

非贵金属复合氧化物高效催化苯酚烷基化

杨志远,张茗瑞,周明东*,尤自新*

(沈阳化工大学化学工程学院,辽宁 沈阳 110142)

摘要: 研究采用共沉淀法成功制备铁-钒-锆三元复合氧化物催化剂,系统考察金属物质的量比对苯酚甲基化反应的影响。结果显示,Fe、V和Zr的物质的量比为50:44:8时催化性能最优。在优化合成条件下,该催化剂可使苯酚转化率达99.9%,2,6-二甲基苯酚选择性达82.0%,少量副产物邻甲基苯酚可精馏回收利用。该催化剂展现出优异的原子经济性与循环稳定性,经实验验证可重复使用处理超过千克级原料。开发的低成本催化剂体系兼具高效性与可持续性,其高附加值产物2,6-二甲基苯酚和邻甲基苯酚在医药、农药及高分子材料领域具有重要应用价值,为绿色烷基化工艺提供新策略。

关键词: 2,6-二甲基苯酚;金属氧化物;气相烷基化;苯酚甲基化

中图分类号: TQ320.4; TQ426.83

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0016-05

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.003

High-efficiency Catalysis of Phenol Alkylation by Non-precious Metal Composite Oxides

YANG Zhiyuan, ZHANG Mingrui, ZHOU Mingdong*, YOU Zixin*

(College of Materials Chemical and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The study successfully prepared a ternary composite oxide catalyst of iron-vanadium-zirconium using the co-precipitation method. The effects of the molar ratios of the metal components on the methylation of phenol were systematically investigated. The results showed that the catalytic performance was optimal when the amount of substance ratio of Fe, V, and Zr was 50 : 44 : 8. Under the optimized synthesis condition, the catalyst achieved a phenol conversion rate of 99.9% and a selectivity for 2,6-dimethylphenol of 82.0%. The small amount of by-product, o-methylphenol, could be recovered and reused through distillation. The catalyst demonstrated excellent atom economy and recyclability, and experimental validation showed that it could be reused for processing raw materials exceeding the kilogram scale. The developed low-cost catalyst system, with its high efficiency and sustainability, offers a new strategy for green alkylation processes. The high-value-added products, 2,6-dimethylphenol and o-methylphenol, have significant application value in the fields of pharmaceuticals, pesticides, and polymers, providing new strategies for green alkylation processes.

Keywords: 2,6-dimethylphenol; Metal oxides; Vapor-phase alkylation; Phenol methylation

2,6-二甲基苯酚是一种重要的有机化工原料,可用于生产特定类型的树脂和塑料,如聚苯醚^[1-3],也可作为合成某些药物的中间体或用于合成农药产品^[4]。此外,其衍生物还可作为润滑油添加剂^[5]。由于2,6-二甲基苯酚应用广泛,附加值较高,因此研究其高效、低成本的制备方法具有重要意义。近年来,2,6-二甲基苯酚主要通过2,6-二甲基苯胺的重氮化和水解反应制得^[6-7]。该方法的收率可达

80%以上,但需要使用浓硫酸,且难以实现规模化生产。此外,德国Bayer公司采用甲苯氯化取代后再水解的方法制备混合甲基苯酚,随后通过蒸馏分离得到2,6-二甲基苯酚。苯酚液相烷基化则以苯酚和甲醇为原料,通过催化剂实现烷基化反应,但产物复杂且不易分离^[8]。

苯酚气相烷基化与液相烷基化类似,只需将苯酚和甲醇汽化,通过固定床反应器中的催化剂实现催化反应。该

收稿日期 Submitted date 2025-05-14; 修回日期 Revised date 2025-06-20; 录用日期 Accepted date 2025-07-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22578279); 辽宁省教育厅基础科研项目(LJ212410149038); 辽宁省科技厅科技计划联合项目(2025-BSLH-346); 辽宁省教育厅科技创新团队项目(LJ222410149014); 沈阳化工大学达标立项项目(2024DB002)

*联系人, mingdong.zhou@syuct.edu.cn; youzixin@syuct.edu.cn

引用本文: 杨志远,张茗瑞,周明东,等. 非贵金属复合氧化物高效催化苯酚烷基化[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 16-20.

Citation: YANG Z Y, ZHANG M R, ZHOU M D, et al. High-efficiency catalysis of phenol alkylation by non-precious metal composite oxides [J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 16-20.

方法主要产物为邻甲基苯酚,但通过控制反应条件及选择合适的催化剂可获得较高的2,6-二甲基苯酚选择性。该方法适合连续生产,流程简单^[9]。目前,该反应常用的催化剂包括金属氧化物催化剂、水滑石催化剂和分子筛催化剂^[10-13]。然而,水滑石和分子筛类催化剂的选择性较差,容易生成副产物且较易失活^[14-15]。

金属氧化物催化剂对C-烷基化反应表现出良好的催化性能,并具有较高的可修饰性^[16-17]。其比表面积大、活性中心丰富,对反应物的吸附能力强,有利于烷基化反应的进行。此外,金属氧化物催化剂中存在Lewis酸性和碱性位点,可促进苯酚质子化,从而增强邻位的活性^[18]。金属氧化物复合催化剂的合成工艺简单,成本较低,具有显著的成本效益^[19-20]。改变复合金属氧化物中不同有效成分及其比例,可有效调控催化活性和选择性^[21-23]。然而,目前该类催化剂在转化率、选择性及反应温度等方面存在问题,尚未得到广泛应用^[24-27]。其他合成2,6-二甲基苯酚的方法,如以2,6-二甲基卤苯为原料进行碱性条件下的亲核取代反应^[28]、以二甲基环己酮为原料直接芳构化生成2,6-二叔丁基苯酚^[29]以及利用(2Z,5Z)-2,6-二溴庚-2,5-二烯与CO₂反应生成2,6-二甲基苯酚^[30],均因成本过高而难以实现工业化。

本实验采用共沉淀法制备一种基于铁(Fe)、钒(V)和锆(Zr)的多金属复合氧化物催化剂,并在固定床反应器中催化苯酚甲基化合成2,6-二甲基苯酚。通过优化反应配比、溶剂和反应温度等因素,实现较高的转化率和良好的选择性,为2,6-二甲基苯酚的工业化生产提供一种新的催化剂选择。

1 实验部分

1.1 主要原料

九水硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O],质量分数98.6%,上海皓鸿生物医药科技有限公司;偏钒酸铵(NH₄VO₃),质量分数99%,阿拉丁生化科技股份有限公司;八水合氧氯化锆(ZrOCl·8H₂O),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;草酸(H₂C₂O₄),质量分数99.47%,上海毕得医药科技有限公司;氨水,质量分数25%,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;苯酚,分析纯,山东科源生化有限公司;甲醇,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;去离子水,自制。

1.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用(GC-MS),7890A/5975C,安捷伦科技有限公司;气相色谱仪(GC),C123860,日本岛津公司;多晶X射线衍射仪(PXRD),Bruker D8 ADVANCE,德国布鲁克仪器公司;电热鼓风干燥箱,WGL-30BE,天津市泰斯特仪器有限公司;马弗炉,BFC-1200-36L,安徽科晔仪器有限公司;固定床反应器,KMFBR-G4L2-P1-500,安徽科晔仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,巩义市创远仪器制造有限公司;电子天平,ESJ80-5A,沈阳神宇龙腾天平有限公司。

1.3 样品制备

催化剂的合成:将一定量Fe(NO₃)₃·9H₂O溶于水,逐渐滴加入一定配比的NH₄VO₃、ZrOCl·8H₂O、H₂C₂O₄混合水溶液中,得到混合盐溶液,并向其中滴加氨水至pH值为6~8。得到的混合物在油浴锅90℃下回流2h,过滤固体产物,将其在160℃干燥箱内干燥2h,然后转移至马弗炉中,在450℃条件下煅烧2h,得到最终产品Fe_aV_bZr_cO_d(其中a、b、c、d之比代表对应原子的物质的量比)。表1为合成的催化剂种类。产品均为均匀块状固体。

表1 合成的催化剂种类

Tab.1 Types of synthesized catalysts

序号	催化剂
1	Fe ₅₀ V ₂₂ O ₁₁₉
2	Fe ₅₀ V ₂₂ Zr ₄ O ₁₂₇
3	Fe ₅₀ V ₂₂ Zr ₈ O ₁₃₅
4	Fe ₅₀ V ₂₂ Zr ₁₀ O ₁₃₉
5	Fe ₅₀ V ₂₂ Zr ₁₆ O ₁₅₁
6	Fe ₅₀ V ₄₄ Zr ₈ O ₁₇₉
7	Fe ₅₀ V ₄₄ Zr ₁₆ O ₁₉₅
8	Fe ₇₅ V ₄₄ Zr ₈ O _{216.5}
9	Fe ₅₀ V ₃₃ Zr ₁₀ O ₁₆₁

2,6-二甲基苯酚的合成:反应在固定床连续流动反应装置中进行,反应列管内径为8mm,管长300mm。装填5g催化剂后,其上下两端分别用石英砂填充。随后,按照设定的物料比通入苯酚、甲醇和水。利用注射泵以0.3mL/min的流速将苯酚和甲醇的混合物依次经过预热器、汽化器和反应器,最终进入催化剂床层。生成物经收集器冷凝为液体,反应稳定后,定时取样并采用气相色谱法分析其组成。图1为催化2,6-二甲基苯酚合成路线。

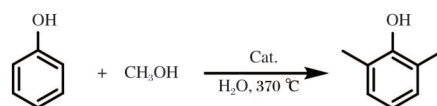


图1 催化2,6-二甲基苯酚合成路线

Fig.1 Catalytic synthesis route of 2,6-dimethylphenol

金属元素配比的选择:配制不同比例铁、钒、锆盐溶液,使用共沉淀法合成不同的金属复合氧化物催化剂。将苯酚、甲醇和水的物质的量比为1.0:5.0:1.0的混合溶液泵入固定床反应器在370℃下进行反应。采用气相色谱仪分析其产品,测试不同配比的催化剂在该条件下的转化率与选择性。

反应物配比的选择:向反应列管中装填5g催化剂Fe₅₀V₄₄Zr₈O₁₇₉,催化剂段上下用石英砂装填。然后以不同物料比的苯酚、甲醇和水混合溶液泵入固定床反应器在370℃下进行反应。采用气相色谱仪分析其产品,测试不同配比的物料在该催化剂催化下的转化率与选择性。

1.4 性能测试与表征

GC测试:取少量反应液并用甲醇稀释,经0.22 μm 有机相滤膜过滤后转移至GC样品瓶。采用HP-5毛细管色谱柱(30.00 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm),进样口温度220 $^{\circ}\text{C}$,分流比10:1,氦气载气流速1.0 mL/min,程序升温初始80 $^{\circ}\text{C}$ 保持3 min,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至230 $^{\circ}\text{C}$ 并维持3 min,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$ 并维持3 min。氢火焰离子化检测器温度260 $^{\circ}\text{C}$,氢气流量40 mL/min,空气流量400 mL/min。

GC-MS测试:量取一定量的反应液,将甲醇旋干,用乙酸乙酯(EA)萃取,然后加入无水硫酸镁干燥,经0.22 μm 有机相滤膜过滤后转移至样品瓶。采用DB-5MS毛细管色谱柱(30.00 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),进样口温度280 $^{\circ}\text{C}$,不分流;氦气流速1.2 mL/min;程序升温初始50 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min;以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至280 $^{\circ}\text{C}$ 并维持5 min。质谱接口温度280 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;电子轰击电离模式70 e;四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟5 min;全扫描范围质荷比40~350。

催化剂寿命测试:循环使用催化剂 $\text{Fe}_{50}\text{V}_{44}\text{Zr}_8\text{O}_{179}$,向反应列管中装填5 g催化剂 $\text{Fe}_{50}\text{V}_{44}\text{Zr}_8\text{O}_{179}$ 后,催化剂段上下用石英砂装填。然后以物料比苯酚、甲醇和水为1.0:10.0:2.5的混合溶液泵入固定床反应器在370 $^{\circ}\text{C}$ 下进行反应。定时对接收的反应液取样并进行气相监测,记录进料量。

PXRD测试:分别取新制催化剂与失活催化剂,分别置于玛瑙研钵中,充分研磨至无明显颗粒感,随后取适量均匀填充于样品槽内,使用载玻片轻压形成平整表面。测试采用X射线衍射仪,设置Cu K α 辐射源(λ 为0.154 06 nm),工作电压40 kV,电流40 mA,扫描范围10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$,扫描步长0.02 $^{\circ}$,每步停留时间0.5 s。通过Jade软件对原始数据进行平滑处理与背底扣除,匹配ICDD标准卡片,确定物相组成。

2 结果与讨论

2.1 金属元素配比的选择

图2为金属元素对比对转化率和选择性的影响。从图2可以看出,金属氧化物中不添加Zr时,催化反应转化率仅为49.0%,加入Zr后,转化率显著提升,氧化锆能提供质子,从而促进烷基化反应;另外氧化锆晶格中的氧原子可能参与到烷基化反应中,促进其烷基化反应进行。增加V含量后,转化率和选择性逐渐提升,但当进一步提升V含量时,催化剂的结构开始变得松散,结块性差。为避免堵塞固定床反应器,未进行进一步尝试。在金属Fe、V和Zr物质的量比为50:44:8时,转化率达到最大的81.3%,选择性达到最大的57.7%。而提升Zr含量时,转化率和选择性没有提升。因此,最优的金属元素Fe、V和Zr物质的量比为50:44:8。

2.2 反应物配比的选择

图3为反应物对比对转化率和选择性的影响。从图3可以看出,当苯酚、甲醇和水的物质的量比为1.0:5.0:1.0时,催化转化率可以达到81.3%,选择性可以达到57.5%。

当其他反应物不变时,增加甲醇含量,转化率有提升趋势,但提升不大,选择性则有下降趋势,证明甲醇过量不能无限提升苯酚转化率。当苯酚和甲醇的量不变时,增加水的比例,转化率和选择性显著提升。主要原因是水可以降低羟基与金属作用,抑制羟基去质子化;另外可以降低苯酚吸附能,减少苯甲醚形成的副反应。综合成本来看,苯酚、甲醇、水的物质的量比为1.0:10.0:2.5时,转化率为99.9%,选择性为82.0%,为最优条件。

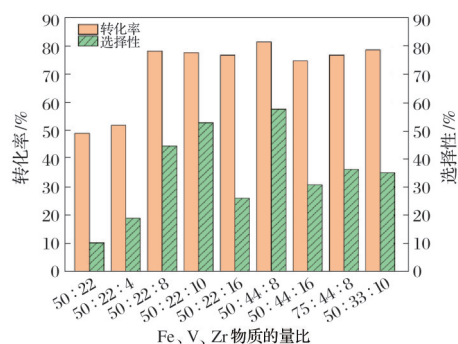


图2 金属元素对比对转化率和选择性的影响
Fig.2 Effect of metal element ratio on conversion rate and selectivity

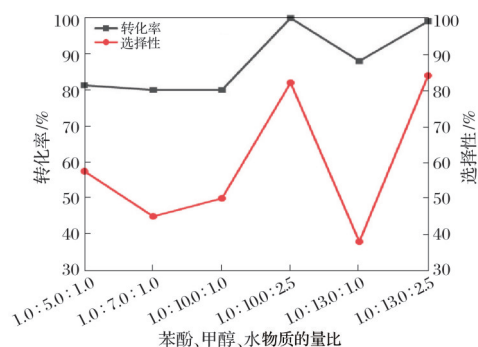


图3 反应物对比对转化率和选择性的影响
Fig.3 Effect of reactant ratio on conversion rate and selectivity

2.3 产物分布分析

表2为产物的GC-MS物种分析结果。从表2可以看出,产物中2,6-二甲基苯酚含量为83.18%,剩余组分主要有三甲基苯酚(10.19%)、邻甲基苯酚(3.66%)、二甲基苯甲醚(1.13%)、四甲基苯酚(0.75%)等。目标物2,6-二甲基苯酚(沸点220~222 $^{\circ}\text{C}$)与主要杂质沸点存在显著差异。邻甲基苯酚沸点191~193 $^{\circ}\text{C}$;2,3,6-三甲基苯酚沸点235~237 $^{\circ}\text{C}$;2,4,6-三甲基苯酚沸点243~245 $^{\circ}\text{C}$;四甲基苯酚沸点最高,为260~265 $^{\circ}\text{C}$ 。该梯度分布为多级分离提供了热力学基础,通过相平衡计算确定最佳分离序列,可以通过精馏等方式进一步纯化。

2.4 催化剂寿命分析

图4为催化剂循环使用的转化率和选择性曲线。从图4可以看出,在进料量达372 g时,选择性仍可达77.9%。在进料量达920 g时,转化率仍可达89.1%。注射泵在0.3 mL/min速度工作时,该催化剂可以使用超80 h,仍具有

可观的转化率和活性。该催化剂制备成本低廉,制备流程简单,具有应用于工业化生产的潜质。

表2 产物的GC-MS物种分析结果

Tab.2 GC-MS species identification results of products

出峰时间/min	w/%	化合物名称	匹配度/%
4.329	3.66	邻甲基苯酚	97
4.566	1.13	3,4-二甲基茴香醚	94
		2,4-二甲基苯甲醚	94
		2,6-二甲基苯甲醚	94
5.165	83.18	2,6-二甲基苯酚	97
6.737	6.82	2,4,6-三甲基苯酚	95
		2,3,6-三甲基苯酚	94
		2,3,5-三甲基苯酚	94
7.149	3.37	2,3,5-三甲基苯酚	95
		2,4,6-三甲基苯酚	95
		3,4,5-三甲基苯酚	94
9.035	0.75	2,3,4,6-四甲基苯酚	94
		2,3,5,6-四甲基苯酚	93

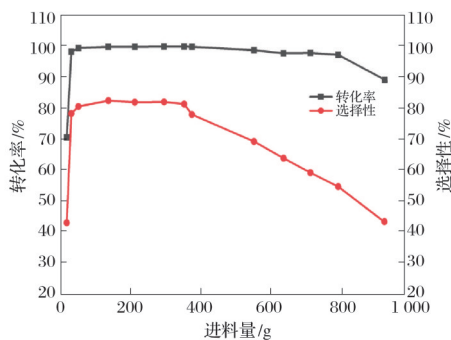


图4 催化剂循环使用的转化率和选择性曲线

Fig.4 Conversion rate and selectivity curves for catalyst recycling

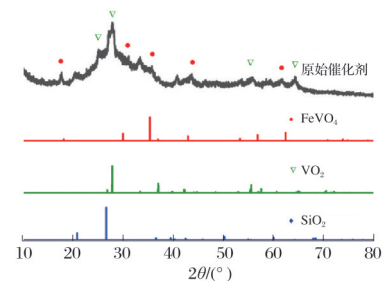
2.5 催化活性组分分析

图5为原始催化剂和失活催化剂的PXRD谱图。从图5可以看出,原始催化剂具有 FeVO_4 (PDF 75-1519)及 VO_2 (PDF 82-0661)的特征衍射峰,证明了材料中金属氧化物的主要存在晶型。失活后的催化剂相较初始催化剂缺少 VO_2 的衍射峰,发现其中除部分固定床中的石英砂(SiO_2 衍射峰)外,剩余部分为 FeVO_4 的衍射峰。可能由于Zr的添加量太少,因此无明显氧化锆的衍射峰。结合前文实验结果,发现其中随着V含量的增加,转化率和选择性也明显提高。因此,综合推测钒氧化物物种为重要的活性组分。同样,前文也提到过随着V含量的提升,催化剂结构会变得松散。由此可以推断出 VO_2 在该催化剂中与其他金属氧化物相互结合能力不强。这也可能是作为重要活性组分的 VO_2 会在反应体系中更容易流失并且导致催化剂失活的原因。

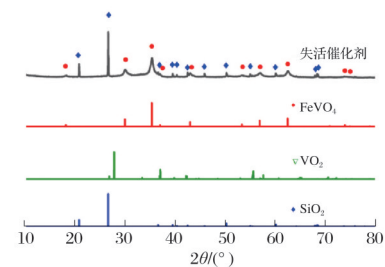
2.6 催化机制分析

研究催化剂的催化机制有利于分析其构效关系以及开发新型的高效催化剂。通过文献调研,推断烷基化催化机制,如图6所示。从图6a可以看出,首先催化剂氧化甲

醇脱氢进攻苯酚 α 位,可转化为烯酮式,甲醇进攻可得到邻甲基苯酚;或甲醇脱氢进攻直接形成水杨醛,甲醇进攻形成醚,通过催化剂氧化,经Mars-van Krevelen机理,即首先晶格氧参与反应,反应物吸附于催化剂表面,与金属氧化物中的晶格氧(O^{2-})结合,发生氧化反应,生成含氧化合物。在此过程中,金属中心被还原,同时形成氧空位。然后产物脱附,氧化产物从催化剂表面脱附,留下还原态的催化剂及表面氧空位。最后催化剂再氧化,将还原态金属重新氧化,并补充晶格氧,完成催化循环,最后形成邻甲基苯酚;生成的邻甲基苯酚通过甲基的诱导效应,使间位C—H电子云密度降低,更易被活化。第二分子 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 进攻时,甲基的立体阻碍迫使反应沿最小空间阻力路径进行2,6-位取代的过渡态构象能比2,4-位更低,因此主要产物为2,6-二甲基苯酚。另外,从图6b可以看出,催化剂的酸碱位点也可以活化苯酚和甲醇,金属氧化物表面酸性位点通过配位作用极化苯酚的羟基氧,促使苯酚以邻位C—H键吸附于催化剂表面。同时,碱性位点使甲醛的羟基活化,形成羟甲基阳离子,从而实现烷基化。



(a) 原始催化剂



(b) 失活催化剂

图5 原始催化剂和失活催化剂的PXRD谱图

Fig.5 PXRD patterns of fresh and deactivated catalysts

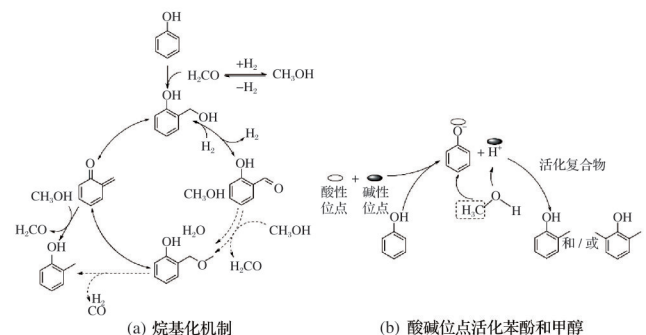


图6 烷基化催化机制

Fig.6 Catalytic mechanism of alkylation

3 结论

本研究设计合成一种Fe、V、Zr基的多金属复合氧化物催化剂,催化苯酚甲基化,形成2,6-二甲基苯酚。优化其合成条件,在最佳条件下,向反应列管中装填金属元Fe、V和Zr物质的量比为50:44:8的催化剂后,催化剂段上下用石英砂装填。然后以苯酚、甲醇和水物质的量比为1.0:10.0:2.5的混合溶液泵入固定床反应器,在370 °C下进行反应。在此最佳条件下,反应转化率可达99.9%,选择性可达82.0%。少量副产物主要为邻甲基苯酚,可继续烷基化反应,或通过精馏回收利用。通过成本较低的金属氧化物催化剂可完成原子利用率高的烷基化反应,且合成的2,6-二甲基苯酚附加值高,有很好的市场前景。

参考文献

- [1] YUE L, YANG Y B, YUAN N J, et al. Oxidative polymerization of 2,6-dimethyl-phenol to metal-free poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with controllable molecular weight[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2025, 64(16): 8287-8298.
- [2] 郑香兰, 袁晟, 黄华, 等. 苯酚甲醇气相烷基化合成2,6-二甲酚[J]. 广东化工, 2014, 41(7): 72-73.
- [3] QIAN S K, SHEN Y M, SHEN J Z, et al. Regulated synthesis and investigated properties of polyphenylene oxide: Status and perspectives [J]. Materials Today Communications, 2025, 46: 112475.
- [4] DIÉVART P, ALLOU L, LOUIS F, et al. Tropospheric multiphase chemistry of 2,5- and 2,6-dimethylphenols: Determination of the mass accommodation coefficients and the Henry's law constants[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006, 8(14): 1714-1723.
- [5] BORDUBANOVA E G, OGANESOVA E Y, LYADOV A S, et al. New polyfunctional lubricating oil additive based on a sulfur-containing derivative of 2,6-dimethylphenol[J]. Doklady Chemistry, 2023, 512(2): 267-271.
- [6] 张志德, 刘钦胜, 宫贵贞, 等. 2,6-二甲基苯酚的合成研究[J]. 精细与专用化学品, 2009, 17(7): 27-28.
- [7] REDDY A S, GOPINATH C S, CHILUKURI S. Selective ortho-methylation of phenol with methanol over copper manganese mixed-oxide spinel catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2006, 243(2): 278-291.
- [8] 潘宇, 梁雨峰, 温海波, 等. 2,6-二甲基苯酚合成方法的研究进展[J]. 化工科技, 2021, 29(2): 86-88.
- [9] 董鹏. 苯-甲醇高效烷基化催化剂构效关系研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- [10] KLIMKIEWICZ R, GRABOWSKA H, TETERYCZ H. Sn-Ce-Rh-O monophase system as a new type of ortho-selective catalyst for phenol alkylation[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 246(1): 125-136.
- [11] HUANG F T, LI L, GUAN M J, et al. A review of the process on vapor phase methylation of phenol with methanol[J]. Catalysis Letters, 2023, 153(3): 754-769.
- [12] CROCELLÀ V, CERRATO G, MAGNACCA G, et al. Gas-phase phenol methylation over Mg/Me/O (Me=Al, Cr, Fe) catalysts: Mechanistic implications due to different acid-base and dehydrogenating properties[J]. Dalton Transactions, 2010, 39(36): 8527-8537.
- [13] KANG Y H, LI S T, GAO J, et al. Catalytic alkylation of 2,6-xylene with methanol to alkylphenols over H-composite zeolite supported palladium nanoparticles[J]. Chemical Engineering Science, 2025, 308: 121420.
- [14] WALERCZYK W, ZAWADZKI M, GRABOWSKA H. Glycothermal synthesis and catalytic properties of nanosized $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ ($x=0, 0.5, 1.0$) spinels in phenol methylation[J]. Catalysis Letters, 2011, 141(4): 592-601.
- [15] SAD M E, PADRÓ C L, APESTEGUÍA C R. Phenol methylation on acid catalysts: Study of the catalyst deactivation kinetics and mechanism[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 475: 305-313.
- [16] LIU J Y, LIU X X, XU Q, et al. $(\alpha-Fe_2O_3)_{1-x}(V_2O_5)_x$ catalysts with enhanced acid-base property for the highly active and ortho-selective methylation of phenol[J]. Molecular Catalysis, 2021, 515: 111857.
- [17] CAVANI F, MASELLI L, PASSERI S, et al. Catalytic methylation of phenol on MgO-surface chemistry and mechanism[J]. Journal of Catalysis, 2010, 269(2): 340-350.
- [18] GRABOWSKA H, ZAWADZKI M, SYPER L. Transformation of anisole over $ZnAl_2O_4$ and $Fe_2O_3/ZnAl_2O_4$ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 265(2): 221-227.
- [19] WU Y, MEI J, CAI T Y, et al. Reducing the NO_x emissions during NH₃ oxidation with Nickel modified Fe_2O_3 -a promising cost-effective and environmentally friendly catalyst for NH₃ combustion[J]. Combustion and Flame, 2022, 237: 111845.
- [20] QIN Y, ZHANG X B, WANG F M, et al. Catalytic alkylation of phenol and methanol to 2,6-xylene using iron oxides synthesized via thermal decomposition of iron precursors[J]. Molecular Catalysis, 2025, 573: 114843.
- [21] XU L J, WANG L D, LI Y, et al. A novel high-entropy spinel ferrites $(CoNiCuZnMg)Fe_2O_4$ catalyst for H₂ production via steam reforming of derived volatiles from polypropylene and waste cooking oil[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 488: 150767.
- [22] ZHANG M Y, ZHOU X Y, LUO K L, et al. High entropy spinel oxide $(Ni_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2})Fe_2O_4$ nanofibers for efficient oxygen evolution reaction[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13(2): 1287-1301.
- [23] SHOUKAT B, HUSSAIN H, YASIN NAZ M, et al. Microwaves assisted deconstruction of HDPE waste into structured carbon and hydrogen fuel using $Al_2O_3-(Ni, Zn, Mg)Fe_2O_4$ composite catalysts[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2024, 47: 102368.
- [24] 黄华. $\alpha-Fe_2O_3$ 催化苯酚-甲醇烷基化选择性合成高品质邻甲酚的研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2016.
- [25] BRAGANZA C F, SALKER A V. Vapor phase methylation of phenol on Fe-substituted ZrO_2 catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(11): 1991-1996.
- [26] TABANELLI T, COCCHI S, GUMINA B, et al. Mg/Ga mixed-oxide catalysts for phenol methylation: Outstanding performance in 2,4,6-trimethylphenol synthesis with co-feeding of water[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 552: 86-97.
- [27] BALLARINI N, CAVANI F, PASSERI S, et al. Phenol methylation over nanoparticulate $CoFe_2O_4$ inverse spinel catalysts: The effect of morphology on catalytic performance[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 366(1): 184-192.
- [28] WIDLICKA D W, SINGER R A, HOTHAM I, et al. Copper-catalyzed hydroxylation of aryl halides using hydroxypicolinamide ligands[J]. Organic Process Research & Development, 2024, 28(7): 2732-2742.
- [29] CHEN J, QI S F, WANG Z G, et al. Ene-reductase-catalyzed aromatization of simple cyclohexanones to phenols[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(44): e202408359.
- [30] LYNCH C F, DOWNEY J W, ZHANG Y L, et al. Core-labeling (radio) synthesis of phenols[J]. Organic Letters, 2023, 25(39): 7230-7235.