而显著提高邻甲酚选择性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和原料

苯酚: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 甲醇: 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 硝酸亚铈(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸镁(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 分析纯, 北京二环化学试剂厂; USY 分子筛(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15): 中国抚顺石油化工研究院.

### 1.2 催化剂的制备

Ce-USY 分子筛的制备: 按照负载要求, 称取 0.62 g 的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 溶解在 50 mL 去离子水中, 加入 2 g 干燥的 USY 分子筛, 室温下搅拌 3 h, 80 °C 水浴搅拌蒸干, 移入烘箱中 110 °C 干燥 12 h, 450 °C 马弗炉中焙烧 5 h, 升温速率为 10 °C/min, 得到负载量为 10% 的 Ce 改性 USY 分子筛, 记为 10% Ce-USY, 压片成型后, 筛出粒径为 0.900 ~ 0.450 mm 备用.

收稿日期: 2017-01-11; 修回日期: 2017-01-20.

作者简介: 明阳(1990-), 男, 硕士研究生, 从事清洁燃料生产方面研究(Ming Yang(1990-), male, Master Degree Candidate, Majored in clean fuel production).

\* 通讯联系人, rentieqiang@126.com.

Mg/Ce-USY 分子筛的制备: Mg/Ce-USY 分子筛的制备方法同 Ce-USY 分子筛方法相同, 将一定质量的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解于去离子水后加入干燥的 Ce-USY 分子筛. 经过 Mg、Ce 改性的分子筛记为 Mg/Ce-USY, 压片成型后, 筛出粒径为 0.900 ~ 0.450 mm 备用.

### 1.3 催化剂表征

采用日本理学株式会社 D/MAX-1AX 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试, Cu K $\alpha$  射线, 波长  $\lambda = 0.150\ 64\ \text{nm}$ , 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ .

采用日本日立公司生产的 SU-8000 系列发射扫描电子显微镜分析催化剂的外观以及活性组分分布情况, 加速电压 5 kV. X 射线衍射能谱在德国布鲁克公司 QUANTAX 系列能谱仪上进行.

采用美国麦克仪器公司生产的 ASAP 2010 型自动吸附仪对催化剂进行氮气物理吸附性能表征, 以测定催化剂样品的比表面积和孔体积等物理性质. 通过 Brunauer Emmett Teller (BET) 方程计算样品的比表面积.

采用美国安捷伦公司生产的 Cary 660 红外光谱仪对样品进行吡啶红外检测, 以测定催化剂样品表面不同酸类型. 检测前先在特定模具下将催化剂压片成型 (直径约为 13 mm), 置于原位池中, 升温至  $400\ ^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ , 在此温度下对样品真空处理 2 h, 冷却至室温, 吸附吡啶 30 min, 然后分别在 150 和  $350\ ^\circ\text{C}$  真空脱附 30 min 后采集图谱.

采用美国康塔仪器公司生产的 Chembet Pulsar TPR/TPD 型化学吸附仪对催化剂表面酸量和酸强度进行检测. 检测范围  $100 \sim 800\ ^\circ\text{C}$ .

采用美国 TA 仪器公司生产 Q 600 热重-差热仪进行热重分析,  $\text{N}_2$  气氛, 流速为  $50\ \text{mL}/\text{min}$ , 以  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率由室温升至  $800\ ^\circ\text{C}$ .

### 1.4 催化剂烷基化反应性能评价

在内径为 8 mm 的自制不锈钢固定床反应器中对样品烷基化性能进行评价, 样品装填量为 1 g, 反应条件为: 反应温度  $460\ ^\circ\text{C}$ , 苯酚甲醇物质的量比 ( $n_{\text{苯酚}}/n_{\text{甲醇}}$ ) 为 1 : 4, 质量空速 (WHSV) 为  $3.0\ \text{h}^{-1}$ , 反应压力为常压. 装置稳定后, 采集 2 h 的样品进行分析.

样品采用 HP 4800 型气相色谱仪进行分析. 检测条件为: OV-101  $0.25\ \text{mm} \times 50\ \text{m}$  极性色谱柱和氢

火焰离子化检测器 (FID) 检测, 气化室温度  $473\ \text{K}$ , 检测器温度  $553\ \text{K}$ , 柱温为程序升温, 初始温度为  $313\ \text{K}$ , 以  $24\ \text{K}/\text{min}$  升至  $473\ \text{K}$ ,  $\text{N}_2$  载气, 氢焰检测. 采用面积归一法计算苯酚转化率 ( $x$ )、邻甲酚选择性 ( $S$ ) 和邻甲酚产率 ( $W$ ).

计算方法如下:

$$x = \frac{w_i - w'_i}{w_i} \times 100\%$$

$$S = \frac{w_o}{w_i - w'_i} \times 100\%$$

式中,  $w_i$  为原料中苯酚;  $w'_i$  为产物中苯酚;  $w_o$  为产物中邻甲酚;  $x$  为苯酚转化率;  $S$  为邻甲酚选择性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析 样品 XRD 谱图如图 1 所示. 由图 1 可以看出, Ce 改性后,  $2\theta$  为  $6.3^\circ$ 、 $10.2^\circ$  和  $15.8^\circ$  处 USY 特征峰强度有所减弱; Mg、Ce 双金属

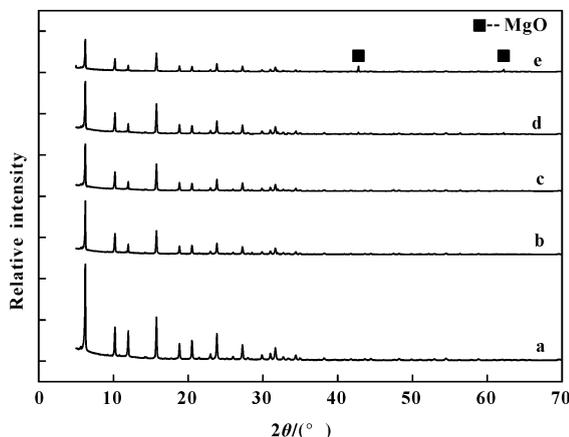


图 1 不同样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of different samples

(a) USY; (b) 10% Ce-USY; (c) 3% Mg/10% Ce-USY; (d) 5% Mg/10% Ce-USY; (e) 10% Mg/10% Ce-USY

改性后, c、d 两个样品的 USY 分子筛特征峰强度有所增强. 在 USY 表面, Mg、Ce 金属相互作用形成了  $\text{Mg}-\text{O}-\text{Ce}$  键, 促进了 Ce 在 USY 表面的分散<sup>[11]</sup>. 少量 Mg 掺杂并未改变 USY 分子筛特有的拓扑结构, XRD 谱图中并未检测到金属氧化物衍射峰的出现; 当 Mg 负载量达到 10% 时, 在  $2\theta$  为  $42.8^\circ$ 、 $62.2^\circ$  可以看到相对较弱的 MgO 衍射峰 (PDF 45-0946), 说明此时过多的 Mg 在 USY 表面发生团聚<sup>[12-13]</sup>.

以 USY 分子筛  $6.25^\circ [111]$ 、 $10.22^\circ [220]$ 、 $11.98^\circ [311]$ 、 $15.77^\circ [331]$ 、 $23.83^\circ [533]$  为基准计算改性催化剂的相对结晶度, 结果如表 1 所示。

表 1 改性分子筛相对结晶度

Table 1 Relative crystallinity of various catalysts

Samples	Relative crystallinity/%
USY	100.0
Ce-USY	74.2
3% Mg/Ce-USY	80.2
5% Mg/Ce-USY	86.7
10% Mg/Ce-USY	70.4

由表 1 可以看出, 与 Ce/USY 相比, Mg、Ce 双金属改性后, 样品相对结晶度有所增强, 这进一步证明了 Mg 的加入能够更好地促进 Ce 元素在 USY 分子筛表面的分散, 当 Mg 负载量为 10% 时, 结晶度下降较为明显, 说明此时负载量较多, 部分  $Mg^{2+}$  进入分子筛骨架或在表面发生叠加聚集, 破坏了分子筛原有的结构, 导致结晶度下降。

2.1.2 SEM-EDS 表征 图 2 为样品的 SEM 谱图。从图 2 a 可以看出, USY 分子筛呈现出规则八面体形状, 颗粒均匀<sup>[14]</sup>; Ce 改性后, 样品 SEM 谱图 (图 2 b) 出现了一定程度的团聚; Mg、Ce 双金属改性使样品颗粒结构变得更加规则有序 (图 2 c), 与 2.1.1 XRD 表征结果相一致。

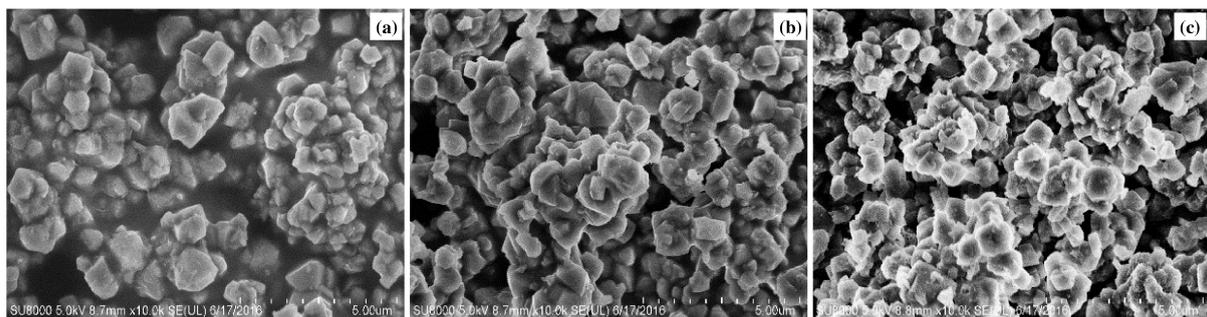


图 2 不同样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of different samples

(a) USY; (b) 10% Ce-USY; (c) 5% Mg/10% Ce-USY

图 3 为 5% Mg/10% Ce-USY 样品的 X 射线衍射能谱图。图像显示经双金属改性后, USY 分子筛表

面含有 Mg、Ce 两种元素, 活性组分均匀地分布在 USY 表面。

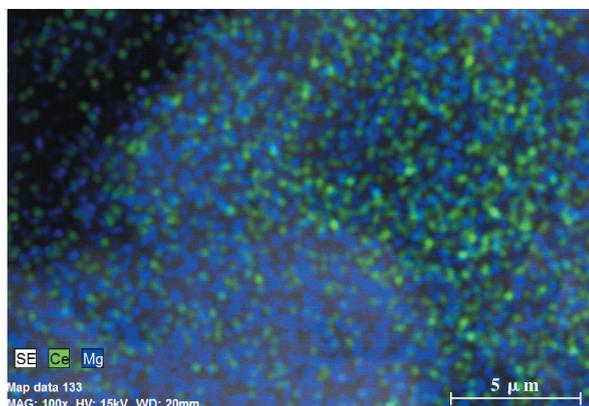
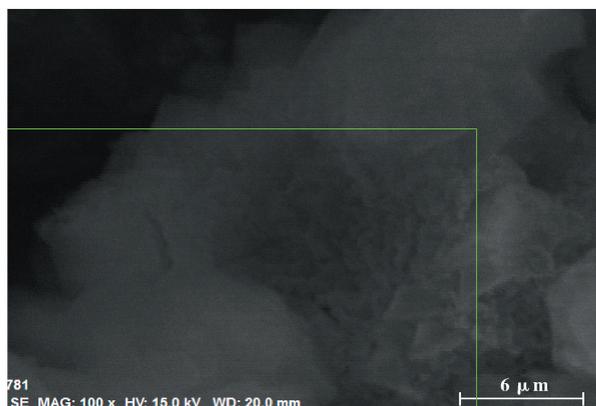


图 3 5% Mg/10% Ce-USY 样品的 EDS 图

Fig. 3 EDS images of 5% Mg/10% Ce-USY sample

2.1.3 BET 表征 样品的孔结构性质如表 2 所示。由表 2 可知, 随着 Mg 负载量的增加, 样品比表面积和孔体积逐渐下降, 负载量达到 10% 时下降最为明

显。由于负载量的增加, 更多的  $Mg^{2+}$  在 USY 表面发生聚集或阻塞了孔道, 改性后样品的孔径略有增大, 这是由于部分金属离子阻塞了 USY 微孔导致。

表 2 催化剂的孔结构性质

Table 2 Textural property of various samples

Samples	Multipoint BET/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ $S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$t$ -method Microspore Surface Area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$t$ -method Microspore Volume/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	DFT Pore Diameter/nm
USY	773	715	0.28	0.89
Ce-USY	605	561	0.23	0.92
3% Mg/Ce-USY	589	553	0.22	0.93
5% Mg/Ce-USY	576	541	0.21	0.95
10% Mg/Ce-USY	500	479	0.18	0.98

2.1.4  $\text{NH}_3$ -TPD 表征 图 4 为样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图. 由图 4 可知, 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 的谱图含有两个明显的脱附峰, 300  $^\circ\text{C}$  附近归属于表面弱酸中心

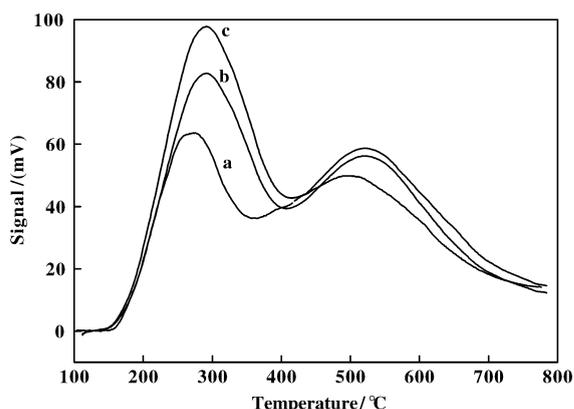


图 4 样品的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图

Fig. 4  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of different samples

(a) USY; (b) 10% Ce-USY; (c) 5% Mg/10% Ce-USY

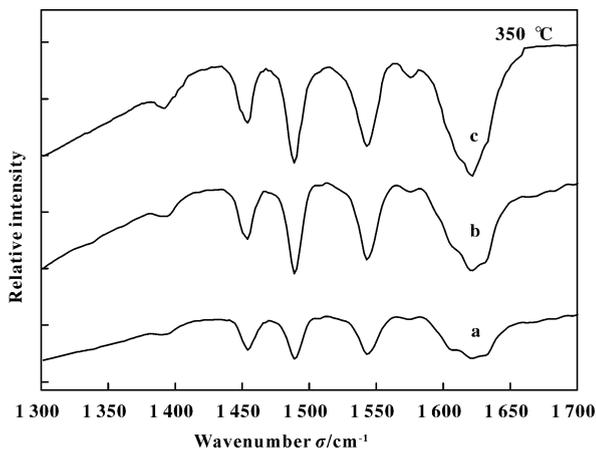
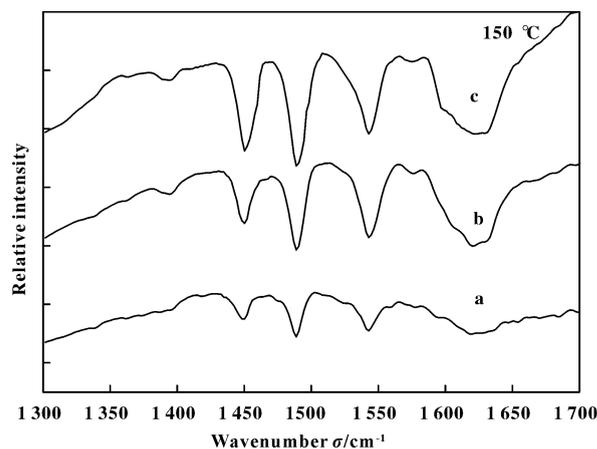


图 5 样品的 Py-FTIR 谱图

Fig. 5 Py-FTIR spectra of different samples

(a) USY; (b) 10% Ce-USY; (c) 5% Mg/10% Ce-USY

的  $\text{NH}_3$  脱附峰, 500  $^\circ\text{C}$  附近归属于表面强酸中心的  $\text{NH}_3$  脱附峰<sup>[15]</sup>. Ce 改性后, USY 分子筛表面强酸中心和弱酸中心含量都有所提高; Mg、Ce 双金属改性后, 样品弱酸中心峰面积增加, 脱附峰强度变大, 表明样品弱酸酸量增加. 由于 Mg、Ce 之间的协同作用形成了镁氧铈键 (Mg—O—Ce), 引起了电荷分布不平衡, 从而使酸性位增多, 弱酸比例上升<sup>[16]</sup>. 由于 Mg 是碱性金属, 自身并不存在强酸中心, Mg、Ce 双金属改性, 促进了 Ce 元素在 USY 表面的分散, 使得样品强酸量略有增加.

2.1.5 Py-FTIR 表征 图 5 为样品在 150 和 350  $^\circ\text{C}$  下的吡啶吸附红外图谱, 分别对应吡啶 N-H 弱酸和强酸吸附中心. 1 540  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属于 Bronsted (B) 酸中心, 1 450  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰归属于 Lewis (L) 酸中心, 1 490  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征峰是 B 酸和 L 酸中心协同作用的结果<sup>[17]</sup>. 由图 5 可以看

出, Ce 改性后, 样品在  $1540\text{ cm}^{-1}$  附近特征峰强度明显增强, 说明 Ce 改性可以显著提高催化剂表面 B 酸中心数量; Mg、Ce 双金属改性后, B 酸中心数量并未明显提高, L 酸中心特征峰强度显著增强, 数量增多. 负载碱性金属会造成分子筛骨架硅羟基空穴, 使碱性金属阳离子主要表现为 L 酸中心特性, 从而导致 L 酸位数量上升<sup>[18]</sup>. 相比强酸中心, Mg 改性后, 弱酸中心增加明显.

2.1.6 TG-DTA 样品的 TG-DTA 曲线如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 两个样品在 100 和 250 °C 均

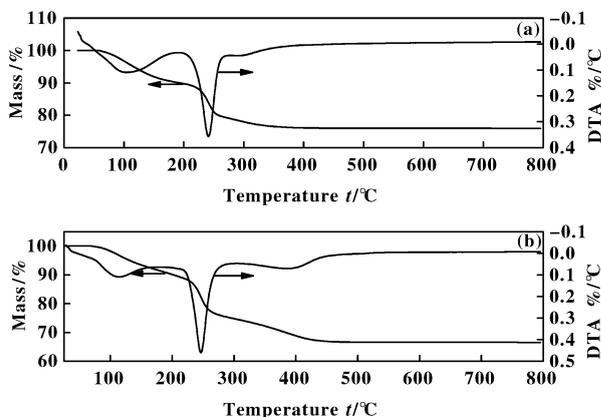


图 6 样品的 TG-DTA 曲线

Fig. 6 TG-DTA curves of different samples

(a) 10% Ce-USY; (b) 5% Mg/10% Ce-USY

出现了明显的吸热峰, 在 TG 曲线上, 皆有对应的失重. 100 °C 附近吸热峰归属于脱除样品表面吸附水以及硝酸盐自身结晶水的过程, 250 °C 附近吸热峰归属于硝酸盐分解. 与 Ce 改性 USY 分子筛相比, Mg、Ce 双金属改性后, USY 表面形成金属氧化物的吸热峰明显向高温方向移动, 形成温度 (420 °C) 明显高于 Ce-USY 表面形成  $\text{CeO}_2$  的温度 (350 °C), 表明双金属改性可以提高催化剂的热稳定性.

## 2.2 催化剂活性评价

反应温度为 460 °C、苯酚甲醇摩尔比为 1 : 4、质量空速为  $3.0\text{ h}^{-1}$ 、常压下, 考察 Mg 负载量对烷基化性能的影响, 结果如表 3 所示.

由表 3 可知, USY 分子筛活性较低, 选择性较差; Ce 改性显著提高了催化剂表面 B 酸中心数量和酸强度, 使活性组分增多, 促进苯酚转化. 与 Ce/USY 相比, Mg、Ce 双金属改性后, 催化剂活性有所增加, 选择性明显提高. 由于金属之间的协同作用, 调变了催化剂表面酸类型, 使得 L 酸中心数

表 3 样品的苯酚甲醇烷基化性能

Table 3 Alkylation catalytic properties of different samples

Samples	x/%	S/%	W/%
USY	30.3	33.1	10.0
10% Ce-USY	58.4	49.2	28.8
3% Mg/10% Ce-USY	59.1	61.8	36.5
5% Mg/10% Ce-USY	60.3	68.7	41.4
10% Mg/10% Ce-USY	50.1	60.9	30.5

量增加, 苯酚的羟基具有给电子的能力, 在 L 酸的催化作用下产生正碳离子, 率先攻击苯酚邻位, 苯酚优先发生 C-烷基化反应, 生成邻甲酚, 从而提高邻甲酚选择性; 当 Mg 负载量较高时, 活性组分在 USY 表面发生聚集, 酸强度和酸量都有所下降, 苯酚在发生 C-烷基化的同时, 还会进行 O-烷基化, 生成苯甲醚, 因此邻甲酚选择性下降. 这与 2.1.4  $\text{NH}_3$ -TPD 和 2.1.5 Py-FTIR 表征结果相一致.

在 5% Mg 的基础上, 继续增加 Mg 的负载量, 苯酚转化率和邻甲酚选择性都有不同程度的下降. Mg 过多的掺杂, 阻塞了分子筛的孔道, 导致催化剂比表面积下降, 造成表面活性中心数减少, 这与 2.1.3  $\text{N}_2$  吸附-脱附表征结果相一致. 结合表 3 可知, 5% Mg/10% Ce-USY 催化苯酚甲醇烷基化性能最佳.

## 3 结论

3.1 采用浸渍法成功的对 USY 分子筛进行 Mg、Ce 双金属改性, XRD 表征结果显示, 双金属改性并未破坏载体的结构, 活性组分均匀地负载在 USY 表面;  $\text{NH}_3$ -TPD 和 Py-FTIR 表征结果显示, 改性后, USY 分子筛 B 酸 L 酸中心数量都有所增加, 结合样品烷基化性能可知, 弱酸强度的 L 酸中心数量增多是邻甲酚选择性提高的主要原因.

3.2 将 Mg、Ce 双金属改性 USY 分子筛应用到苯酚甲醇烷基化反应中, 苯酚转化和邻甲酚选择性明显提高. 5% Mg/10% Ce-USY 催化效果最好. 在反应温度为 460 °C、苯酚甲醇摩尔比为 1 : 4、质量空速为  $3.0\text{ h}^{-1}$ 、常压的反应条件下, 苯酚转化率为 60.3%, 邻甲酚选择性为 68.7%.

## 参考文献:

[1] Zhang Quan-ying (张全英), Wu Fang-ning (吴方宁),

- Ding Xing-mei(丁兴梅), *et al.* Synthetic and application of the o-cresol(邻甲酚的合成及应用)[J]. *Chem Inter* (化工中间体), 2005, **26**(12): 10-13.
- [2] Li Jian(李坚). Research progress of alkylation of phenol with methanol(苯酚甲醇烷基化研究进展)[J]. *Technol & Develop Chem Indus* (化工技术与开发), 2015, **44**(8): 25-27.
- [3] Wang K, Xu Y, Liu Z. Cresol producing method through phenol methanol gas-phase alkylation: WO, [P]. EP2878590. 2015.
- [4] a. Velu S, Swamy C S. Selective C-alkylation of phenol with methanol over catalysts derived from copper-aluminum hydroxalcalite-like compounds[J]. *Appl Catal A Gen*, 1996, **145**(1/2): 141-153.  
b. Wang Xu(王旭), Bai Sagala(萨嘎拉), Bao Zhaorigetu(照日格图). Hydroxylation of benzene to phenol by photocatalysis on NiO<sub>x</sub>/meso hangjin2# clay (NiO<sub>x</sub>/介孔杭锦 2#土的制备及其对苯羟基化光催化性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 266-274.  
c. Wang Jun-feng(王俊丰), Shen Jian(沈健), Ren Tie-qiang(任铁强). Preparation of Ce-SBA-15 catalyst and its performance on phenol alkylation with methanol (Ce-SBA-15 的制备及其苯酚甲醇烷基化性能)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 523-531.  
d. Yi Ru(意如), Bai Sagala(萨嘎拉), Bao Zhaorigetu(照日格图). Preparation of Pd/MCM-41 and its photocatalytic performance for benzene hydroxylation (Pd/MCM-41 催化剂的制备及其光催化苯羟基化的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2016, **30**(6): 583-593.
- [5] Pena L F G, Sad M E, Padro C L, *et al.* Study of the alkylation of phenol with methanol on Zn(H)-exchanged NaY zeolites[J]. *Catal Lett*, 2011, **141**(141): 939-947.
- [6] Bhattacharyya K G, Talukdar A K, Das P, *et al.* Al-MCM-41 catalysed alkylation of phenol with methanol[J]. *J Mol Catal A Chem*, 2003, **197**(1/2): 255-262.
- [7] Wang Y, Yang P, Liu G, *et al.* Stability and deactivation of spinel-type cobalt chromite catalysts for ortho-selective alkylation of phenol with methanol[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(10): 2044-2047.
- [8] Wang Y, Song Y, Huo W, *et al.* Vapor phase ortho-selective alkylation of phenol with methanol over silica-manganese mixed oxide catalysts[J]. *Chem Engin J*, 2012, **181/182**(2): 630-635.
- [9] Sato S, Koizumi K, Nozaki F. Ortho-selective methylation of phenol catalyzed by CeO<sub>2</sub>-MgO prepared by citrate process[J]. *J Catal*, 1998, **178**(1): 264-274.
- [10] Liu Jun-yi(刘俊逸), Huang Hua(黄华), Zhong Sheng(衷晟), *et al.* Research progress in vapor phase C-alkylation of phenol with methanol over metallic oxides(金属氧化物催化苯酚-甲醇气相 C-烷基化的研究进展)[J]. *Chem Indus Engin Pro* (化工进展), 2013, **32**(11): 2609-2613.
- [11] Sato S, Koizumi K, Nozaki F. Ortho-selective methylation of phenol catalyzed by CeO<sub>2</sub>-MgO prepared by citrate process[J]. *J Catal*, 1998, **178**(1): 264-274.
- [12] Wang Chun-ming(王春明), Zhao Bi-ying(赵璧英), Xie You-chang(谢有畅). Advances in the studies of spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts on supports(盐类和氧化物在载体上自发单层分散研究新进展)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2003, **24**(6): 475-482.
- [13] Deng Cun(邓存). Monolayer dispersion thresholds and threshold effect displayed by supported catalysts(单层分散阈值和负载型催化剂的阈值效应)[J]. *Chemistry* (化学通报), 2007, **70**(12): 900-907.
- [14] Fillipe A C, GarciaAraújo, Silva D R, *et al.* Effect of cerium loading on structure and morphology of modified Ce-USY zeolites[J]. *J Braz Chem Soc*, 2011, **22**(10): 1894-1902.
- [15] Borges L D, Moura N N, Costa A A, *et al.* Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce/HUSY zeolites: Influence of structural and acidity parameters[J]. *Appl Catal Gener*, 2013, **450**(450): 114-119.
- [16] Berkowicz G, Zukowski, Witold, *et al.* Effect of temperature on o-cresol methylation in a fluidized bed of commercial iron-chromium catalyst TZC-3/1[J]. *Pol J Chem Technol*, 2013, **15**(3): 100-102.
- [17] Ghesti G F, Macedo J L D, Parente V C I, *et al.* Investigation of pyridine sorption in USY and Ce/USY zeolites by liquid phase microcalorimetry and thermogravimetry studies[J]. *Micro&Mes Mater*, 2007, **100**(1/3): 27-34.
- [18] Yuan Chuan(袁川), Liu Hua-yan(刘华彦), Ying Liuyuan(应流渊), *et al.* NaZSM-5 zeolites for the improvement of catalytic dehydration of lactic acid to acrylic acid (NaZSM-5 分子筛催化乳酸脱水制丙烯酸)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2015, **36**(11): 1861-1866.

## Alkylation of Phenol with Methanol Catalyzed by Mg/Ce-USY Modified Molecular Sieve

MING Yang<sup>1</sup>, WANG Jun-feng<sup>1</sup>, SHEN Jian<sup>1</sup>, REN Tie-qiang<sup>\*</sup>

(*College of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China*)

**Abstract:** Microporous molecule sieve of Mg/Ce-USY were prepared by impregnation method. The samples were characterized by XRD, SEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, NH<sub>3</sub>-TPD, Py-FTIR and TG-DTA. The results showed that modification did not change the structure of USY, active ingredients highly dispersed on the surface of support. The introduction of Mg can promote the dispersion of Ce on the surface of USY better. Acid-base interaction between Mg and Ce increase both the amount and the strength of surface acids especially weak Lewis acids. The catalyst of Mg/Ce-USY were applied in the phenol alkylation with methanol. As a result, the selectivity to *o*-cresol was 68.7% compared with 42.4% of Ce-USY only.

**Key words:** Mg/Ce-USY; mixed oxides modified; alkylation; *o*-cresol