

# (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  
2022 年 5 月 5 日 (05.05.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/089338 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
**B01J 29/40** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/125964
- (22) 国际申请日: 2021 年 10 月 25 日 (25.10.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202011158111.7 2020 年 10 月 26 日 (26.10.2020) 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, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 (SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY, SINOPEC) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。
- (72) 发明人: 杨为民 (YANG, Weimin); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。王达锐 (WANG, Darui); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。孙洪敏 (SUN, Hongmin); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。刘威 (LIU, Wei); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai

201208 (CN)。宦明耀 (HUAN, Mingyao); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。薛明伟 (XUE, Mingwei); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。何俊琳 (HE, Junlin); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理 (香港) 有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 字楼, Hong Kong (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, 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, 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, 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,

(54) Title: SILICON-ALUMINUM MOLECULAR SIEVE CATALYST, AND PREPARATION AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 硅铝分子筛催化剂及其制备和应用

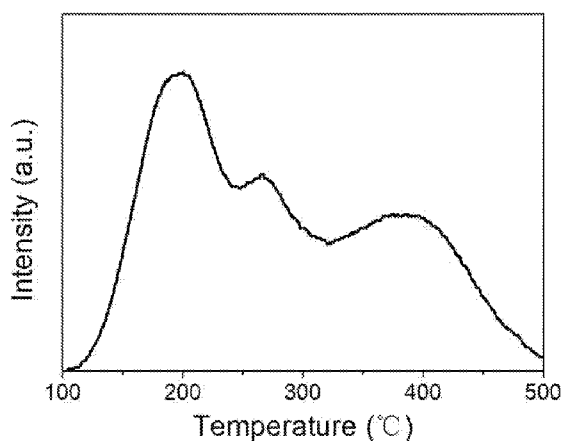


图 3

(57) Abstract: Disclosed are a silicon-aluminum molecular sieve catalyst, and the preparation and application thereof. The desorption curve of NH<sub>3</sub>-TPD spectrum of the catalyst shows three peaks P1, P2 and P3, and the peak positions of the three peaks P1, P2 and P3 respectively correspond to desorption temperatures in the ranges of 180-220 °C, 250-290 °C and 370-410 °C. The catalyst has high activity, selectivity and stability when used in the gas phase alkylation reaction of an aromatic hydrocarbon and an olefin to prepare an alkyl aromatic hydrocarbon.

(57) 摘要: 公开了一种硅铝分子筛催化剂及其制备和应用, 所述催化剂的NH<sub>3</sub>-TPD谱图中脱附曲线显示出三个峰P1、P2和P3, 所述三个峰P1、P2和P3的峰顶位置对应的脱附温度分别在180-220°C、250-290°C和370-410°C的范围内。所述催化剂用于芳烃与烯烃气相烷基化制备烷基芳烃的反应时具有较高的活性、选择性和稳定性。

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))。

## 硅铝分子筛催化剂及其制备和应用

### 相关申请的交叉引用

本申请要求2020年10月26日提交的、申请号为202011158111.7、  
5 名称为“一种苯和乙烯烷基化的催化剂及其制备方法和应用”的专利申请  
的优先权，其内容经此引用全文并入本文。

### 技术领域

本申请涉及芳烃烷基化催化剂的技术领域，具体涉及一种适用于  
10 芳烃和烯烃烷基化的硅铝分子筛催化剂及其制备方法和应用。

### 背景技术

乙苯是重要的基础有机原料，主要用来生产苯乙烯，而苯乙烯是  
合成聚苯乙烯、丁苯橡胶、ABS和SBS等的重要单体，还应用于制药、  
15 涂料和纺织工业中，用途非常广泛。

乙苯主要是通过苯和乙烯经烷基化反应合成，实际催化反应过程  
中，苯与乙烯气相烷基化是一个串联和并联副反应共存的复杂反应体  
系，除了生成乙苯外，还会生成二乙苯、三乙苯、甲苯、二甲苯、丙  
苯、甲乙苯和丁苯等副产物。在副产物中，二甲苯与乙苯沸点相近，  
20 难以通过分馏有效去除，因此控制烷基化产物中二甲苯含量尤为重要。  
另外，为提高乙苯收率，工业生产中从烷基化反应产物中分离出多乙  
苯（二乙苯和三乙苯）物料，随后通过烷基转移反应生成乙苯，降低  
烷基化产物中多乙苯含量可以减少后续烷基转移反应的负荷，对企业  
节能增效具有重要的意义。

工业使用的苯和乙烯烷基化催化剂对形状和机械强度均有一定的  
要求，因此在分子筛催化剂成型过程中需要添加大量的粘结剂，大量  
粘结剂的加入虽然增加了催化剂的机械强度，但同时也带来一些负面  
影响，比如会稀释催化剂的活性中心，堵塞分子筛的孔道，同时引发  
较多的副反应，导致产品纯度降低。为了解决粘结剂带来的负面影响，  
25 现有技术中公开了制备无粘结剂催化剂的方法。

CN107512729B公开了一种无粘结剂ZSM-5分子筛的制备方法，包  
括以下步骤：a)提供合成态ZSM-5分子筛；b)将所述合成态ZSM-5分子

筛与粘结剂、造孔剂和酸的水溶液混合、成型、干燥以获得ZSM-5分子筛前体；所述粘结剂选自硅溶胶或氧化铝中的至少一种；其中，硅溶胶提供第一硅源，氧化铝提供第一铝源；c)将所述ZSM-5分子筛前体、第二硅源、第二铝源、碱源、有机模板剂和水的混合物晶化，并将固体产物分离、干燥以获得所述无粘结剂ZSM-5分子筛。

目前公开报道的制备无粘结剂分子筛催化剂的方法中，一般在成型过程中需要添加一定量的分子筛粉末，这就意味着需要提前制得这部分分子筛粉末，无疑增加了操作步骤及生产成本。

## 10 发明内容

本申请的目的是提供一种适用于芳烃和烯烃烷基化的硅铝分子筛催化剂及其制备和应用，所述催化剂用于芳烃和烯烃气相烷基化制备烷基芳烃时，具有较高的活性、选择性和稳定性，可明显降低副产物的含量。

15 为了实现上述目的，在一个方面，本申请提供了一种硅铝分子筛催化剂，所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线显示出三个峰 P1、P2 和 P3，所述三个峰 P1、P2 和 P3 的峰顶位置对应的脱附温度分别在  $180\text{-}220^\circ\text{C}$ 、 $250\text{-}290^\circ\text{C}$  和  $370\text{-}410^\circ\text{C}$  的范围内。

优选地，所述三个峰 P1、P2 和 P3 的峰高 H1、H2 和 H3 满足  
20  $H1>H2>H3$ 。

更优选地，所述三个峰 P1、P2 和 P3 的峰高 H1、H2 和 H3 之间满足如下关系：

$$H2/H1=(0.5\text{-}0.8): 1;$$

$$H3/H2=(0.8\text{-}0.9): 1; \text{ 以及}$$

25  $H3/H1=(0.4\text{-}0.7): 1。$

在另一方面，本申请提供了一种制备硅铝分子筛催化剂的方法，包括如下步骤：

- 1) 将模板剂、硅源、第一铝源和水加热混合得到第一混合物；
- 2) 将第一混合物、硅粉和第二铝源混合得到第二混合物；
- 30 3) 将第二混合物成型得到第三混合物；
- 4) 将第三混合物、碱源和调节剂接触得到第四混合物，其中所述调节剂为多羟基高分子化合物；以及

5) 对第四混合物进行处理得到所述硅铝分子筛催化剂, 其中所述处理包括焙烧。

优选地, 步骤 2) 中所用的硅粉中含有两种不同尺寸的二氧化硅颗粒, 其尺寸分别在 0.1-2 $\mu$ m 和 4-12 $\mu$ m 范围内, 两者的质量比为 (0.5-2.0):

5 1。

再一方面, 本申请提供了一种芳烃与烯烃气相烷基化的方法, 包括使芳烃与烯烃在本申请的催化剂或按照本申请方法制备得到的催化剂存在下接触进行烷基化反应, 得到烷基芳烃。

本申请的硅铝分子筛催化剂具有如下有益效果:

10 1、发明人经研究发现, 硅铝分子筛催化剂、特别是无粘结剂的 ZSM-5 分子筛催化剂中的酸性分布对其催化芳烃和烯烃气相烷基化反应的催化性能, 尤其是副产物的产率影响较大。发明人进一步研究发现, 当硅铝分子筛催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中, 脱附曲线呈现出三个峰时, 特别是按照脱附温度由低到高三个峰的高度呈特定比例关系时,  
15 有利于提高对芳烃和烯烃气相烷基化反应的催化性能, 特别是有利于降低产物中副产物, 如二甲苯和多乙苯的含量。进一步地, 当催化剂的晶粒尺寸呈现双峰分布时, 对于反应物分子的扩散和反应具有协同作用和接力作用, 使催化剂的扩散性能和反应性能相配合, 在提高催化剂活性和选择性的同时, 能够明显降低产物中副产物的含量。

20 2、本申请催化剂的制备方法不需要在制备过程中添加预先准备的分子筛粉末, 而采用了多羟基高分子化合物调节剂, 优选采用两种颗粒尺寸的硅粉, 所制得的催化剂具有特定的酸性分布和晶粒分布。本申请方法制备的催化剂特别适用于芳烃和烯烃气相烷基化制烷基芳烃的过程, 具有较高的活性、选择性和稳定性。

25 3、本申请催化剂用于苯和乙烯气相烷基化反应中时, 烷基化产物中二甲苯含量可至 500 ppm 以下, 二乙苯和三乙苯质量含量可至 8% 以下。

本申请的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

30

## 附图说明

附图是用来提供对本申请的进一步理解, 并且构成说明书的一部分

分，与下面的具体实施方式一起用于解释本申请，但并不构成对本申请的限制。在附图中：

图 1 为本申请实施例 1 制备的硅铝分子筛催化剂的 XRD 谱图；

图 2 为本申请实施例 1 制备的硅铝分子筛催化剂的 SEM 照片；

5 图 3 为本申请实施例 1 制备的硅铝分子筛催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图；

图 4 为本申请实施例 2 制备的硅铝分子筛催化剂的 XRD 谱图；

图 5 为本申请实施例 3 制备的硅铝分子筛催化剂的 XRD 谱图；

图 6 为对比例 1 制备的硅铝分子筛催化剂的 SEM 照片；以及

图 7 为对比例 1 制备的硅铝分子筛催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图。

10

### 具体实施方式

以下结合附图对本申请的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请，并不用于限制本申请。

15 在本文中所披露的任何具体数值（包括数值范围的端点）都不限于该数值的精确值，而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值，例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且，对于所披露的数值范围而言，在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间，以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围，  
20 这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明，本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义，如果术语在本文中有定义，且其定义与本领域的通常理解不同，则以本文的定义为准。

在本申请中，术语“多羟基高分子化合物”是指分子式内含有多个羟基的高分子，包括但不限于羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲  
25 基纤维素、甲基纤维素、干酪素或阿拉伯树胶。

在本申请中，术语“酸性分子筛”具有本领域通常理解的含义，指具有 B 酸和/或 L 酸性位点的分子筛。

在本申请中，如无相反表示，所给压力均为表压。

30 本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结

合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

5 在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

如上所述，本申请第一方面提供了一种硅铝分子筛催化剂，该催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线显示出三个峰 P1、P2 和 P3，所述三个峰 P1、P2 和 P3 的峰顶位置对应的脱附温度分别在 180-220℃、250-290℃和 370-410℃的范围内，优选地，分别在 190-210℃、260-280℃和  
10 380-400℃的范围内。

在优选的实施方式中，所述三个峰 P1、P2 和 P3 的峰高 H1、H2 和 H3 满足  $H1 > H2 > H3$ ，更优选地所述峰高 H1、H2 和 H3 之间满足如下关系：

H2/H1=(0.5-0.8): 1;  
15 H3/H2=(0.8-0.9): 1; 以及  
H3/H1=(0.4-0.7): 1。

根据本申请，将  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中的脱附温度划分为三个区间，分别为 100-240℃、240-300℃和 300-500℃，脱附曲线在三个温度区间内的积分面积分别对应催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3。  
20 优选地，所述催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 之间满足如下关系：

S2/S1=(0.38-0.52): 1, 更优选地, S2/S1=(0.4-0.5): 1;  
S2/S3=(0.32-0.58): 1, 更优选地, S2/S3=(0.35-0.55): 1; 以及  
S3/S1=(0.8-1.2): 1, 更优选地, S3/S1=(0.9-1.1): 1,

25 在优选的实施方式中，所述催化剂的弱酸量 S1 占总酸量（即弱酸量、中强酸量和强酸量的总量）的比例为 40-50%，中强酸量 S2 占总酸量的比例为 15-25%，强酸量 S3 占总酸量的比例为 35-45%，其中所述弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别由所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 100-240℃、240-300℃和 300-500℃  
30 的温度区间内的积分面积相对于所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 100-500℃温度区间内的总积分面积的比例计算得到。

在优选的实施方式中，所述催化剂的超强酸量相对于总酸量的比例

小于 5%，优选小于 3%，其中所述超强酸量相对于总酸量的比例由所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 500℃以上的温度区间内的积分面积相对于所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 100-500℃温度区间内的总积分面积的比例计算得到。

5 在优选的实施方式中，所述硅铝分子筛催化剂为无粘结剂的硅铝分子筛催化剂，更优选地，所述硅铝分子筛为具有十元环或十二元环孔结构的酸性分子筛，特别优选地，所述硅铝分子筛为 ZSM-5 分子筛。

在优选的实施方式中，所述硅铝分子筛催化剂上未额外负载任何的改性金属组分或者非金属组分，如锌、镁、钙、铁、钴、镍、磷、  
10 镧、铜、锆、铬、锰、银、钨、钼、铂、钛、锡、锑、钡、钒、锂等。

在优选的实施方式中，所述硅铝分子筛催化剂具有两种不同尺寸的晶粒，其尺寸分别在 10-300nm 和 400-1600nm 范围内。更优选地，尺寸在 10-300nm 内的晶粒数量占总晶粒数的 5-60%，优选 30-60%；尺寸在 400-1600nm 内的晶粒数量占总晶粒数的 40-95%，优选为  
15 40-70%。

在优选的实施方式中，所述催化剂中孤立铝含量为 97.5-100%，优选 99-100%。根据本申请，所述孤立铝含量可以通过如下方式测量得到：

$$\text{孤立铝含量} = (1 - 2 \times C_{\text{钴}} / C_{\text{铝}}) \times 100\%,$$

其中通过离子交换制备 Co-Na 型催化剂， $C_{\text{钴}}$  和  $C_{\text{铝}}$  分别为 ICP 测试得到的催化剂中 Co 含量和 Al 含量。  
20

在优选的实施方式中，所述硅铝分子筛催化剂的机械强度为 100-170N/cm，更优选为 110-160N/cm。

在优选的实施方式中，所述硅铝分子筛催化剂的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 30-400。

25 本申请第二方面提供了一种制备硅铝分子筛催化剂的方法，包括如下步骤：

(1) 将模板剂、硅源、第一铝源和水加热混合得到第一混合物；

(2) 将第一混合物、硅粉和第二铝源混合得到第二混合物；

(3) 将第二混合物成型得到第三混合物；

30 (4) 将第三混合物、碱源和调节剂接触得到第四混合物，所述调节剂为多羟基高分子化合物；

(5) 对第四混合物进行处理得到所述硅铝分子筛催化剂，其中所

述处理包括焙烧。

在优选的实施方式中，步骤 1) 中所述的模板剂选自四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵中的一种或多种；

所述硅源选自硅溶胶、白炭黑、硅酸四乙酯、硅粉中的一种或多种；

5 所述第一铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石中的一种或多种。

在优选的实施方式中，步骤 1) 中所述模板剂、硅源、第一铝源和水的摩尔比分别为，模板剂：硅源=(0.05-1.0): 1，硅源：第一铝源=(30-400): 1，水：硅源=(3-12): 1，其中硅源以  $\text{SiO}_2$  计算，第一铝源以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计算。

在优选的实施方式中，步骤 1) 中由模板剂、硅源、第一铝源和水加热混合得到第一混合物的过程为：将模板剂、硅源、第一铝源和水在密闭容器中搅拌，搅拌时间为 4h-20h，搅拌温度为 90-150℃。

在优选的实施方式中，步骤 2) 中所述硅粉中含有两种不同尺寸的二氧化硅颗粒，其尺寸分别在 0.1-2 $\mu\text{m}$  和 4-12 $\mu\text{m}$  范围内，两者的质量比为 (0.5-2.0): 1；第二铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝中的一种或多种。

在优选的实施方式中，步骤 2) 中第一混合物、硅粉和第二铝源的比例分别为：第一混合物与硅粉重量比为(0.2-0.8): 1；硅粉与第二铝源的摩尔比为(30-400): 1，其中硅粉以  $\text{SiO}_2$  计算，第二铝源以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计算。

在本申请中，对于步骤 3) 的所述成型的具体方式没有严格的限制，可以采用本领域惯用的催化剂成型方式，例如可以采用挤出成型法来实施。

25 根据本申请，在步骤 3) 中，第三混合物可以根据需要制成各种形状，例如可以制成条状，其切面可以为圆形、齿轮状、三叶草状、四叶草状或蜂窝状等形状。在优选的实施方式中，第三混合物的直径为 1.0-6.0 mm，长度为 3-10mm。

在优选的实施方式中，步骤 4) 中所述碱源选自四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、氨水、乙胺、乙二胺、正丁胺、己二胺、环己胺、哌啶、六亚甲基亚胺、高哌嗪、二环己基胺中的一种或多种。

在优选的实施方式中，步骤 4) 中所用的调节剂选自羟乙基纤维素、

羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、干酪素、阿拉伯树胶中的一种或多种。

在优选的实施方式中，步骤4)中所述第三混合物、碱源和调节剂的质量比例为，碱源：第三混合物= (0.1-0.4) : 1，调节剂：第三混合物= (0.01-0.05) : 1。

在优选的实施方式中，步骤4)中将第三混合物、碱源和调节剂接触得到第四混合物的过程为：首次将碱源和调节剂在30-60℃混合搅拌3-10小时，然后加入第三混合物，在密闭空间中于30-60℃静置5-10小时。

在优选的实施方式中，步骤5)中将第四混合物处理得到硅铝分子筛催化剂的过程为：将第四混合物在密闭空间中于130-190℃静置或搅拌12-72小时，然后还可以包括洗涤、干燥、焙烧、酸洗的步骤。根据本申请，所述洗涤（比如用去离子水洗涤至溶液的pH值为7-8）、干燥、焙烧可以采用常规方法进行，比如干燥可以采用的条件如下：干燥温度为80-150℃，干燥时间为5-12小时；焙烧可以采用的条件如下：焙烧温度为500-600℃，焙烧时间为4-10小时；酸洗可以采用的条件如下：酸洗温度为30-90℃，酸洗时间为2-10小时，酸可以为盐酸、硫酸、草酸或者硝酸中的至少一种，酸溶液的质量浓度可以为0.5%-5%。

在优选的实施方式中，通过本申请方法制备得到的硅铝分子筛催化剂的性质如上文第一方面中所述，在此不再做具体描述。

本申请第三方面提供了一种芳烃与烯烃气相烷基化的方法，包括使芳烃与烯烃在本申请的催化剂或者通过本申请的方法制备得到的催化剂存在下进行烷基化反应，得到烷基芳烃。

在优选的实施方式中，所述芳烃选自苯、烷基苯或者它们的组合，优选选自苯、甲苯、乙苯、正丙苯、异丙苯、正丁苯、异丁苯、叔丁苯或者它们的组合；所述烯烃选自C2-C6烯烃，优选选自乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯或者它们的组合。

在优选的实施方式中，所述烷基化反应的条件包括：反应温度为260-400℃，反应压力为0.1-3.0MPa，烯烃质量空速为0.1-10.0 h<sup>-1</sup>，芳烃和烯烃摩尔比为2-20。

本申请第四方面提供了根据本申请的催化剂或者通过本申请的方法制备得到的催化剂在催化芳烃和烯烃的气相烷基化反应中的应用。

## 实施例

下面通过具体实施例对本申请做进一步说明，但并不构成对本申请的限制。

5       以下实施例和对比例中，催化剂的 XRD 谱图采用日本 Rigaku 公司 Ultima IV 型 X-射线粉末衍射仪检测得到，电压选作 35 kV，电流选作 30 mA，扫描速度为  $1^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

10       以下实施例和对比例中，催化剂的酸性分布通过  $\text{NH}_3$ -TPD 测试得到，其中采用天津市鹏翔科技有限公司 200906PX18 型号的程序升温脱附装置获得  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图。具体过程如下：取压片过筛后（20-40 目）的样品 0.05-0.20 g 放入石英样品管，首先在氨气气氛中升温活化 1h 稳定 1h，然后降温至  $40^{\circ}\text{C}$  以下，随后再次升温到  $100^{\circ}\text{C}$ ，在  $100^{\circ}\text{C}$  下吸附氨气直至饱和，最后氨气吹扫 1h 后开始程序升温脱附，以  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温到  $600^{\circ}\text{C}$ ，并记录工作曲线。

15       以下实施例和对比例中，催化剂的机械强度采用智能颗粒强度测定仪得到，其中采用大连鹏辉科技开发有限公司 DLIII 型智能颗粒强度测定仪测试焙烧后催化剂的机械强度，将被测催化剂横放在测定仪上面，测试催化剂破碎时所承受的最大压力，测试 20 颗催化剂的压碎强度后取其平均值。

20       以下实施例和对比例中，采用日立公司的 Hitachi S-4800 冷场发射高分辨率扫描电子显微镜获得 SEM 照片。晶粒尺寸分布通过统计相应的 SEM 照片中至少 300 个晶粒的数据后得到，并计算某晶粒分布范围内的晶粒数量占总统计数量的占比。

25       以下实施例和对比例中，催化剂的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比例通过 ICP 测试得到，其中采用 Kontron 的 Model S-35 型 ICP-AES 分析仪进行 ICP 测试，测试之前取 50 mg 样品完全溶解在 50g 氢氟酸溶液里面。

30       以下实施例和对比例中，催化剂的孤立铝含量的测试方法如下：首先将合成的催化剂离子交换成 Na 型，其中将催化剂和浓度为  $0.5\text{mol/L}$  的氯化钠溶液按照固液质量比例 1:100 混合，在室温下搅拌 4h，结束后沥干溶液，再用去离子水洗涤固体，并用硝酸银溶液检测洗涤液，直至洗涤液中无白色沉淀生成，则结束洗涤，得到 Na 型催化剂；然后对 Na 型催化剂进行  $\text{Co}^{2+}$  离子交换，将 Na 型催化剂和浓度为

0.05mol/L 的硝酸钴溶液按照固液质量比例 1:200 混合，在室温下搅拌 10h，结束后沥干溶液，再用去离子水洗涤固体，并用氨水溶液检测洗涤液，直至洗涤液中无蓝色沉淀生成，则结束洗涤，得到 Co 型催化剂。

烘干后采用 ICP 测试 Co 型催化剂中的 Co 含量和 Al 含量，并按如下公

5 式计算孤立铝含量：

$$\text{孤立铝含量} = (1 - 2 \times C_{\text{钴}} / C_{\text{铝}}) \times 100\%,$$

其中  $C_{\text{钴}}$  和  $C_{\text{铝}}$  分别为 Co 型催化剂中的 Co 含量和 Al 含量。

以下实施例和对比例中，如无其它说明，所用原料和试剂均为市售材料，纯度为试剂纯。

10

### 【实施例 1】

将 27.7 克浓度为 40wt% 的四丙基氢氧化铵水溶液、60 克白炭黑、13.32 克十八水硫酸铝和 54 克水混合均匀，在密闭容器中于 90℃ 搅拌 20h，得到混合物 A1。将 12 克混合物 A1、60 克硅粉（硅粉中含有尺寸分别在 0.3-1.2μm 和 5-9μm 范围内的两种二氧化硅颗粒，两者的质量分别为 20 克和 40 克）、13.32 克十八水硫酸铝混合得到混合物 B1。将混合物 B1 挤出成型得到混合物 C1（混合物 C1 为圆柱状，直径为 1.8mm，长度为 5mm）。将 5 克乙胺和 0.5 克羟乙基纤维素在 50℃ 混合搅拌 5 小时，然后加入 50 克混合物 C1，在密闭空间中于 30℃ 静置 10 小时得到混合物 D1。再将混合物 D1 在密闭空间中于 130℃ 静置 72 小时，然后经过去离子水洗涤至 pH 值为 8，80℃ 烘干 12 小时，500℃ 焙烧 10 小时，采用质量浓度为 3% 的草酸于 60℃ 酸洗 5 小时，得到硅铝分子筛催化剂 E1。

硅铝分子筛催化剂 E1 的 XRD 谱图如图 1 所示，其具有典型的 MFI 拓扑结构衍射峰，表明为 ZSM-5 分子筛催化剂。硅铝分子筛催化剂 E1 的 SEM 照片如图 2 所示，从图中可以看出所述催化剂具有两种尺寸的晶粒，通过统计，两种晶粒的尺寸分别在 50-200nm 和 400-1000nm 范围内，其晶粒数占比分别为 35% 和 65%。硅铝分子筛催化剂 E1 的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图如图 3 所示，谱图中出现三个峰，按照脱附温度由低到高将三个峰分别编号为 P1，P2 和 P3，三个峰的峰顶位置对应的脱附温度分别为 196℃、265℃ 和 385℃，三个峰的高度 H1、H2 和 H3 之比分别为：H2/H1=0.66，H3/H2=0.82；H3/H1=0.54；由脱附曲线在 100-240

℃、240-300℃和 300-500℃三个温度区间内的积分面积计算得到催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 之比分别为： $S2/S1=0.46$ ， $S2/S3=0.49$ ， $S3/S1=0.94$ ，相应地弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别为 42%，19%和 39%。

- 5 通过测试，硅铝分子筛催化剂 E1 的机械强度为 155N/cm， $SiO_2/Al_2O_3$  摩尔比为 50.8，孤立铝含量为 99.0%。

### 【实施例 2】

- 将 253 克浓度为 40wt%的四丙基氢氧化铵水溶液、133 克四丙基溴  
10 化铵、208.3 克硅酸四乙酯、2.22 克十八水硫酸铝和 60 克水混合均匀，  
在密闭容器中于 150℃搅拌 4h，得到混合物 A2。将 48 克混合物 A2、  
60 克硅粉（硅粉中含有尺寸分别在 1.2-2μm 和 9-12μm 范围内的两种二  
氧化硅颗粒，两者的质量分别为 30 克和 30 克）、1.665 克十八水硫酸  
铝混合得到混合物 B2。将混合物 B2 挤出成型得到混合物 C2（混合物  
15 C2 为圆柱状，直径为 2.2mm，长度为 5mm）。将 20 克环己胺、0.5 克  
干酪素和 2 克羟丙基甲基纤维素的混合物在 50℃混合搅拌 5 小时，然  
后加入 50 克混合物 C2，在密闭空间中于 60℃静置 5 小时得到混合物  
D2。再将混合物 D2 在密闭空间中于 190℃静置 12 小时，然后经过去  
离子水洗涤至 pH 值为 7，150℃烘干 5 小时，600℃焙烧 4 小时，采用  
20 质量浓度为 0.5%的草酸于 30℃酸洗 10 小时，得到硅铝分子筛催化剂  
E2。

- 硅铝分子筛催化剂 E2 的 XRD 谱图如图 4 所示，其具有典型的 MFI  
拓扑结构衍射峰，表明为 ZSM-5 分子筛催化剂。硅铝分子筛催化剂 E2  
的 SEM 照片显示所述催化剂具有两种尺寸的晶粒，通过统计，两种晶  
25 粒的尺寸分别在 250-300nm 和 1000-1600nm 范围内，其晶粒数占比分  
别为 40%和 60%。硅铝分子筛催化剂 E2 的  $NH_3$ -TPD 谱图中出现三个  
峰，按照脱附温度由低到高将三个峰分别编号为 P1，P2 和 P3，三个峰  
的峰顶位置对应的脱附温度分别为 191℃、260℃和 381℃，三个峰  
的高度 H1、H2 和 H3 之比分别为： $H2/H1=0.51$ ， $H3/H2=0.80$ ， $H3/H1=0.41$ ；  
30 由脱附曲线在 100-240℃、240-300℃和 300-500℃三个温度区间内的积  
分面积计算得到催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 之比分  
别为： $S2/S1=0.48$ ， $S2/S3=0.52$ ， $S3/S1=0.92$ ，相应地弱酸量 S1、中强

酸量 S2 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别为 42%，20%和 38%。

通过测试，硅铝分子筛催化剂 E2 的机械强度为 112N/cm， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 398，孤立铝含量为 99.6%。

### 5 【实施例 3】

将 126 克浓度为 40wt%的四丙基氢氧化铵水溶液、66 克四丙基溴化铵、208.3 克硅酸四乙酯、6.66 克十八水硫酸铝和 50 克水混合均匀，在密闭容器中于 120℃搅拌 12h，得到混合物 A3。将 24 克混合物 A3、60 克硅粉（硅粉中含有尺寸分别在 0.1-0.3 $\mu\text{m}$  和 4-7 $\mu\text{m}$  范围内的两种二氧化硅颗粒，两者的质量分别为 40 克和 20 克）、6.66 克十八水硫酸铝混合得到混合物 B3。将混合物 B3 挤出成型得到混合物 C3（混合物 C3 为圆柱状，直径为 1.2mm，长度为 5mm）。将 10 克正丁胺和 1.5 克阿拉伯树胶在 50℃混合搅拌 5 小时，然后加入 50 克混合物 C3，在密闭空间中于 40℃静置 7 小时得到混合物 D3。再将混合物 D3 在密闭空间中于 170℃静置 36 小时，然后经过去离子水洗涤至 pH 值为 7.5，100℃烘干 8 小时，550℃焙烧 6 小时，采用质量浓度为 3%的盐酸于 60℃酸洗 6 小时，得到硅铝分子筛催化剂 E3。

硅铝分子筛催化剂 E3 的 XRD 谱图如图 5 所示，其具有典型的 MFI 拓扑结构衍射峰，表明为 ZSM-5 分子筛催化剂。硅铝分子筛催化剂 E3 的 SEM 照片显示所述催化剂具有两种尺寸的晶粒，通过统计，两种晶粒的尺寸分别在 10-100nm 和 400-700nm 范围内，其晶粒数占比分别为 56%和 44%。硅铝分子筛催化剂 E3 的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中出现三个峰，按照脱附温度由低到高将三个峰分别编号为 P1, P2 和 P3，三个峰的峰顶位置对应的脱附温度分别为 208℃、277℃和 399℃，三个峰的高度 H1、H2 和 H3 之比分别为：H2/H1=0.79，H3/H2=0.89，H3/H1=0.70；由脱附曲线在 100-240℃、240-300℃和 300-500℃三个温度区间内的积分面积计算得到催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 比例分别为：S2/S1=0.41，S2/S3=0.38，S3/S1=1.07，相应地弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别为 40%，17%和 43%。

通过测试，硅铝分子筛催化剂 E3 的机械强度为 145N/cm， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 125，孤立铝含量为 99.2%。

**【对比例 1】**

参照实施例 3 的方法进行催化剂的制备，不同之处在于，所使用的硅粉中仅含一种尺寸的二氧化硅颗粒，其尺寸在 0.1-0.3 $\mu\text{m}$  范围内，且步骤 4) 中未添加调节剂。催化剂的具体制备过程如下：将 126 克浓度为 40wt% 的四丙基氢氧化铵水溶液、66 克四丙基溴化铵、208.3 克硅酸四乙酯、6.66 克十八水硫酸铝和 50 克水混合均匀，在密闭容器中于 120 $^{\circ}\text{C}$  搅拌 12h，得到混合物 A4。将 24 克混合物 A4、60 克硅粉（硅粉中仅含一种尺寸的二氧化硅颗粒，其尺寸在 0.1-0.3 $\mu\text{m}$  范围内）、6.66 克十八水硫酸铝混合得到混合物 B4。将混合物 B4 挤出成型得到混合物 C4（混合物 C4 为圆柱状，直径为 1.2mm，长度为 5mm）。将 10 克正丁胺在 50 $^{\circ}\text{C}$  搅拌 5 小时，然后加入 50 克混合物 C4，在密闭空间中于 40 $^{\circ}\text{C}$  静置 7 小时得到混合物 D4。再将混合物 D4 在密闭空间中于 170 $^{\circ}\text{C}$  静置 36 小时，然后经过去离子水洗涤至 pH 值为 7.5，100 $^{\circ}\text{C}$  烘干 8 小时，550 $^{\circ}\text{C}$  焙烧 6 小时，采用质量浓度为 3% 的盐酸于 60 $^{\circ}\text{C}$  酸洗 6 小时，得到硅铝分子筛催化剂 F1。

硅铝分子筛催化剂 F1 的 SEM 照片如图 6 所示，从图中可以看出所述催化剂仅具有一种尺寸的晶粒，通过统计，所述晶粒的尺寸在 180-250nm 范围内。硅铝分子筛催化剂 F1 的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图如图 7 所示，谱图中出现两个峰，按照脱附温度由低到高将两个峰分别编号为 P1 和 P2，两个峰的峰顶位置对应的脱附温度分别为 194 $^{\circ}\text{C}$  和 396 $^{\circ}\text{C}$ ，两个峰的高度 H1 和 H2 之比为： $\text{H}_2/\text{H}_1=0.96$ ，由脱附曲线在 100-240 $^{\circ}\text{C}$ 、240-300 $^{\circ}\text{C}$  和 300-500 $^{\circ}\text{C}$  三个温度区间内的积分面积计算得到催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 比例分别为： $\text{S}_2/\text{S}_1=0.28$ ， $\text{S}_2/\text{S}_3=0.17$ ， $\text{S}_3/\text{S}_1=1.63$ ，相应地弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别为 34%，10% 和 56%。

通过测试，硅铝分子筛催化剂 F1 的机械强度为 155N/cm， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 128，孤立铝含量为 95.8%。

**【对比例 2】**

参照实施例 1 的方法进行催化剂的制备，不同之处在于，改变了调节剂羟乙基纤维素的加料顺序。催化剂的具体制备过程如下：将 27.7 克浓度为 40wt% 的四丙基氢氧化铵水溶液、60 克白炭黑、13.32 克十八

水硫酸铝、54 克水和 0.5 克羧乙基纤维素混合均匀，在密闭容器中于 90℃ 搅拌 20h，得到混合物 A5。将 12 克混合物 A5、60 克硅粉（硅粉中含有尺寸分别在 0.3-1.2 $\mu$ m 和 5-9 $\mu$ m 范围内的两种二氧化硅颗粒，两者的质量分别为 20 克和 40 克）、13.32 克十八水硫酸铝混合得到混合物 B5。将混合物 B5 挤出成型得到混合物 C5（混合物 C5 为圆柱状，直径为 1.8mm，长度为 5mm）。将 5 克乙胺在 50℃ 搅拌 5 小时，然后加入 50 克混合物 C5，在密闭空间中于 30℃ 静置 10 小时得到混合物 D5。再将混合物 D5 在密闭空间中于 130℃ 静置 72 小时，然后经过去离子水洗涤至 pH 值为 8，80℃ 烘干 12 小时，500℃ 焙烧 10 小时，采用质量浓度为 3% 的草酸于 60℃ 酸洗 5 小时，得到硅铝分子筛催化剂 F2。

硅铝分子筛催化剂 F2 的 SEM 照片显示其具有两种尺寸的晶粒，通过统计，两种晶粒的尺寸分别在 200-420nm 和 1500-2000nm 范围内。硅铝分子筛催化剂 F2 的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中出现两个峰，按照脱附温度由低到高将两个峰分别编号为 P1 和 P2，两个峰的峰顶位置对应的脱附温度分别为 197℃ 和 399℃，两个峰的高度 H1 和 H2 之比为： $\text{H}_2/\text{H}_1=0.76$ ；由脱附曲线在 100-240℃、240-300℃ 和 300-500℃ 三个温度区间内的积分面积计算得到催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 比例分别为： $\text{S}_2/\text{S}_1=0.26$ ， $\text{S}_2/\text{S}_3=0.16$ ， $\text{S}_3/\text{S}_1=1.60$ ，相应地弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别为 35%，9% 和 56%。

通过测试，硅铝分子筛催化剂 F2 的机械强度为 135N/cm， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 52.4，孤立铝含量为 96.6%。

### 【对比例 3】

参照实施例 3 的方法进行催化剂的制备，不同之处在于，所使用的硅粉中仅含一种尺寸的二氧化硅颗粒，其尺寸在 0.1-0.3 $\mu$ m 范围内。催化剂的具体制备过程如下：将 126 克浓度为 40wt% 的四丙基氢氧化铵水溶液、66 克四丙基溴化铵、208.3 克硅酸四乙酯、6.66 克十八水硫酸铝和 50 克水混合均匀，在密闭容器中于 120℃ 搅拌 12h，得到混合物 A6。将 24 克混合物 A6、60 克硅粉（硅粉中仅含一种尺寸的二氧化硅颗粒，尺寸在 0.1-0.3 $\mu$ m 范围内）、6.66 克十八水硫酸铝混合得到混合物 B6。将混合物 B6 挤出成型得到混合物 C6（混合物 C6 为圆柱状，

直径为 1.2mm，长度为 5mm)。将 10 克正丁胺和 1.5 克阿拉伯树胶在 50℃ 搅拌 5 小时，然后加入 50 克混合物 C6，在密闭空间中于 40℃ 静置 7 小时得到混合物 D6。再将混合物 D6 在密闭空间中于 170℃ 静置 36 小时，然后经过去离子水洗涤至 pH 值为 7.5，100℃ 烘干 8 小时，  
5 550℃ 焙烧 6 小时，采用质量浓度为 3% 的盐酸于 60℃ 酸洗 6 小时，得到硅铝分子筛催化剂 F3。

硅铝分子筛催化剂 F3 的 SEM 照片显示其仅具有一种尺寸的晶粒，通过统计，所述晶粒的尺寸在 170-245nm 范围内。硅铝分子筛催化剂 F3 的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图中出现两个峰，按照脱附温度由低到高将两个峰编号分别为 P1 和 P2，两个峰的峰顶位置对应的脱附温度分别为 189℃ 和  
10 366℃，两个峰的高度 H1 和 H2 之比为：H2/H1=0.76；由脱附曲线在 100-240℃、240-300℃ 和 300-500℃ 三个温度区间内的积分面积计算得到催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 比例分别为：S2/S1=0.43，S2/S3=0.35，S3/S1=1.23，相应地弱酸量 S1、中强酸量 S2  
15 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别为 38%，16% 和 46%。

通过测试，硅铝分子筛催化剂 F3 的机械强度为 142N/cm，SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 126，孤立铝含量为 97.3%。

#### 【对比例 4】

20 按照参考文献 CN 107512729A 的方法制备催化剂，具体流程如下：

制备合成态 ZSM-5 分子筛：采用碱性硅溶胶、十八水合硫酸铝、四丙基氢氧化铵(TPAOH)和水为合成原料，将上述原料按照物料配比(摩尔比)为：SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 180，TPAOH/SiO<sub>2</sub> = 0.22，H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 18，混合均匀后，装入不锈钢反应釜中，在搅拌情况下于 150℃ 晶化 3 天。晶  
25 化结束后过滤、洗涤、干燥得到合成态的 ZSM-5 分子筛。

制备 ZSM-5 分子筛前体：将上述合成态 ZSM-5 分子筛 41.866 克、碱性硅溶胶(SiO<sub>2</sub> 含量为 40.0 wt %) 37.5 克、甲基纤维素 0.5616 克、硝酸水溶液(浓度为 5wt %) 混合均匀，通过挤条成型制备得到 ZSM-5 分子筛含量为 70 wt %、横截面为四叶草形的条状分子筛前体，其直径为  
30 1.2mm，长度为 5mm。

制备目标催化剂：将 1.97 克铝酸钠(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 43.0 wt %，Na<sub>2</sub>O 含量为 35.0 wt %)、247 克水、8.865 克正丁胺(浓度为 99.0 wt %) 混合均

匀，再与上述制得的全部分子筛前体混合，将所得混合物置于 150℃ 晶化 28 小时。晶化结束后过滤、洗涤、干燥、550℃ 空气中焙烧 5 小时、浓度为 10wt% 的硫酸铵溶液铵交换 3 次，再在 550℃ 空气中焙烧 5 小时得到无粘结剂的 ZSM-5 分子筛催化剂 F4。

- 5 催化剂 F4 的 SEM 照片显示其仅具有一种尺寸的晶粒，通过统计，所述晶粒的尺寸在 300-450nm 范围内。催化剂 F4 的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中出现两个峰，按照脱附温度由低到高将两个峰分别编号为 P1 和 P2，两个峰的峰顶位置对应的脱附温度分别为 193℃ 和 390℃，两个峰的高度 H1 和 H2 之比为：H2/H1=1.21；由脱附曲线在 100-240℃、240-300℃  
10 和 300-500℃ 三个温度区间内的积分面积计算得到催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 比例分别为：S2/S1=0.37，S2/S3=0.18，S3/S1=2.03，相应地弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别为 29%，11% 和 60%。

- 通过测试，催化剂 F4 的机械强度为 78N/cm， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为  
15 145，孤立铝含量为 93.7%。

表 1 各实施例和对比例所得催化剂的性质

| 催化剂编号                                                    | E1       | E2        | E3      | F1      | F2        | F3      | F4      |
|----------------------------------------------------------|----------|-----------|---------|---------|-----------|---------|---------|
| 晶粒 1 尺寸/nm                                               | 50-200   | 250-300   | 10-100  | 180-250 | 200-420   | 170-245 | 300-450 |
| 晶粒 2 尺寸/nm                                               | 400-1000 | 1000-1600 | 400-700 | -       | 1500-2000 | -       | -       |
| P1 峰温度/°C                                                | 196      | 191       | 208     | 194     | 197       | 189     | 193     |
| P2 峰温度/°C                                                | 265      | 260       | 277     | 396     | 399       | 366     | 390     |
| P3 峰温度/°C                                                | 385      | 381       | 399     | -       | -         | -       | -       |
| H2/H1                                                    | 0.66     | 0.51      | 0.79    | 0.96    | 0.76      | 0.76    | 1.21    |
| H3/H2                                                    | 0.82     | 0.80      | 0.89    | -       | -         | -       | -       |
| H3/H1                                                    | 0.54     | 0.41      | 0.70    | -       | -         | -       | -       |
| S2/S1                                                    | 0.46     | 0.48      | 0.41    | 0.28    | 0.26      | 0.43    | 0.37    |
| S2/S3                                                    | 0.49     | 0.52      | 0.38    | 0.17    | 0.16      | 0.35    | 0.18    |
| S3/S1                                                    | 0.94     | 0.92      | 1.07    | 1.63    | 1.60      | 1.23    | 2.03    |
| 弱酸量 S1 占比<br>/%                                          | 42       | 42        | 40      | 34      | 35        | 38      | 29      |
| 中强酸量 S2 占<br>比/%                                         | 19       | 20        | 17      | 10      | 9         | 16      | 11      |
| 强酸量 S3 占比<br>/%                                          | 39       | 38        | 43      | 56      | 56        | 46      | 60      |
| 孤立铝含量/%                                                  | 99.0     | 99.6      | 99.2    | 95.8    | 96.6      | 97.3    | 93.7    |
| 机械强度/N/cm                                                | 155      | 112       | 145     | 155     | 135       | 142     | 78      |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 摩尔<br>比 | 50.8     | 398       | 125     | 128     | 52.4      | 126     | 145     |

由表 1 的数据可以看出，本申请催化剂的晶粒尺寸呈双峰分布，其 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图中脱附曲线显示出明显的三个峰。并且，与对比例所得的催化剂相比，本申请催化剂具有显著不同的酸性分布，特别是中强酸量占比显著提高，同时强酸量占比降低而弱酸量占比提高。

#### 【测试例 1】

将实施例 1-3 制备的硅铝分子筛催化剂 E1-E3 以及对比例 1-4 制备

的催化剂 F1-F4 分别应用到苯与乙烯的气相烷基化反应中，在反应温度 380℃，反应压力为 1.5MPa，乙烯质量空速为 2.2h<sup>-1</sup>，苯和乙烯摩尔比为 5.5 的条件下反应 10 h，检测烷基化产物中二甲苯含量，二乙苯和三乙苯含量，并计算乙烯转化率和乙基选择性。反应结果见下表 2，其中：

乙烯转化率 = (总乙烯进料量 - 反应器流出物中的乙烯量)/总乙烯进料量 × 100%

乙基选择性=(反应生成的乙苯摩尔数+二乙苯摩尔数 × 2+三乙苯摩尔数 × 3)/反应消耗的乙烯摩尔数 × 100%

表 2 苯和乙烯气相烷基化反应结果

| 催化剂编号 | 二甲苯质量含量，ppm | 二乙苯和三乙苯含量，wt% | 乙烯转化率，% | 乙基选择性，% |
|-------|-------------|---------------|---------|---------|
| E1    | 498         | 7.9           | 99.6    | 99.4    |
| E2    | 310         | 6.2           | 99.8    | 99.6    |
| E3    | 426         | 7.1           | 99.5    | 99.5    |
| F1    | 760         | 12.1          | 98.7    | 98.9    |
| F2    | 820         | 12.6          | 98.9    | 98.4    |
| F3    | 580         | 10.3          | 99.1    | 99.2    |
| F4    | 946         | 14.8          | 97.5    | 98.1    |

### 【测试例 2】

将实施例 1-3 制备的硅铝分子筛催化剂 E1-E3 以及对比例 1-4 制备的催化剂 F1-F4 分别在超高乙烯空速反应条件下测试其在苯和乙烯的气相烷基化反应中的单程寿命，具体测试条件如下，反应温度 400℃，压力为 2.0MPa，乙烯质量空速为 6 h<sup>-1</sup>，苯和乙烯摩尔比为 2，单程寿命是指从反应开始至乙烯转化率下降至初始转化率的 60%所经过的时间，反应结果见下表 3。

表 3 超高空速反应条件下催化剂的单程寿命测试结果

| 催化剂编号 | 单程寿命, h |
|-------|---------|
| E1    | 240     |
| E2    | 282     |
| E3    | 256     |
| F1    | 175     |
| F2    | 146     |
| F3    | 155     |
| F4    | 123     |

如表 2 的数据所示, 与对比例所得的催化剂相比, 本申请的催化剂在芳烃与烯烃的烷基化反应中具有较高的活性和选择性, 可以显著降低副产物含量, 提高烯烃转化率和产物选择性。具体地, 在苯和乙烯烷基化制乙苯的反应中, 所得烷基化产物的关键杂质二甲苯质量含量可至 500 ppm 以下, 二乙苯和三乙苯质量含量可至 8% 以下。

如表 3 的数据所示, 与对比例所得的催化剂相比, 本申请的催化剂在超高乙烯空速反应条件下在苯和乙烯的气相烷基化反应中具有较高的稳定性, 单程寿命明显增加。

以上详细描述了本申请的优选实施方式, 但是, 本申请并不限于上述实施方式中的具体细节, 在本申请的技术构思范围内, 可以对本申请的技术方案进行多种简单变型, 这些简单变型均属于本申请的保护范围。

另外需要说明的是, 在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征, 在不矛盾的情况下, 可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复, 本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外, 本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合, 只要其不违背本申请的思想, 其同样应当视为本申请所公开的内容。

## 权 利 要 求

1. 一种硅铝分子筛催化剂, 所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线显示出三个峰 P1、P2 和 P3, 所述三个峰 P1、P2 和 P3 的峰顶位置  
5 对应的脱附温度分别在 180-220°C、250-290°C 和 370-410°C 的范围内, 优选分别在 190-210°C、260-280°C 和 380-400°C 的范围内。

2. 按照权利要求 1 所述的催化剂, 其中所述三个峰 P1、P2 和 P3 的峰高 H1、H2 和 H3 满足  $H1 > H2 > H3$ , 优选地所述峰高 H1、H2 和 H3 之间满足如下关系:

10  $H2/H1 = (0.5-0.8): 1$ ;  
 $H3/H2 = (0.8-0.9): 1$ ; 以及  
 $H3/H1 = (0.4-0.7): 1$ 。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂, 其中所述催化剂的弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 之间满足如下关系:

15  $S2/S1 = (0.38-0.52): 1$ , 优选地,  $S2/S1 = (0.4-0.5): 1$ ;  
 $S2/S3 = (0.32-0.58): 1$ , 优选地,  $S2/S3 = (0.35-0.55): 1$ ; 以及  
 $S3/S1 = (0.8-1.2): 1$ , 优选地,  $S3/S1 = (0.9-1.1): 1$ ,

其中所述弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 之间的比例由所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 100-240°C、240-300°C 和 300-500  
20 °C 的温度区间内的积分面积的比例计算得到。

4. 按照权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂, 其中所述催化剂的弱酸量 S1 占总酸量的比例为 40-50%, 中强酸量 S2 占总酸量的比例为 15-25%, 强酸量 S3 占总酸量的比例为 35-45%, 其中所述弱酸量 S1、中强酸量 S2 和强酸量 S3 占总酸量的比例分别由所述催化剂的  
25  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 100-240°C、240-300°C 和 300-500°C 的温度区间内的积分面积相对于所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 100-500°C 温度区间内的总积分面积的比例计算得到。

5. 按照权利要求 1-4 中任一项所述的催化剂, 其中所述催化剂为无粘结剂的硅铝分子筛催化剂, 优选地所述硅铝分子筛为具有十元环或  
30 十二元环孔结构的酸性分子筛, 更优选为 ZSM-5 分子筛。

6. 按照权利要求 1-5 中任一项所述的催化剂, 其中所述催化剂具有以下特征中的一个或多个:

所述催化剂的超强酸量相对于总酸量的比例小于 5%，优选小于 3%，其中所述超强酸量相对于总酸量的比例由所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 500℃ 以上的温度区间内的积分面积相对于所述催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图中脱附曲线在 100-500℃ 温度区间内的总积分面积的比例计算得到；

所述催化剂上未额外负载任何的改性金属组分或者非金属组分，例如锌、镁、钙、铁、钴、镍、磷、镧、铜、锆、铬、锰、银、钨、钼、铂、钛、锡、锑、钡、钒、锂等；

所述催化剂具有两种不同尺寸的晶粒，其尺寸分别在 10-300nm 和 400-1600nm 范围内；优选地，尺寸在 10-300nm 内的晶粒数量占总晶粒数的 5-60%，尺寸在 400-1600nm 内的晶粒数量占总晶粒数的 40-95%；

所述催化剂中孤立铝含量为 97.5-100%，优选为 99-100%；

所述催化剂的机械强度为 100-170N/cm，优选为 110-160N/cm；以及

所述催化剂的  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 30-400。

7. 一种制备硅铝分子筛催化剂的方法，包括如下步骤：

1) 将模板剂、硅源、第一铝源和水加热混合得到第一混合物；

2) 将第一混合物、硅粉和第二铝源混合得到第二混合物；

3) 将第二混合物成型得到第三混合物；

4) 将第三混合物、碱源和调节剂接触得到第四混合物，其中所述调节剂为多羟基高分子化合物，优选选自羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、干酪素、阿拉伯树胶，或者它们的任意组合；以及

5) 对第四混合物进行处理得到所述硅铝分子筛催化剂，其中所述处理包括焙烧。

8. 按照权利要求 7 所述的方法，其中所述步骤 1) 具有以下特征中的一个或多个：

所述的模板剂选自四丙基氢氧化铵、四丙基溴化铵、四乙基氢氧化铵、四乙基溴化铵或者它们的组合，所述硅源选自硅溶胶、白炭黑、硅酸四乙酯、硅粉或者它们的组合，所述第一铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石或者它们的组合；

所述模板剂、硅源、第一铝源和水的摩尔比满足模板剂：硅源

$= (0.05-1.0): 1$ , 硅源: 第一铝源 $= (30-400): 1$ , 以及水: 硅源 $= (3-12): 1$ , 其中硅源以  $\text{SiO}_2$  计算, 第一铝源以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计算; 以及

步骤 1) 的所述加热混合包括将所述模板剂、硅源、第一铝源和水在密闭容器中搅拌, 搅拌时间为 4h-20h, 搅拌温度为  $90-150^\circ\text{C}$ 。

5 9. 按照权利要求 7 或 8 所述的方法, 其中所述步骤 2) 具有以下特征中的一个或多个:

所述硅粉中含有两种不同尺寸的二氧化硅颗粒, 其尺寸分别在  $0.1-2\mu\text{m}$  和  $4-12\mu\text{m}$  范围内, 两者的质量比为  $(0.5-2.0): 1$ ;

10 所述第二铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝或者它们的组合; 以及

所述第一混合物、硅粉和第二铝源的比例满足第一混合物与的硅粉重量比为  $(0.2-0.8): 1$ ; 硅粉与第二铝源的摩尔比为  $(30-400): 1$ ; 其中硅粉以  $\text{SiO}_2$  计算, 第二铝源以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计算。

15 10. 按照权利要求 7-9 中任一项所述的方法, 其中所述步骤 4) 具有以下特征中的一个或多个:

所述碱源选自四丙基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、氨水、乙胺、乙二胺、正丁胺、己二胺、环己胺、哌啶、六亚甲基亚胺、高哌嗪、二环己基胺或者它们的组合;

20 所述第三混合物、碱源和调节剂的质量比满足碱源: 第三混合物 $= (0.1-0.4): 1$ ; 调节剂: 第三混合物 $= (0.01-0.05): 1$ ; 以及

步骤 4) 的所述接触包括将碱源和调节剂于  $30-60^\circ\text{C}$  混合搅拌 3-10 小时, 然后加入第三混合物, 在密闭空间中于  $30-60^\circ\text{C}$  静置 5-10 小时。

25 11. 按照权利要求 7-10 中任一项所述的方法, 其中步骤 5) 的所述处理包括将第四混合物在密闭空间中于  $130-190^\circ\text{C}$  下静置或搅拌 12-72 小时, 然后再进行洗涤、干燥、焙烧和酸洗。

12. 一种芳烃与烯烃气相烷基化的方法, 包括使芳烃与烯烃在权利要求 1-6 中任一所述的催化剂或按照权利要求 7-11 中任一所述的方法制备得到的催化剂存在下接触进行烷基化反应, 得到烷基芳烃。

30 13. 按照权利要求 12 所述的方法, 其中所述芳烃选自苯、烷基苯或者它们的组合, 优选选自苯、甲苯、乙苯、正丙苯、异丙苯、正丁苯、异丁苯、叔丁苯, 或者它们的组合; 所述烯烃选自 C2-C6 烯烃, 优选选自乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯, 或者它们的组合;

优选地，所述烷基化反应的条件包括：反应温度为 260-400℃，反应压力为 0.1-3.0MPa，烯烃质量空速为 0.1-10.0 h<sup>-1</sup>，芳烃和烯烃摩尔比为 2-20。

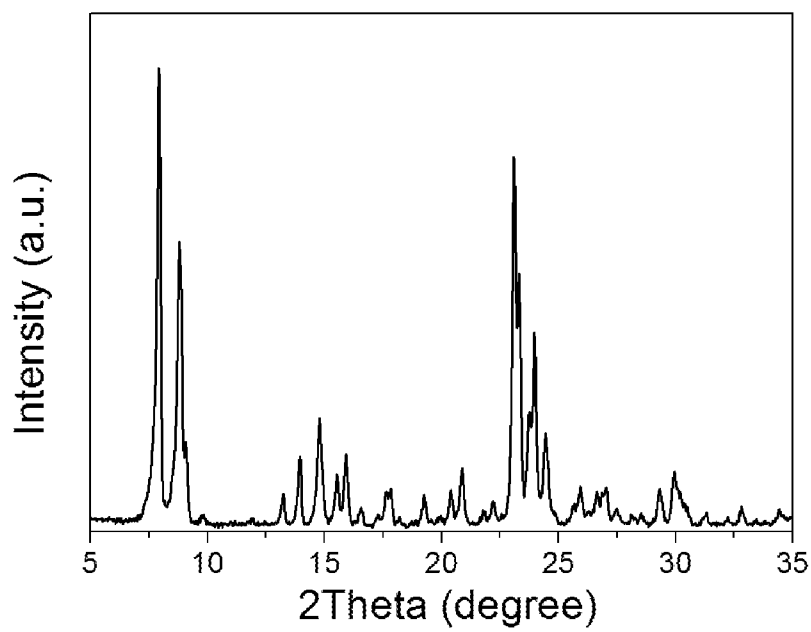


图 1

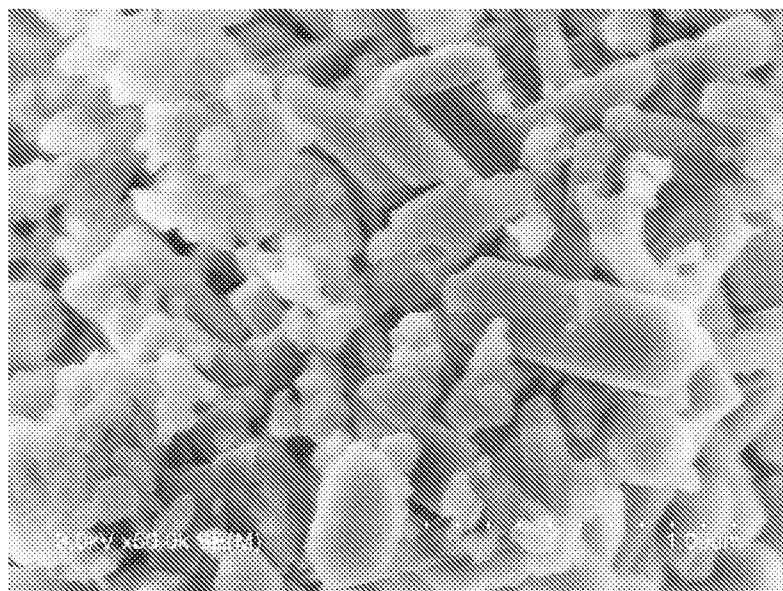


图 2

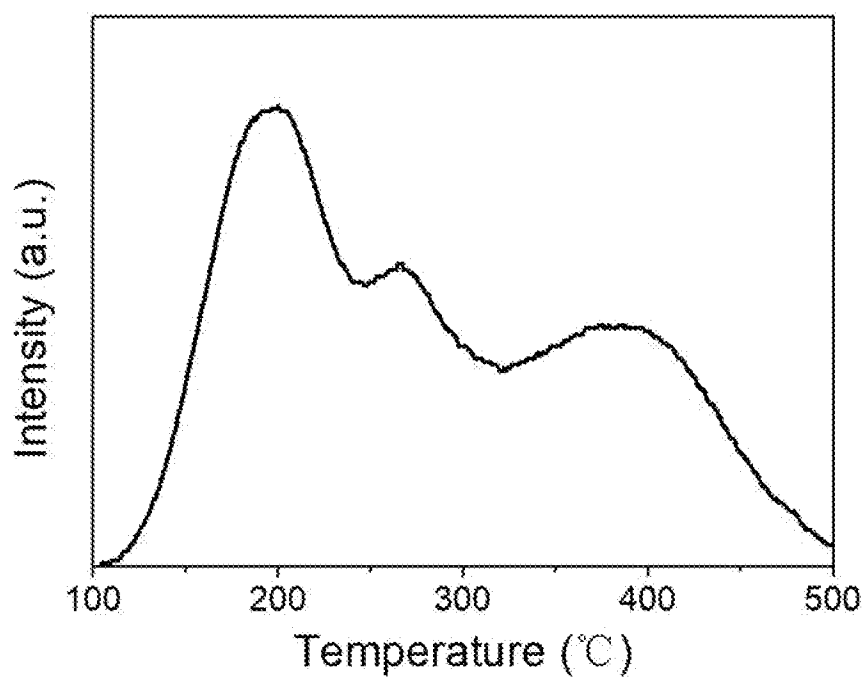


图 3

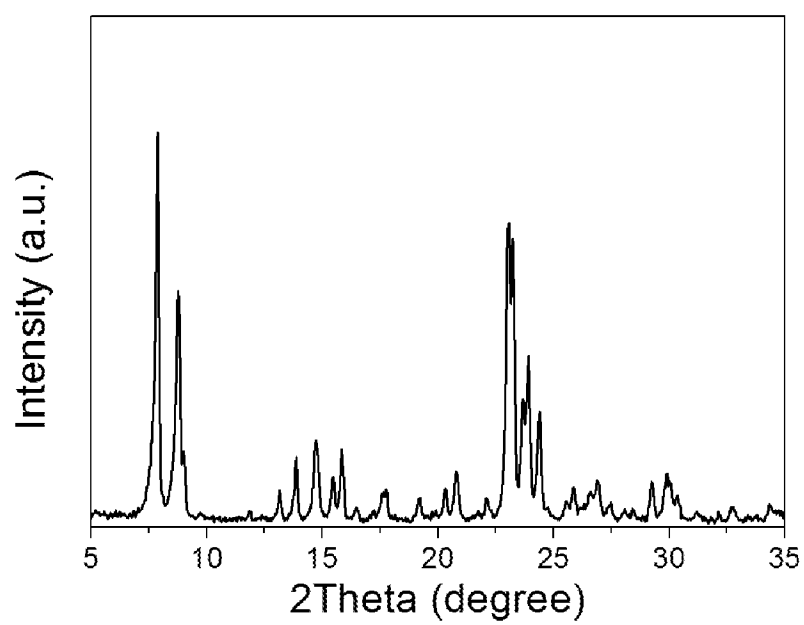


图 4

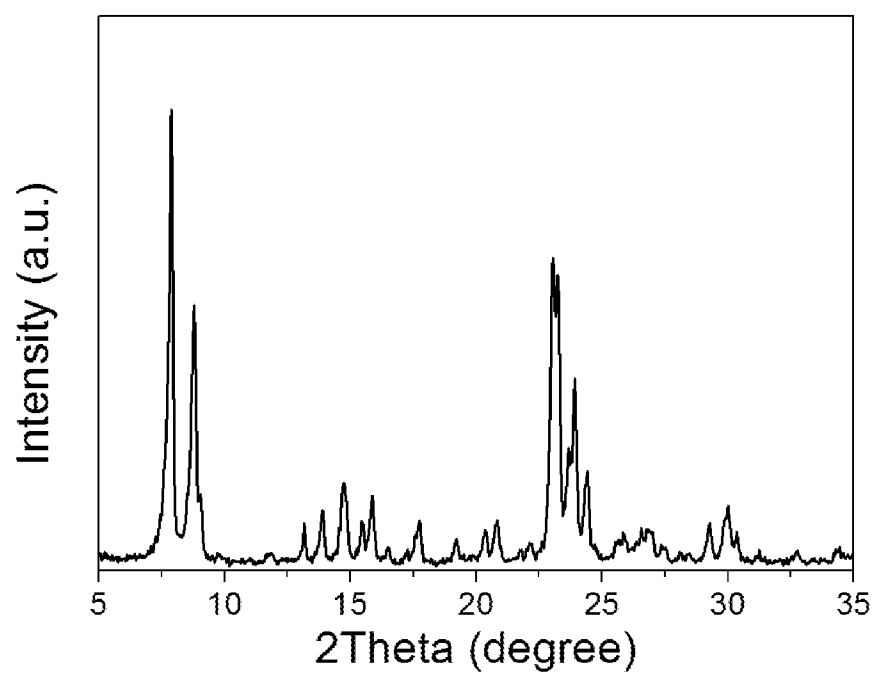


图 5

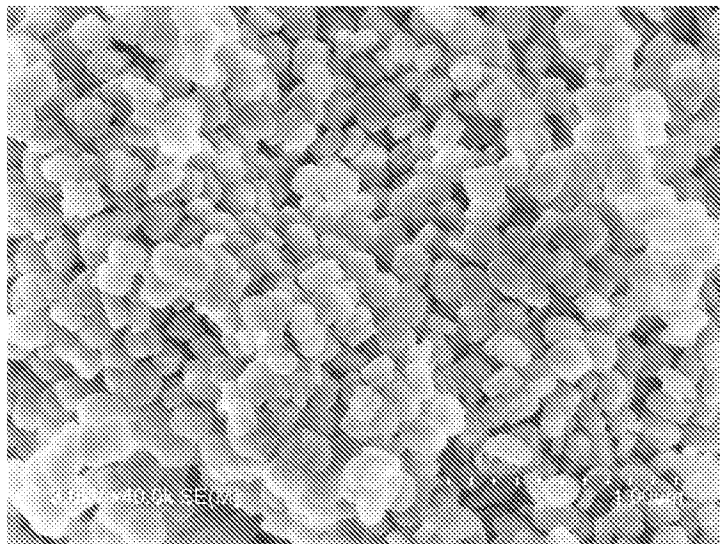


图 6

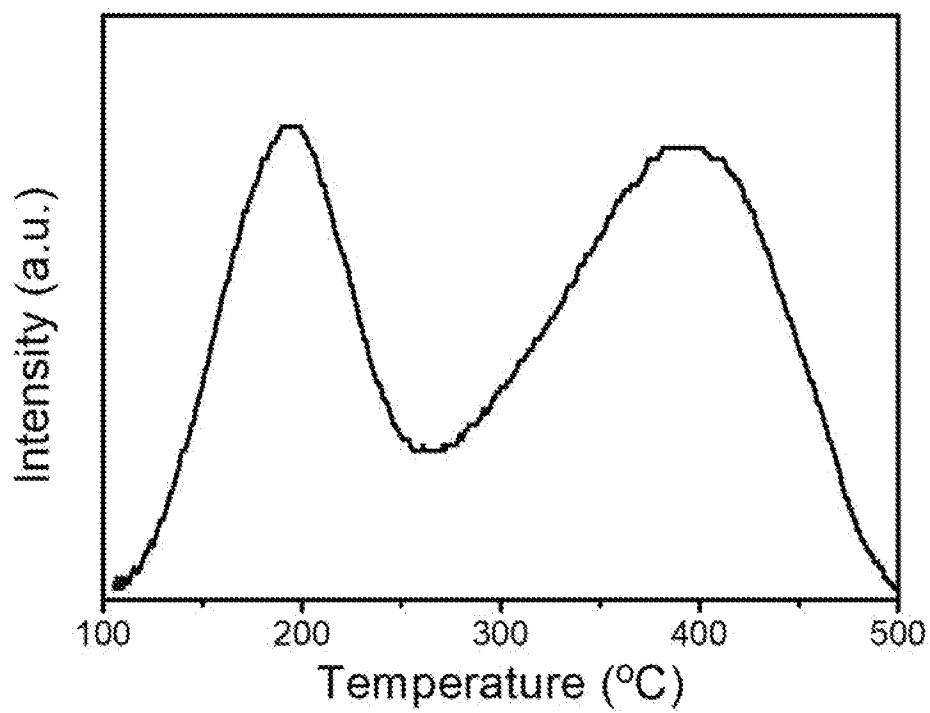


图 7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/125964

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J 29/40(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)

B01J 29/-

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, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 沸石, 分子筛, 酸, 程序升温, TPD, 氨气, NH<sub>3</sub>, 烷基, zeolite, molecular sieve, acid, ammonia, alkylation**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | CN 106807324 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 09 June 2017 (2017-06-09)<br>description, paragraphs [0002]-[0017] | 1-6, 12-13            |
| X         | CN 104646047 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED) 27 May 2015 (2015-05-27)<br>description, paragraphs 7-11                                                  | 1-6, 12-13            |
| X         | CN 104549437 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 29 April 2015 (2015-04-29)<br>description, paragraph [0030]                            | 1-6, 12-13            |
| X         | CN 103818925 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 28 May 2014 (2014-05-28)<br>description, paragraphs 5-40                                  | 1-6, 12-13            |
| X         | CN 104759290 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 08 July 2015 (2015-07-08)<br>description, paragraphs 5-17                                           | 1-6, 12-13            |
| A         | CN 102441414 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 09 May 2012 (2012-05-09)<br>entire document                                            | 1-13                  |

☒ 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

“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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2021

Date of mailing of the international search report

19 January 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2021/125964****C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                               | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | CN 107512729 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 26 December 2017 (2017-12-26)<br>entire document                  | 1-13                  |
| A         | CN 103007983 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 April 2013 (2013-04-03)<br>entire document                                  | 1-13                  |
| A         | CN 103878013 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 25 June 2014 (2014-06-25)<br>entire document                      | 1-13                  |
| A         | FR 3092104 A1 (PANJIN INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY DALIAN UNIV OF TECHNOLOGY) 31 July 2020 (2020-07-31)<br>entire document | 1-13                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/125964**

| Patent document<br>cited in search report |           |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |           |   | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|----|--------------------------------------|-------------------------|-----------|---|--------------------------------------|
| CN                                        | 106807324 | A  | 09 June 2017                         | None                    |           |   |                                      |
| CN                                        | 104646047 | A  | 27 May 2015                          | None                    |           |   |                                      |
| CN                                        | 104549437 | A  | 29 April 2015                        | None                    |           |   |                                      |
| CN                                        | 103818925 | A  | 28 May 2014                          | None                    |           |   |                                      |
| CN                                        | 104759290 | A  | 08 July 2015                         | None                    |           |   |                                      |
| CN                                        | 102441414 | A  | 09 May 2012                          | CN                      | 102441414 | B | 28 August 2013                       |
| CN                                        | 107512729 | A  | 26 December 2017                     | None                    |           |   |                                      |
| CN                                        | 103007983 | A  | 03 April 2013                        | CN                      | 103007983 | B | 08 July 2015                         |
| CN                                        | 103878013 | A  | 25 June 2014                         | CN                      | 103878013 | B | 09 December 2015                     |
| FR                                        | 3092104   | A1 | 31 July 2020                         | CN                      | 109647329 | A | 19 April 2019                        |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/125964

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                         |                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>A. 主题的分类</b><br>B01J 29/40 (2006.01) i<br><br>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>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)<br>B01J 29/-<br><br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br><br>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))<br>CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 沸石, 分子筛, 酸, 程序升温, TPD, 氨气, NH <sub>3</sub> , 烷基, zeolite, molecular sieve, acid, ammonia, alkylation                                                                                                               |                                                                         |                                     |
| <b>C. 相关文件</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                         |                                     |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                       | 相关的权利要求                             |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 106807324 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2017年6月9日 (2017 - 06 - 09)<br>说明书第2-17段 | 1-6, 12-13                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 104646047 A (中国石油天然气股份有限公司) 2015年5月27日 (2015 - 05 - 27)<br>说明书第7-11段 | 1-6, 12-13                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 104549437 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年4月29日 (2015 - 04 - 29)<br>说明书第30段   | 1-6, 12-13                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 103818925 A (中国石油大学华东) 2014年5月28日 (2014 - 05 - 28)<br>说明书第5-40段      | 1-6, 12-13                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 104759290 A (太原理工大学) 2015年7月8日 (2015 - 07 - 08)<br>说明书第5-17段         | 1-6, 12-13                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 102441414 A (中国石油化工股份有限公司等) 2012年5月9日 (2012 - 05 - 09)<br>全文         | 1-13                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 107512729 A (中国石油化工股份有限公司等) 2017年12月26日 (2017 - 12 - 26)<br>全文       | 1-13                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CN 103007983 A (太原理工大学) 2013年4月3日 (2013 - 04 - 03)<br>全文                | 1-13                                |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                         |                                     |
| * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“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)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同族专利的文件 |                                                                         |                                     |
| 国际检索实际完成的日期<br>2021年11月30日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                         | 国际检索报告邮寄日期<br>2022年1月19日            |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局 (ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                         | 授权官员<br>杨秀娟<br>电话号码 86-010-62085013 |

| 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 103878013 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年6月25日 (2014 - 06 - 25)<br>全文                                                           | 1-13    |
| A       | FR 3092104 A1 (PANJIN INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY DALIAN UNIV OF TE-<br>CHNOLOGY) 2020年7月31日 (2020 - 07 - 31)<br>全文 | 1-13    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/125964

| 检索报告引用的专利文件 |           |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利         | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|----|----------------|--------------|----------------|
| CN          | 106807324 | A  | 2017年6月9日      | 无            |                |
| CN          | 104646047 | A  | 2015年5月27日     | 无            |                |
| CN          | 104549437 | A  | 2015年4月29日     | 无            |                |
| CN          | 103818925 | A  | 2014年5月28日     | 无            |                |
| CN          | 104759290 | A  | 2015年7月8日      | 无            |                |
| CN          | 102441414 | A  | 2012年5月9日      | CN 102441414 | B 2013年8月28日   |
| CN          | 107512729 | A  | 2017年12月26日    | 无            |                |
| CN          | 103007983 | A  | 2013年4月3日      | CN 103007983 | B 2015年7月8日    |
| CN          | 103878013 | A  | 2014年6月25日     | CN 103878013 | B 2015年12月9日   |
| FR          | 3092104   | A1 | 2020年7月31日     | CN 109647329 | A 2019年4月19日   |