



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102824923 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201110163768. 7

C07C 2/66 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 17

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街 9
号中国石油大厦

(72) 发明人 周玮 马中义 李正 赵胤
邓广金 李树丰 孟庆茹

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理
有限责任公司 11013

代理人 谢小延

(51) Int. Cl.

B01J 29/70 (2006. 01)

B01J 37/02 (2006. 01)

C07C 15/073 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

一种液相法合成乙苯的催化剂及其制备和应
用

(57) 摘要

本发明涉及一种液相法合成乙苯的催化剂及
其制备和应用；将铝酸钠、氢氧化钠、水、四乙
基溴化铵、四乙基氢氧化铵、硅溶胶混合；将混合物
于 100–170℃下晶化；将氯化铝或氯化锌溶液逐
滴滴到得到的产物上于 100–170℃下晶化；干燥，
焙烧得到 β 分子筛；将得到的 β 分子筛在硝酸
铵溶液中离子交换，干燥、焙烧得到 H- β 分子筛；
将得到的产物放入硝酸锆或硝酸钛溶液中浸渍，
干燥；将得到的产物放入硝酸镧或硝酸铈溶液中
浸渍，干燥，焙烧得到分子筛材料；在苯与乙烯制
备乙苯的反应中，乙烯转化率达到 97% 以上，乙
苯选择性达到 95% 以上，产物中无二甲苯，运转
时间长。

1. 一种液相法合成乙苯的催化剂的制备方法,其特征在于:

其制备步骤如下:

(1) 在 30-50℃下,将铝酸钠、氢氧化钠、水、四乙基溴化铵或四乙基氢氧化铵在成胶釜中混合并搅拌均匀,再加入硅溶胶,成均匀的溶胶-凝胶,持续搅拌 10 分钟;硅源和铝源以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 计,摩尔比为 10-40;四乙基溴化铵或四乙基氢氧化铵,以 (TEA)₂O 和 SiO₂ 计,摩尔比为 0.1-0.6;氢氧化钠,以 Na₂O 和 SiO₂ 计,摩尔比为 0.05-0.2;水,以 H₂O 和 SiO₂ 计,摩尔比为 10-20;

(2) 将步骤(1)中得到的混合物倒入晶化釜内,于 100-170℃下晶化 48-96 小时;

(3) 在搅拌状态下,将 10% (wt) 的氯化铝或氯化锌溶液逐滴滴到步骤(2)得到的产物上,搅拌老化 4-6 小时,转移至晶化釜中,于 100-170℃下晶化 24-48 小时;晶化结束后,将得到的产物进行过滤,用蒸馏水洗涤至 pH = 10,然后在 90-120℃进行干燥 12 小时,560-600℃焙烧 4 小时,得到 β 分子筛;

(4) 将步骤(3)得到的 β 分子筛在质量浓度为 10-20% 的硝酸铵溶液中进行离子交换,然后在 90-120℃干燥 12 小时,560-600℃焙烧 4 小时,得到 H-β 分子筛;

(5) 将步骤(4)得到的产物放入 3% (wt) 的硝酸锆或硝酸钛溶液中浸渍 12 小时,然后在 90-120℃干燥 12 小时;

(6) 将步骤(5)得到的产物放入 1.5% (wt) 的硝酸镧或硝酸铈溶液中浸渍,然后在 90-120℃干燥 12 小时,560-600℃焙烧 4 小时,得到分子筛材料。

2. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:硅源选自固体硅胶、硅溶胶或正硅酸酯,铝源选自氢氧化铝、拟薄水铝石或铝酸钠,模板剂为四乙基溴化铵或四乙基氢氧化铵。

3. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:铵盐为硝酸铵或硫酸铵。

4. 按照权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述的氯化金属盐是氯化锌或氯化铝,所述的 IVB 族金属为锆或钛,所述的过渡金属为镧或铈。

5. 一种液相法合成乙苯的催化剂,其特征在于:根据权利要求 1 所述的制备方法制备的。

6. 一种权利要求 5 所述的液相法合成乙苯的催化剂的应用,其特征在于:

分子筛催化剂应用于以苯与乙烯为原料制备乙苯的反应,反应条件为温度 180-250℃,压力 2-5MPa,苯重量空速 1-6h⁻¹,苯烯摩尔比为 2-6。

一种液相法合成乙苯的催化剂及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于乙烯和苯经液相法合成乙苯反应的改性分子筛的制备和应用。

背景技术

[0002] 乙苯是生产苯乙烯的原料,苯乙烯可用于生产聚苯乙烯、丁苯橡胶、ABS树脂和SBS等有机合成材料。工业上乙苯主要以苯与乙烯为原料,在催化剂作用下,经烷基化反应制得。乙苯合成技术的进步具有非常重要的意义,其中的关键就是研制出高效的催化剂。

[0003] 乙苯烷基化国际上采用的工艺主要有三氯化铝液相催化法、分子筛气相催化法和分子筛液相催化法。其中,三氯化铝液相催化法始于70年代以前,由于很强的腐蚀性,给设备维护及反成液后处理带来很大的不便,现在基本上不再采用。从技术角度来看,发展环境友好的固体酸催化剂才符合趋势。1976年,Mobil和Badger公司合作开发出了ZSM-5分子筛催化剂用于气相法合成乙苯,并于1980年实现了工业化。该法具有无腐蚀、无污染、能耗低及乙烯空速高等优点。但该法也具有反应温度高,催化剂易结焦失活,产物中副产二甲苯含量高,再生周期短等缺点。1989年,Unocal-ABB Lummus-Crest公布了基于活性Y沸石催化剂的液相乙苯工艺。1990年由Lummus/UOP首先在日本实现工业化后,其在近年来的新建装置中占优势地位。该法与气相法相比具有反应温度易于控制,催化剂积炭少,稳定性好、寿命长,产物中无二甲苯,分离过程简单,设备可全部采用碳钢,投资费用较低等优点。

[0004] 目前,随着技术的发展,一些公司的乙苯新工艺已经采用 β 沸石做为催化剂。 β 沸石是一种三维十二元环孔道系统的高硅大孔分子筛,其三维孔道能够相通,因而不易堵塞失活。而且, β 沸石酸性适中,有一定比例的强酸位和弱酸位。 β 沸石的结构和酸性使其成为一种适宜的烷基化固体酸催化剂。但是,商业化生产的传统 β 沸石酸强度较弱、且酸中心密度较低,导致它们在烷基化反应中失活较快。因此,对传统 β 沸石进行改性,提高其酸强度或酸中心密度,使其更好的应用于烷基化反应十分必要。

[0005] 专利ZL02151177.2和ZL02155114.6公开了一种经高温水蒸汽和有机酸依次处理改性的 β 分子筛催化剂,其可用于乙烯液相烷基化制乙苯反应。该催化剂无论活性、稳定性,还是再生后的性能都明显优于未处理过的 β 分子筛。

[0006] 专利ZL02155598.2也将经有机酸处理的 β 分子筛催化剂用于烯烃烷基化反应。该催化剂是将纯 β 分子筛或经粘结剂成型的 β 分子筛经柠檬酸处理后得到。相比未处理 β 分子筛,处理后的催化剂选择性和稳定性明显增加。

[0007] 专利ZL03146474.2和03146476.9将处理过的 SiO_2 和或 $/ \text{Al}_2\text{O}_3$ 与纳米 β 分子筛组成的复合材料作为催化剂,应用于烯烃与异构烷烃烷基化反应,相比传统 β 分子筛,该复合材料催化剂上的主产物选择性和稳定性明显增加。

[0008] 专利ZL99102571.7采用植入ZSM-12、加La改性的 β 分子筛进行烷基化反应,该催化剂可以同时用于气相和液相反应,并同时具有高的乙苯选择性和低的甲苯选择性。

[0009] 专利200610169664.6公开了一种经IIIA、IVA、IIIB、IVB、La系和Ac系元素改性

的纳米 β 分子筛，该催化剂具有更强的酸性，用于烷基化反应中，具有更长的寿命和更高的产物选择性。

[0010] 专利 200610169665.0 公开了一种经 IIIA、IVA、VIIIB、IVB 元素改性的 β 分子筛，该催化剂相比传统催化剂，烷基化反应选择性能提高 20% 以上。

发明内容：

[0011] 本发明的目的在于提供一种苯烷基化液相法合成乙苯的催化剂及其制备方法。利用该方法得到的分子筛催化剂具有高的酸强度和强酸中心密度。

[0012] 本发明提供的液相法合成乙苯的催化剂是一种高稳定性的，用于固定床反应的催化剂，其制备步骤如下：

[0013] 将铝源、氢氧化钠、水、模板剂混合并搅拌均匀，制成工作溶液，将上述工作溶液与硅源混合得到反应混合物，成溶胶-凝胶状态，晶化后，在搅拌状态下，将一定浓度的氯化金属盐溶液逐滴滴到浆液上，经老化、晶化、过滤、洗涤、干燥和焙烧后，将该分子筛浸渍在一定浓度的铵盐溶液中进行离子交换，经干燥和焙烧后得到 H- β 分子筛。再将 H- β 分子筛浸渍于一定浓度的含有 IVB 元素的溶液中浸渍，干燥后，再将其放入一定浓度的含稀土元素的溶液中浸渍，再进行干燥和焙烧得到分子筛材料。

[0014] 本发明提供的方法中，所说的分子筛为 β 分子筛。

[0015] 本发明提供的方法中，所说的硅源选自固体硅胶、硅溶胶或正硅酸酯，优选为硅溶胶。所说的铝源选自氢氧化铝、拟薄水铝石或铝酸钠，优选为铝酸钠。所说的模板剂为四乙基溴化铵或四乙基氢氧化铵。

[0016] 本发明提供的方法中，所说的氯化金属盐为氯化锌和氯化铝溶液，优选氯化铝溶液。

[0017] 本发明提供的方法中，所说的铵盐为硝酸铵或硫酸铵溶液，优选硝酸铵溶液。

[0018] 本发明提供的方法中，所说的含有 IVB 元素的溶液为硝酸锆或硝酸钛溶液，优选硝酸锆溶液。

[0019] 本发明提供的方法中，所说的含稀土元素的溶液为硝酸镧或硝酸铈溶液，优选硝酸镧溶液。

[0020] 本发明提供的分子筛催化剂的制备方法包括下列步骤：

[0021] (1) 在 30-50℃ 下，将一定量的铝酸钠、氢氧化钠、水、四乙基溴化铵或四乙基氢氧化铵在成胶釜中混合并搅拌均匀，再加入一定量的硅溶胶，成均匀的溶胶-凝胶，持续搅拌 10 分钟；硅源和铝源以 SiO_2 和 Al_2O_3 计，摩尔比为 10-40；四乙基溴化铵或四乙基氢氧化铵，以 (TEA)₂O 和 SiO_2 计，摩尔比为 0.1-0.6；氢氧化钠，以 Na_2O 和 SiO_2 计，摩尔比为 0.05-0.2；水，以 H_2O 和 SiO_2 计，摩尔比为 10-20；

[0022] (2) 将步骤 (1) 中得到的混合物倒入晶化釜内，于 100-170℃ 下晶化 48-96 小时；

[0023] (3) 在搅拌状态下，将 10% (wt) 的氯化铝或氯化锌溶液逐滴滴到步骤 (2) 得到的产物上，搅拌老化 4-6 小时，转移至晶化釜中，于 100-170℃ 下晶化 24-48 小时；晶化结束后，将得到的产物进行过滤，用蒸馏水洗涤至 pH = 10，然后在 90-120℃ 进行干燥 12 小时，560-600℃ 焙烧 4 小时，得到 β 分子筛；

[0024] (4) 将步骤 (3) 得到的 β 分子筛在质量浓度为 10-20% 的硝酸铵溶液中进行离子

交换,然后在 90–120℃ 干燥 12 小时,560–600℃ 焙烧 4 小时,得到 H- β 分子筛;

[0025] (5) 将步骤(4)得到的产物放入 3% (wt) 的硝酸锆或硝酸钛溶液中浸渍 12 小时,然后在 90–120℃ 干燥 12 小时;

[0026] (6) 将步骤(5)得到的产物放入 1.5% (wt) 的硝酸镧或硝酸铈溶液中浸渍,然后在 90–120℃ 干燥 12 小时,560–600℃ 焙烧 4 小时,得到分子筛材料。

[0027] 本发明的分子筛催化剂用于以苯与乙烯为原料的乙苯的制备,反应条件为温度 180–250℃,压力 2–5MPa,苯重量空速 1–6h⁻¹,苯烯摩尔比为 2–6。

[0028] 跟现有技术相比,本发明提供的催化剂特点在于具有较高的酸强度和强酸分布密度,使该催化剂具有更高的催化活性和催化效率,在苯与乙烯制备乙苯的反应中,乙烯转化率达到 97% 以上,乙苯选择性达到 95% 以上,产物中无二甲苯,单程运转时间长。

具体实施方式

[0029] 实施例 1

[0030] 30℃ 下,将 9 克铝酸钠、2 克氢氧化钠、60 克四乙基溴化铵溶于 200ml 去离子水中,在搅拌下加入硅溶胶 120 克,继续搅拌 1 小时,使成均匀的溶胶-凝胶。将其移入晶化釜中,于 100℃ 晶化。96 小时后,在搅拌状态下,将 10% (wt) 的氯化铝溶液逐滴滴到浆液上,搅拌 6 小时后,转移至晶化釜中,于 100℃ 晶化 48 小时。晶化结束后,将得到的产物进行过滤,用蒸馏水洗涤至 pH = 10。然后在 120℃ 进行干燥 12 小时,560℃ 焙烧 4 小时,得到 β 分子筛。再将得到的 β 分子筛在浓度为 20% (wt) 的硝酸铵溶液中进行离子交换,然后在 120℃ 干燥 12 小时,560℃ 焙烧 4 小时,得到 H- β 分子筛。再将 H- β 分子筛放入 3% (wt) 的硝酸锆溶液中浸渍 12 小时,然后在 120℃ 干燥 12 小时。将干燥后的产物放入 1.5% (wt) 的硝酸镧溶液中浸渍,然后在 120℃ 干燥 12 小时,560℃ 焙烧 4 小时,得到分子筛材料 A。

[0031] 实施例 2

[0032] 40℃ 下,将 3 克铝酸钠、4 克氢氧化钠置于 200 克四乙基氢氧化铵 (20% wt) 中,再加入 100ml 去离子水中,在搅拌下加入硅溶胶 120 克,继续搅拌 1 小时,使成均匀的溶胶-凝胶。将其移入晶化釜中,于 150℃ 晶化。48 小时后,在搅拌状态下,将 10% (wt) 的氯化锌溶液逐滴滴到浆液上,搅拌 4 小时后,转移至晶化釜中,于 150℃ 晶化 24 小时。晶化结束后,将得到的产物进行过滤,用蒸馏水洗涤至 pH = 10。然后在 90℃ 干燥 12 小时,580℃ 焙烧 4 小时,得到 β 分子筛。再将得到的 β 分子筛在浓度为 15% (wt) 的硝酸铵溶液中进行离子交换,然后在 90℃ 干燥 12 小时,580℃ 焙烧 4 小时,得到 H- β 分子筛。再将 H- β 分子筛放入 3% (wt) 的硝酸锆溶液中浸渍 12 小时,然后在 90℃ 干燥 12 小时。将干燥后的产物放入 1.5% (wt) 的硝酸铈溶液中浸渍,然后在 90℃ 干燥 12 小时,580℃ 焙烧 4 小时,得到分子筛材料 B。

[0033] 实施例 3

[0034] 40℃ 下,将 6 克铝酸钠、3 克氢氧化钠置于 150 克四乙基氢氧化铵 (20% wt) 中,再加入 80ml 去离子水中,在搅拌下加入硅溶胶 120 克,继续搅拌 1 小时,使成均匀的溶胶-凝胶。将其移入晶化釜中,于 170℃ 晶化。48 小时后,在搅拌状态下,将 10% (wt) 的氯化铝溶液逐滴滴到浆液上,搅拌 6 小时后,转移至晶化釜中,于 170℃ 晶化 24 小时。晶化结束后,将得到的产物进行过滤,用蒸馏水洗涤至 pH = 10。然后在 110℃ 干燥 12 小时,600℃ 焙烧

4 小时, 得到 β 分子筛。再将得到的 β 分子筛在浓度为 10% (wt) 的硝酸铵溶液中进行离子交换, 然后在 110℃ 干燥 12 小时, 600℃ 焙烧 4 小时, 得到 H- β 分子筛。再将 H- β 分子筛放入 3% (wt) 的硝酸钛溶液中浸渍 12 小时, 然后在 110℃ 干燥 12 小时。将干燥后的产物放入 1.5% (wt) 的硝酸镧溶液中浸渍, 然后在 110℃ 干燥 12 小时, 600℃ 焙烧 4 小时, 得到分子筛材料 C。

[0035] 实施例 4

[0036] 50℃ 下, 将 11 克铝酸钠、0.5 克氢氧化钠、30 克四乙基溴化铵溶于 250ml 去离子水中, 在搅拌下加入硅溶胶 120 克, 继续搅拌 1 小时, 使成均匀的溶胶 - 凝胶。将其移入晶化釜中, 于 140℃ 晶化。72 小时后, 在搅拌状态下, 将 10% (wt) 的氯化锌溶液逐滴滴到浆液上, 搅拌 6 小时后, 转移至晶化釜中, 于 140℃ 晶化 24 小时。晶化结束后, 将得到的产物进行过滤, 用蒸馏水洗涤至 pH = 10。然后在 100℃ 干燥 12 小时, 560℃ 焙烧 4 小时, 得到 β 分子筛。再将得到的 β 分子筛在浓度为 20% (wt) 的硝酸铵溶液中进行离子交换, 然后在 100℃ 干燥 12 小时, 560℃ 焙烧 4 小时, 得到 H- β 分子筛。再将 H- β 分子筛放入 3% (wt) 的硝酸钛溶液中浸渍 12 小时, 然后在 100℃ 干燥 12 小时。将干燥后的产物放入 1.5% (wt) 的硝酸镧溶液中浸渍, 然后在 100℃ 干燥 12 小时, 560℃ 焙烧 4 小时, 得到分子筛材料 D。

[0037] 实施例 5

[0038] 30℃ 下, 将 6 克铝酸钠、3 克氢氧化钠置于 150 克四乙基氢氧化铵 (20% wt) 中, 再加入 80ml 去离子水中, 在搅拌下加入硅溶胶 120 克, 继续搅拌 1 小时, 使成均匀的溶胶 - 凝胶。将其移入晶化釜中, 于 150℃ 晶化。48 小时后, 在搅拌状态下, 将 10% (wt) 的氯化铝溶液逐滴滴到浆液上, 搅拌 6 小时后, 转移至晶化釜中, 于 150℃ 晶化 48 小时。晶化结束后, 将得到的产物进行过滤, 用蒸馏水洗涤至 pH = 10。然后在 110℃ 干燥 12 小时, 580℃ 焙烧 4 小时, 得到 β 分子筛。再将得到的 β 分子筛在浓度为 15% (wt) 的硝酸铵溶液中进行离子交换, 然后在 110℃ 干燥 12 小时, 580℃ 焙烧 4 小时, 得到 H- β 分子筛。再将 H- β 分子筛放入 3% (wt) 的硝酸钛溶液中浸渍 12 小时, 然后在 110℃ 干燥 12 小时。将干燥后的产物放入 1.5% (wt) 的硝酸铈溶液中浸渍, 然后在 110℃ 干燥 12 小时, 580℃ 焙烧 4 小时, 得到分子筛材料 E。

[0039] 实施例 6

[0040] 40℃ 下, 将 9 克铝酸钠、2 克氢氧化钠、60 克四乙基溴化铵溶于 200ml 去离子水中, 在搅拌下加入硅溶胶 120 克, 继续搅拌 1 小时, 使成均匀的溶胶 - 凝胶。将其移入晶化釜中, 于 120℃ 晶化。72 小时后, 在搅拌状态下, 将 10% (wt) 的氯化铝溶液逐滴滴到浆液上, 搅拌 6 小时后, 转移至晶化釜中, 于 120℃ 晶化 48 小时。晶化结束后, 将得到的产物进行过滤, 用蒸馏水洗涤至 pH = 10。然后在 120℃ 干燥 12 小时, 580℃ 焙烧 4 小时, 得到 β 分子筛。再将得到的 β 分子筛在浓度为 20% (wt) 的硝酸铵溶液中进行离子交换, 然后在 120℃ 干燥 12 小时, 580℃ 焙烧 4 小时, 得到 H- β 分子筛。再将 H- β 分子筛放入 3% (wt) 的硝酸锆溶液中浸渍 12 小时, 然后在 120℃ 干燥 12 小时。将干燥后的产物放入 1.5% (wt) 的硝酸铈溶液中浸渍, 然后在 120℃ 干燥 12 小时, 580℃ 焙烧 4 小时, 得到分子筛材料 F。

[0041] 对比例 1

[0042] 30℃ 下, 将 9 克铝酸钠、2 克氢氧化钠、60 克四乙基溴化铵溶于 200ml 去离子水中, 在搅拌下加入硅溶胶 120 克, 继续搅拌 1 小时, 使成均匀的溶胶 - 凝胶。将其移入晶化釜中,

于 100℃ 晶化。96 小时后, 将得到的产物过滤, 用蒸馏水洗涤至 pH = 10。然后在 120℃ 干燥 12 小时, 560℃ 焙烧 4 小时, 得到 β 分子筛。再将得到的 β 分子筛在浓度为 20% (wt) 的硝酸铵溶液中进行离子交换, 然后在 120℃ 干燥 12 小时, 560℃ 焙烧 4 小时, 得到分子筛材料 A-1。

[0043] 对比例 2

[0044] 40℃ 下, 将 6 克铝酸钠、3 克氢氧化钠置于 150 克四乙基氢氧化铵 (20% wt) 中, 再加入 80ml 去离子水中, 在搅拌下加入硅溶胶 120 克, 继续搅拌 1 小时, 使成均匀的溶胶 - 凝胶。将其移入晶化釜中, 于 170℃ 晶化。48 小时后, 将得到的产物过滤, 用蒸馏水洗涤至 pH = 10。然后在 110℃ 进行干燥 12 小时, 600℃ 焙烧 4 小时, 得到 β 分子筛。再将得到的 β 分子筛在浓度为 10% (wt) 的硝酸铵溶液中进行离子交换, 然后在 110℃ 干燥 12 小时, 600℃ 焙烧 4 小时, 得到分子筛材料 C-1。

[0045] 实施例 7

[0046] 本实施例说明按本发明提供的方法制得的分子筛材料为 β 分子筛。

[0047] 分子筛的物相测定采用日本 SHIMADZU 公司的 Lab-X-ray DIFFRACTON METER 型 X 射线衍射仪进行测定, Cu Ka (0.154nm) 靶, 射线强度 1.5kcps, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描 2θ 范围 10–80°, 扫描速率 2θ /min, 步长 0.02°, 平行光路, 入射狭缝 1.0° (2θ)。从表 1 数据可知, 实施例 1–6 和对比例 1、2 制备得到的分子筛材料为 β 分子筛。

[0048] 表 1

[0049]

实施例 1 A		实施例 2 B		实施例 3 C		实施例 4 D		实施例 5 E		实施例 6 F		对比例 1 A-1		对比例 2 C-1	
2θ	I/I ₁	2θ	I/I ₁	2θ	I/I ₁										
7.9	35	7.9	27	7.9	32	7.9	37	7.9	28	7.9	40	7.9	37	7.8	30
21.5	20	21.6	18	21.6	19	21.4	17	21.6	22	21.5	16	21.5	20	21.6	21
22.3	100	22.4	100	22.4	100	22.5	100	22.4	100	22.5	100	22.4	100	22.5	100
27.1	15	27	11	27.1	13	27.2	16	27.1	13	27.2	10	27.1	17	27.3	13
29.5	6	29.3	9	29.5	12	29.6	8	29.4	11	29.5	5	29.5	7	29.6	10
43.4	4	43.7	7	43.9	5	43.5	3	43.4	7	43.5	5	43.8	3	43.7	6

[0050] 实施例 8

[0051] 本实施例说明按本发明提供的方法制得的分子筛材料具有较高的酸强度和强酸中心密度。

[0052] 分子筛的酸强度测定采用 NH₃-TPD, 利用质谱检测脱附出的 NH₃ 信号。以总脱附峰面积计算酸强度, 用 AT 表示, 对比例 A-1 总脱附峰面积按 1 计算; 用 300℃ 以后脱附峰与 300℃ 以前脱附峰的面积比来表示强酸中心的密度, 用 AI 表示。从表 2 数据可知, 相比对比例分子筛, 实施例分子筛具有更高的酸强度和强酸密度。

[0053] 表 2

[0054]

	AT	AI
实施例 1A	1. 8	1. 6
实施例 2B	1. 3	1. 2
实施例 3C	1. 5	1. 6
实施例 4D	1. 3	1. 1
实施例 5E	1. 4	1. 2
实施例 6F	1. 5	1. 2
对比例 1A-1	1	0. 8
对比例 2C-1	1. 1	1

[0055] 实施例 9

[0056] 本实施例是使用上述催化剂制备乙苯的实施例。原料为苯烯摩尔比为 6 的苯与乙烯，催化剂用量为 20g。具体实验过程如下：实验在连续流动的固定床反应器上进行，新鲜苯由微量柱塞泵注入反应器，乙烯由气体流量计控制，与苯混合后进入反应器。实验在 250℃, 5MPa, 苯重量空速为 6h⁻¹ 的条件下进行，催化剂的初始活性和运转 200 小时后的活性实验结果见表 3。从实验结果可以看出，相比对比例催化剂，具有更高酸强度和强酸密度的实施例催化剂具有更高的乙烯转化率和乙苯选择性。

[0057] 表 3

		乙烯转化率%	乙苯选择性%	二甲苯选择性%
[0058]	实施例 1 A	24h	100	100
		200h	100	0
	实施例 2 B	24h	99. 3	97. 6
		200h	100	98. 1
	实施例 3 C	24h	100	100
		200h	100	0
	实施例 4 D	24h	99. 8	95. 2
		200h	99. 6	96. 1
	实施例 5 E	24h	100	97. 4
		200h	100	96. 7
	实施例 6 F	24h	99. 9	97
		200h	99. 8	97. 3
	对比例 1 A-1	24h	87. 4	93. 5
		200h	88. 2	94. 5
	对比例 2 C-1	24h	92. 7	94. 7
		200h	94. 1	95. 8

[0059] 实施例 10

[0060] 本实施例的实验条件为 :210℃, 3. 3MPa, 苯重量空速为 3h⁻¹, 苯烯摩尔比为 4。

[0061] 其余条件同实施例 9。具体实验结果见表 4。

[0062] 表 4

		乙烯转化率%	乙苯选择性%	二甲苯选择性%
[0063]	实施例 1 A	24h	100	100
		200h	100	100
实施例 2 B	24h	100	98.2	0
		200h	100	98.5
实施例 3 C	24h	100	100	0
		200h	100	100
实施例 4 D	24h	99.6	97.6	0
		200h	99.7	97.9
实施例 5 E	24h	100	98.2	0
		200h	100	98.7
实施例 6 F	24h	99.7	98.9	0
		200h	99.5	98.3
对比例 1 A-1	24h	83.6	95.6	0
		200h	81.7	96.7
对比例 2 C-1	24h	90.4	96.5	0
		200h	91	95.7

[0064] 实施例 11

[0065] 本实施例的实验条件为 :180℃, 2MPa, 苯重量空速为 1h^{-1} , 苯烯摩尔比为 2。

[0066] 其余条件同实施例 9。具体实验结果见表 5。

[0067] 表 5

[0068]

		乙烯转化率%	乙苯选择性%	二甲苯选择性%
实施例 1 A	24h	98.2	97.6	0
	200h	97.6	98.5	0
实施例 2 B	24h	98.1	96.3	0
	200h	97.7	96.5	0
实施例 3 C	24h	98.6	96.7	0
	200h	98.7	96.3	0
实施例 4 D	24h	97.1	95.6	0
	200h	97.6	95.3	0
实施例 5 E	24h	97.8	96.1	0
	200h	97.7	96.7	0
实施例 6 F	24h	97.7	95.2	0
	200h	97.5	95.6	0
对比例 1 A-1	24h	67.2	78.7	0
	200h	68.1	79.2	0
对比例 2 C-1	24h	75.4	87.3	0
	200h	73.1	85.2	0