

(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)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/010360 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/08 (2006.01) **C07C 15/073** (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01) **C07C 15/46** (2006.01)
C07C 2/86 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/106953

(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:
201610561473.8 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)。张晓敏 (ZHANG, Xiaomin); 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)。

(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:** PREPARATION AND APPLICATION OF HIGH-PERFORMANCE TOLUENE SIDE-CHAIN ALKYLATION CATALYST

(54) **发明名称:** 一种高性能甲苯侧链烷基化催化剂的制备及其应用

(57) **Abstract:** A dual-function catalyst and a preparation method therefor. The catalyst comprises a basic molecular sieve and a supported alkali metal oxide, wherein the basic molecular sieve is an alkali metal molecular sieve having an FAU structure; the supported alkali metal oxide comprises a carrier and an alkali metal oxide supported on the carrier. The catalyst can greatly improve the conversion rate of toluene while keeping the high selectivity of styrene in products in a toluene-methanol side-chain alkylation reaction system.

(57) **摘要:** 一种双功能催化剂及其制备方法。催化剂包括碱性分子筛和负载型碱金属氧化物; 其中碱性分子筛为具有 FAU 结构的碱金属型分子筛; 负载型碱金属氧化物包括载体及负载在载体上的碱金属氧化物。该催化剂可用于甲苯甲醇侧链烷基化反应体系中, 并在保持产物中苯乙烯较高的选择性同时, 可大幅度提高甲苯转化率。



WO 2018/010360 A1

一种高性能甲苯侧链烷基化催化剂的制备及其应用

技术领域

本发明涉及一种双功能催化剂、其制备方法以及在甲苯甲醇制苯乙烯联产乙苯反应中的应用。

背景技术

苯乙烯可用于生产 SBR 橡胶、ABS 塑料、SBN 树脂等，是合成橡胶和塑料工业的重要原料。目前主流的苯乙烯生产路线是乙苯脱氢法，该工艺存在设备投资大，副反应多，能耗高等问题，因此人们对新的苯乙烯生产工艺的开发有着浓厚的兴趣。

1967 年首先报道了一种由甲苯甲醇侧链烷基化制苯乙烯的工艺，该工艺被认为有着重要的工业应用价值。该反应既需要催化剂提供酸性，也需要催化剂提供碱性，在众多种类的催化剂中，碱金属离子交换的分子筛被认为有着较好的活性，其中深度改性的 CsX 分子筛是目前研究的重点。尽管 CsX 分子筛在同类催化剂中有着最好的催化活性，但甲苯的转化率仍然偏低，是限制甲苯甲醇侧链烷基化工艺工业应用的主要因素。

发明内容

本发明的目的在于提供一种催化剂，该催化剂在甲苯甲醇侧链烷基化体系中，可大幅度提高甲苯转化率，同时，可以保持产物中苯乙烯具有较高的选择性。

所述催化剂，其特征在于，包括碱性分子筛和负载型碱金属氧化物；

其中，所述碱性分子筛为具有 FAU 结构的碱金属型分子筛；

所述负载型碱金属氧化物包括载体及负载在载体上的碱金属氧化物。

优选地，所述碱性分子筛为碱金属型的 X 分子筛和/或碱金属型的 Y 分子筛。进一步优选地，所述碱性分子筛中的碱金属元素选自 Na、K、Rb、Cs 中的至少一种。

优选地，所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 $\text{Si}/\text{Al}=1\sim 10$ 。进一步优选地，所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 $\text{Si}/\text{Al}=1\sim 3$ 。

优选地，所述载体选自 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、活性炭、 SiC 、 ZrO_2 、 TiO_2 中的至少一种。

优选地，负载在载体上的碱金属氧化物选自钠的氧化物、钾的氧化物、铷的氧化物、铯的氧化物中的至少一种。

优选地，负载型碱金属氧化物中，碱金属氧化物质量负载量为 5~25%。

优选地，所述碱性分子筛与负载型碱金属氧化物的质量比为 0.5~10:1。

优选地，上述任意催化剂的制备方法包含以下步骤：

(a) 碱性分子筛：

负载型碱金属氧化物的制备：用含有碱金属离子的浸渍液对载体进行等体积浸渍后，经干燥、焙烧得到负载型碱金属氧化物；

(b) 将步骤 (a) 得到的负载型碱金属氧化物与碱性分子筛按照下述 3 种方式中的至少一种，制备得到催化剂：

方式 (1)：负载型碱金属氧化物和碱性分子筛分别成型后，经机械混合均匀；

方式 (2)：将负载型碱金属氧化物和碱性分子筛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) 将负载型碱金属氧化物和碱性分子筛混合后，经研磨或球磨机球磨再进行催化剂成型。

优选地，所述碱金属离子选自钾离子、铷离子、铯离子中的至少一种。

本发明的又一目的在于提供了一种所述催化剂的应用，其特征在于，所述催化剂用于甲苯甲醇制苯乙烯联产乙苯的反应。

优选地，甲苯甲醇制苯乙烯联产乙苯的反应原料气中，甲苯与甲醇摩尔比为 0.5~10:1；甲苯的质量空速 WHSV 为 $0.2\sim 6\text{h}^{-1}$ ；反应压力为 0.1~20MPa；反应温度 $370\sim 500^\circ\text{C}$ 。

本发明的有益效果包括但不限于：

(1) 本发明所提供的催化剂，用于甲苯甲醇制苯乙烯并联产乙苯的反应中，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。

(3) 本发明所提供的甲苯甲醇制苯乙烯联产乙苯的方法, 在高甲苯转化率条件下, 有效抑制了产物中苯乙烯向乙苯转化, 从而保持了较高的苯乙烯选择性。

(4) 本发明所提供的甲苯甲醇制苯乙烯联产乙苯的方法, 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, Porapak Q 4m×1/8" 填充柱分离 CO、CO₂ 和 H₂, TCD 检测器检测。

实施例中, 甲苯转化率 $X_{\text{甲苯}}$ 、苯乙烯选择性 $S_{\text{苯乙烯}}$ 、乙苯选择性 $S_{\text{乙苯}}$ 定义如下:

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

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

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

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。

碱金属 X 型分子筛：

取 80g 硅铝比 (Si/Al) 为 1.17 的 NaX 分子筛，按质量平均分成四份，分别以 0.5mol/L CsOH 溶液 100ml，在 80℃ 下交换 1~4 次，用去离子水洗涤抽滤至滤出液呈中性为止，120℃ 烘干过夜，550℃ 空气中焙烧 4h，交换 1~4 次的样品分别记为 Z-1[#]、Z-2[#]、Z-3[#]、Z-4[#]。

碱金属 Y 型分子筛：

取硅铝比 (Si/Al) 为 2.13 的 NaY 分子筛 20g，以 0.5mol/L CsOH 溶液 100ml，在 80℃ 条件下交换 3 次，120℃ 烘干过夜，550℃ 焙烧 4h，样品记为 Z-5[#]。

取硅铝比 (Si/Al) 为 2.89 的 NaY 分子筛各 20g，分别以 0.5mol/L CsOH 溶液 100ml、0.5mol/L KOH 溶液 100ml、0.5mol/L RbOH 溶液 100ml，在 80℃ 条件下交换 3 次，120℃ 烘干过夜，550℃ 焙烧 4h，样品分别记为 Z-6[#]、Z-7[#]、Z-8[#]。

所得样品编号、离子交换液种类和浓度以及离子交换度如表 1 所示。采用 XRF 元素分析对所得样品进行元素分析，离子交换度根据交换前后样品中的钠含量进行计算。

表 1

样品	分子筛	离子交换液种类及浓度	离子交换度 (%)
Z-1 [#]	NaX Si/Al=1.17	0.5mol/L CsOH 溶液	28.3
Z-2 [#]	NaX Si/Al=1.17	0.5mol/L CsOH 溶液	41.2
Z-3 [#]	NaX Si/Al=1.17	0.5mol/L CsOH 溶液	51.3
Z-4 [#]	NaX Si/Al=1.17	0.5mol/L CsOH 溶液	58.6
Z-5 [#]	NaY Si/Al=2.13	0.5mol/L CsOH 溶液	64.3
Z-6 [#]	NaY Si/Al=2.89	0.5mol/L CsOH 溶液	67.2
Z-7 [#]	NaY Si/Al=2.89	0.5mol/L KOH 溶液	86.7
Z-8 [#]	NaY Si/Al=2.89	0.5mol/L RbOH 溶液	70.2

实施例 2 金属氧化物样品的制备

等体积浸渍法：

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。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。负载氧化物和负载前驱物的种类及负载量如表 2 所示。

表 2

样品	载体*	浸渍前驱体	负载氧化物	负载量（质量）
AC-1 [#]	B 型 SiO ₂	醋酸钠	氧化钠	10%
AC-2 [#]	B 型 SiO ₂	醋酸钾	氧化钾	10%
AC-3 [#]	B 型 SiO ₂	醋酸铯	氧化铯	5%
AC-4 [#]	B 型 SiO ₂	醋酸铯	氧化铯	10%
AC-5 [#]	B 型 SiO ₂	醋酸铯	氧化铯	25%
AC-6 [#]	α-Al ₂ O ₃	醋酸铯	氧化铯	10%
AC-7 [#]	活性炭	醋酸铯	氧化铯	10%
AC-8 [#]	SiC	醋酸铯	氧化铯	10%
AC-9 [#]	ZrO ₂	醋酸铯	氧化铯	10%
AC-10 [#]	TiO ₂	醋酸铯	氧化铯	10%

*：载体中的 B 型 SiO₂ 是指 B 型硅胶。

实施例 3 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-8[#]中的至少一种和金属氧化物样品 AC-1[#]~AC-10[#]中的至少一种混合，取 20~40 目，得到的催化剂记为 CAT-1[#]~CAT-13[#]。其中 CAT-1[#]~CAT-14[#]在 QM-3SP2 型球磨机上球磨 20h；CAT-15[#]通过机械混合均匀；CAT-16[#]分别研磨，经混合均匀后，再进行催化剂成型。

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 3 所示。

表 3

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 [#]	Z-1 [#] : AC-4 [#] : =4:1
CAT-2 [#]	Z-2 [#] : AC-4 [#] : =4:1
CAT-3 [#]	Z-3 [#] : AC-4 [#] : =4:1
CAT-4 [#]	Z-4 [#] : AC-4 [#] : =4:1
CAT-5 [#]	Z-5 [#] : AC-6 [#] : =4:1
CAT-6 [#]	Z-6 [#] : AC-7 [#] : =4:1
CAT-7 [#]	Z-7 [#] : AC-8 [#] : =4:1
CAT-8 [#]	Z-8 [#] : AC-9 [#] : =4:1
CAT-9 [#]	Z-3 [#] : AC-10 [#] : =4:1
CAT-10 [#]	Z-3 [#] : AC-1 [#] : =4:1
CAT-11 [#]	Z-3 [#] : AC-2 [#] : =4:1
CAT-12 [#]	Z-3 [#] : AC-3 [#] : =4:1
CAT-13 [#]	Z-3 [#] : AC-5 [#] : [#] =4:1
CAT-14 [#]	Z-3 [#] : AC-4 [#] : =1:2
CAT-15 [#]	Z-3 [#] : AC-4 [#] : =2:1
CAT-16 [#]	Z-3 [#] : AC-4 [#] : =10:1

对比例 1 催化剂制备

由实施例 1 得到的 Z-3[#]和 Z-4[#]分子筛直接作为催化剂，记为 CAT-D1[#]和 CAT-D2[#]。

对比例 2 催化剂制备

由实施例 1 得到的 Z-3[#]和 Z-4[#]分子筛直接作为载体负载，通过等体积浸渍法，负载氧化铈，氧化铈的质量负载量为 2%，得到的催化剂记为 CAT-D3[#]和 CAT-D4[#]。

实施例 4 催化剂评价

分别将表 3 中的催化剂和对比例 1、对比例 2 得到的催化剂压片、破碎并筛分为 20-40 目，各取 1g 装入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 40ml/min 流速的氦气气氛下 550℃活化 1h，然后降温至反应温度，用微量进料泵通入原料甲苯甲醇，甲苯甲醇摩尔进料比、空速、反应压力、反应温度见表 4。产物通过安捷伦 7890A 气相色谱仪进行检测，反应结果列于表 4。

表 4

实验编号	催化剂	甲苯/甲醇 (mol 比)	甲苯 WHSV (h ⁻¹)	反应 压力 (Mpa)	反应 温度 (℃)	甲苯转 化率 (%)	苯乙烯 收率(%)	乙苯选择性 (%)
Run1	CAT-1 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	4.93	71.23	26.77
Run2	CAT-2 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	9.31	56.21	41.72
Run3	CAT-3 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	17.14	38.45	59.55
Run4	CAT-4 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	17.23	29.31	67.19
Run5	CAT-5 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	5.68	70.69	27.31
Run6	CAT-6 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	3.29	79.32	18.54
Run7	CAT-7 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	1.98	83.53	14.38
Run8	CAT-8 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	2.89	80.99	16.75
Run9	CAT-9 [#]	3:1	1h ⁻¹	2.0	420	18.65	30.47	64.59
Run10	CAT-10 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	10.85	40.39	57.39
Run11	CAT-11 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	12.89	40.27	56.78
Run12	CAT-12 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	13.68	39.68	55.98
Run13	CAT-13 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	15.82	34.11	60.89
Run14	CAT-14 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	7.95	29.32	68.45
Run15	CAT-15 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	14.87	33.89	61.41
Run16	CAT-16 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	15.55	41.33	55.67
Run17	CAT-3 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	380	10.87	58.74	39.26
Run18	CAT-3 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	400	13.58	45.96	51.72
Run19	CAT-3 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	480	15.21	20.09	76.91
Run20	CAT-3 [#]	3:1	0.5h ⁻¹	0.1	420	17.96	30.65	65.41
Run21	CAT-3 [#]	3:1	5h ⁻¹	0.1	420	11.29	50.23	45.25
Run22	CAT-3 [#]	1:2	1h ⁻¹	0.1	420	16.87	9.36	87.65
Run23	CAT-3 [#]	9:1	1h ⁻¹	0.1	420	8.79	87.54	11.97
Run24	CAT-D1 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	6.42	43.32	53.68
Run25	CAT-D2 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	8.47	33.41	61.59
Run26	CAT-D3 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	17.99	10.32	81.99
Run27	CAT-D4 [#]	3:1	1h ⁻¹	0.1	420	18.26	5.36	87.32

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内，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、一种催化剂，其特征在于，包括碱性分子筛和负载型碱金属氧化物；其中，所述碱性分子筛为具有 FAU 结构的碱金属型分子筛；所述负载型碱金属氧化物包括载体及负载在载体上的碱金属氧化物。
- 2、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述碱性分子筛为碱金属型的 X 分子筛和/或碱金属型的 Y 分子筛。
- 3、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述载体选自 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、活性炭、 SiC 、 ZrO_2 、 TiO_2 中的至少一种。
- 4、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，负载在载体上的碱金属氧化物选自钠的氧化物、钾的氧化物、铷的氧化物、铯的氧化物中的至少一种。
- 5、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，负载型碱金属氧化物中，碱金属氧化物的质量负载量为 5%~25%。
- 6、根据权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于，所述碱性分子筛与负载型碱金属氧化物的质量比为 0.5~10:1。
- 7、根据权利要求 1 至 6 任一项所述催化剂，其特征在于，制备方法包含以下步骤：
 - (a) 负载型碱金属氧化物的制备：用含有碱金属离子的浸渍液对载体进行等体积浸渍后，经干燥、焙烧得到负载型碱金属氧化物；
 - (b) 将步骤 (a) 得到的负载型碱金属氧化物与碱性分子筛按照下述 3 种方式中的至少一种，制备得到催化剂：
 - 方式 (1)：负载型碱金属氧化物和碱性分子筛分别成型后，经机械混合均匀；
 - 方式 (2)：将负载型碱金属氧化物和碱性分子筛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) 将负载型碱金属氧化物和碱性分子筛混合后，经研磨或球磨机球磨再进行催化剂成型。
- 8、根据权利要求 7 所述的催化剂，其特征在于，所述碱性分子筛在与

负载型碱金属氧化物混合前，先与含有碱金属离子的溶液进行离子交换；所述碱金属离子选自钾离子、铷离子、铯离子中的至少一种。

9、权利要求 1 至 8 任一项所述的催化剂在甲苯甲醇制苯乙烯联产乙苯反应中的应用。

10、根据权利要求 9 所述的应用，其特征在于，所述原料甲苯与甲醇摩尔比为 0.5~10: 1；甲苯的质量空速 WHSV 为 $0.2\sim 6\text{h}^{-1}$ ；反应压力为 0.1~20MPa；反应温度 350~500℃。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/106953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/08 (2006.01) i; B01J 32/00 (2006.01) i; C07C 2/86 (2006.01) i; C07C 15/073 (2006.01) i; C07C 15/46 (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)

B01J29/-; B01J32/-; C07C2/-; C07C15/-

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, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: molecular sieve, zeolite, toluene, methanol, styrene, side chain alkylation, cata+, sodium, Na, potassium, K, rubidium, Rb, Cs, cesium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012108873 A1 (FINA TECHNOLOGY), 03 May 2012 (03.05.2012), description, paragraphs 7-9, 19-21, 29, 52-53 and 65, and embodiment 2	1-10
X	TW 201034755 A (FINA TECHNOLOGY), 01 October 2010 (01.10.2010), description, page 7, penultimate paragraph to page 10, paragraph 2, and page 12, paragraph 2 to page 13, paragraph 2	1-10
X	US 4483936 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO), 20 November 1984 (20.11.1984), description, columns 3-4, 7-8 and 9-10	1-10
A	CN 103772134 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.), 07 May 2014 (07.05.2014), 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
22 March 2017 (22.03.2017)

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

YANG, Xiujuan

Telephone No.: (86-10) **62085013**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/106953

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2012108873 A1	03 May 2012	US 8791040 B2	29 July 2014
		US 2014288341 A1	25 September 2014
		TW 201231164 A	01 August 2012
		WO 2012060970 A1	10 May 2012
TW 201034755 A	01 October 2010	US 8105969 B2	31 January 2012
		US 2012095250 A1	19 April 2012
		TW I556867 B	11 November 2016
		US 8536395 B2	17 September 2013
		TW I466721 B	01 January 2015
		US 2013316899 A1	28 November 2013
		US 2010167913 A1	01 July 2010
		TW 201503957 A	01 February 2015
		WO 2010078097 A1	08 July 2010
		US 2011270007 A1	03 November 2011
		US 2015051063 A1	19 February 2015
		US 8912109 B2	16 December 2014
US 4483936 A	20 November 1984	CA 1203524 A	22 April 1986
		US 4499317 A	12 February 1985
CN 103772134 A	07 May 2014	CN 103772134 B	09 September 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/106953

A. 主题的分类		
B01J 29/08(2006.01)i; B01J 32/00(2006.01)i; C07C 2/86(2006.01)i; C07C 15/073(2006.01)i; C07C 15/46(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)		
B0J29/-;B01J32/-;C07C2/-;C07C15/-		
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, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: 沸石, 分子筛, 甲苯, 甲醇, 苯乙烯, 侧链烷基化, 催化, 钠, 钾, 铷, 铯, molecular sieve, zeolite, toluene, methanol, styrene, side chain alkylation, cata+, sodium, Na, potassium, K, rubidium, Rb, Cs, cesium		
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	US 2012108873 A1 (FINA TECHNOLOGY) 2012年 5月 3日 (2012 - 05 - 03) 说明书第7-9段、19-21段、第29段、52-53段、第65段、实施例2	1-10
X	TW 201034755 A (FINA TECHNOLOGY) 2010年 10月 1日 (2010 - 10 - 01) 说明书第7页倒数第2段至第10页第2段, 第12页第2段至13页第2段	1-10
X	US 4483936 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 1984年 11月 20日 (1984 - 11 - 20) 说明书第3-4栏, 7-8栏, 9-10栏	1-10
A	CN 103772134 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07) 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		国际检索报告邮寄日期
2017年 3月 22日		2017年 4月 20日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
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		杨秀娟
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62085013

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/106953

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)	
US	2012108873	A1	2012年 5月 3日	US	8791040	B2	2014年 7月 29日		
				US	2014288341	A1	2014年 9月 25日		
				TW	201231164	A	2012年 8月 1日		
				WO	2012060970	A1	2012年 5月 10日		
TW	201034755	A	2010年 10月 1日	US	8105969	B2	2012年 1月 31日		
				US	2012095250	A1	2012年 4月 19日		
				TW	1556867	B	2016年 11月 11日		
				US	8536395	B2	2013年 9月 17日		
				TW	1466721	B	2015年 1月 1日		
				US	2013316899	A1	2013年 11月 28日		
				US	2010167913	A1	2010年 7月 1日		
				TW	201503957	A	2015年 2月 1日		
				WO	2010078097	A1	2010年 7月 8日		
				US	2011270007	A1	2011年 11月 3日		
				US	2015051063	A1	2015年 2月 19日		
				US	8912109	B2	2014年 12月 16日		
US	4483936	A	1984年 11月 20日	CA	1203524	A	1986年 4月 22日		
				US	4499317	A	1985年 2月 12日		
CN	103772134	A	2014年 5月 7日	CN	103772134	B	2015年 9月 9日		

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)