

(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)



(10) 国际公布号
WO 2018/010359 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/08 (2006.01) **C07C 15/073** (2006.01)
B01J 29/60 (2006.01) **C07C 15/46** (2006.01)
C07C 2/86 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/106951

(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:
201610562265.X 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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING DUAL-FUNCTION CATALYST AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种双功能催化剂的制备方法及应用

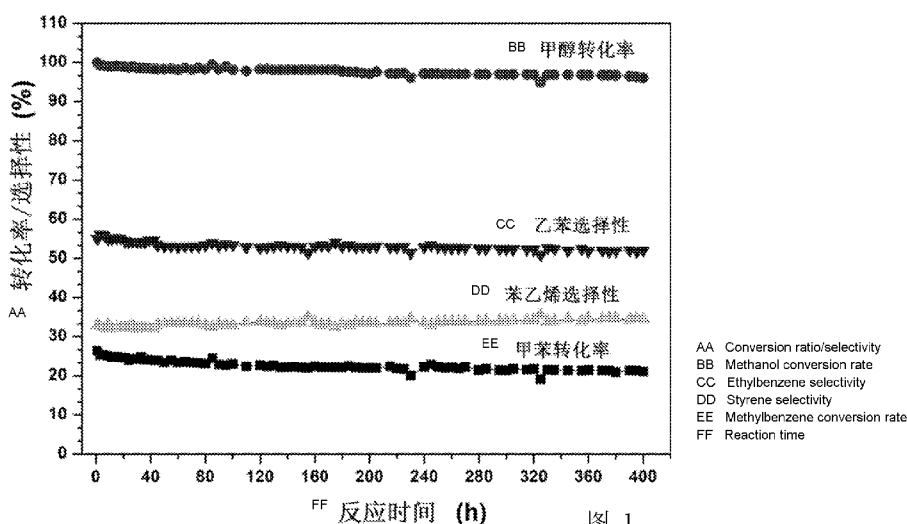


图 1

(57) Abstract: A dual-function catalyst, a method for preparing same and application of the dual-function catalyst. The dual-function catalyst comprises a metallic oxide and alkaline molecular sieves. A mass ratio of the alkaline molecular sieves to the metallic oxide is 0.1-10:1. The catalyst can be used in a reaction for preparing styrene from methylbenzene and methanol and jointly producing ethylbenzene, and improves the conversion rate of raw materials and the yield of products.

(57) 摘要: 一种双功能催化剂及其制备方法及应用, 双功能催化剂含有金属氧化物和碱性分子筛; 碱性分子筛与金属氧化物的质量比为 0.1-10:1。催化剂可用于甲苯甲醇制苯乙烯并联产乙苯的反应中, 并提高了原料的转化率和产物的收率。

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))。

一种双功能催化剂的制备方法及应用

技术领域

本发明涉及一种双功能催化剂的制备方法及其在制备苯乙烯和乙苯中的应用，属于化工领域。

背景技术

分子筛是一种晶体硅铝酸盐，其骨架由通过氧桥连接的 $[\text{AlO}_4]$ 四面体和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成，由于铝的存在，分子筛的骨架带负电荷，需要额外的阳离子作为电荷平衡离子存在。当平衡离子是碱金属离子时，分子筛骨架中带负电的氧原子表现碱性，且分子筛的碱性随碱金属离子的原子序数增加而增加。不同类型的碱金属分子筛可通过离子交换制得，如 CsX 可以用 CsOH 溶液对 NaX 进行离子交换制备。

碱金属离子交换的分子筛可用于甲苯甲醇侧链烷基化制苯乙烯的反应，该反应由 Sidorenko 等 (Dokl.Akad.NaukSSSR, 1967, 173(1):132-134) 于 1967 年首先报道。甲苯甲醇侧链烷基化制苯乙烯工艺被认为是一条有着潜在工业应用价值的苯乙烯生产路线，经过近五十年的发展，一般认为碱金属离子交换的分子筛有着较好的甲苯甲醇侧链烷基化活性，文献 (Journal of Catalysis 1972,(26): 303-312) 详细报道了不同类型的碱金属离子交换的分子筛上甲苯甲醇侧链烷基化反应特性，结果表明甲苯的转化率随碱金属离子交换的分子筛中碱金属的原子序数增加而增加，说明分子筛的碱性越强，甲苯的转化率越高。目前，深度改性的 CsX 分子筛有着较好的甲苯甲醇侧链烷基化活性，是目前研究的重点。此类催化剂已被多次公开报道，如 CN103917504A、US4140726、US8697539 和 Applied Catalysis A: General , 2012, 443: 214– 220 等。

目前的研究表明，当分子筛碱性较强时，虽然有利于提高甲苯的转化率，但甲醇的分解也很严重，因此提高甲苯的转化率和提高甲醇的利用率有着不可调和的矛盾。甲苯转化率低，甲醇分解严重、利用率低是限制该工艺路线实现工业化的主要因素。

发明内容

根据本发明的一个方面，提供了一种双功能催化剂，包括用于一氧化碳活化的金属氧化物催化剂和用于甲苯侧链活化的碱性分子筛催化剂两部分。该催化剂用于甲苯甲醇制苯乙烯联产乙苯的反应中，稳定性好，不仅对甲醇分解产生的一氧化碳实现了再利用，同时大幅提高了原料甲苯的转化率，并提高了产物中苯乙烯和乙苯选择性。

所述双功能催化剂，其特征在于，含有碱性分子筛和金属氧化物；碱性分子筛与金属氧化物的质量比为 0.1~10:1。

作为一个优选的实施方式，碱性分子筛与金属氧化物的质量比为 0.5~4:1。作为另一个优选的实施方式，碱性分子筛与金属氧化物的质量比为 1~5:1~3。

优选地，所述碱性分子筛选自 L 型分子筛、 β 型分子筛、丝光沸石分子筛、X 型分子筛、Y 型分子筛中的至少一种。所述碱性分子筛为碱金属型分子筛；所述碱金属选自 Na、K、Rb、Cs 中的至少一种。所述碱金属型分子筛可以通过商业途径购买得到，也可以通过非碱金属型分子筛（如铵型或 H-型）与含有可溶性碱金属盐的溶液交换得到。所述可溶性碱金属盐选自碱金属的碳酸盐、碳酸氢盐、醋酸盐、草酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氯化物和氢氧化物中的至少一种。

优选地，所述碱性分子筛是经过碱金属元素和/或助剂元素改性的碱性分子筛；所述助剂元素是硼和/或磷。

进一步优选地，所述助剂元素在碱性分子筛中的质量百分含量为 0.01%~5%；所述碱金属元素在碱性分子筛中的质量百分含量为 1~40%。

优选地，所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 Si/Al=1~10: 1。进一步优选地，所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 Si/Al=1~5: 1。更进一步优选地，所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 Si/Al=1~4: 1。

优选地，所述金属氧化物由锌的氧化物、铬的氧化物、铝的氧化物和铜的氧化物组成；所述金属氧化物中各金属元素的摩尔比为：

Cu: Zn: Al: Cr=30~65: 15~40: 10~30: 1~10。

进一步优选地，所述金属氧化物由锌的氧化物、铬的氧化物、铝的氧化物和铜的氧化物组成；所述金属氧化物中各金属元素的摩尔比为：

Cu: Zn: Al: Cr: =10.4~14.8: 3.8~7.9: 2.7~4.4: 1。

所述金属氧化物通过将相应金属的可溶性盐与沉淀剂混合共沉淀法制备得。所述可溶性盐选自硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐、草酸盐中的至少一种。优选地，所述可溶性盐为硝酸盐和/或醋酸盐。所述沉淀剂选自碳酸钠、碳酸铵、碳酸钾中的至少一种。

作为一种优选的实施方式，所述金属氧化物的制备步骤包括：

- i) 将锌的可溶性盐、铬的可溶性盐、铝的可溶性盐和铜的可溶性盐按照比例混合，得到混合溶液 I；
- ii) 搅拌加热混合溶液 I 至 50~90℃（优选 65~75℃），加入浓度为 0.1~2mol/L 的沉淀剂，调节体系 pH 至 7~8；
- iii) 50~90℃下老化至少 3h 后，分离得到固体，经 110~130℃烘干、450~600℃焙烧 1~6h 即得到所述金属氧化物。

优选地，上述任一双功能催化剂的制备方法包含以下步骤：

(a) 碱性分子筛的制备：用含有碱金属离子的浸渍液对分子筛进行等体积浸渍改性；和/或用含有硼和/或磷元素的浸渍液对分子筛进行等体积浸渍改性；

(b) 采用共沉淀方法制备金属氧化物：50~90℃搅拌条件下，向含有 Zn 元素、Cr 元素、Al 元素和 Cu 元素的溶液中加入沉淀剂，至体系 pH 值至 7~8 后老化，所得固体经干燥焙烧后，即得所述金属氧化物；

(c) 将步骤 (a) 得到的碱性分子筛和步骤 (b) 制备得到的金属氧化物按照下述 3 种方式中的至少一种，制备得到双功能催化剂：

方式 (1)：碱性分子筛和金属氧化物分别成型后，经机械混合均匀；

方式 (2)：将碱性分子筛和金属氧化物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) 将改性碱性分子筛和金属氧化物混合后，经研磨或球磨机球磨再进行催化剂成型。

优选地，所述老化为在 50~90℃下老化至少 3h。

根据本发明的又一方面，提供一种制备苯乙烯联产乙苯的方法，其特征在于，将含有甲苯和甲醇的原料气通入反应器与经过氢气还原的双功能催化剂接触，制备苯乙烯和乙苯；

所述双功能催化剂选自上述任意双功能催化剂中的一种；

所述原料气中，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 $300\sim 550^{\circ}\text{C}$ 。优选地，所述反应压力为 0.1~6MPa。

甲醇分解的产物主要是 H_2 和 CO ，也就是合成气的主要成分，而合成气是工业上制备甲醇的主要原料，该反应的催化剂一般为金属氧化物催化剂，如典型低压制甲醇催化剂： $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ；高压制甲醇催化剂： $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等，此类金属氧化物具备活化合成气中 CO 的功能。本发明所述的双功能催化剂，通过将金属氧化物催化剂与碱性分子筛催化剂复合，一方面可以使甲醇分解产生的合成气重新生成甲醇，达到降低甲醇消耗的目的；另一方面，合成气在金属氧化物上活化产生的活性物种可以直接与碱性分子筛上活化的甲苯发生侧链烷基化反应生成苯乙烯达到提高甲苯转化率的目的。

优选地，所述制备苯乙烯联产乙苯的方法至少包含以下步骤：

I) 向载有双功能催化剂的反应器中通入含有氢气和氮气的还原气， $300\sim 550^{\circ}\text{C}$ 下还原 3~12h，得到经过氢气还原的双功能催化剂；所述还原气中， H_2/N_2 体积比为 0.1~4: 1；

II) 步骤 I) 还原结束后，向反应器中通入原料气，在反应温度 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、甲苯的质量空速 WHSV 为 $1\sim 6\text{h}^{-1}$ 、反应压力为 0.5~5MPa 的条件下，原料气与经过氢气还原的双功能催化剂接触，制备苯乙烯和乙苯。

作为一种实施方式，所述反应器的数目为至少一个，所述反应器选自固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器中的至少一种。

作为一种实施方式，所述反应器的数目大于一个，每个反应器中包含至少一个双功能催化剂床层，每个反应器直接通过串联和/或并联的方式连接。

本发明的有益效果包含但不限于：

(1) 本发明所提供的双功能催化剂，通过对甲醇分解产生的合成气进行再利用，大幅度提高甲苯的转化率和产物中乙苯和苯乙烯的收率。

(2) 本发明所提供的双功能催化剂的制备方法简单，有利于大规模工

业化生产。

(3) 本发明所提供的双功能催化剂稳定性好, 用于甲苯和甲醇的反应中, 在固定床反应器上, 运行 400h 未见有明显的失活现象。

(4) 本发明所提供的制备苯乙烯联产乙苯的方法, 操作简便, 满足工业应用要求, 具有很好的应用前景。

附图说明

图 1 为 CAT-6[#] 催化剂上甲苯转化率及产物中苯乙烯和乙苯选择性随反应时间的变化规律。

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。

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; CO、CO₂ 和 H₂ 采用 Porapark Q 4m×1/8" 填充柱分离, TCD 检测器检测。

实施例中, 甲苯的转化率 $X_{\text{甲苯}}$ 、甲醇转化率 $X_{\text{甲醇}}$ 、甲醇分解率 $D_{\text{甲醇}}$ 、苯乙烯选择性 $S_{\text{苯乙烯}}$ 、乙苯选择性 $S_{\text{乙苯}}$ 、计算方法如下:

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

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

$$D_{\text{甲醇}} = \frac{\text{反应器出料中一氧化碳和二氧化碳的总摩尔数}}{\text{反应器进料中甲醇的摩尔数}} \times 100\%$$

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

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

实施例 1 碱性分子筛样品的制备

碱性分子筛样品 Z-1[#]的制备

分别取 NaX(Si/Al=1.17)、NaY(Si/Al=2.51)、Naβ(Si/Al=3.93)各 20g，以 0.5mol/L CsCl 溶液 125ml，在 80℃下交换 4 次，用去离子水洗涤抽滤至滤出液加入硝酸银溶液无沉淀生成为止，120℃烘干过夜，500℃空气中焙烧 5h，磨碎后经压片、破碎并筛分为 20-40 目备用，所得样品记为 Z-1[#]~Z-3[#]。

等体积浸渍碱性分子筛样品 Z-4[#]~Z-8[#]的制备

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，制成浸渍液取待浸渍样品置于浸渍液中，在 20℃下等体积浸渍 24 小时后，经 120℃烘干，550℃空气中焙烧 4h 备用。

所得样品编号与具体实验方法和条件的关系如表 1 所示。

表 1

样品	待浸渍样品	改性元素	浸渍液种类及浓度
Z-4 [#]	Z-1 [#]	Cs 改性	Cs 改性浸渍液：0.389mol/L CsOH 溶液
Z-5 [#]	Z-4 [#]	B 改性	B 改性浸渍液：0.2 mol/L 硼酸溶液
Z-6 [#]	Z-2 [#]	先用 Na 改性再用 P 改性	Na 改性浸渍液：0.621mol/L NaOH 溶液 P 改性浸渍液：0.127% mol/L 磷酸溶液
Z-7 [#]	Z-3 [#]	先用 Ru 改性，再用 B 改性	Ru 改性浸渍液：0.5mol/L RuOH 溶液 B 改性浸渍液：0.16 mol/L 硼酸溶液
Z-8 [#]	KL Si/Al=3.15	先用 K 改性，再用 P 改性	K 改性浸渍液：0.511mol/L KOH 溶液 P 改性浸渍液：0.127mol/L 磷酸溶液

实施例 2 金属氧化物样品的制备

金属氧化物 OX-1[#]的制备:

取 7.9g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、7.1g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5.6g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、1.3g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 125ml 去离子水中，70℃下高速搅拌下，加入 1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液调节 pH 至 7，80℃下恒温老化 5h 过滤，120℃过夜烘干，520℃焙烧 2h，磨碎后经压片、破碎并筛分为 20-40 目备用，所得样品记为 OX-1[#]。

OX-2[#]~OX-3[#]的制备:

具体实验步骤同 OX-1[#]的制备，金属盐的种类和用量与样品编号的关系如表 2 所示。

表 2

样品	金属盐	沉淀剂溶液	pH	老化温度 和时间
OX-1 [#]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 7.9g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 7.1g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 5.6g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 1.3g	1mol/L Na_2CO_3 溶液	7	70℃ 4h
OX-2 [#]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 12.8g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 8.6g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 7.6g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 2.1g	1mol/L K_2CO_3 溶液	7.5	75℃ 4h
OX-3 [#]	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 15.6g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 4.8g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 4.8g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 1.8g	1mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液	7.5	80℃ 6h

实施例 3 碱性分子筛样品和金属氧化物样品的元素组成分析

采用 XRF 对样品 Z-1[#]~Z-8[#]以及样品 OX-1[#]~OX-3[#]的元素组成进行分析，结果如表 3 和表 4 所示：

表 3

样品	组成及含量（以氧化物计）
Z-1[#]	Na ₂ O: 5.34% Cs ₂ O: 38.43% SiO ₂ : 32.81% Al ₂ O ₃ : 23.32%
Z-2[#]	Na ₂ O: 3.18% Cs ₂ O: 32.71% SiO ₂ : 47.88% Al ₂ O ₃ : 16.24%
Z-3[#]	Na ₂ O: 1.92% Cs ₂ O: 26.46% SiO ₂ : 58.88% Al ₂ O ₃ : 12.74%
Z-4[#]	Na ₂ O: 5.12% Cs ₂ O: 41.1% SiO ₂ : 31.43% Al ₂ O ₃ : 22.34%
Z-5[#]	Na ₂ O: 5.09% Cs ₂ O: 40.87% SiO ₂ : 31.26% Al ₂ O ₃ : 22.22% B ₂ O ₃ : 0.563%
Z-6[#]	Na ₂ O: 4.13% Cs ₂ O: 32.14% SiO ₂ : 47.06% Al ₂ O ₃ : 15.96% P ₂ O ₅ : 0.563%
Z-7[#]	Na ₂ O: 1.85% Ru ₂ O: 3.37% Cs ₂ O: 25.43% SiO ₂ : 56.54% Al ₂ O ₃ : 12.24% B ₂ O ₃ : 0.538%
Z-8[#]	K ₂ O: 14.91% SiO ₂ : 66.45% Al ₂ O ₃ : 17.91% P ₂ O ₅ : 0.654%

表 4

样品	金属元素摩尔比例
OX-1 [#]	Cu: Zn: Al: Cr: =10.4: 7.9: 4.4: 1
OX-2 [#]	Cu: Zn: Al: Cr: =9.7: 5.5: 4.1: 1
OX-3 [#]	Cu: Zn: Al: Cr: =14.8: 3.8: 2.7: 1

实施例 4 双功能催化剂样品的制备

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 OX-1[#]~OX-3[#]中的至少一种在 QM-3SP2 型球磨机上球磨 20h 后, 样品经压片、破碎并筛分为 20~40 目备用。

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 5 所示。

表 5

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 [#]	OX-1 [#] : Z-1 [#] =3:1
CAT-2 [#]	OX-1 [#] : Z-1 [#] =1:1
CAT-3 [#]	OX-1 [#] : Z-1 [#] =1:3
CAT-4 [#]	OX-1 [#] : Z-1 [#] =1:5
CAT-5 [#]	OX-1 [#] : Z-4 [#] =1:3
CAT-6 [#]	OX-1 [#] : Z-5 [#] =1:3
CAT-7 [#]	OX-1 [#] : Z-2 [#] =1:3
CAT-8 [#]	OX-1 [#] : Z-3 [#] =1:3
CAT-9 [#]	OX-2 [#] : Z-6 [#] =1:3
CAT-10 [#]	OX-2 [#] : Z-7 [#] =1:3
CAT-11 [#]	OX-3 [#] : Z-8 [#] =1:3

实施例 5 催化剂评价（不同催化剂）

分别取 20~40 目的样品 CAT-1[#]~CAT-11[#]各 1g，装填在小型固定床反应器中，两端装填石英砂后，首先在 20mL/min 流速的还原气氛下 350℃还原 4h，还原气组成为 H₂/N₂ 体积比 1/4。还原结束后通入 N₂，通过背压阀，使体系压力升至预定反应压力 3Mpa，反应过程中伴 10mL/min 氮气，压力稳定后，以高压微量进料泵通入原料甲苯和甲醇，甲苯甲醇摩尔进料比为 3:1，进料量按甲苯计算，重时空速 WHSV=2h⁻¹，反应在 425℃条件下进行。CAT-1[#]~CAT-11[#]反应 3 小时的结果列于表 6。其中，CAT-6[#]催化剂上运行 400h 的连续实验结果如图 1 所示。

表 6

催化剂	甲苯转化率 (%)	甲醇转化率 (%)	甲醇分解率 (%)	苯乙烯选择性 (%)	乙苯选择性 (%)
CAT-1 [#]	7.21	43.2	18.99	31.87	65.19
CAT-2 [#]	10.83	51.63	17.11	34.94	61.06
CAT-3 [#]	14.21	55.63	9.24	70.21	24.79
CAT-4 [#]	11.29	52.97	16.82	63.45	31.55
CAT-5 [#]	19.35	90.63	28.36	28.35	56.65
CAT-6 [#]	25.36	99.21	23.13	32.89	56.11
CAT-7 [#]	12.44	54.11	8.46	78.19	18.83
CAT-8 [#]	11.31	51.33	10.84	80.17	17.95
CAT-9 [#]	15.98	72.91	21.75	44.89	43.89
CAT-10 [#]	17.54	79.65	21.98	41.68	48.89
CAT-11 [#]	20.35	89.96	19.69	45.68	43.22

* 芳烃产物中除苯乙烯乙苯外，还有少量碳 9 以上芳烃生成，表中未列出。

实施例 6 催化剂评价（不同反应压力）

取 1g 20~40 目的催化剂样品 CAT-6[#]装填在小型固定床反应器中，催化剂两端装填石英砂，除反应压力外，其他预处理条件与反应条件如实施例 5，压力分别取 0.1MPa、1MPa、6MPa，反应 3 小时结果列于表 7。

表 7

反应压力	甲苯转化率 (%)	甲醇转化率 (%)	甲醇分解率 (%)	苯乙烯选择性 (%)	乙苯选择性 (%)
0.1MPa	16.97	99.87	45.32	17.35	71.65
1MPa	19.97	99.68	34.76	29.87	59.83
6MPa	28.91	99.97	9.61	18.26	70.24

* 芳烃产物中除苯乙烯乙苯外，还有少量碳 9 以上芳烃生成，表中未列出。

对比例

分别取 20~40 目的样品 Z-1[#]、Z-2[#]、Z-3[#]各 1g，装填在小型固定床反应器中，两端装填石英砂后，首先在 20mL/min 流速的还原气氛下 350℃还原 4h，还原气组成为 H₂/N₂ 体积比 1/4。还原结束后通入 N₂，通过背压阀，使体系压力升至预定反应压力 3Mpa，反应过程中伴 10mL/min 氮气，压力稳定后，以高压微量进料泵通入原料甲苯和甲醇，甲苯甲醇摩尔进料比为 3:1，进料量按甲苯计算，重时空速 WHSV=2h⁻¹，反应在 425℃条件下进行。Z-1[#]、Z-4[#]、Z-5[#]反应 3 小时的结果列于表 8。

表 8

催化剂	甲苯转化率 (%)	甲醇转化率 (%)	甲醇分解率 (%)	苯乙烯选择性 (%)	乙苯选择性 (%)
Z-1 [#]	9.25	52.13	22.38	41.25	71.65
Z-4 [#]	14.32	88.35	41.37	10.35	59.83
Z-5 [#]	17.21	98.86	43.12	20.36	70.24

* 芳烃产物中除苯乙烯乙苯外，还有少量碳 9 以上芳烃生成，表中未列出。

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，在不脱离技术方案的范围，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、一种双功能催化剂，其特征在于，所述双功能催化剂含有金属氧化物和碱性分子筛；碱性分子筛与金属氧化物的质量比为 0.1~10:1。

2、根据权利要求 1 所述的双功能催化剂，其特征在于，所述碱性分子筛选自 L 型分子筛、 β 型分子筛、丝光沸石分子筛、X 型分子筛、Y 型分子筛中的至少一种。

3、根据权利要求 1 所述的双功能催化剂，其特征在于，所述碱性分子筛是经过碱金属元素和/或助剂元素改性的碱性分子筛；所述助剂元素是硼和/或磷。

4、根据权利要求 3 所述的双功能催化剂，其特征在于，所述助剂元素在碱性分子筛中的质量百分含量为 0.01%~5%；所述碱金属元素在碱性分子筛中的质量百分含量为 1~40%。

5、根据权利要求 1 所述的双功能催化剂，其特征在于，所述碱性分子筛中的硅铝摩尔比为 $\text{Si}/\text{Al}=1\sim 10$ ：1。

6、根据权利要求 1 所述的双功能催化剂，其特征在于，所述金属氧化物由锌的氧化物、铬的氧化物、铝的氧化物和铜的氧化物组成；所述金属氧化物中各金属元素的摩尔比为：

$\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Al}:\text{Cr}=30\sim 65:15\sim 40:10\sim 30:1\sim 10$ 。

7、根据权利要求 1 至 6 任一项所述双功能催化剂，其特征在于，制备方法包含以下步骤：

(a) 碱性分子筛的制备：用含有碱金属离子的浸渍液对分子筛进行等体积浸渍改性；用含有硼和/或磷元素的浸渍液对碱金属改性的分子筛进行等体积浸渍改性；

(b) 采用共沉淀方法制备金属氧化物：50~90℃搅拌条件下，向含有 Zn 元素、Cr 元素、Al 元素和 Cu 元素的溶液中加入沉淀剂，至体系 pH 值至 7~8 后老化，所得固体经干燥焙烧后，即得所述金属氧化物；

(c) 将步骤 (a) 得到的碱性分子筛和步骤 (b) 制备得到的金属氧化

物按照下述 3 种方式中的至少一种，制备得到双功能催化剂：

方式（1）：碱性分子筛和金属氧化物分别成型后，经机械混合均匀；

方式（2）：将碱性分子筛和金属氧化物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）将碱性分子筛和金属氧化物混合后，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 所述的双功能催化剂，其特征在于，所述老化为在 50~90℃下老化至少 3h。

9、一种制备苯乙烯并联产乙苯的方法，其特征在于，将含有甲苯和甲醇的原料气通入反应器与经过氢气还原的双功能催化剂接触，制备苯乙烯和乙苯；

所述双功能催化剂选自权利要求 1 至 8 任一项所述的双功能催化剂中的一种；

所述原料气中，甲苯与甲醇摩尔比为 0.5~10:1；甲苯的质量空速 WHSV 为 0.2~6h⁻¹；反应压力为 0.1~20MPa；反应温度 300~550℃。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，至少包含以下步骤：

i) 向装有双功能催化剂的反应器中通入含有氢气和氮气的还原气，300~550℃下还原 3~12h，得到经过氢气还原的双功能催化剂；所述还原气中，H₂/N₂ 体积比为 0.1~4:1；

ii) 步骤 a) 还原结束后，向反应器中通入原料气，在反应温度 350~500℃、甲苯的质量空速 WHSV 为 1~6h⁻¹、反应压力为 0.5~5MPa 的条件下，原料气与经过氢气还原的双功能催化剂接触，制备苯乙烯和乙苯。

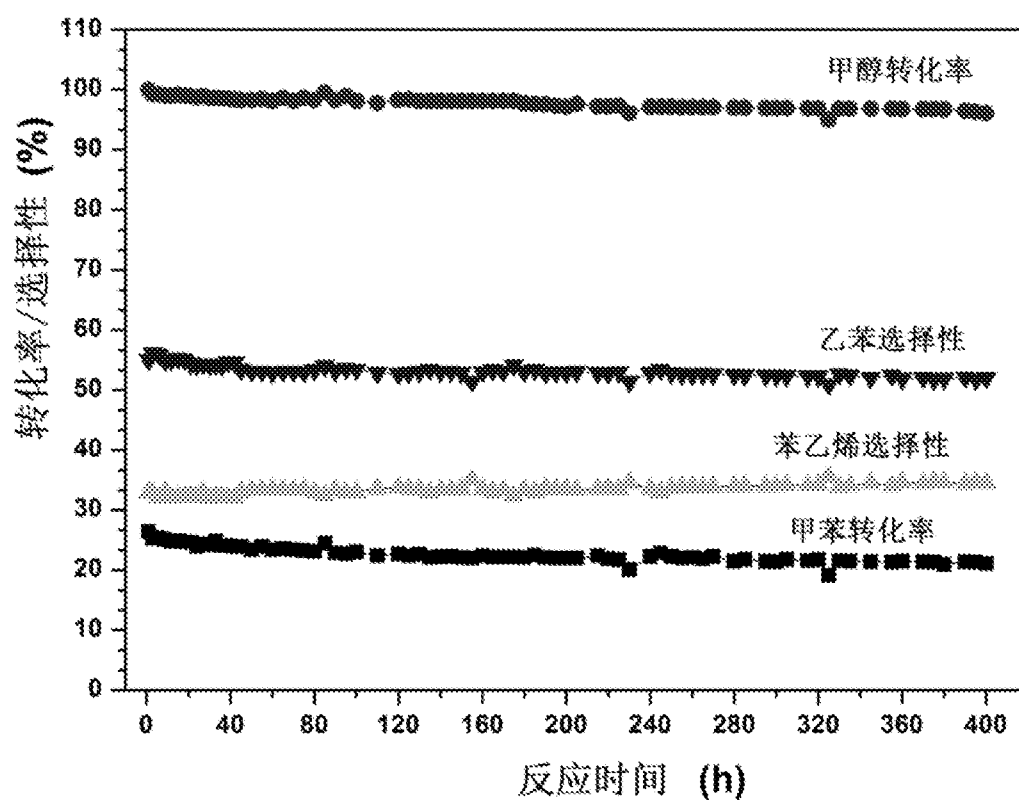


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/106951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/08 (2006.01) i; B01J 29/60 (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/-; 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 4483936 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO.), 20 November 1984 (20.11.1984), description, column 3, line 20 to column 4, line 2 and 45-47, column 7, line 1 to column 8, lines 1-5, and column 9, line 27 to column 10, line 22	1-5, 9-10
X	CN 103917504 A (FINA TECHNOLOGY), 09 July 2014 (09.07.2014), description, paragraphs 7-17, 30, 40, 56 and 71-80	1-5, 9-10
X	US 2013237735 A1 (KING ABDULAZIZ CITY SCI & TECHNOLOGY et al.), 12 September 2013 (12.09.2013), description, paragraphs 10-13, and embodiment 2	1-5, 9-10
A	CN 102123975 A (FINA TECHNOLOGY), 13 July 2011 (13.07.2011), 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
17 March 2017 (17.03.2017)

Date of mailing of the international search report
21 April 2017 (21.04.2017)

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/CN2016/106951

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 4483936 A	20 November 1984	CA 1203524 A	22 April 1986
CN 103917504 A	09 July 2014	EA 201370235 A1	30 December 2014
		US 2012296140 A1	22 November 2012
		KR 20140139952 A	08 December 2014
		WO 2013162625 A1	31 October 2013
		BR 112013029829 A2	06 December 2016
		EP 2714626 A1	09 April 2014
US 2013237735 A1	12 September 2013	US 8697593 B2	15 April 2014
CN 102123975 A	13 July 2011	EA 201170348 A1	30 August 2011
		US 8030532 B2	04 October 2011
		US 7919661 B2	05 April 2011
		JP 5449359 B2	19 March 2014
		JP 2012500275 A	05 January 2012
		EP 2321239 A4	25 January 2012
		WO 2010022037 A1	25 February 2010
		US 2012238789 A1	20 September 2012
		US 2011319687 A1	29 December 2011
		US 2010041931 A1	18 February 2010
		EP 2321239 A1	18 May 2011
		US 2011207980 A1	25 August 2011
		US 8212095 B2	03 July 2012
		KR 20110058777 A	01 June 2011

A. 主题的分类		
B01J 29/08(2006.01)i; B01J 29/60(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)		
B01J29/-;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 4483936 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 1984年 11月 20日 (1984 - 11 - 20) 说明书第3栏第20行至第4栏第2行、第45-47行, 第7栏第1行至第8栏第1-5行, 第9栏第27行至第10栏第22行	1-5, 9-10
X	CN 103917504 A (弗纳技术股份有限公司) 2014年 7月 9日 (2014 - 07 - 09) 说明书第7-17段、30段、40段、56段、71-80段	1-5, 9-10
X	US 2013237735 A1 (KING ABDULAZIZ CITY SCI & TECHNOLOGY 等) 2013年 9月 12日 (2013 - 09 - 12) 说明书第10-13段, 实施例2	1-5, 9-10
A	CN 102123975 A (弗纳技术股份有限公司) 2011年 7月 13日 (2011 - 07 - 13) 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 17日		2017年 4月 21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/CN2016/106951

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	4483936	A	1984年 11月 20日	CA	1203524	A	1986年 4月 22日
CN	103917504	A	2014年 7月 9日	EA	201370235	A1	2014年 12月 30日
				US	2012296140	A1	2012年 11月 22日
				KR	20140139952	A	2014年 12月 8日
				WO	2013162625	A1	2013年 10月 31日
				BR	112013029829	A2	2016年 12月 6日
				EP	2714626	A1	2014年 4月 9日
US	2013237735	A1	2013年 9月 12日	US	8697593	B2	2014年 4月 15日
CN	102123975	A	2011年 7月 13日	EA	201170348	A1	2011年 8月 30日
				US	8030532	B2	2011年 10月 4日
				US	7919661	B2	2011年 4月 5日
				JP	5449359	B2	2014年 3月 19日
				JP	2012500275	A	2012年 1月 5日
				EP	2321239	A4	2012年 1月 25日
				WO	2010022037	A1	2010年 2月 25日
				US	2012238789	A1	2012年 9月 20日
				US	2011319687	A1	2011年 12月 29日
				US	2010041931	A1	2010年 2月 18日
				EP	2321239	A1	2011年 5月 18日
				US	2011207980	A1	2011年 8月 25日
				US	8212095	B2	2012年 7月 3日
				KR	20110058777	A	2011年 6月 1日