

(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
2025 年 6 月 12 日 (12.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/119035 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/70 (2006.01) **C07C 211/55** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/134560

(22) 国际申请日: 2024 年 11 月 26 日 (26.11.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311665591.X 2023年12月6日 (06.12.2023) CN

(71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街22号 100728 (CN)。中石化(大连)石油化工研究院有限公司 (SINOPEC DALIAN RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM AND PETROCHEMICALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号 116045 (CN)。

(72) 发明人: 王振宇 (WANG, Zhenyu); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号 116045 (CN)。郑步梅 (ZHENG, Bumei); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号 116045 (CN)。祁文博 (QI, Wenbo); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号 116045 (CN)。王丽博 (WANG, Libo); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号 116045 (CN)。赵响宇 (ZHAO, Xiangyu); 中国辽宁省大连市旅顺口区南开街96-1号 116045 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦515室 100190 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。

(54) Title: MODIFIED MOLECULAR SIEVE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, CATALYST AND USE THEREOF, AND METHOD FOR SYNTHESIZING DIPHENYLAMINE FROM ANILINE

(54) 发明名称: 改性分子筛及其制备方法、催化剂及其应用、苯胺合成二苯胺的方法

(57) Abstract: A modified molecular sieve and a preparation method therefor, a catalyst and the use thereof, and a method for synthesizing diphenylamine from aniline. The modified molecular sieve comprises a β molecular sieve and an auxiliary component, and the auxiliary component is selected from at least one alkali metal. The indicative constant k of the modified molecular sieve is not less than 100. The catalyst prepared from the modified molecular sieve has a relatively high diphenylamine selectivity and a longer one-way operation period.

(57) 摘要: 一种改性分子筛及其制备方法、催化剂及其应用、苯胺合成二苯胺的方法, 所述改性分子筛包含 β 分子筛以及助剂组分, 所述助剂组分选自碱金属中的至少一种; 其中, 所述改性分子筛的指征常数 k 不低于100。该改性分子筛制成的催化剂具有较高的二苯胺选择性和更长的单程运转周期。



WO 2025/119035 A1

改性分子筛及其制备方法、催化剂及其应用、苯胺合成二苯胺的方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2023 年 12 月 06 日提交的中国专利申请 202311665591.X 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及分子筛制备技术领域，具体涉及一种改性分子筛及其制备方法、催化剂及其应用、苯胺合成二苯胺的方法。

背景技术

二苯胺是一种重要的有机化工原料，其用途非常广泛。工业上主要用于合成橡胶的防老剂、炸药稳定剂、燃料和医药中间体、偶氮类染料、水果保鲜剂等，也可以作为分析试剂用于鉴定 DNA，硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、镁的比色测定及氧化还原指示剂。目前，国内外专利技术中介绍的苯胺合成二苯胺的催化剂多为固体酸催化剂，如专利申请 US3118944A、US4454348A、US3944613A、CN1114240A 等公开了采用活性氧化铝、无定型硅铝、分子筛来制备催化剂的技术。

20 世纪 90 年代中期，研究人员开发出苯胺连续合成二苯胺新工艺及配套的专用分子筛催化剂，其活性组分为 H β 分子筛。目前使用 H β 分子筛催化剂的苯胺连续合成二苯胺工艺，转化率一般为 20-25%，选择性一般为 96-97mol%。

近年来本领域内研究人员对 β 分子筛催化剂进行了酸性和孔道的调变。如 CN105618106A 提出了一种富含大量介孔孔容的多级孔 β 分子筛催化剂；学位论文《苯胺缩合制备二苯胺催化剂的研究》向 β 分子筛中引入卤素以增加酸性；《石油学报》（2017 年，第 33 卷，第 1 期）《碱处理对 H β 分子筛催化苯胺缩合制二苯胺性能的影响》采用碱处理的方式对 β 分子筛晶体进行刻蚀，以增加介孔孔容等。但是依然存在选择性较低、单程运转周期较短的问题。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的苯胺合成二苯胺催化剂选择性较低、单程运转周期较短的问题，提供一种改性分子筛及其制备方法、催化剂及其应用、苯胺合成二苯胺的方法，该改性分子筛应用于苯胺合成二苯胺催化剂中具有较高的催化活性，选择性高、单程运转周期长。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种改性分子筛，所述改性分子筛包含 β 分子筛以及助剂组分，所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；

其中，所述改性分子筛的指征常数 k 不低于 100。

在本发明中，所述指征常数 k 按式 (1) 计算得到：

$$k=Q/(1.4909 \times a^{-0.558}-c) \quad \text{式 (1)}$$

其中， Q 为每 100g 改性分子筛的标准间二甲苯吸附量，单位为 g； a 为改性分子筛中氧化硅与氧化铝的摩尔比； c 为每 100g 改性分子筛中以氧化物计的助剂组分的摩尔数。

本发明第二方面提供一种改性分子筛的制备方法，包括：

(1) 配制包含助剂组分的有机盐和有机溶剂的浸渍液；

所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；

(2) 采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

(3) 采用非活性流体对步骤 (2) 得到的产物进行吹扫和/或冲洗，以使助剂组分的有机盐发生反应形成含有助剂组分的大分子产物，且所述含有助剂组分的大分子产物的分子直径大于 β 分子筛的孔道直径，得到改性分子筛前驱体；

(4) 将所述改性分子筛前驱体进行焙烧。

本发明第三方面提供另一种改性分子筛的制备方法，包括以下步骤：

(1) 配制包含助剂组分的有机盐和有机溶剂的浸渍液；

其中，所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；所述有机溶剂为 C6-C10 的取代或未取代的环烃化合物；所述助剂组分的有机盐的分子中含有环状结构，且含有能够与环烃化合物发生加成反应的不饱和官能团；

(2) 采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

(3) 采用温度不低于 80℃ 的非活性流体对步骤 (2) 得到的产物进行吹扫和/或冲洗，然后进行干燥，得到改性分子筛前驱体；

(4) 将所述改性分子筛前驱体进行焙烧。

本发明第四方面提供上述第二方面或第三方面提供的制备方法制得的改性分子筛。

本发明第五方面提供一种催化剂，所述催化剂包含上述第一方面或第四方面所述的改性分子筛和粘结剂。

本发明第六方面提供一种苯胺合成二苯胺的方法，所述方法包括：在缩合反应条件下，将苯胺与催化剂接触；

其中，所述催化剂为第五方面提供的催化剂。

本发明的发明人在研究中发现，苯胺合成二苯胺反应是典型的酸催化反应，催化剂的酸性质和孔道结构影响产物的选择性和催化剂稳定性。目前工业上苯胺合成二苯胺的催化剂为改性的 β 分子筛催化剂。 β 分子筛是一种拥有十二元环孔道结构的高硅分子筛，具有适合苯胺合成二苯胺反应的酸性和孔道结构，在 β 分子筛的孔道结构中，有两类孔道空间，即直通孔道和孔道交叉点，孔道交叉点是两条孔道呈一定角度相互贯穿，内部相通。这种孔道交叉处空间开阔，酸中心较非交叉处更为密集，可以催化苯胺分子

的环化、缩合反应，生成三环线性的吡啶、双环平面的喹啉这类大分子，并从孔道中扩散出去，从而导致无法从根本上提高二苯胺的选择性。此外，这种孔道交叉处也成为积碳前驱物生成的活跃地带。

现有技术中的助剂金属改性的 β 分子筛的指征常数 k 低于 100，通常为 60-90，助剂氧化物通常大量负载在直通孔道内，既不利于保持孔道的通畅，影响反应物和产物在孔道内的扩散，也难以实现孔道交叉处酸中心的修饰，从而导致催化剂的苯胺转化率衰减速率快，单程运转周期短，工业上苯胺合成二苯胺催化剂的初提时间一般仅 250h，仅 1500 小时便需烧碳再生，装置操作费用高，年有效开工时数少。

与现有技术中的改性分子筛相比，本发明提供的改性分子筛的指征常数 k 不低于 100，该改性分子筛中的助剂组分几乎完全负载在孔道交叉处，能够靶向地对交叉处的酸中心进行修饰，不会对直通孔道处的酸中心造成影响，亦不会影响孔道的畅通。含有该改性分子筛的催化剂具有较高的二苯胺选择性和更长的单程运转周期。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供一种改性分子筛，所述改性分子筛包含 β 分子筛以及助剂组分，所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；

其中，所述改性分子筛的指征常数 k 不低于 100，优选为 100-550，进一步优选为 101-500，例如可以为 101、110、120、130、140、150、160、180、200、250、300、350、400、450、500 等具体而非限定性的数值。

根据本发明，所述改性分子筛的指征常数 k 不低于 100，该改性分子筛中的助剂组分几乎完全负载在孔道交叉处，能够靶向地对交叉处的酸中心进行修饰，不会对直通孔道处的酸中心造成影响，亦不会影响孔道的畅通，从而使得改性分子筛制成的催化剂具有较高的二苯胺选择性和更长的单程运转周期。现有技术中的改性 β 分子筛的指征常数 k 在 100 以下，用于改性的助剂氧化物通常大量负载在直通孔道内，既不利于保持孔道的通畅，影响反应物和产物在孔道内的扩散，也难以实现孔道交叉处酸中心的修饰，从而导致催化剂的苯胺转化率衰减速率快，单程运转周期短，工业上苯胺合成二苯胺催化剂的初提时间一般仅 250h，仅 1500 小时便需烧碳再生，装置操作费用高，年有效开工时数少。

在本发明中，所述指征常数 k 按式 (1) 计算得到：

$$k=Q/(1.4909 \times a^{-0.558}-c) \quad \text{式 (1)}$$

其中， Q 为每 100g 改性分子筛的标准间二甲苯吸附量，单位为 g； a 为改性分子筛中氧化硅与氧化铝的摩尔比； c 为每 100g 改性分子筛中以氧化物计的助剂组分的摩尔数。

在本发明中， k 为通过式 (1) 计算得到的数值，无量纲。

其中，改性分子筛的标准间二甲苯吸附量测定方法如下：采用智能重量分析仪（Intelligent Gravimetric Analyser, IGA-002）进行测定。测定间二甲苯吸附量前先进行分子筛脱杂处理，脱除水分以及残留的模板剂等杂质，脱杂处理即在抽真空状态下，将待测试样品从室温以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 300°C ，待其质量恒定后降回至室温，开始进行间二甲苯吸附量的测定。在室温下，将间二甲苯蒸气通入脱杂后的样品室，待样品完全吸附饱和（即重量恒定）后，记录重量差值，即为该改性分子筛的间二甲苯吸附量，计算间二甲苯吸附量与改性分子筛的初始质量的比值得到每 100g 改性分子筛的标准间二甲苯吸附量 Q 。

在进一步优选的实施方式中，每 100g 改性分子筛的标准间二甲苯吸附量为 17-33g，优选为 18-31g。在本发明中，采用间二甲苯作为标的物，能够反映改性分子筛的孔道结构，在上述优选的情况下，表明改性分子筛中的孔道交叉处具有适宜的酸中心数量以及适宜的孔道尺寸，且直通孔道内几乎没有助剂组分，有利于进一步提高改性分子筛催化剂的催化选择性和单程运转周期。

在本发明中，所述改性分子筛的硅铝比 a 指的是改性分子筛中氧化硅和氧化铝的摩尔比，本发明中涉及的“硅铝比”均指的是氧化硅与氧化铝的摩尔比，通过 XRF 表征方法测试得到。优选地，所述改性分子筛中氧化硅与氧化铝的摩尔比为 20-250，优选为 25-200，例如可以为 20、25、40、60、80、100、120、150 等具体而非限定性的摩尔比或任意两者之间的范围。在上述优选的情况下，有利于改性分子筛保有适宜的活性中心。

优选地，所述改性分子筛中不包含非骨架的氧化硅和/或氧化铝。

优选地，所述 β 分子筛为 H β 分子筛。

根据本发明， c 为每 100g 改性分子筛中以氧化物计的助剂组分的摩尔数，通过 ICP 表征方法测试得到。

在本发明中，1.4909 为拟合系数。

根据本发明一些优选的实施方式，所述助剂组分选自钠和/或钾。优选情况下，所述助剂组分以氧化物形式存在。

根据本发明，100g 所述改性分子筛中，以氧化物计的助剂组分的摩尔量为 0.01-0.12mol，优选为 0.02-0.1mol。

现有分子筛改性手段如水蒸气处理、负载金属/非金属氧化物等，是一类不具针对性的普遍修饰手段，既对孔道交叉处进行修饰，也对直通孔道进行修饰。这种情况下，孔道交叉处仍有比较开阔的空间和较多数量的酸中心存在，能够继续催化副反应的发生，不但影响产物二苯胺选择性，还会进一步形成高碳氢比的积碳前体，直至形成积碳。且现有技术中为了达到修饰孔道交叉处酸中心的目的，需要增大改性组分负载量，这样一来则会影响反应物和产物在孔道内的扩散，增大了催化剂的苯胺转化率衰减速率，缩短了单程运转周期。故工业上苯胺合成二苯胺催化剂单程运转周期较短，初提时间一般在 250h

左右，仅 1500 小时便需烧碳再生，装置操作费用高，年有效开工时数少。

在本发明中，通过控制适量的改性组分负载量，并且控制改性分子筛的指征常数 k 在上述范围内，既能够对分子筛孔道交叉处的酸中心进行调控，同时避免对于分子筛孔道结构的影响，使得以改性分子筛制成的催化剂具有较高的二苯胺选择性和更长的单程运转周期。

本发明第二方面提供一种改性分子筛的制备方法，包括：

(1) 配制包含助剂组分的有机盐和有机溶剂的浸渍液；

所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；

(2) 采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

(3) 采用非活性流体对步骤 (2) 得到的产物进行吹扫和/或冲洗，以使助剂组分的有机盐发生反应形成含有助剂组分的大分子产物，且所述含有助剂组分的大分子产物的分子直径大于 β 分子筛的孔道直径，得到改性分子筛前驱体；

(4) 将所述改性分子筛前驱体进行焙烧。

根据本发明，通过步骤 (3)，使得助剂组分的有机盐在 β 分子筛酸中心作用下生成具有复杂空间结构的大分子产物，这种大分子产物的分子直径大于分子筛孔道直径，即使在非活性流体的吹扫和/或洗涤下，该物质也将继续留在分子筛孔道交叉处，经过进一步焙烧后形成金属氧化物附着在分子筛孔道交叉处，起到调变孔道交叉处酸中心并调节该处尺寸的作用。可以理解的是，在无酸中心催化的情况下，无法形成大分子产物。

在本发明中， β 分子筛的孔道直径指的是 β 分子筛的最大直通孔道直径，通过透射电子显微镜观察，测量孔道径向截面（与轴向垂直）的近似椭圆的最长径为最大直通孔道直径， β 分子筛的最大直通孔道直径通常为 0.7nm。采用液相色谱仪分析相同反应温度下未经吹扫或冲洗的液相组成，通过液相色谱仪或气相色谱仪分析吹扫或冲洗后的液相/气相组成，通过组成对比证明助剂组分的有机盐反应生成了含有助剂组分的大分子产物，大分子产物的分子直径指的是分子动力学直径，采用分子动力学模拟计算得到。

所述非活性流体可以为任意不参与反应的气体或液体。

本发明对于所述反应的类型没有特别的限定，只要能够得到分子直径大于 β 分子筛的孔道直径的大分子产物即可。例如可以使助剂组分的有机盐发生自聚反应形成含有助剂组分的大分子产物，或者也可以使助剂组分的有机盐与所述有机溶剂发生加成反应形成含有助剂组分的大分子产物。

本发明第三方面提供一种改性分子筛的制备方法，包括以下步骤：

(1) 配制包含助剂组分的有机盐和有机溶剂的浸渍液；

其中，所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；所述有机溶剂为 C6-C10 的取代或未取代的环烃化合物；

所述助剂组分的有机盐的分子中含有环状结构，且含有能够与环烃化合物发生加成反应的不饱和官能团；

(2) 采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

(3) 采用温度不低于 80℃ 的非活性流体对步骤 (2) 得到的产物进行吹扫和/或冲洗，然后进行干燥，得到改性分子筛前驱体；

(4) 将所述改性分子筛前驱体进行焙烧。

现有分子筛改性手段如水蒸气处理、负载金属/非金属氧化物等，既对孔道交叉处进行修饰，也对直通孔道进行修饰，是一类不具针对性的普遍修饰手段。现有技术中如果要达到修饰孔道交叉处酸中心的目的，则需要较高的改性物负载量，不利于反应物和产物在孔道内的扩散，从而增大了催化剂的苯胺转化率衰减速率，缩短了单程运转周期。

本发明提供的改性分子筛的制备方法中，首先将助剂组分的有机盐溶于环烃化合物中制成浸渍液，再通过浸渍处理使该溶液充满 β 分子筛孔道，使得助剂组分的有机盐和环烃化合物扩散至分子筛孔道；进一步通过用不低于 80℃ 的非活性流体进行吹扫和/或冲洗，在高温下使得助剂组分的有机盐的分子中不饱和官能团与环烃化合物原位发生加成反应，生成具有多环结构的大分子盐类产物。由于该反应产物分子尺寸大于分子筛直通孔道的直径，即使直通孔道内有反应所需的酸中心也无法在直通孔道内生成，只能在孔道交叉处这样既有足够空间又有酸中心的地点生成。经过进一步焙烧后形成金属氧化物附着在分子筛孔道交叉处，起到调变孔道交叉处酸中心并调节该处尺寸的作用。

本发明提供的制备方法制得的改性分子筛用于催化剂中具有较高的二苯胺选择性和更长的单程运转周期，究其原因可能是由于采用上述制备方法可以针对 β 分子筛孔道交叉处的酸中心进行调变，并不会对直通孔道处的酸中心造成影响，亦不会影响孔道的畅通。

根据本发明一些优选的实施方式，所述环状结构选自饱和或不饱和的五元环和六元环中的至少一种。所述环状结构可以是全部由碳原子组成的碳环，也可以含有例如 S、N、O 等杂原子的杂环。优选情况下，所述饱和或不饱和的五元环和六元环全部由碳原子组成。

根据本发明，优选地，所述 β 分子筛为 H β 分子筛。本发明对于所述 β 分子筛的来源没有特别的限定，可以来自于商购或采用本领域任意已知的方法制备得到。优选地，所述 β 分子筛中氧化硅与氧化铝的摩尔比为 20-250，优选为 25-200。

优选地，所述助剂组分的有机盐的分子中至少含有一个不饱和六元环，优选为苯环。在上述优选的情况下，有利于生成多环结构的大分子盐类产物。

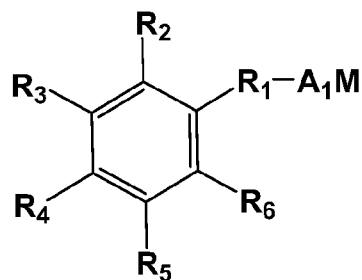
根据本发明，所述助剂组分的有机盐的分子中还含有能够与环烃化合物发生加成反应的不饱和官能团。本发明对于所述不饱和官能团的种类没有特别的限定，只要能够与所述环烃化合物发生加成反应即可，优选地，所述不饱和官能团选自碳碳双键和/或碳碳三键。本发明对于所述不饱和官能团的位置在分子中的位置也没有特别的限定，可以在所述环状结构的环上，也可以为环状结构的取代基中。

在本发明中，所述加成反应在一定温度条件以及 β 分子筛酸中心催化下进行。

在进一步优选的实施方式中，所述助剂组分的有机盐的分子量不超过 250g/mol，优选为 50-220g/mol。

控制助剂组分的有机盐的分子量在上述优选的范围内，有利于在分子筛孔道交叉处生成分子大小适宜的多环结构的大分子盐类产物。

根据本发明一种特别优选的实施方式，所述助剂组分的有机盐的结构如式 (i) 所示，



式 (i) ,

其中， R_1 为 C2-C4 的亚烯基或亚炔基，例如可以为亚乙烯基、亚乙炔基、亚丙烯基、亚丙炔基、亚丁烯基和亚丁炔基中的至少一种。有关碳碳双键或碳碳三键位置，可以位于基团的中间位置也可以位于基团的两端，本发明没有特别的限制。所述亚烯基或亚炔基可以为直链或支链的基团，本发明对此也没有特别的限定。

式 (i) 中， R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烃基中的至少一种，例如可以为氢原子、甲基和乙基中的至少一种，更优选为氢原子。

式 (i) 中， A_1 选自 $-COO-$ 或者 $-SO_3-$ ，优选为 $-COO-$ 。

式 (i) 中， M 指的是助剂金属离子，选自碱金属离子中的至少一种，优选为 K^+ 或 Na^+ 。

采用上述优选的实施方式，既有利于助剂组分对分子筛孔道交叉处的酸中心进行调变，亦不会影响孔道的畅通，使得制得的改性分子筛制成的催化剂具有较高的二苯胺选择性和更长的单程运转周期。

在本发明中，所述环烃化合物在浸渍液中一方面起到溶剂的作用，使得助剂组分的有机盐在环烃化合物中均匀分散，另一方面环烃化合物与助剂组分的有机盐在温度不低于 80°C 的非活性流体的吹扫或冲洗条件下能够在分子筛的孔道交叉处发生加成反应，生成大分子有机盐。

本发明对于所述环烃化合物的选择范围较宽，优选为 C6-C10 的取代或未取代的环烃化合物，所述环烃化合物中的取代基例如可以为 C1-C3 的烷基，进一步优选地，所述环烃化合物选自苯、环己烷、甲苯、甲基环戊烷和环己烯中的至少一种。

根据本发明特别优选的一种实施方式，所述助剂组分的有机盐为助剂组分的肉桂酸盐，所述环烃化合物选自苯、环己烷、甲苯、甲基环戊烷和环己烯中的至少一种，更优选为苯。采用上述优选的实施方式，有利于两种组分形成液相均匀相，并在分子筛孔道交叉处生成多环结构的大分子盐类产物。

根据本发明一些优选的实施方式，以所述浸渍液的总量为基准，助剂组分的有机盐的含量为 0.1-10wt%，优选为 0.5-9wt%；环烃化合物的含量为 90-99.9wt%，优选为 90-99.5wt%。采用上述优选的实施方式，有利于二者形成液相均匀相并反应生成适量的多环结构的大分子盐类产物以填充分子筛孔道交叉处。

根据本发明一些优选的实施方式，相对于 1g 所述 H β 分子筛，所述浸渍液的用量为 4-10mL，优选为 5-8mL。

本发明对于所述浸渍的温度没有特别的限定，本领域技术人员可以根据实际需要进行调整，优选地，所述浸渍可以在常温下进行，优选地，所述浸渍的时间为 1-10h，优选为 1-5h。在上述优选的情况下，能够保证浸渍液充满 H β 分子筛孔道，使得助剂组分的有机盐和环烃化合物扩散至分子筛孔道中。

在本发明中，所述非活性流体可以为任意地不参与反应的气体或液体，例如可以为氮气、氩气、氦气和氟气中的至少一种，从降低制备成本的角度考虑，优选为氮气。

根据本发明，通过高温吹扫和/或冲洗，既为加成反应提供了所需的温度，同时能够将孔道内多余的小分子气化带出分子筛，而反应生成的大分子产物受分子尺寸限制，无法从孔道中被带出，继续留在孔道交叉处。优选地，吹扫和/或冲洗结束时，出口非活性流体中的环烃化合物的含量不高于 1 μ g/L。

优选地，所述吹扫和/或冲洗的条件包括：非活性流体的温度为 80-300 $^{\circ}$ C，优选为 85-280 $^{\circ}$ C，体积空速为 100-3000h $^{-1}$ ，优选为 200-2000h $^{-1}$ ，吹扫和/或冲洗的时间为 2-24h，优选为 3-20h。采用上述优选的实施方式，既有利于形成大分子产物从而对 H β 分子筛孔道交叉处的酸中心进行调变，又能够去除孔道内多余的小分子，避免影响孔道的畅通，使得制得的改性分子筛制成的催化剂具有较高的二苯胺选择性和更长的单程运转周期。

在本发明中，通过任选的洗涤步骤可以进一步去除产物中剩余未反应的助剂组分的有机盐和环烃化合物，本发明对于所述洗涤的操作方式和条件没有特别的限定，本领域技术人员可以根据实际需要进行选择。

根据本发明一些优选的实施方式，所述洗涤采用的洗涤剂可以为水，优选地，水与所述吹扫得到的产物的液固比为 4-10mL/g，优选 5-8mL/g；洗涤温度可以为 20 至 80 $^{\circ}$ C，优选为 20-70 $^{\circ}$ C，从节能角度考虑，可以在常温下进行。本发明对于所述洗涤的次数也没有特别的限定，可以根据实际洗涤情况进行调整，优选地，洗涤次数为 1-10 次，优选为 2-6 次。

本发明对于所述干燥的条件也没有特别的限定，优选地，所述干燥的温度为 60-150 $^{\circ}$ C，优选为 80-120 $^{\circ}$ C，时间为 2-24h，优选为 3-20h。

在本发明中，通过步骤 (4) 所述焙烧，以使得所述改性分子筛前驱体中负载的大分子产物中的碳、氢组分充分氧化燃烧，变成二氧化碳和水蒸汽并逸出分子筛，余下的金属氧化物继续附着在分子筛孔道交叉处，起到调变孔道交叉处酸中心并调节该处尺寸的作用。优选地，所述焙烧的条件包括：温度为 300-800 $^{\circ}$ C，优选为 400-700 $^{\circ}$ C，焙烧时间为 2-24h，优选为 3-8h。

本发明另外提供一种分子筛的制备方法，包括：

(1) 配制包含助剂组分的有机盐和环烃化合物的浸渍液；

其中，所述助剂组分的有机盐的分子中含有环状结构，且含有碳碳双键和/或碳碳三键；

所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；所述环烃化合物为 C6-C10 的取代或未取代的环烃化合物；

(2) 采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

(3) 采用温度不低于 80°C 的非活性气体对步骤 (2) 得到的产物进行吹扫，然后进行任选的洗涤和干燥，得到改性分子筛前驱体；

(4) 将所述改性分子筛前驱体进行焙烧。

特别优选地，本发明提供一种优选的改性分子筛的制备方法，包括：

(1) 配制包含助剂组分的有机盐和环烃化合物的浸渍液；

其中，所述助剂组分的有机盐为肉硅酸盐，所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；所述环烃化合物为苯、环己烷、甲苯、甲基环戊烷和环己烯中的至少一种；

(2) 采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

(3) 采用温度不低于 80°C 的非活性气体对步骤 (2) 得到的产物进行吹扫，然后进行任选的洗涤和干燥，得到改性分子筛前驱体；

(4) 将所述改性分子筛前驱体进行焙烧。

根据本发明，肉硅酸盐与上述环烃化合物能够在一定温度下，在 β 分子筛酸中心的催化作用下，发生加成反应，得到含有多环大分子化合物。经焙烧后得到的金属氧化物附着在分子筛孔道交叉处，起到调变孔道交叉处酸中心并调节该处尺寸的作用。

本发明第四方面提供上述制备方法制得的改性分子筛。

本发明第五方面提供一种催化剂，所述催化剂包含第一方面或第四方面所述的改性分子筛和粘结剂。

本发明对于所述粘结剂的选择范围较宽，可以为本领域任意常规的选择，例如可以为氧化铝、膨润土、尖晶石和氧化硅中的至少一种，优选为氧化铝。

根据本发明一些优选的实施方式，以所述催化剂的总量为基准，所述改性分子筛的含量为 55-85wt%，优选为 58-83wt%，粘结剂的含量为 15-45wt%，优选为 17-42wt%。

根据本发明，优选地，所述催化剂还包括第二助剂组分，所述第二助剂组分可以为任意地有利于提高催化剂苯胺合成二苯胺催化活性的金属组分和/或非金属组分。

为了进一步提高催化剂的选择性和单程运转周期，优选地，所述金属组分选自 IA 族、IIA 族、IIIB 族、IVB 族、VIII 族、IB 族、IIB 族金属元素中的至少一种，例如可以为 Li、Na、K、Mg、Ca、Ti、Zr、La、Ce、Pr、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 中的至少一种，优选为 Li、La、Ce、Mg、Ca、Ba、Cu、Zn、Zr、Fe 中的至少一种，更优选为 La、Ce 和 Mg 中的至少一种。

优选地，所述非金属组分选自 IIIA 族非金属、IVA 族非金属和 VA 族非金属元素中的至少一种，优选为 Si、P、B 和 C 中的至少一种。

优选地，以所述催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述第二助剂组分的含量为 0.1-5wt%，优选为 1-4wt%。在上述优选的情况下，有利于进一步调节催化剂酸性，从而进一步提高催化剂的活性。

根据本发明，优选地，所述催化剂的比表面积为 $250\text{-}650\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $300\text{-}600\text{m}^2/\text{g}$ 。

根据本发明，优选地，所述催化剂的比孔容为 0.2-0.55mL/g，优选为 0.25-0.5mL/g。

在本发明中，催化剂的比表面积和比孔容通过氮气物理吸附方法测得。

本发明对于所述催化剂的形状也没有特别的要求，可以为条形或球型，为条形时其截面可以是圆柱形、三叶草或四叶草形状等，条径优选为 0.5-3mm（根据标准 Q/SH 361 933），优选 1-2mm；为球型时，其直径优选为 0.5-5mm，优选 1-3mm。

本发明对于上述催化剂的制备方法没有特别的限定，可以采用本领域任意常规的方式制备得到。例如可以先将改性分子筛与粘结剂进行成型，然后负载第二助剂组分。本发明对于所述第二助剂组分的负载方式也没有特别的限定，可以采用常规的负载方式进行，例如可以为浸渍法，为本领域技术人员所熟知。

本发明另一方面提供一种催化剂的制备方法，包括：

（1）配制包含助剂组分的有机盐和环烃化合物的浸渍液；

其中，所述助剂组分的有机盐的分子中含有环状结构，且含有能够与环烃化合物发生加成反应的不饱和官能团；

所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；所述环烃化合物为 C6-C10 的取代或未取代的环烃化合物；

（2）采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

（3）采用温度不低于 80℃ 的非活性流体对步骤（2）得到的产物进行吹扫和/或冲洗，然后进行任选的洗涤和干燥，得到改性分子筛前驱体；

（4）将所述改性分子筛前驱体进行焙烧，得到改性分子筛；

（5）将改性分子筛、粘结剂和/或粘结剂前驱体以及可选的助挤剂和可选的胶溶剂进行混和成型，然后进行第一干燥和第一焙烧，得到催化剂前驱体；

（6）采用含有第二助剂组分的可溶性化合物的溶液浸渍所述催化剂前驱体，然后进行第二干燥和第二焙烧。

步骤（1）-步骤（4）的具体操作条件与第二方面的定义相同，在此不再赘述。

在本发明中，所述粘结剂前驱体指的是任意经焙烧能够得到所述粘结剂的物质。例如氧化铝的前驱体可以为拟薄水铝石，为本领域技术人员所熟知。

本发明对于所述助挤剂和胶溶剂没有特别的限定，均可以采用本领域常规的选择。所述助挤剂例如可以为田菁粉，所述胶溶剂例如可以为稀硝酸和/或柠檬酸。其中，所述稀硝酸的浓度一般可以为 3-15wt%。

根据本发明一些优选的实施方式，所述改性分子筛、粘结剂和/或粘结剂前驱体、助挤剂和胶溶剂的质量比为 (60-85) : (15-40) : (3-20) : (5-80)，优选为 (70-80) : (20-30) : (10-15) : (20-50)，其中，改性分子筛、粘结剂和/或粘结剂前驱体的重量均是以干基计。

在本发明中，改性分子筛的干基重量指的是改性分子筛经过 600℃ 焙烧后烧除吸附水和结晶水后的

重量。

粘结剂和/或粘结剂前驱体的干基重量指的是粘结剂和/或粘结剂前驱体经过 600℃焙烧后烧除吸附水和结晶水后的重量。

本发明对于所述成型的方式也没有特别的限定，本领域技术人员可以根据实际需要进行选择，例如可以为挤条成型、压片成型、滚球成型等。

根据本发明一些优选的实施方式，所述第一干燥和第二干燥的条件各自独立地包括：温度为 60-150℃，优选为 80-120℃，时间为 2-24h，优选为 5-20h。

根据本发明一些优选的实施方式，在进行所述第二干燥之前先将浸渍得到的产物进行自然阴干，例如在室温下放置 10-48h 进行干燥。

优选地，所述第一焙烧和第二焙烧的条件各自独立地包括：温度为 300-800℃，优选为 400-700℃，焙烧时间为 2-24h，优选为 3-8h。

本发明对于步骤（5）中所述浸渍的具体操作和条件没有特别的要求，以满足第二助剂组分的负载量要求为准。优选地，以所述催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述第二助剂组分的含量为 0.1-5wt%，优选为 1-4wt%。

所述第二助剂组分的可溶性化合物可以为常规的含有第二助剂组分的无机盐和/或有机盐，所述浸渍液中的溶剂优选为水。

本发明第六方面提供上述改性分子筛或上述催化剂在苯胺缩合反应中的应用。

本发明第七方面提供一种苯胺合成二苯胺的方法，所述方法包括：在缩合反应条件下，将苯胺与催化剂接触；其中，所述催化剂为第五方面所述的催化剂。

根据本发明，优选地，所述缩合反应条件包括：反应压力为 0.1-4MPa，优选为 0.15-3.5MPa；反应温度为 280-360℃，优选为 290-350℃；苯胺体积空速为 0.1-0.3h⁻¹，优选为 0.15-0.25h⁻¹。在本发明中，如无特别说明，涉及的压力均指的是表压。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

以下实施例中，如无特别说明，采用的原料均来自于商购，所述物料用量中，改性分子筛、氧化铝前驱体的重量均是以干基计的重量。

以下制备例用于说明改性分子筛的制备。

制备例 1

（1）将适量肉桂酸钾溶于苯中，搅拌均匀，充分溶解，肉桂酸钾的质量百分含量为 8.5wt%；用该溶液以 5mL/g 的液固比浸渍 200g 的 H β 分子筛（氧化硅与氧化铝摩尔比为 40），浸渍 2 小时后滤出分

子筛；

(2) 将滤出的分子筛用 110℃ 热氮气以 800h⁻¹ 的空速吹扫 4 小时，至出口氮气中的苯含量不高于 1μg/L；

吹扫结束后自然冷却至室温；

(3) 用去离子水以 6mL/g 的液固比清洗步骤 (2) 所得到分子筛，将洗涤后分子筛于 110℃ 干燥 5 小时并于 550℃ 焙烧 5 小时，得到改性 Hβ 分子筛 A1；改性分子筛的组成和物化性质如表 1 所示。

制备例 2

(1) 将适量肉桂酸钾溶于苯中，搅拌均匀，充分溶解，配制成质量百分含量为 9% 的溶液；用该溶液以 7mL/g 的液固比浸渍 200g 的 Hβ 分子筛（氧化硅与氧化铝的摩尔比为 25），浸渍 4 小时后滤出分子筛；

(2) 将滤出的分子筛用 120℃ 热氮气以 1000h⁻¹ 的空速吹扫 4 小时，吹扫结束后自然冷却至室温；

(3) 用去离子水以 5mL/g 的液固比清洗步骤 (2) 所得到分子筛，将洗涤后分子筛于 110℃ 干燥 4 小时并于 500℃ 焙烧 5 小时，得到改性 Hβ 分子筛 A2；改性分子筛的组成和物化性质如表 1 所示。

制备例 3

(1) 将适量肉桂酸钾溶于苯中，搅拌均匀，充分溶解，配制成质量百分含量为 8% 的溶液；用该溶液以 7mL/g 的液固比浸渍 200g 的 Hβ 分子筛（氧化硅与氧化铝的摩尔比为 80），浸渍 3 小时后滤出分子筛；

(2) 将滤出的分子筛用 120℃ 热氮气以 1100h⁻¹ 的空速吹扫 3 小时，吹扫结束后自然冷却至室温；

(3) 用去离子水以 8mL/g 的液固比清洗步骤 (2) 所得到分子筛，将洗涤后分子筛于 110℃ 干燥 3 小时并于 550℃ 焙烧 3 小时，得到改性分子筛 A3，改性分子筛的组成和物化性质如表 1 所示。

制备例 4

(1) 将适量肉桂酸钾溶于苯中，搅拌均匀，充分溶解，配制成质量百分含量为 6% 的溶液；用该溶液以 5mL/g 的液固比浸渍 200g 的 Hβ 分子筛（氧化硅与氧化铝的摩尔比为 150），浸渍 4 小时后滤出分子筛；

(2) 将滤出的分子筛用 110℃ 热氮气以 900h⁻¹ 的空速吹扫 5 小时，吹扫结束后自然冷却至室温；

(3) 用去离子水以 5mL/g 的液固比清洗步骤 (2) 所得到分子筛，将洗涤后分子筛于 120℃ 干燥 6 小时并于 540℃ 焙烧 4 小时，得到改性 Hβ 分子筛 A4；改性分子筛的组成和物化性质如表 1 所示。

制备例 5

按照制备例 1 的方法，不同的是，步骤（1）中，肉桂酸钾的质量百分含量为 2wt%。得到的改性分子筛记为 A5，组成和物化性质如表 1 所示。

制备例 6

按照制备例 1 的方法，不同的是，步骤（2）中，将滤出的分子筛用 80℃热氮气以 150h⁻¹ 的空速吹扫 3 小时。得到的改性分子筛记为 A6，组成和物化性质如表 1 所示。

对比制备例 1

以硝酸钾水溶液为浸渍液，采用等体积浸渍的方法浸渍 Hβ 分子筛（氧化硅与氧化铝的摩尔比为 40），浸渍 2 小时后滤出分子筛，并于 110℃干燥 5 小时并于 550℃焙烧 5 小时，得到的改性分子筛记为 DA1，改性分子筛的组成和物化性质如表 1 所示。

对比制备例 2

以肉桂酸钾水溶液为浸渍液，采用等体积浸渍的方法浸渍 Hβ 分子筛（氧化硅与氧化铝的摩尔比为 25），浸渍 2 小时后滤出分子筛，并于 110℃干燥 5 小时并于 550℃焙烧 5 小时，得到的改性分子筛记为 DA2，改性分子筛的组成和物化性质如表 1 所示。

对比制备例 3

以硝酸钾水溶液为浸渍液，采用等体积浸渍的方法浸渍 Hβ 分子筛（氧化硅与氧化铝的摩尔比为 80），浸渍 3 小时后滤出分子筛，并于 120℃干燥 3 小时并于 560℃焙烧 5 小时，得到的改性分子筛记为 DA3，改性分子筛的组成和物化性质如表 1 所示。

对比制备例 4

采用未改性的 Hβ 分子筛（氧化硅与氧化铝的摩尔比为 40），记为 DA4，组成和物化性质如表 1 所示。

表 1

改性分子筛	氧化硅与氧化铝的摩尔比	以氧化物计的助剂组分的摩尔量 mol/100g	间二甲苯吸附量 g/100g	指征常数, k
A1	40	0.02	23.23	137
A2	25	0.03	24.45	113
A3	80	0.04	22.80	255

A4	150	0.03	21.67	361
A5	40	0.01	23.56	130
A6	40	0.02	17.38	102
DA1	40	0.02	12.92	76
DA2	25	0.03	13.22	61
DA3	80	0.04	7.48	84
DA4	40	0	25.89	138

以下实施例用于说明催化剂的制备。

实施例 1

(1) 将改性分子筛 A1、氧化铝、田菁粉与 10wt%硝酸溶液按照质量比为 70：30：10：40 充分混捏，其中改性分子筛、氧化铝前驱体的重量均是以干基计，然后进行挤条成型截面为条径为 2mm 的三叶草形。再经 110℃干燥 5 小时，550℃焙烧 5 小时制得催化剂前驱体；

(2) 步骤(1) 所得催化剂前驱体采用等体积浸渍法负载 La 氧化物，再经 110℃干燥 5 小时，550℃焙烧 5 小时制得成品催化剂，该催化剂记作 CAT-1。催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。

实施例 2

(1) 将改性分子筛 A2、氧化铝、田菁粉与 12wt%硝酸溶液按照质量比为 77：23：11：38 充分混捏，其中改性分子筛、氧化铝前驱体的重量均是以干基计，然后进行挤条成型，截面为 1.8mm 的圆柱形。再经 120℃干燥 4 小时，510℃焙烧 3 小时制得催化剂前驱体；

(2) 步骤(1) 所得催化剂前驱体采用等体积浸渍法负载 Ce 氧化物，再经 120℃干燥 5 小时，500℃焙烧 4 小时制得成品催化剂，该催化剂记作 CAT-2。催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。

实施例 3

(1) 将改性分子筛 A3、氧化铝、田菁粉与 15wt%硝酸溶液按照质量比为 72：28：13：35 充分混捏，其中改性分子筛、氧化铝前驱体的重量均是以干基计，然后进行挤条成型，截面为 1.5mm 的圆柱形。再经 120℃干燥 5 小时，550℃焙烧 3 小时制得催化剂前驱体；

(2) 步骤(1) 所得催化剂前驱体采用等体积浸渍法负载 Mg 氧化物，再经 120℃干燥 5 小时，550℃焙烧 4 小时制得成品催化剂，该催化剂记作 CAT-3。催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。

实施例 4

(1) 将改性分子筛 A4、氧化铝、田菁粉与 10wt%硝酸溶液按照质量比为 60：40：15：40 充分混捏，其中改性分子筛、氧化铝前驱体的重量均是以干基计，然后进行挤条成型，截面为 2.2mm 的三叶草

形。再经 110℃干燥 6 小时，550℃焙烧 4 小时制得催化剂前驱体；

(2) 步骤(1)所得催化剂前驱体采用等体积浸渍法负载 Si 氧化物，再经 110℃干燥 5 小时，550℃焙烧 5 小时制得成品催化剂，该催化剂记作 CAT-4。催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。

实施例 5

按照实施例 1 的方法，不同的是，采用改性分子筛 A5 替换 A1，制得的成品催化剂记作 CAT-5，组成和物化性质如表 2 所示。

实施例 6

按照实施例 1 的方法，不同的是，采用改性分子筛 A6 替换 A1，制得的成品催化剂记作 CAT-6，组成和物化性质如表 2 所示。

实施例 7

按照实施例 1 的方法，不同的是，不进行步骤(2)，将步骤(1)得到的催化剂前驱体直接作为成品催化剂，记为 CAT-7。

对比例 1

按照实施例 1 的方法，不同的是，采用改性分子筛 DA1 替换 A1，得到的成品催化剂记为 DCAT-1，催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。

对比例 2

按照实施例 2 的方法，不同的是，采用改性分子筛 DA2 替换 A2，得到的成品催化剂记为 DCAT-2，催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。

对比例 3

按照实施例 3 的方法，不同的是，采用改性分子筛 DA3 替换 A3，得到的成品催化剂记为 DCAT-3，催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。

对比例 4

按照实施例 1 的方法，不同的是，采用改性分子筛 DA4 替换 A1，得到的成品催化剂记为 DCAT-4，催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。

对比例 5

(1) 将改性分子筛 DA1、氧化铝、田菁粉与 10wt%硝酸溶液按照质量比为 70：30：10：40 充分混捏，其中改性分子筛、氧化铝前驱体的重量均是以干基计，然后进行混捏，成型，再经 110℃干燥 5 小时，550℃焙烧 5 小时制得催化剂前驱体；

(2) 将步骤 (1) 所得催化剂前驱体与硝酸钼的水溶液接触，加入 NaBH₄ 在 100℃下回流还原 8h，过滤、真空干燥得到球形催化剂，颗粒直径 3mm，记作 DCAT-5。

催化剂的组成和物化性质如表 2 所示。每 100g 的 DCAT-5 的标准间二甲苯吸附量为 10.65g，计算指征常数 k 为 36。

表 2

催化剂	改性分子筛，含量 wt%	粘结剂， 含量 wt%	第二助剂组分，含量 wt%	比表面积 m ² /g	比孔容 mL/g
CAT-1	A1，68.3wt%	氧化铝，29.2wt%	La ₂ O ₃ ，2.5wt%	512.35	0.47
CAT-2	A2，74.7wt%	氧化铝，22.3wt%	CeO ₂ ，3wt%	508.24	0.47
CAT-3	A3，70.6wt%	氧化铝，27.4wt%	MgO，2wt%	499.86	0.46
CAT-4	A4，58.5wt%	氧化铝，39wt%	SiO ₂ ，2.5wt%	483.67	0.46
CAT-5	A5，68.3wt%	氧化铝，29.2wt%	La ₂ O ₃ ，2.5wt%	525.31	0.47
CAT-6	A6，68.3wt%	氧化铝，29.2wt%	La ₂ O ₃ ，2.5wt%	519.55	0.47
CAT-7	A1，70wt%	氧化铝，30wt%	/	535.61	0.46
DCAT-1	DA1，68.3wt%	氧化铝，29.2wt%	La ₂ O ₃ ，2.5wt%	519.58	0.47
DCAT-2	DA2，73.5wt%	氧化铝，23.5wt%	CeO ₂ ，3wt%	501.26	0.46
DCAT-3	DA3，71.8wt%	氧化铝，26.2wt%	SiO ₂ ，2wt%	513.67	0.47
DCAT-4	DA4，68.3wt%	氧化铝，29.2wt%	La ₂ O ₃ ，2.5wt%	542.36	0.47
DCAT-5	DA1，68.3wt%	氧化铝，29.2wt%	MoO，2.5wt%	502.38	0.46

测试例

取上述实施例和比较例催化剂在小型评价装置中进行苯胺合成二苯胺评价实验，以苯胺为原料，反应温度为 310℃，反应压力为 3 MPa，苯胺的体积空速为 0.2 h⁻¹，采用液相色谱分析产物的浓度，并通过计算得到转化率和选择性，结果见表 3，其中，

初提时间（h）为从反应起始至当苯胺转化率降至 20mol%时的运转总时长；

苯胺转化率（mol%）为初提时间内的平均苯胺摩尔转化率，

苯胺转化率（mol%）=参与反应的苯胺摩尔数/苯胺进料总摩尔数×100%。

二苯胺选择性（mol%）为初提时间内的平均二苯胺摩尔选择性，

二苯胺选择性（mol%）=产物中二苯胺摩尔数/主副产物总摩尔数×100%。

表 3

催化剂编号	初提时间, h	苯胺转化率, mol%	二苯胺选择性, mol%
CAT-1	876	21.76	98.32
CAT-2	652	21.24	98.35
CAT-3	751	21.12	98.46
CAT-4	614	21.20	98.19
CAT-5	607	21.15	98.24
CAT-6	544	21.36	97.53
CAT-7	716	21.35	97.98
DCAT-1	221	22.08	96.24
DCAT-2	235	21.12	97.17
DCAT-3	194	21.09	96.35
DCAT-4	126	21.21	96.64
DCAT-5	177	20.35	97.12

通过表 3 的结果可以看出,本发明制得的改性分子筛进一步制备得到的催化剂具有较高的二苯胺选择性和更长的单程运转周期。

以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种改性分子筛，其特征在于，所述改性分子筛包含 β 分子筛以及助剂组分，所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；

其中，所述改性分子筛的指征常数 k 不低于100；

所述指征常数 k 通过式（1）计算得到：

$$k=Q/(1.4909 \times a^{-0.558} - c) \quad \text{式（1）}$$

其中， Q 为每100g改性分子筛的标准间二甲苯吸附量，单位为g； a 为改性分子筛中氧化硅与氧化铝的摩尔比； c 为每100g改性分子筛中以氧化物计的助剂组分的摩尔数。

2、根据权利要求1所述的改性分子筛，其中，所述改性分子筛的指征常数 k 为100-550，优选为101-500；

优选地，每100g改性分子筛的标准间二甲苯吸附量为17-33g，优选为18-31g。

3、根据权利要求1或2所述的改性分子筛，其中，所述助剂组分选自钠和/或钾；

优选地，100g所述改性分子筛中，以氧化物计的助剂组分的摩尔量为0.01-0.12mol，优选为0.02-0.1mol。

4、根据权利要求1-3中任意一项所述的改性分子筛，其中，所述改性分子筛中氧化硅与氧化铝的摩尔比为20-250，优选为25-200。

5、一种改性分子筛的制备方法，其特征在于，包括：

（1）配制包含助剂组分的有机盐和有机溶剂的浸渍液；

所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；

（2）采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

（3）采用非活性流体对步骤（2）得到的产物进行吹扫和/或冲洗，以使助剂组分的有机盐发生反应形成含有助剂组分的大分子产物，且所述含有助剂组分的大分子产物的分子直径大于 β 分子筛的孔道直径，得到改性分子筛前驱体；

（4）将所述改性分子筛前驱体进行焙烧。

6、根据权利要求5所述的制备方法，其中，步骤（3）中，采用非活性流体对步骤（2）得到的产物进行吹扫和/或冲洗，使助剂组分的有机盐发生自聚反应形成含有助剂组分的大分子产物；或者，

使助剂组分的有机盐与所述有机溶剂发生加成反应形成含有助剂组分的大分子产物。

7、一种改性分子筛的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 配制包含助剂组分的有机盐和有机溶剂的浸渍液；

其中，所述助剂组分选自碱金属中的至少一种；所述有机溶剂为 C6-C10 的取代或未取代的环烃化合物；

所述助剂组分的有机盐的分子中含有环状结构，且含有能够与环烃化合物发生加成反应的不饱和官能团；

(2) 采用上述浸渍液浸渍 β 分子筛；

(3) 采用温度不低于 80℃ 的非活性流体对步骤 (2) 得到的产物进行吹扫和/或冲洗，然后进行干燥，得到改性分子筛前驱体；

(4) 将所述改性分子筛前驱体进行焙烧。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，其中，所述环状结构选自饱和或不饱和的五元环和六元环中的至少一种；优选地，所述饱和或不饱和的五元环和六元环全部由碳原子组成；

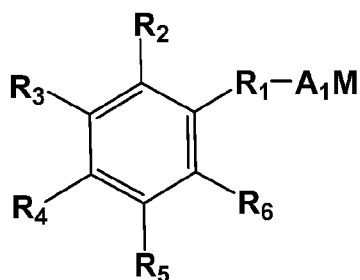
优选地，所述不饱和官能团选自碳碳双键和/或碳碳三键。

9、根据权利要求 5-8 中任意一项所述的制备方法，其中，所述助剂组分的有机盐的分子中至少含有一个不饱和六元环，优选为苯环；

优选地，所述助剂组分的有机盐的分子量不超过 250g/mol，优选为 50-220g/mol；

优选地，所述有机溶剂选自苯、环己烷、甲苯、甲基环戊烷和环己烯中的至少一种。

10、根据权利要求 5-9 中任意一项所述的制备方法，其中，所述助剂组分的有机盐的结构如式 (i) 所示：



式 (i) ,

其中，R₁ 为 C2-C4 的亚烯基或亚炔基，R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烷基中的至少一种；A₁ 选自 -COO- 或者 -SO₃⁻；M 选自碱金属离子中的至少一种。

11、根据权利要求 10 所述的制备方法，其中，所述 R_1 为亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基中的至少一种；

和/或， R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自氢原子、C1-C3 的烃基中的至少一种；

和/或， A_1 为 $-\text{COO}-$ ；

和/或，M 选自 K^+ 或 Na^+ 。

12、根据权利要求 5-11 中任意一项所述的制备方法，其中，以所述浸渍液的总量为基准，助剂组分的有机盐的含量为 0.1-10wt%，优选为 0.5-9wt%；有机溶剂的含量为 90-99.5wt%，优选为 90-99.5wt%；

优选地，相对于 1g 所述 H β 分子筛，所述浸渍液的用量为 4-10mL，优选为 5-8mL；

优选地，所述浸渍的时间为 1-10h，优选为 1-5h。

13、根据权利要求 5-12 中任意一项所述的制备方法，其中，吹扫和/或冲洗结束时，出口非活性流体中的环烃化合物的含量不高于 1 $\mu\text{g/L}$ ；

优选地，所述非活性流体选自气体或液体，优选选自氮气、氩气、氦气和氖气中的至少一种；

优选地，所述吹扫和/或冲洗的条件包括：非活性流体的温度为 80-300 $^{\circ}\text{C}$ ，优选为 85-280 $^{\circ}\text{C}$ ，体积空速为 100-3000 h^{-1} ，优选为 200-2000 h^{-1} ，吹扫和/或冲洗的时间为 2-24h，优选为 3-20h。

14、根据权利要求 5-13 中任意一项所述的制备方法，其中，所述焙烧的条件包括：温度为 300-800 $^{\circ}\text{C}$ ，优选为 400-700 $^{\circ}\text{C}$ ，焙烧时间为 2-24h，优选为 3-8h。

15、权利要求 5-14 中任意一项所述的制备方法制得的改性分子筛。

16、一种催化剂，其特征在于，所述催化剂包含权利要求 1-4 和 15 中任意一项所述的改性分子筛和粘结剂。

17、根据权利要求 16 所述的催化剂，其中，所述粘结剂选自氧化铝、膨润土、尖晶石和氧化硅中的至少一种；

优选地，以所述催化剂的总量为基准，所述改性分子筛的含量为 55-85wt%，优选为 58-83wt%，粘结剂的含量为 15-45wt%，优选为 17-42wt%；

优选地，所述催化剂还包括第二助剂组分，所述第二助剂组分为金属组分和/或非金属组分；

优选地，所述金属组分选自 IA 族、IIA 族、IIIB 族、IVB 族、VIII 族、IB 族、IIB 族金属元素中的

至少一种，优选为 Li、La、Ce、Mg、Ca、Ba、Cu、Zn、Zr、Fe 中的至少一种；

优选地，所述非金属组分选自 IIIA 族非金属、IVA 族非金属和 VA 族非金属元素中的至少一种，优选为 Si、P、B 和 C 中的至少一种；

优选地，以所述催化剂的总量为基准，以氧化物计，所述第二助剂组分的含量为 0.1-5wt%。

18、根据权利要求 16 或 17 所述的催化剂，其中，所述催化剂的比表面积为 $250-650\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $300-600\text{m}^2/\text{g}$ ；

优选地，所述催化剂的比孔容为 $0.2-0.55\text{mL/g}$ ，优选为 $0.25-0.5\text{mL/g}$ 。

19、权利要求 1-4 和 15 中任意一项所述的改性分子筛或权利要求 16-18 中任意一项所述的催化剂在苯胺缩合反应中的应用。

20、一种苯胺合成二苯胺的方法，其特征在于，所述方法包括：在缩合反应条件下，将苯胺与催化剂接触；

其中，所述催化剂为权利要求 16-18 中任意一项所述的催化剂。

21、根据权利要求 20 所述的方法，其中，所述缩合反应条件包括：反应压力为 $0.1-4\text{MPa}$ ，优选为 $0.15-3.5\text{MPa}$ ；反应温度为 $280-360^\circ\text{C}$ ，优选为 $290-350^\circ\text{C}$ ；苯胺体积空速为 $0.1-0.3\text{h}^{-1}$ ，优选为 $0.15-0.25\text{h}^{-1}$ 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/134560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/70(2006.01)i; C07C211/55(2006.01)i

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)

IPC: B01J; C07C

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)

CNTEXT, DWPI, WPABS, ENTXTC, 中国期刊网全文数据库, CJFD, ISI Web of Science: 中国石油化工, 中石化, 王振宇, 郑步梅, 祁文博, β , beta, 分子筛, 沸石, 钾, 钠, 碱金属, 肉桂酸, 苯丙烯酸, 对香豆酸, 咖啡酸, 交叉, 苯基苯胺, 二苯胺, 联苯二胺, 氨基苯, 苯胺, 缩合, 催化, zeolite, molecular sieve, potassium, sodium, alkali metal, cinna+, caffe+, diphenylamine, aniline, aminobenzene, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106631829 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 10 May 2017 (2017-05-10) description, paragraphs 12-16	1-21
A	CN 105272860 A (JIANGSU FEIYA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 27 January 2016 (2016-01-27) entire document	1-21
A	CN 105618106 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 01 June 2016 (2016-06-01) entire document	1-21
A	CN 116060120 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 05 May 2023 (2023-05-05) entire document	1-21
A	CN 1951564 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.) 25 April 2007 (2007-04-25) entire document	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 April 2025

Date of mailing of the international search report

11 April 2025

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/134560**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H11217358 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 10 August 1999 (1999-08-10) entire document	1-21
A	US 5648538 A (FUSHUN RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM AND PETROCHEMICALS et al.) 15 July 1997 (1997-07-15) entire document	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/134560

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106631829	A	10 May 2017	None			
CN	105272860	A	27 January 2016	None			
CN	105618106	A	01 June 2016	None			
CN	116060120	A	05 May 2023	None			
CN	1951564	A	25 April 2007	None			
JP	H11217358	A	10 August 1999	JP	3972441	B2	05 September 2007
US	5648538	A	15 July 1997	None			

A. 主题的分类 B01J29/70(2006.01)i; C07C211/55(2006.01)i 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) IPC: B01J; C07C 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)) CNTXT, DWPI, WPABS, ENTXTC, 中国期刊网全文数据库, ISI Web of Science: 中国石油化工, 中石化, 王振宇, 郑步梅, 祁文博, β, beta, 分子筛, 沸石, 钾, 钠, 碱金属, 肉桂酸, 苯丙烯酸, 对香豆酸, 咖啡酸, 交叉, 苯基苯胺, 二苯胺, 联苯二胺, 氨基苯, 苯胺, 缩合, 催化, zeolite, molecular sieve, potassium, sodium, alkali metal, cinna+, caffe+, diphenylamine, aniline, aminobenzene, catalyst		
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
A	CN 106631829 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年5月10日 (2017 - 05 - 10) 说明书第12-16段	1-21
A	CN 105272860 A (江苏飞亚化学工业有限责任公司) 2016年1月27日 (2016 - 01 - 27) 全文	1-21
A	CN 105618106 A (南京工业大学) 2016年6月1日 (2016 - 06 - 01) 全文	1-21
A	CN 116060120 A (中国石油化工股份有限公司等) 2023年5月5日 (2023 - 05 - 05) 全文	1-21
A	CN 1951564 A (中国石油化工股份有限公司等) 2007年4月25日 (2007 - 04 - 25) 全文	1-21
A	JP H11217358 A (SUMITOMO CHEMICAL CO.) 1999年8月10日 (1999 - 08 - 10) 全文	1-21
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2025年4月2日		国际检索报告邮寄日期 2025年4月11日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 史立红 电话号码 (+86) 010-53962752

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
A	US 5648538 A (FUSHUN RESEARCH INST. OF PETROL et al.) 1997年7月15日 (1997 - 07 - 15) 全文	1-21

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/134560

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	106631829	A	2017年5月10日	无			
CN	105272860	A	2016年1月27日	无			
CN	105618106	A	2016年6月1日	无			
CN	116060120	A	2023年5月5日	无			
CN	1951564	A	2007年4月25日	无			
JP	H11217358	A	1999年8月10日	JP	3972441	B2	2007年9月5日
US	5648538	A	1997年7月15日	无			