

(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 12 月 27 日 (27.12.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/232546 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/80 (2006.01) **C07C 15/02** (2006.01)
C07C 2/66 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/000584

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 14 日 (14.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710469627.5 2017 年 6 月 20 日 (20.06.2017) 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]; 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号 杜伟, Liaoning 116023 (CN)。

(72) 发明人: 谢素娟 (XIE, Sujuan); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 陈福存 (CHEN, Fucun); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 徐龙伢 (XU, Longya); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王玉忠 (WANG, Yuzhong); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李洪星 (LI, Hongxing); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘盛林 (LIU, Shenglin); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 高扬 (GAO, Yang); 中

国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李忠玲 (LI, Zhongling); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 张爽 (ZHANG, Shuang); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 朱向学 (ZHU, Xiangxue); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李秀杰 (LI, Xiujie); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 崔倩 (CUI, Qian); 中国辽宁省大连市沙河口区中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳晨创科技专利代理有限公司 (SHENYANG CHENCHUANG TECHNICAL PATENT AGENT LTD); 中国辽宁省沈阳市浑南新区沈营路 3 号瑞宝国际花苑 2 号楼 1 单元 5-1 室, Liaoning 110013 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: ALKYLATION CATALYST FOR SELECTIVELY PRODUCING P-METHYLETHYLBENZENE AND PREPARATION METHOD FOR CATALYST

(54) 发明名称: 一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂及其制备方法

(57) Abstract: An alkylation catalyst for selectively producing p-methylethylbenzene and a preparation method for the catalyst. The catalyst comprises the following components in percentage by weight: 50-80% of a ZSM-5/ZSM-11 cocrystal molecular sieve, 14-41% of a bonding agent, 2-10% of group IVA or VA element oxide, and 2-14% of group IIA or IIIA element oxide. The preparation method for the catalyst comprises: first performing acid treatment on the ZSM-5/ZSM-11 cocrystal molecular sieve, then performing mixing, kneading, and extrusion moulding on the acid treatment product and the bonding agent, and then sequentially modifying by using a group IVA or VA element compound-containing solution and a group IIA or IIIA element compound-containing solution. The catalyst has the characteristics of good activity and high selectivity under a non-hydro condition, and has an application value.

(57) 摘要: 一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂及其制备方法。该催化剂按重量百分比的组成为: ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 50%~80%, 粘结剂 14%~41%, IV A 或 V A 族元素氧化物 2%~10%, II A 或 III A 族元素氧化物 2%~14%。催化剂的制备通过先对 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛进行酸处理, 再将酸处理产物与粘结剂混捏、挤条成型, 然后依次采用含 IV A 族或 V A 族元素化合物的溶液、含 II A 族或 III A 族元素化合物的溶液进行改性处理来实现。该催化剂在非临氢条件具有活性好、选择性高的特点, 具有应用价值。

(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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂及其制备方法

技术领域

本发明属于多相催化领域，具体涉及一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂及其制备方法。

背景技术

对甲基乙苯(PET)是生产对甲基苯乙烯(PMS)、进而生产高端树脂、高性能橡胶、新型塑料及特种涂料等诸多高端专用化学品的关键原料，其下游产品在汽车、能源、化工和材料等诸多行业具有广泛应用。PMS 的聚合体聚对甲基苯乙烯(PPMS)是国外近几年开发的高性能塑料品种，该聚合物与聚苯乙烯(PS)具有同样良好的成型加工性，在比重、耐热性、阻燃性、透明度和收缩率等方面则优于 PS。同时，对甲基乙苯可与其它单体(如苯乙烯)共聚，提高聚合物的耐热性和阻燃性，大量用于工程塑料、醇酸树脂涂料等方面的制造，因而合成对甲基乙苯的重要性日益凸显。

甲苯与乙烯的烷基化反应可用于制备对甲基乙苯，但常规 Friedel-Crafts 催化剂得到的甲基乙苯是组成为热力学平衡的三个异构体(其中 PET 30%左右，其余为间甲基乙苯 MET 和邻甲基乙苯 OET)。因此，为提高 PET 选择性(PET 在甲基乙苯中的选择性，以下同)，具有择形效应催化剂的开发至关重要。USP5698756 披露了采用硅酮聚合物对 ZSM-5 分子筛进行多次硅沉积改性,再经碱金属离子交换,得到的催化剂在临氢条件下具有很高的 PET 选择性。CN201110217577.4 披露了先对丝光沸石分别用碱土金属化合物、含铜化合物改性，再加入 IVA 族元素化合物及粘结剂挤条成型，经过干燥、焙烧得到的催化剂在临氢条件下的 PET 选择性可达 95%以上。CN201410424434.4 披露了将柠檬酸改性的氢型 EU-1 分子筛与氧化铝成型，干燥后再经 450~600°C 水蒸气处理得

到的催化剂用于甲苯与乙烯的烷基化过程，非临氢条件下的 PET 选择性虽然远高于热力学平衡，但低于 95%。

虽然选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂的研究取得了一些进展，仍不尽如人意。此外，有关分子筛催化剂的研究属实验性很强的学科领域，各种结论需基于实验数据，如果通过“由此及彼”和“举一反三”进行推理，很可能大相径庭。

发明内容

本发明针对用于甲苯与乙烯烷基化高选择性生成 PET 催化剂的现有技术的不足（临氢条件增加了过程复杂性、降低了经济性，非临氢反应的 PET 选择性有待提高），以 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛为主体，综合酸处理、不同元素改性对分子筛酸性、孔结构的影响等多种因素，通过大量的研究工作，开发出一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂及其制备方法，本发明催化剂在非临氢条件下，可高选择性生成对甲基乙苯（PET 选择性>95%,无邻甲基乙苯）。

本发明涉及一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂及其制备方法。

一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂，所述催化剂按重量百分比的组成为：ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 50%~80%，粘结剂 14%~41%，IVA 或 VA 族元素氧化物 2%~10%，IIA 或IIIA 族元素氧化物 2%~14%。

所述 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛含 50%~90wt.%的 ZSM-5 分子筛，并经过稀盐酸或稀硝酸溶液处理；所述粘结剂为氧化铝或氧化硅；所述IVA 族元素氧化物为氧化硅，所述VA 族元素氧化物为氧化磷；所述 IIA 族元素氧化物为氧化镁或氧化钙，所述IIIA 族元素氧化物为氧化硼或氧化铝。

一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂的制备方法，包括如下步骤：

(1) 采用浓度为 0.1~0.3M 的稀盐酸或稀硝酸溶液，对 ZSM-5/ZSM-11 共结

晶分子筛进行两次酸处理, 固液比 1: 5~10 g/ml, 每次处理条件为: 温度 60~90°C, 时间 1~3h; 将酸处理固体产物洗涤至洗液呈中性, 在 100~120 °C 干燥 8~20h, 得到固体粉末 a;

(2) 将固体粉末 a 与粘结剂按照干基质量百分比为 55~85%: 15~45%混合, 再加入占干基总质量 2~4%的田菁粉混合均匀, 用与干基总质量比为 0.4~0.8: 1 的质量浓度为 8~15%稀硝酸溶液对其进行混捏、挤条成型, 然后在 100~120°C 干燥 4~15h、530~550°C 焙烧 4~8h, 得到成型物 b;

(3) 采用含IVA族元素硅化合物的溶液或含VA族元素磷化合物的溶液对成型物 b 进行浸渍, 经过 100~120°C 干燥 4~10h、500~530°C 焙烧 3~6h, 得到含改性氧化硅或氧化磷的成型物 c。

(4) 采用含IIA族元素镁或钙化合物的溶液或含IIIA族元素硼或铝化合物的溶液对成型物 c 进行浸渍, 经过 100~120°C 干燥 4~10h、500~530°C 焙烧 3~6h, 得到最终催化剂。

所述步骤(3)中IVA族元素硅化合物的溶液为含正硅酸乙酯的环己烷溶液, VA族元素磷化合物的溶液为稀磷酸、磷酸氢铵溶液和磷酸二氢铵溶液中的任意一种; 所述步骤(4)中IIA族元素镁化合物的溶液为硝酸镁溶液、氯化镁溶液和醋酸镁溶液中的至少一种, IIA族元素钙化合物的溶液为醋酸钙溶液或氯化钙溶液, IIIA族元素硼化合物的溶液为硼酸溶液, 铝化合物的溶液为硝酸铝溶液。

一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂的应用, 所述催化剂用于甲苯与乙烯烷基化高选择性制备对甲乙苯过程。

本发明所述上述技术方案中催化剂的主体是经过适当酸处理的 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛, 酸处理可以调变分子筛的酸分布, 采用

ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛则可以利用 ZSM-5 和 ZSM-11 分子筛的协同优势, 同时结合不同改性元素对分子筛成型物的酸性和织构性质的修饰作用, 可使制备的催化剂在甲苯与乙烯烷基化过程中具有出色的反应活性和很高的 PET 选择性, 能够克服现有技术的不足, 具有重要应用价值。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明做进一步说明, 但本发明并不局限于所列出的实施例。

实施例 1

取 150g 含 80%ZSM-5 的 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛, 采用 0.3M 的稀盐酸溶液对其进行两次酸处理, 固液比 1/5(g/ml), 酸处理温度为 75°C, 时间为 2h, 将酸处理固体产物洗涤至洗液呈中性, 在 120°C 干燥 8h, 得到固体粉末 a1; 取 100g 固体粉末 a1 和 41.4g 氧化铝, 二者的干基质量百分比为 75%:25%, 加入 3.5g 田菁粉 (占干基总质量 3%) 混合后, 再加入 70g 质量浓度为 10% 的稀硝酸溶液 (与干基总质量比为 0.6:1) 进行混捏、挤条成型, 然后在 110°C 干燥 8h、540°C 焙烧 6h, 得到成型物 b1; 采用正硅酸乙酯的环己烷溶液对 b1 进行浸渍, 经过 100°C 干燥 10h、530°C 焙烧 3h, 得到含改性氧化硅的成型物 c1; 采用硝酸镁溶液对 c1 进行浸渍, 经过 110°C 干燥 7h、500°C 焙烧 6h, 得到含改性氧化硅和氧化镁的成品催化剂 Cat-1, 其组成见表 1。

实施例 2

取 150g 含 50%ZSM-5 的 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛, 采用 0.1M 的稀硝酸溶液对其进行两次酸处理, 固液比 1/10(g/ml), 酸处理温度为 60°C, 时间为 3h, 将酸处理固体产物洗涤至洗液呈中性, 在 100 °C 干燥 20h, 得到固体粉末 a2; 取 100g 固体粉末 a2 和 39g 硅溶胶, 二者的干基质量百分比为 85%:15%,

加入 4.2g 田菁粉（占干基总质量 4%）混合后，再加入 42g 质量浓度为 15% 的稀硝酸溶液（与干基总质量比为 0.4:1）进行混捏、挤条成型，然后在 100°C 干燥 15h、530°C 焙烧 8h，得到成型物 b2；采用稀磷酸溶液对 b2 进行浸渍，经过 120°C 干燥 4h、500°C 焙烧 6h，得到含改性氧化磷的成型物 c2；采用醋酸钙溶液对 c2 进行浸渍，经过 100°C 干燥 10h、530°C 焙烧 3h，得到含改性氧化磷和氧化钙的成品催化剂 Cat-2，其组成见表 1。

实施例 3

取 150g 含 70%ZSM-5 的 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛，采用 0.2M 的稀盐酸溶液对其进行两次酸处理，固液比 1/7(g/ml)，酸处理温度为 80°C，时间为 2h，将酸处理固体产物洗涤至洗液呈中性，在 110 °C 干燥 12h，得到固体粉末 a3；取 100g 固体粉末 a3 和 29.4g 氧化铝，二者的干基质量百分比为 80%:20%，加入 3.2g 田菁粉（占干基总质量 3%）混合后，再加入 85g 质量浓度为 8% 的稀硝酸溶液（与干基总质量比为 0.8:1）进行混捏、挤条成型，然后在 110°C 干燥 8h、540°C 焙烧 5h，得到成型物 b3；采用磷酸氢铵溶液对 b3 进行浸渍，经过 110°C 干燥 6h、520°C 焙烧 4h，得到含改性氧化磷的成型物 c3；采用硼酸溶液对 c3 进行浸渍，经过 120°C 干燥 4h、530°C 焙烧 3h，得到含改性氧化磷和氧化硼的成品催化剂 Cat-3，其组成见表 1。

实施例 4

取 150g 含 90%ZSM-5 的 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛，采用 0.1M 的稀盐酸溶液对其进行两次酸处理，固液比 1/8(g/ml)，酸处理温度为 90°C，时间为 1h，将酸处理固体产物洗涤至洗液呈中性，在 110 °C 干燥 12h，得到固体粉末 a4；取 70g 固体粉末 a4 和 72g 氧化铝，二者的干基质量百分比为 55%:45%，加入 2.3g 田菁粉（占干基总质量 2%）混合后，再加入 79g 质量浓度为 12% 的稀硝酸溶液

(与干基总质量比为 0.7:1)进行混捏、挤条成型,然后在 110°C 干燥 8h、540°C 焙烧 5h,得到成型物 b4;采用磷酸二氢铵溶液对 b4 进行浸渍,经过 110°C 干燥 6h、520°C 焙烧 4h,得到含改性氧化磷的成型物 c4;采用硝酸铝溶液对 c4 进行浸渍,经过 120°C 干燥 4h、530°C 焙烧 3h,得到含改性氧化磷和氧化铝的成品催化剂 Cat-4,其组成见表 1。

实施例 5

取 150g 含 70%ZSM-5 的 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛,采用 0.2M 的稀盐酸溶液对其进行两次酸处理,固液比 1/8(g/ml),酸处理温度为 70°C,时间为 2.5h,将酸处理固体产物洗涤至洗液呈中性,在 110 °C 干燥 15h,得到固体粉末 a5;取 100g 固体粉末 a5 和 39g 氧化铝,二者的干基质量百分比为 75%:25%,加入 3.7g 田菁粉(占干基总质量 3.2%)混合后,再加入 57.5g 质量浓度为 12%的稀硝酸溶液(与干基总质量比为 0.5:1)进行混捏、挤条成型,然后在 120°C 干燥 4h、540°C 焙烧 6h,得到成型物 b5;采用稀磷酸溶液对 b5 进行浸渍,经过 120°C 干燥 4h、530°C 焙烧 3h,得到含改性氧化磷的成型物 c5;采用氯化镁和醋酸镁溶液对 c5 进行浸渍,经过 110°C 干燥 7h、530°C 焙烧 3h,得到含改性氧化磷和氧化镁的成品催化剂 Cat-5,其组成见表 1。

实施例 6

取 150g 含 60%ZSM-5 的 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛,采用 0.2M 的稀硝酸溶液对其进行两次酸处理,固液比 1/7(g/ml),酸处理温度为 80°C,时间为 1.5h,将酸处理固体产物洗涤至洗液呈中性,在 110 °C 干燥 15h,得到固体粉末 a6;取 100g 固体粉末 a6 和 29g 氧化铝,二者的干基质量百分比为 80%:20%,加入 3.8g 田菁粉(占干基总质量 3.5%)混合后,再加入 75.6g 质量浓度为 12%的稀硝酸溶液(与干基总质量比为 0.7:1)进行混捏、挤条成型,然后在 110°C 干燥 12h、

540°C 焙烧 6h, 得到成型物 b6; 采用磷酸二氢铵溶液对 b6 进行浸渍, 经过 120°C 干燥 4h、520°C 焙烧 4h, 得到含改性氧化磷的成型物 c6; 采用氯化钙溶液对 c6 进行浸渍, 经过 110°C 干燥 7h、530°C 焙烧 3h, 得到含改性氧化磷和氧化钙的成品催化剂 Cat-6, 其组成见表 1。

实施例 7

将实施例 1~6 所得催化剂用于甲苯与乙烯的烷基化过程。催化剂的反应性能评价在常规固定床反应装置上进行, 催化剂用量 5g。氮气气氛下催化剂在 450°C 预处理 1h, 然后降温至反应温度; 物料上进下出, 用柱塞泵向反应体系快速注入甲苯, 待反应装置出口流出甲苯后, 通入乙烯 (用质量流量计控制所需量) 进行烷基化反应。上述的乙烯原料中加入 1.5wt.% 的甲烷作为内标, 气相和液相组分皆采用 Agilent Technologies 7890B 气相色谱仪进行分析, 采用 FID 检测器, PONA 色谱柱。反应条件为: 压力 0.5MPa, 温度 380°C, 甲苯/乙烯 (摩尔比) 7, 乙烯重量空速 0.5h^{-1} 。反应 7h 的结果列于表 1。从表 1 可见, 本发明实施例催化剂 Cat-1、Cat-2、Cat-3、Cat-4、Cat-5 和 Cat-6 在不临氢条件下具有高反应活性及高对甲基乙苯选择性, 比现有技术具有显著优越性。

本发明制备催化剂的性能按如下方法判断:

乙烯转化率 = $100\% \times (\text{进料的乙烯/甲烷} - \text{出料的乙烯/甲烷}) / (\text{进料的乙烯/甲烷})$

PET 选择性 = $100\% \times (\text{PET 生成量} / \text{甲基乙苯生成量})$

表 1 实施例 1~6 所得催化剂组成及甲苯与乙烯烷基化反应结果

催化剂	催化剂组成	乙烯转化率, %	PET 选择性, %
Cat-1	ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 62%, 粘结剂 (氧化铝) 20.7%, 改性氧化硅 10%, 氧化镁 7.3%	96.37	98.33 (无 OET)
Cat-2	ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 80%, 粘结剂 (氧化硅) 14%, 氧化磷 2%, 氧化钙 4%	99.19	95.74 (无 OET)
Cat-3	ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 72%, 粘结剂 (氧化铝) 18%, 氧化磷 6%, 氧化硼 4%	99.12	97.77 (无 OET)
Cat-4	ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 50%, 粘结剂 (氧化铝) 41%, 氧化磷 7%, 改性氧化铝 2%	96.48	98.41 (无 OET)
Cat-5	ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 63%, 粘结剂 (氧化铝) 21%, 改性氧化磷 2%, 氧化镁 14%	96.62	98.92 (无 OET)
Cat-6	ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 71.2%, 粘结剂 (氧化铝) 17.8 %, 改性氧化磷 8%, 氧化钙 3%	99.14	95.53 (无 OET)

权 利 要 求 书

1、一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂，其特征在于：该催化剂按重量百分比，具有以下组成：ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛 50%~80%，粘结剂 14%~41%，IVA 或 VA 族元素氧化物 2%~10%，IIA 或 IIIA 族元素氧化物 2%~14%。

2、按照权利要求 1 所述一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂，其特征在于：所述 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛含质量百分比 50%~90%的 ZSM-5 分子筛，并经过稀盐酸或稀硝酸溶液处理。

3、按照权利要求 1 所述一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂，其特征在于：所述粘结剂为氧化铝或氧化硅。

4、按照权利要求 1 所述一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂，其特征在于：所述 IVA 族元素氧化物为氧化硅，所述 VA 族元素氧化物为氧化磷；所述 IIA 族元素氧化物为氧化镁或氧化钙，所述 IIIA 族元素氧化物为氧化硼或氧化铝。

5、按照权利要求 1~4 任意权利要求所述一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 采用浓度为 0.1~0.3M 的稀盐酸或稀硝酸溶液，对 ZSM-5/ZSM-11 共结晶分子筛进行两次酸处理，固液比 1: 5~10 g/ml，每次处理条件为：温度 60~90℃，时间 1~3h；将酸处理固体产物洗涤至洗液呈中性，在 100~120 °C 干燥 8~20h，得到固体粉末 a；

(2) 将固体粉末 a 与粘结剂按照干基质量百分比为 55~85%：15~45%混合，再加入占干基总质量 2~4%的田菁粉混合均匀，用与干基总质量比为 0.4~0.8：1 的质量浓度为 8~15%稀硝酸溶液对其进行混捏、挤条成型，然后在 100~120℃干燥 4~15h、530~550℃焙烧 4~8h，得到成型物 b；

(3) 采用含IVA族元素硅化合物的溶液或含VA族元素磷化合物的溶液对成型物b进行浸渍, 经过100~120°C干燥4~10h、500~530°C焙烧3~6h, 得到含改性氧化硅或氧化磷的成型物c;

(4) 采用含IIA族元素镁或钙化合物的溶液或含IIIA族元素硼或铝化合物的溶液对成型物c进行浸渍, 经过100~120°C干燥4~10h、500~530°C焙烧3~6h, 得到最终催化剂。

6、按照权利要求5所述一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(3)中IVA族元素硅化合物的溶液为含正硅酸乙酯的环己烷溶液; VA族元素磷化合物的溶液为稀磷酸、磷酸氢铵溶液和磷酸二氢铵溶液中的任意一种。

7、按照权利要求5所述一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述步骤(4)中IIA族元素镁化合物的溶液为硝酸镁溶液、氯化镁溶液和醋酸镁溶液中的至少一种, IIA族元素钙化合物的溶液为醋酸钙溶液或氯化钙溶液; IIIA族元素硼化合物的溶液为硼酸溶液, 铝化合物的溶液为硝酸铝溶液。

8、按照权利要求1~4任意权利要求所述一种选择性生成对甲基乙苯的烷基化催化剂的应用, 其特征在于: 该催化剂用于甲苯与乙烯烷基化高选择性制备对甲乙苯过程。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/000584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/80 (2006.01) i; C07C 2/66 (2006.01) i; C07C 15/02 (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/-; 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)

CNABS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, ISI Web of Knowledge: ZSM, 分子筛, ZSM-5, ZSM-11, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃, B₂O₃, MgO, CaO, 氧化钙, 氧化硅, 氧化镁, 氧化硼, 三氧化二硼, 五氧化二磷, 三氧化二铝, 氧化铝, 酸, 甲基乙苯, molecular screen, sieve, acid, methyl ethylbenzene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106669818 A (XI'AN ORIGIN CHEMICAL TECHNOLOGIES CO., LTD.), 17 May 2017 (17.05.2017), claims 1 and 4	1-3, 8
A	CN 101172250 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 07 May 2008 (07.05.2008), claims 1-16	1-8
A	US 4197413 A (MOBIL OIL CORP.), 08 April 1980 (08.04.1980), embodiments 1-16	1-8
A	CN 101455978 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 17 June 2009 (17.06.2009), claims 1-3	1-8
A	CN 103007982 A CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.), 03 April 2013 (03.04.2013), claims 1-39	1-8

☐ 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 07 March 2018	Date of mailing of the international search report 19 March 2018
Name and mailing address of the ISA 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 CHEN, Wei Telephone No. (86-10) 53962895

International application No.
PCT/CN2017/000584

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/000584

A. 主题的分类 B01J 29/80(2006.01)i; C07C 2/66(2006.01)i; C07C 15/02(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) B01J29/-; 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)) CNABS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, ISI Web of Knowledge: ZSM, 分子筛, ZSM-5, ZSM-11, SiO ₂ , P2O ₅ , Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , MgO, CaO, 氧化钙, 氧化硅, 氧化镁, 氧化硼, 三氧化二硼, 五氧化二磷, 三氧化二铝, 氧化铝, 酸, 甲基乙苯, molecular screen, sieve, acid, methyl ethylbenzene		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 106669818 A (西安元创化工科技股份有限公司) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 权利要求1, 4	1-3, 8
A	CN 101172250 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2008年 5月 7日 (2008 - 05 - 07) 权利要求1-16	1-8
A	US 4197413 A (MOBIL OIL CORP.) 1980年 4月 8日 (1980 - 04 - 08) 实施例1-16	1-8
A	CN 101455978 A (大连理工大学) 2009年 6月 17日 (2009 - 06 - 17) 权利要求1-3	1-8
A	CN 103007982 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 权利要求1-39	1-8
☐ 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 2018年 3月 7日		国际检索报告邮寄日期 2018年 3月 19日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 陈伟 电话号码 (86-10)53962895

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/000584

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	106669818	A	2017年 5月 17日	无	
CN	101172250	A	2008年 5月 7日	CN 101172250	B 2010年 10月 20日
US	4197413	A	1980年 4月 8日	无	
CN	101455978	A	2009年 6月 17日	CN 101455978	B 2010年 12月 1日
CN	103007982	A	2013年 4月 3日	CN 103007982	B 2015年 2月 25日