

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 1 月 18 日 (18.01.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/010358 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 2/86 (2006.01) *B01J 29/64* (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01) *B01J 29/78* (2006.01)

B01J 29/16 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/106948

(22) 国际申请日: 2016 年 11 月 23 日 (23.11.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201610560095.1 2016 年 7 月 15 日 (15.07.2016) CN

(71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(72) 发明人: 许磊 (XU, Lei); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。李沛东 (LI, Peidong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。徐力 (XU, Li); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。袁扬扬 (YUAN, Yangyang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。张晓敏 (ZHANG, Xiaomin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 北京元周律知识产权代理有限公司 (PERIODIC LAW FIRM); 中国北京市西城

区德胜门外大街 36 号德胜凯旋大厦 B 座 1713 室, Beijing 100088 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING STYRENE FROM SIDE-CHAIN ALKYLATION OF METHYLBENZENE AND SYNTHESIS GAS

(54) 发明名称: 一种甲苯与合成气侧链烷基化制苯乙烯的方法

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for preparing styrene with high selectivity from methylbenzene and synthesis gas, comprising: leading raw gas containing methylbenzene and synthesis gas into a reactor, enabling the raw gas to be in contact with a dual-function catalyst that is subjected to hydrogen reduction, and performing a side-chain alkylation reaction to prepare styrene. The dual-function catalyst comprises alkaline molecular sieves and a metallic oxide. According to the method, the synthesis gas is used for replacing methanol to conduct the side-chain alkylation reaction of methylbenzene, so that the cost of raw materials can be reduced, a dehydrogenation step in a conventional styrene preparation process is omitted, the energy consumption is reduced, a hydrogen transfer reaction of styrene and methanol in the side-chain alkylation reaction of methylbenzene and methanol is avoided, and the styrene/ethylbenzene ratio of products is increased. The method has the characteristics of high methylbenzene conversion rate and high selectivity of styrene in the products.

(57) **摘要:** 本发明涉及一种甲苯与合成气高选择性制备苯乙烯的方法, 将含有甲苯和合成气的原料气通入反应器与经过氢气还原的双功能催化剂接触, 经侧链烷基化反应制备苯乙烯; 所述双功能催化剂包含碱性分子筛和金属氧化物。该方法通过以合成气替代甲醇进行甲苯侧链烷基化反应, 不仅可以降低原料成本, 省略传统苯乙烯制备过程中的脱氢步骤, 降低能耗, 而且避免了甲苯甲醇侧链烷基化反应中苯乙烯和甲醇的氢转移反应, 提高了产物的苯乙烯/乙苯比, 具有甲苯转化率高, 产物中苯乙烯选择性高等特点。

WO 2018/010358 A1

一种甲苯与合成气侧链烷基化制苯乙烯的方法

技术领域

本发明涉及一种甲苯与合成气制苯乙烯的新工艺，属于化工领域。

背景技术

苯乙烯（ST）是苯的衍生物中用量最大的化工产品，也是最基本的芳烃化学品，可用于制造聚苯乙烯（PS）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂（ABS）、发泡级聚苯乙烯（EPS）、苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）等多种下游化工产品。目前，工业上苯乙烯主要通过乙苯脱氢法制备。该工艺由苯和乙烯烷基化生成乙苯和乙苯脱氢制苯乙烯两步组成，不但工艺流程长，而且存在副反应多、能耗大、过度依赖石油资源等问题。基于乙苯脱氢法存在的问题，新的苯乙烯生产工艺的开发是化工领域的一个研究热点。在众多新工艺中，甲苯甲醇侧链烷基化制苯乙烯技术被认为有着很好的工业应用前景，该反应由 Sidorenko 等（Dokl. Akad. NaukSSSR, 1967, 173(1):132-134）于上世纪 60 年代首先报道，经过几十年的发展，一般认为深度改性的 CsX 分子筛有着较好的甲苯甲醇侧链烷基化活性，此类催化剂已被多次公开报道，如 US4140726、US8697539、CN103917504A 和 Catalysis Today 2014, 226:117-123 等。由于该过程甲醇分解量大，产物中苯乙烯易与甲醇发生氢转移反应生成乙苯等问题，该工艺至今未能成功实现工业化。

甲醇和产物中的苯乙烯发生氢转移反应以及甲醇的分解都与催化剂的碱强度有关，而催化剂具有较强的碱强度又是甲苯侧链活化的关键，因此提高甲苯的转化率和提高产物中苯乙烯的选择性以及抑制甲醇的分解有着不可调和的矛盾。

发明内容

本发明的目的在于提供一种甲苯与合成气制苯乙烯的方法，通过以合成气替代甲醇进行甲苯侧链烷基化反应，不仅可以降低原料成本，省略传统苯乙烯制备过程中的脱氢步骤，降低能耗，而且避免了甲苯甲醇侧链烷

基化反应中苯乙烯和甲醇的氢转移反应，提高了产物的苯乙烯/乙苯比，具有甲苯转化率高，产物中苯乙烯选择性高等特点。

所述甲苯与合成气侧链烷基化制苯乙烯的方法，其特征在于，将含有甲苯和合成气的原料气通入反应器与经过氢气还原的双功能催化剂接触，经侧链烷基化反应制备苯乙烯；

所述原料气中，合成气中 H_2 和 CO 的摩尔比例为 0.5~3:1，甲苯与合成气中 CO 的摩尔比例为 0.5~10:1；

所述双功能催化剂包含碱性分子筛和金属氧化物；

所述侧链烷基化反应的反应温度为 300~550℃，甲苯的质量空速 WHSV 为 0.2~6h⁻¹，反应压力为 0.1~30MPa。

优选地，所述原料气中，合成气中 H_2 和 CO 的摩尔比例为 0.5~1.5。

优选地，所述原料气中，甲苯与合成气中 CO 的摩尔比例为 0.5~6:1。
进一步优选地，所述原料气中，甲苯与合成气中 CO 的摩尔比例为 2~6:1。

优选地，所述侧链烷基化反应的反应温度为 350~500℃。

优选地，所述侧链烷基化反应的反应压力为 0.5~10Mpa。

作为一种实施方式，所述甲苯与合成气侧链烷基化制苯乙烯的方法，至少包含以下步骤：

a) 向载有双功能催化剂的反应器中通入氢气，300℃~550℃下还原 0.5 h~10h，得到经过氢气还原的双功能催化剂；

b) 步骤 a) 还原结束后，向反应器中通入原料气，在反应温度 350~500℃、甲苯的质量空速 WHSV 为 1~6h⁻¹、反应压力为 0.5~10Mpa 的条件下，原料气与经过氢气还原的双功能催化剂接触，经侧链烷基化反应制备苯乙烯。

优选地，步骤 a) 中氢气还原的时间为 1~5h。

优选地，所述双功能催化剂中，碱性分子筛与金属氧化物的质量比为 0.1~10:1。进一步优选地，所述双功能催化剂中，碱性分子筛与金属氧化物的质量比为 0.2~2:1。

优选地，所述碱性分子筛选自 L 型分子筛、β 型分子筛、丝光沸石分子筛、X 型分子筛、Y 型分子筛中的至少一种。所述碱性分子筛为碱金属型分子筛；所述碱金属选自 Na、K、Rb、Cs 中的至少一种。所述碱金属型分子筛可以通过商业途径购买所得，也可以通过非碱金属型分子筛（如铵型

或 H-型) 与碱金属离子溶液交换得到。

优选地, 所述碱性分子筛为经过甲苯转化促进元素改性的碱性分子筛;

所述甲苯转化促进元素选自 Na、K、Rb、Cs、Ti、B、N、P、Ce、La、W、Zn、Ag、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Co 中的至少一种。优选地, 所述甲苯转化促进元素选自 Rb、Cs、B、P 中的至少一种。

优选地, 所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 $\text{Si/Al}=1\sim10:1$ 。进一步优选地, 所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 $\text{Si/Al}=1\sim5:1$ 。更进一步优选地, 所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 $\text{Si/Al}=1\sim4:1$ 。

优选地, 所述金属氧化物含有锌的氧化物、铬的氧化物、铝的氧化物和金属 M 的氧化物;

其中, 所述金属 M 选自 Ti、Zr、V, Cu、Ag、Nb、Mo、Mn、W、Ta 中的至少一种。

优选地, 所述金属氧化物由锌的氧化物、铬的氧化物、铝的氧化物和金属 M 的氧化物组成; 所述金属氧化物中各金属元素的摩尔比为:

$$\text{Zn: Cr: Al: M:} = 10\sim40: 20\sim70: 10\sim50: 1\sim5。$$

进一步优选地, 所述金属氧化物由锌的氧化物、铬的氧化物、铝的氧化物和金属 M 的氧化物组成; 所述金属氧化物中各金属元素的摩尔比为:

$$\text{Zn: Cr: Al: M:} = 3.9\sim12.2: 3.9\sim17.2: 5.8\sim14.4: 1。$$

所述金属氧化物通过将相应金属的可溶性盐与沉淀剂混合共沉淀法制得。所述可溶性盐优选硝酸盐或醋酸盐, 所述沉淀剂选自碳酸钠、碳酸铵、碳酸钾或氨水。

作为一种优选的实施方式, 所述金属氧化物的制备步骤包括:

i) 将锌的可溶性盐、铬的可溶性盐、铝的可溶性盐和金属 M 的可溶性盐按照比例混合, 得到混合溶液 I;

ii) 搅拌加热混合溶液 I 至 $50\sim90^{\circ}\text{C}$ (优选 $65\sim75^{\circ}\text{C}$), 加入沉淀剂, 调节体系 pH 至 $7\sim8$;

iii) $60\sim80^{\circ}\text{C}$ 下老化至少 3h 后, 分离得到固体, 经 $110\sim130^{\circ}\text{C}$ 烘干、 $450\sim600^{\circ}\text{C}$ 焙烧 $1\sim6\text{h}$ 即得到所述金属氧化物。

作为一种优选的实施方式, 所述双功能分子筛通过以下步骤制备得到:

(I) 采用离子交换和/或等体积浸渍法, 用含有甲苯转化促进元素的化

合物对碱性分子筛进行改性；

所述甲苯转化促进元素选自 Na、K、Rb、Cs、Ti、B、N、P、Ce、La、W、Zn、Ag、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Co、V 中的至少一种；

(II) 采用共沉淀方法制备金属氧化物：50~90℃搅拌条件下，向含有 Zn 元素、Cr 元素、Al 元素和 M 元素的溶液中加入沉淀剂，至体系 pH 值至 7~8 后，于 60~80℃下老化 4h，所得固体经干燥、450℃~600℃煅烧 1~6h，即得所述金属氧化物；

(III) 将步骤 (I) 改性得到的碱性分子筛和步骤 (II) 制备得到的金属氧化物按照下述 3 种方式中的至少一种，制备得到双功能催化剂：

方式 (1)：碱性分子筛和金属氧化物分别成型后，经机械混合均匀；

方式 (2)：将碱性分子筛和金属氧化物分别研磨或球磨机球磨，经混合均匀后，再进行催化剂成型；

方式 (3) 将碱性分子筛和金属氧化物混合后，经研磨或球磨机球磨 1~40h 后再进行催化剂成型。

作为一种实施方式，所述反应器的数目为至少一个，所述反应器选自固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器中的至少一种。

作为一种实施方式，所述反应器的数目大于 1 个，每个反应器中包含至少一个双功能催化剂床层，每个反应器直接通过串联和/或并联的方式连接。

本发明的有益效果包括但不限于：

(1) 本发明所提供的制苯乙烯的方法，具有甲苯转化率高，产物中苯乙烯选择性高等特点。

(2) 本发明所提供的制苯乙烯的方法，利用合成气作为甲苯的侧链烷基化试剂制备苯乙烯，避免了甲苯甲醇侧链烷基化反应中苯乙烯和甲醇的氢转移反应，提高了产物的苯乙烯/乙苯比，不仅有效的抑制了产物中乙苯的生成，也降低了甲苯侧链烷基化反应的原料成本。

(3) 本发明所提供的制苯乙烯的方法，所采用的双功能催化剂稳定性好，在固定床反应器上，连续运行 500h 的未见有明显的失活现象。

(4) 本发明所提供的制苯乙烯的方法，操作简便，满足工业应用要求，

便于进行大规模工业化生产。

具体实施方式

下面结合实施例详述本发明，但本发明并不局限于这些实施例。同时实施例只是给出实现制备苯乙烯的部分条件，但并不意味着必须满足这些条件才可以达到此目的。

如无特别说明，实施例中所采用原料均来自商业购买，仪器设备采用厂家推荐的参数设置。

实施例中，催化剂的元素组成采用 PANAbalytical 公司的 Axios 2.4KW 型 X 射线荧光分析仪（XRF）测定。

实施例中，产物采用安捷伦 7890A 色谱在线分析。烃类组分采用 Agilent CP-WAX 25m×32 μm×1.2 μm 毛细管柱分离，FID 检测器检测，Porapark Q 4m×1/8" 填充柱分离 CO、CO₂ 和 H₂，TCD 检测器检测。实施例中，甲苯的转化率 $X_{\text{甲苯}}$ 、一氧化碳转化率 X_{CO} 、苯乙烯选择性 $S_{\text{苯乙烯}}$ 和乙苯选择性 $S_{\text{乙苯}}$ 的计算方法如下：

$$X_{\text{甲苯}} = \frac{\text{反应器进料中甲苯摩尔数} - \text{反应器出料中甲苯摩尔数}}{\text{反应器进料中甲苯摩尔数}} \times 100\%$$

$$X_{\text{CO}} = \frac{\text{反应器进料中CO摩尔数} - \text{反应器出料中CO摩尔数}}{\text{反应器进料中CO摩尔数}} \times 100\%$$

$$S_{\text{苯乙烯}} = \frac{\text{产物中苯乙烯的摩尔数}}{\text{产物中芳烃的总摩尔数}} \times 100\%$$

$$S_{\text{乙苯}} = \frac{\text{产物中乙苯的摩尔数}}{\text{产物中芳烃的总摩尔数}} \times 100\%$$

实施例 1 碱性分子筛样品的制备

实施例中所采用的碱金属型分子筛均来自商业购买。采用离子交换和/或等体积浸渍法，用含有甲苯转化促进元素的化合物对碱性分子筛进行改性；具体步骤为：

离子交换法：取 15g 分子筛置于 100mL 含有甲苯转化促进元素化合物的离子交换液中，80℃下交换 2h，按相同步骤交换 4 次后用去离子水抽滤洗涤至滤出液达到中性为止，120℃烘干过夜，500℃空气中焙烧 5h，样品经压片、破碎并筛分为 20~40 目备用。

等体积浸渍：首先将待浸渍载体抽真空，然后用去离子水测定载体对去离子水的饱和吸附量。按负载量计算出所需浸渍前驱物的质量，将相应质量的前驱物溶于载体饱和吸附所需质量的去离子水中，搅拌均匀，制成浸渍液取待浸渍样品置于浸渍液中，在室温下等体积浸渍 24 小时后，经 120℃烘干，550℃空气中焙烧 4h 备用。

所得样品编号与具体实验方法和条件的关系如表 1 所示。

表 1

样品	分子筛	改性方法	离子交换液/浸渍液种类浓度
Z-1 [#]	NaX Si/Al=1.17	离子交换	离子交换液：0.5mol/L CsOH 溶液
Z-2 [#]	NaY Si/Al=2.51	离子交换	离子交换液：0.5mol/L CsOH 溶液
Z-3 [#]	NaX Si/Al=1.17	离子交换后 等体积浸渍	离子交换液：0.5mol/L CsOH 溶液 等体积浸渍液：0.531mol/L CsOH 溶液
Z-4 [#]	NaX Si/Al=1.17	离子交换后 等体积浸渍 两次	离子交换液：0.5mol/L CsOH 溶液 等体积浸渍液 a：0.531mol/L CsOH 溶液 等体积浸渍液 b：0.127mol/L 磷酸溶液
Z-5 [#]	KL Si/Al=3.15	等体积浸渍	等体积浸渍液：0.6mol/L RuOH 溶液
Z-6 [#]	Naβ Si/Al=3.93	离子交换后 等体积浸渍 两次	离子交换液：0.5mol/L CsOH 溶液 等体积浸渍液 a：0.531mol/L CsOH 溶液 等体积浸渍液 b：0.16mol/L 硼酸溶液

实施例 2 金属氧化物样品的制备

OX-1[#]的制备:

取 8.2g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6.3g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 7.5g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、0.9g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的金属盐溶于 100mL 去离子水中, 70℃下高速搅拌下, 加入 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 至 7, 80℃下恒温老化 5h, 过滤, 洗涤, 120℃烘干过夜, 520℃焙烧 2h, 样品经压片、破碎并筛分为 20~40 目备用, 所得样品记为 OX-1[#]。

OX-2[#]~OX-5[#]的制备:

具体实验步骤同 OX-1[#]的制备, 金属盐的种类、用量以及沉淀剂溶液与样品编号的关系如表 2 所示。

表 2

样品	金属盐	沉淀剂溶液	pH	老化温度和时间
OX-1 [#]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 8.2g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 6.3g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 7.5g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0.9g	1mol/L Na_2CO_3 溶液	7	80℃ 5h
OX-2 [#]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 4.2g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 8.5g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 8.9g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 0.5g	1mol/L Na_2CO_3 溶液	7.5	75℃ 4h
OX-3 [#]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 8.2g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 6.3g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 7.5g AgNO_3 : 0.7g	饱和 Na_2CO_3 溶液	7.5	80℃ 6h
OX-4 [#]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 4.2g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 8.5g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 8.9g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 0.5g	15wt%氨水	8	80℃ 10h
OX-5 [#]	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 2.9g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 10.8g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 8.3g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.7g	1mol/L K_2CO_3 溶液	7	80℃ 3h

实施例 3 碱性分子筛样品和金属氧化物样品的元素组成分析

采用 XRF 对样品 Z-1[#]~Z-6[#]以及样品 OX-1[#]~OX-5[#]的元素组成进行分析，结果如表 3 和表 4 所示：

表 3

样品	组成及质量含量（以氧化物计）
Z-1[#]	Na ₂ O: 6.87% Cs ₂ O: 34.21% SiO ₂ : 34.46% Al ₂ O ₃ : 24.46%
Z-2[#]	Na ₂ O: 3.44% Cs ₂ O: 31.28% SiO ₂ : 48.75% Al ₂ O ₃ : 16.54%
Z-3[#]	Na ₂ O: 6.87% Cs ₂ O: 37.81% SiO ₂ : 32.58% Al ₂ O ₃ : 23.12%
Z-4[#]	Na ₂ O: 6.79% Cs ₂ O: 37.39% P ₂ O ₅ : 0.712% SiO ₂ : 32.22% Al ₂ O ₃ : 22.86%
Z-5[#]	K ₂ O: 12.76% Ru ₂ O: 5.64% SiO ₂ : 67.28% Al ₂ O ₃ : 17.33%
Z-6[#]	Na ₂ O: 1.91% Cs ₂ O: 26.05% B ₂ O ₃ : 0.71% SiO ₂ : 58.52% Al ₂ O ₃ : 12.66%

表 4

样品	金属元素摩尔比例
OX-1[#]	Zn: Cr: Al: Cu (M): =7.5: 4.6: 7.1: 1
OX-2[#]	Zn: Cr: Al: Cu (M): =7.1: 9.6: 9.9: 1
OX-3[#]	Zn: Cr: Al: Ag (M): =7.5: 3.9: 5.8: 1
OX-4[#]	Zn: Cr: Al: Zr (M): =12.2: 17.2: 14.4: 1
OX-5[#]	Zn: Cr: Al: Mn (M): =3.9: 10.2: 8.2: 1

实施例 4 双功能催化剂样品的制备

将实施例 1 制备得到的碱性分子筛样品 Z-1[#]~Z-6[#]中的至少一种和金属氧化物样品 OX-1[#]~OX-5[#]中的至少一种在 QM-3SP2 型球磨机上球磨 20h 后, 样品经压片、破碎并筛分为 20~40 目备用。

所得双功能催化剂样品的编号与其所含碱性分子筛样品和金属氧化物样品种类和质量比例的关系如表 5 所示。

表 5

样品	碱性分子筛样品和金属氧化物样品的种类及质量比
CAT-1[#]	OX-1 [#] : Z-1 [#] =2:1
CAT-2[#]	OX-1 [#] : Z-1 [#] =1:1
CAT-3[#]	OX-1 [#] : Z-1 [#] =1:2
CAT-4[#]	OX-1 [#] : Z-1 [#] =1:5
CAT-5[#]	OX-1 [#] : Z-3 [#] =1:2
CAT-6[#]	OX-1 [#] : Z-4 [#] =1:2
CAT-7[#]	OX-1 [#] : Z-2 [#] =1:2
CAT-8[#]	OX-3 [#] : Z-5 [#] =1:2
CAT-9[#]	OX-4 [#] : Z-6 [#] =1:2
CAT-10[#]	OX-5 [#] : Z-4 [#] =1:2

实施例 5 催化剂评价（不同催化剂）

分别取 20~40 目的样品 Z-1[#]~Z-4[#]、样品 CAT-1[#]~CAT-10[#]各 1g，装填在小型固定床反应器中，两端装填石英砂后，首先在 10mL/min 流速的氢气气氛下 350℃还原 4h，然后通入合成气，通过背压阀，使体系压力升至预定反应压力 2MPa，压力稳定后，以高压微量进料泵通入原料甲苯，进料量按甲苯计算，重时空速 WHSV=2h⁻¹，合成气组成为 H₂/CO（摩尔比）为 2:1，进料中甲苯/CO(摩尔比)为 2:1，反应在 440℃条件下进行操作。反应两小时样品 Z-1[#]~Z-4[#]、样品 CAT-1[#]~CAT-10[#]的结果列于表 6。

表 6

催化剂	甲苯转化率 (%)	CO 转化率 (%)	苯乙烯选择性 (%)	乙苯选择性 (%)
Z-1 [#]	0.31	0.11	——	——
Z-2 [#]	0.36	0.13	——	——
Z-3 [#]	0.39	0.31	——	——
Z-4 [#]	0.22	0.14	——	——
CAT-1 [#]	2.11	6.49	74.65	18.78
CAT-2 [#]	5.93	16.92	78.14	14.42
CAT-3 [#]	8.22	22.13	81.52	9.33
CAT-4 [#]	3.97	9.6	87.31	5.14
CAT-5 [#]	12.39	32.7	79.44	8.23
CAT-6 [#]	17.21	53.59	65.22	21.31
CAT-7 [#]	4.92	12.98	84.21	8.94
CAT-8 [#]	8.92	22.16	78.91	10.69
CAT-9 [#]	11.98	29.71	84.35	9.59
CAT-10 [#]	16.25	30.59	82.69	8.98

*芳烃产物中除苯乙烯乙苯外，主要是异丙苯；一氧化碳转化的产物中还有部分二氧化碳，以上两项表中未列出；Z-1[#]~Z-4[#]作为催化剂时的产物中几乎没有发现乙苯和苯乙烯的存在。

实施例 6 催化剂评价（不同进料比例）

取 1g20~40 目的催化剂样品 CAT-3[#]装填在小型固定床反应器中，催化剂两端装填石英砂，催化剂首先在 10mL/min 流速的氢气气氛下 350℃还原 4h，然后通入合成气，通过背压阀，使体系压力升至预定反应压力 2MPa，压力稳定后，以高压微量进料泵通入原料甲苯，进料量按甲苯计算，重时空速 WHSV=2h⁻¹，合成气组成为 H₂/CO（摩尔比）为 2:1，反应在 440℃条

件下进行操作，进料中甲苯/CO(摩尔比)分别取 1:2、3:1、6:1，反应两小时的结果列于表 7。

表 7

进料中甲苯/CO(摩尔比)	甲苯转化率 (%)	CO 转化率 (%)	苯乙烯选择性 (%)	乙苯选择性 (%)
1:2	14.2	9.37	76.85	14.98
3:1	5.27	20.39	83.21	8.74
6:1	2.93	22.67	86.98	5.94

实施例 7 催化剂评价（不同反应温度）

取 1g 20~40 目的催化剂样品 CAT-3[#]装填在小型固定床反应器中，催化剂两端装填石英砂，催化剂首先在 10mL/min 流速的氢气气氛下 350℃还原 4h，然后通入合成气，通过背压阀使体系压力升至预定反应压力 2MPa，压力稳定后，以高压微量进料泵通入原料甲苯，进料量按甲苯计算，重时空速 WHSV=2h⁻¹，合成气组成为 H₂/CO（摩尔比）2:1，进料中甲苯/CO(摩尔比)2:1，反应温度分别取 380℃和 470℃，反应两小时的结果列于表 8。

表 8

反应温度	甲苯转化率 (%)	CO 转化率 (%)	苯乙烯选择性 (%)	乙苯选择性 (%)
380℃	3.12	8.03	93.22	4.32
470℃	11.21	30.27	66.41	22.34

以上所述，仅是本发明的几个实施例，并非对本发明做任何形式的限制，虽然本发明以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本发明，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明技术方案的范围，利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均属于本发明技术方案范围内。

权利要求

1、一种甲苯与合成气制苯乙烯的方法，其特征在于将含有甲苯和合成气的原料气通入反应器与经过氢气还原的双功能催化剂接触，经侧链烷基化反应制备苯乙烯；

所述原料气中，合成气中 H_2 和 CO 的摩尔比例为 $0.5\sim 3:1$ ，甲苯与合成气中 CO 的摩尔比例为 $0.5\sim 10:1$ ；优选地，合成气中 H_2 和 CO 的摩尔比例为 $0.5\sim 1.5:1$ ；甲苯与合成气中 CO 的摩尔比例为 $2\sim 6:1$ ；

所述双功能催化剂包含碱性分子筛和金属氧化物；

所述侧链烷基化反应的反应温度为 $300\sim 550^\circ C$ ，甲苯的质量空速 WHSV 为 $0.2\sim 6h^{-1}$ ，反应压力为 $0.1\text{ MPa} \sim 30\text{ MPa}$ ；优选地，所述侧链烷基化反应的反应温度为 $350\sim 500^\circ C$ ；反应压力为 $0.5\sim 10\text{ MPa}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，至少包含以下步骤：

a) 向载有双功能催化剂的反应器中通入氢气， $300\sim 550^\circ C$ 下还原 $0.5\text{ h} \sim 10\text{ h}$ ，得到经过氢气还原的双功能催化剂；

b) 步骤 a) 还原结束后，向反应器中通入原料气，在反应温度 $350\sim 500^\circ C$ 、甲苯的质量空速 WHSV 为 $1\sim 6h^{-1}$ 、反应压力为 $0.5\sim 10\text{ MPa}$ 的条件下，原料气与经过氢气还原的双功能催化剂接触，经侧链烷基化反应制备苯乙烯。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述双功能催化剂中，碱性分子筛与金属氧化物的质量比为 $0.1\sim 10:1$ 。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱性分子筛选自 L 型分子筛、 β 型分子筛、丝光沸石分子筛、X 型分子筛、Y 型分子筛中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱性分子筛为经过甲苯转化促进元素改性的碱性分子筛；

所述甲苯转化促进元素选自 Na、K、Rb、Cs、Ti、B、N、P、Ce、La、W、Zn、Ag、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Co 中的至少一种。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述碱性分子筛中的硅

铝摩尔比为 $\text{Si/Al}=1\sim 10:1$ ；优选地，所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 $\text{Si/Al}=1\sim 5:1$ 。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述金属氧化物含有锌的氧化物、铬的氧化物、铝的氧化物和金属 M 的氧化物；

其中，所述金属 M 选自 Ti、Zr、V、Cu、Ag、Nb、Mo、Mn、W、Ta 的至少一种。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述金属氧化物由锌的氧化物、铬的氧化物、铝的氧化物和金属 M 的氧化物组成；所述金属氧化物中各金属元素的摩尔比为：

$$\text{Zn: Cr: Al: M:} = 10\sim 40: 20\sim 70: 10\sim 50: 1\sim 5。$$

9、根据权利要求 3-8 任一项所述的方法，其特征在于，所述双功能催化剂通过以下步骤制备得到：

(I) 采用离子交换和/或等体积浸渍法，用含有甲苯转化促进元素的化合物对碱性分子筛进行改性；

所述甲苯转化促进元素选自 Na、K、Rb、Cs、Ti、B、N、P、Ce、La、W、Zn、Ag、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Co 中的至少一种；

(II) 采用共沉淀方法制备金属氧化物：50~90℃搅拌条件下，向含有 Zn 元素、Cr 元素、Al 元素和 M 元素的溶液中加入沉淀剂，至体系 pH 值至 7~8 后，于 60~80℃下老化至少 3h，所得固体经干燥、450℃~600℃煅烧 1~6h，即得所述金属氧化物；

(III) 将步骤 (I) 改性得到的碱性分子筛和步骤 (II) 制备得到的金属氧化物按照下述 3 种方式中的至少一种，制备得到双功能催化剂：

方式 (1)：碱性分子筛和金属氧化物分别成型后，经机械混合均匀；

方式 (2)：将碱性分子筛和金属氧化物分别研磨或球磨机球磨，经混合均匀后，再进行催化剂成型；

方式 (3) 将碱性分子筛和金属氧化物混合后，经研磨或球磨机球磨后再进行催化剂成型。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应器选自固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器中的至少一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/106948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 2/86 (2006.01) i; C07C 15/46 (2006.01) n; B01J 29/16 (2006.01) n; B01J 29/64 (2006.01) n; B01J 29/78 (2006.01) n
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C2; C07C15; B01J29

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, CNKI, CASREACT, CAPLUS: H2, CO, styrene, toluene, syngas, hydrogen, carbon monoxide, alkylat+, molecular sieve, zeolite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102123975 A (FINA TECHNOLOGY), 13 July 2011 (13.07.2011), description, paragraphs 0021-0044 and 0048	1-10
A	CN 103664485 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.), 26 March 2014 (26.03.2014), the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 05 April 2017 (05.04.2017)	Date of mailing of the international search report 20 April 2017 (20.04.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Yong Telephone No.: (86-10) 62084574

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/106948

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102123975 A	13 July 2011	EA 201170348 A1	30 August 2011
		US 8030532 B2	04 October 2011
		US 7919661 B2	05 April 2011
		JP 5449359 B2	19 March 2014
		JP 2012500275 A	05 January 2012
		EP 2321239 A4	25 January 2012
		WO 2010022037 A1	25 February 2010
		US 2012238789 A1	20 September 2012
		US 2011319687 A1	29 December 2011
		US 2010041931 A1	18 February 2010
		EP 2321239 A1	18 May 2011
		US 2011207980 A1	25 August 2011
		US 8212095 B2	03 July 2012
		KR 20110058777 A	01 June 2011
		CN 103664485 B	18 May 2016
CN 103664485 A	26 March 2014		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/106948

A. 主题的分类

C07C 2/86(2006.01)i; C07C 15/46(2006.01)n; B01J 29/16(2006.01)n; B01J 29/64(2006.01)n; B01J 29/78(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07C2; C07C15; B01J29

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, VEN, CNKI, CASREACT, CAPLUS: 苯乙烯, 甲苯, 合成气, H₂, CO, 烷基化, 分子筛, 沸石, styrene, toluene, syngas, hydrogen, carbon monoxide, alkylat+, molecular sieve, zeolite

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102123975 A (弗纳技术股份有限公司) 2011年 7月 13日 (2011 - 07 - 13) 说明书第0021—0044段, 0048段	1-10
A	CN 103664485 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年 3月 26日 (2014 - 03 - 26) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 4月 5日

国际检索报告邮寄日期

2017年 4月 20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

李勇

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62084574

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/106948

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102123975	A	2011年 7月 13日	EA	201170348	A1	2011年 8月 30日
				US	8030532	B2	2011年 10月 4日
				US	7919661	B2	2011年 4月 5日
				JP	5449359	B2	2014年 3月 19日
				JP	2012500275	A	2012年 1月 5日
				EP	2321239	A4	2012年 1月 25日
				WO	2010022037	A1	2010年 2月 25日
				US	2012238789	A1	2012年 9月 20日
				US	2011319687	A1	2011年 12月 29日
				US	2010041931	A1	2010年 2月 18日
				EP	2321239	A1	2011年 5月 18日
				US	2011207980	A1	2011年 8月 25日
				US	8212095	B2	2012年 7月 3日
				KR	20110058777	A	2011年 6月 1日
CN	103664485	A	2014年 3月 26日	CN	103664485	B	2016年 5月 18日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)