一种 MWW 型分子筛催化剂及其制备和应用

技术领域

本发明涉及芳烃烷基化催化剂的技术领域，具体涉及一种 MWW 型分子筛催化剂及其制备和用于芳烃和烯烃烷基化的应用。

背景技术

芳烃是重要的基础有机原料，用途非常广泛，对国民经济发展具有重要的作用，尤其是乙苯，下游主要用来生产苯乙烯，进而作为原料单体合成聚苯乙烯、丁苯橡胶、ABS 和 SBS 等高分子化合物，用途十分广泛。

乙苯主要是由苯和乙烯在酸性分子筛催化剂作用下通过烷基化反应制得，实际催化反应过程中，苯与乙烯烷基化是一个串联和并联副反应共存的复杂反应体系，除了生成目标产物乙苯外，还会生成二乙苯、三乙苯、甲苯、二甲苯、丙苯、甲乙苯、丁苯以及重组分等副产物。为了抑制副产物生成，在实际工业生产过程中，需要在反应系统内加入过量的原料苯，苯与乙烯的摩尔比例远高于化学计量比 1:1，过量的原料苯在反应系统内循环，无疑增加了反应装置的能耗，因此，开发具有高选择性、低苯烯比特点的烷基化催化剂对于降低实际反应过程中的苯烯比，以及对装置节能降耗尤为重要。

归属于 MWW 拓扑结构的 MCM-22 分子筛具有层状结构，其层表面含有丰富的“杯状”半超笼，反应分子在半超笼处的扩散阻力较小，有利于反应物的快速转化，以及产物快速扩散出反应体系，抑制副反应反生，提高选择性。因此，MWW 型分子筛在多种催化反应中取得良好的应用效果，尤其是烷基化反应。CN201911019842.0 公开了一种液相烷基化催化剂及其制备方法和应用以及苯与乙烯液相烷基化反应的方法。其中，液相烷基化催化剂包括具有 MWW 拓扑结构的分子筛和黏结剂，以液相烷基化催化剂的总重量计，具有 MWW 拓扑结构的分子筛的质量含量为 50%-90%，黏结剂的质量含量为 10%-50%，所述催化剂的外表面孔体积为 0.45-0.65cm^3/g。采用该催化剂有利于提高乙烯转化率和乙基选择性，然而，该催化剂在适用的工艺条件下，乙烯转化率仍低于 99.8%，乙基选择性低于 99.7%，存在着转化率低和选择性低的问题。

工业使用的催化剂具有一定的形状，因此需要对合成的分子筛粉末进行成型处理。为了满足机械强度，在成型过程中需要加入大量的黏结剂，黏结剂的加入会带来一系列的负面影响，比如，稀释催化剂的活性中心，堵塞分子筛的微孔孔道，反应分子的扩散速度变慢，降低转化率的同时增加副反应发生的几率，选择性也随之降低。CN201610440729.X公开了一种烷基苯的生产方法。该方法中，所采用的催化剂为无黏结剂分子筛催化剂，尤其无黏结剂 MWW 结构分子筛催化剂，其抗压强度控制在 60-120 N/cm 内，可以有效地提高苯和烯烃液相烷基化反应制烷基苯的转化率，但是该方法未提及解决催化剂选择性的问题。

CN201811248443.7 公开了一种 MWW 结构超薄纳米片分子筛的合成方法，向常规 MWW 结构分子筛的合成体系中引入烷烃、环烷烃或者芳香烃，得到了薄层 SCM-1、SCM-2、SCM-6、MIT-1 或 ITQ-2 分子筛粉末，但是该分子筛粉末在实际应用过程中仍需要和大量黏结剂进行混合成型，仍然存在着催化剂的转化率及选择性不高的问题。

发明内容

针对现有技术中的不足之处，本发明提供了一种 MWW 型分子筛催化剂及其制备和应用。所述催化剂在用于芳烃与烯烃烷基化制备烷基芳烃的反应时能够有效地抑制副反应，具有较高的活性和选择性，同时适用于较低的芳烃与烯烃的摩尔比例进料条件。

本发明第一方面提供了一种 MWW 型分子筛催化剂，其中，所述分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的≤45%，优选 10%-45%，更优选 20%-45%，以及 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的≥23%，优选 23%-40%，更优选 23%-35%。

在上述技术方案中的一种实施方式中，所述分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 30%-42%，例如 32%，36%，38%，40%，和/或 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 24%-35%，例如 26%，27%。

在上述技术方案中的一种实施方式中，所述 MWW 型分子筛催化

剂为无黏结剂分子筛催化剂，和/或所述 MWW 型分子筛催化剂的静态水初始接触角为 10-15°，例如 11°或 12°，静态水吸附量为 220-280 mg/g，例如 247mg/g，256mg/g 或 270mg/g，和/或，以催化剂质量为基准，分子筛质量含量为 98%-100%。

在上述技术方案中的一种实施方式中，所述 MWW 型分子筛催化剂为十二元环孔结构的硅铝分子筛，优选为 MCM-22，MCM-49 或者 MCM-56 分子筛催化剂。优选地，在所述 MCM-22 分子筛催化剂中，所述 MCM-22 分子筛呈片状形貌，c 轴片层厚度 La 为 2.5-5.5 nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 50-500 nm，Lb/La=20-100。

在上述技术方案中，优选地，所述 MWW 型分子筛催化剂的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 15-60:1，例如 30:1。

在上述技术方案中，优选地，所述 MWW 型分子筛催化剂的比表面积为 480-550 m^2/g，例如 500m^2/g，520m^2/g。

在上述技术方案中，优选地，所述 MWW 型分子筛催化剂的微孔孔容为 0.19-0.21 cm^3/g，例如 0.20 cm^3/g。

本发明第二方面提供了上述 MWW 型分子筛催化剂的制备方法，包括以下步骤：

1）将分子筛原粉、硅源、硅溶胶、铝源和添加剂混合，成型，干燥，得到催化剂预制体；

2）将催化剂预制体和模板剂溶液接触得到混合物；

3）将混合物进行处理得到 MWW 型分子筛催化剂，其中所述处理可以包括密闭加热，焙烧和铵交换，

其中，所述添加剂为至少两种季铵盐的混合物，例如两种季铵盐的混合物。

在上述技术方案中，优选地，步骤 1）具有以下特征至少之一：

所述分子筛原粉中的分子筛为具有十二元环孔结构的硅铝分子筛，更优选为 MCM-22，MCM-49 或者 MCM-56 分子筛；

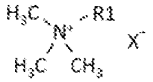
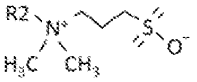
所述分子筛原粉的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 15-60:1，例如 30:1；

所述铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝、偏铝酸钠中的至少一种；

所述硅源选自硅粉（即二氧化硅粉），该硅粉的粒径优选为 10nm-1000nm，例如 100nm；

所述硅溶胶为碱性硅溶胶，比如钠型硅溶胶和/或铵型硅溶胶；

所述硅溶胶中，二氧化硅的质量含量优选为 30%-60%，例如 40%，50%；

一种季铵盐（也称作“第一种季铵盐”）的结构式为 ，其中 R1 选自 C12-C20 烷基，优选 C16-C18 烷基，和 X 选自卤素原子，优选 Cl 或者 Br 原子；和/或，另一种季铵盐（也称作“第二种季铵盐”）的结构式为 ，其中 R2 选自 C1-C18 烷基，优选 C2-C14 烷基；和

所述一种季铵盐与所述另一季铵盐的摩尔比优选为 1:（0.03-0.12），更优选为 1:（0.05-0.1），例如 1: 0.075。

在上述技术方案中，优选地，在步骤 1)中，

所述第一种季铵盐包括但不限于十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵中的至少一种；和/或

所述第二种季铵盐包括但不限于二甲基乙基(3-磺酸基丙基)铵盐、3-磺丙基十四烷基二甲基铵、3-磺丙基十二烷基二甲基甜菜碱、3-(癸基二甲基铵)丙烷-1-磺酸内盐、3-(N,N-二甲基辛基铵)丙烷-1-磺酸内盐中的至少一种；和/或

所述分子筛原粉、硅源和硅溶胶均以 SiO_2 计，铝源以 Al_2O_3 计，分子筛原粉、硅源、硅溶胶、铝源和添加剂的摩尔比例为（0.2-1.0）: 1:（1.5-3.0）:（0.04-0.27）:（0.1-0.2），例如（0.3-0.7）: 1:（2.0-2.6）:（0.1-0.2）:（0.12-0.16），其中硅源和硅溶胶中 SiO_2 总和与铝源中 Al_2O_3 的摩尔比例优选为为 15-60: 1，例如 30: 1。

在上述技术方案中，对于步骤 1）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。

在上述技术方案中，在步骤 1）中，催化剂预制体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，催化剂预制体的直径为 1.0-3.0 mm，例如 1.6mm，2.0mm，长度为 2-10 mm，例如 3-

8mm;

在上述技术方案中，在步骤 1）中，所述干燥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 100-150℃，干燥时间为 5-10 小时。

在上述技术方案中，优选地，所述步骤 2）具有以下特征中的至少一个：

所述模板剂溶液选自六亚甲基亚胺水溶液、哌啶水溶液、哌嗪水溶液、三甲基环己基氢氧化铵水溶液和二甲基乙基环己基氢氧化铵水溶液中的至少一种；

所述模板剂溶液的质量浓度为 8%-12%，例如 10%；

所述催化剂预制体和模板剂溶液的质量比例为 1：（1.7-3），例如 1：2。

在上述技术方案中，优选地，步骤 3）中所述密闭加热处理包括将混合物在密闭空间中于 130-180℃静置或搅拌 24-72 小时，例如 140-160℃静置或搅拌 30-50 小时。步骤 3）中，在密闭加热处理之后，焙烧之前，可以包括常规步骤，比如洗涤、干燥、铵交换等步骤。所述洗涤可以采用常规方法进行，比如用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7-7.5。所述干燥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 100-150℃，干燥时间为 5-10 小时。所述焙烧可以采用常规方法进行，比如焙烧可以采用的条件如下：焙烧温度为 520-580℃，焙烧时间为 4-8 小时。所述铵交换可以采用常规方法进行，比如铵交换可以采用的条件如下：温度为 20-70℃，时间为 1-5 小时，其中使用的铵盐可以为氯化铵、硫酸铵、草酸铵或者硝酸铵中的至少一种，铵盐溶液的质量浓度可以为 1%-10%。

本发明第三方面提供了一种芳烃与烯烃烷基化的方法，包括：反应原料芳烃与烯烃与上述 MWW 型分子筛催化剂接触进行烷基化反应，得到烷基芳烃。

优选地，所述芳烃选自苯、烷基苯中的至少一种，更优选选自苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯中的至少一种；优选地，所述烯烃选自 C2-C6 烯烃，更优选选自乙烯、丙烯、丁烯中的至少一种，其中烯烃可以为纯烯烃，也可以为与其它非烯烃气体的混合物，烯烃的体积浓度优选为 10%-100%。

优选地，所述烷基化反应的条件包括：反应温度为 120-250℃，反应压力为 2.0-5.0MPa，烯烃质量空速为 0.5-3.0 h^{-1}，芳烃和烯烃摩尔比为 1.0-3.0。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

1、本发明 MWW 型分子筛催化剂可为不含黏结剂的分子筛催化剂，分子筛质量含量可以高达 98%-100%，分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的比例低至≤45%，以及 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的≥23%。由于 MWW 型分子筛为特殊的层状结构，且具有三种孔道，分别是位于层表面的半超笼，层间的超笼以及位于层内的十元环，在苯和乙烯液相烷基化反应过程中，由于在低温反应条件下，反应分子的扩散速度非常慢，层内十元环难以利用，因此合理的铝分布对于提高催化剂的性能至关重要，位于层内十元环孔道的铝占比越小，意味着其他两个孔道中的铝分布占比越大，越利于反应过程的进行。另外，催化剂可以具有特定接触角和静态水吸附量，即静态水初始接触角为 10-15°，静态水吸附量为 220-280 mg/g。优选地，所述催化剂为 MCM-22 分子筛催化剂，其中 MCM-22 分子筛具有超薄的层状结构，c 轴片层厚度 La 为 2.5-5.5 nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 50-500 nm，Lb/La=20-100;

本发明的发明人研究发现，具有上述特征的 MWW 型分子筛催化剂具有扩散性能优异以及活性中心可接近性好等优点，尤其在芳烃和烯烃液相烷基化反应中能够有效地抑制副反应，减少重组分生成量，提高选择性，从而可以有效地降低反应过程中的芳烃和烯烃进料摩尔比，有利于节能降耗，并具有良好的活性。

2、本发明的发明人经进一步研究发现，采用常规技术很难得到层厚尺寸仅为 2.5-5.5 nm 的无黏结剂 MCM-22 分子筛催化剂，本发明在制备催化剂过程中加入了添加剂，并与其他步骤相配合，有效地抑制 MCM-22 分子筛在晶化过程中层与层之间粘连生长变厚，从而获得超薄层厚的无黏结剂 MCM-22 分子筛催化剂。

3、本发明催化剂特别适用于的烯烃的体积浓度可以为 10-100%，以乙烯原料为例，原料可以为纯乙烯，也可以为低乙烯浓度的 FCC 或 DCC 装置的尾气，或者高乙烯浓度混合碳二，充分拓展乙烯原料的来

源，创造更多的经济效益。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制备的 MWW 型分子筛催化剂的 XRD 谱图；

图 2 为本发明实施例 1 制备的 MWW 型分子筛催化剂的 ^{27}Al MAS NMR 谱图；

图 3 为本发明实施例 1 制备的 MWW 型分子筛催化剂的静态水接触角测试照片；

图 4 为本发明实施例 1 制备的 MWW 型分子筛催化剂的 SEM 照片；

图 5 为本发明实施例 1 制备的 MWW 型分子筛催化剂的 TEM 照片。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明进行详细的说明，但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。

本发明中，采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X-射线粉末衍射仪测试得到催化剂的 XRD 谱图。电压选作 40 kV，电流选作 40 mA，扫描速度为 0.3°·min^{-1}。

本发明中，分子筛中 T 位点铝分布是通过 ^{27}Al MAS NMR 测试得到，测试在 JEOL 500 MHz (11.7 T) 光谱仪上进行，使用 3.2 mm 的 HX MAS NMR 探针，转速为 18 kHz，在 130.3 MHz 的共振频率下获取谱图，化学位移参照 1 mol/L 的 $Al(NO_3)_3$ 溶液 (δ= 0 ppm)，谱图中 δ 值为 56 ppm 处的铝落位对应层内十元环孔道 5 个 T 位点（T1、T3、T4、T5 和 T8）铝分布，δ 值为 61 ppm 处的铝落位对应表面半超笼中 T 位点（T2）铝分布，δ 值为 50 ppm、56 ppm 和 61 ppm 处的铝落位对应 8 个 T 位点（T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8）铝分布。其中，位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的百分数按 δ 值为 56 ppm 处的峰面积占 δ 值为 50 ppm、56 ppm 和 61 ppm 处的峰面积的百分数计算，位于表面半超笼中 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、

T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的百分数按 δ 值为 61 ppm 处的峰面积占 δ 值为 50 ppm、56 ppm 和 61 ppm 处的峰面积的百分数计算。

本发明中，采用承德鼎盛 JY-82C 视频接触角测定仪测试得到分子筛的静态水初始接触角，取适量磨好的粉末样品置于压片机压成片状，再置于接触角测试平台（环境温度 25℃），利用设备自动滴定系统滴上水滴（5 微升体积的去离子水），拍摄测试照片，然后采用量角法来量取接触角的角度。

本发明中，采用贝士德仪器科技有限公司 BSD-VVS 型多站重量法气体蒸汽吸附仪测试静态水吸附量，测试前在真空条件下于 200℃活化 6 小时，在相对比压 P/P_0 为 0.90 时样品对水的累积吸附量作为最终的静态水吸附量。

本发明中，采用日立公司生产的 Hitachi S-4800 冷场发射高分辨率扫描电子显微镜进行拍摄得到 SEM 照片。

本发明中，采用 Tecnai G220 S-TWIN 型透射电子显微镜进行拍摄得到 TEM 照片。

本发明中，采用日本 BELSORP 公司生产的 BEL-MAX 比表面及孔径分析仪在液氮温度下测试催化剂的氮气吸脱附等温线，采用 BET 方程计算比表面积，采用 *t-plot* 方法计算微孔孔容。

本发明中，SiO_2/Al_2O_3 摩尔比例通过 ICP 测试得到，采用 Kontron 的 Model S-35 型 ICP-AES 分析仪进行 ICP 测试，以获得硅铝比数据。

【实施例 1】

本实施例用于制备一种 MWW 型分子筛催化剂，具体制备过程如下：

将 30 克 MCM-22 分子筛（SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 30）、60 克硅粉（粒径为 100 nm）、240 克质量含量为 50%的钠型硅溶胶水溶液、25.5 克偏铝酸钠（Al_2O_3 质量含量为 40%）、50.9 克十六烷基三甲基溴化铵和 2.0 克二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐混合均匀，其中，分子筛原粉、硅粉、硅溶胶、铝源和添加剂的摩尔比例为 0.5: 1: 2: 0.1: 0.15，十六烷基三甲基溴化铵和二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐的摩尔比例为 1: 0.075；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 2.0 mm，长度为 3-8 mm，截面为圆形的条状催化剂预制体 A1。 然后将 100 克催化

剂预制体 A1 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到混合物 B1。将混合物 B1 在密闭空间中于 160℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130℃干燥 7 小时，在 550℃焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5%的氯化铵溶液在 50℃交换 3 小时，得到催化剂 C1。

催化剂 C1 的表征测试结果如下：XRD 谱图如图 1 所示，具有典型的 MCM-22 分子筛的特征衍射峰；^{27}Al MAS NMR 谱图如图 2 所示，MCM-22 分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 38%；位于表面半超笼中 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 24%。静态水接触角测试照片如图 3 所示，数值为 12°；所述催化剂中，MCM-22 分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 247 mg/g；SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 30；比表面积为 516 m^2/g，微孔孔容为 0.20 cm^3/g。SEM 照片如图 4 所示，MCM-22 分子筛为片状形貌，TEM 照片如图 5 所示，c 轴片层厚度 La 为 5.3-5.4 nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 260-280 nm，Lb/La=48-53。

【实施例 2】

本实施例用于制备一种 MWW 型分子筛催化剂，具体制备过程如下：

将 60 克 MCM-22 分子筛（SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 15）、60 克硅粉（粒径为 100nm）、300 克质量含量为 60%的铵型硅溶胶水溶液、68.9 克偏铝酸钠（Al_2O_3 质量含量为 40%）、66.2 克十六烷基三甲基溴化铵和 3.6 克二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐混合均匀，其中，分子筛原粉、硅粉、硅溶胶、铝源和添加剂的摩尔比例为 1：1：3：0.27：0.2，十六烷基三甲基溴化铵和二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐的摩尔比例为 1：0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.6 mm，长度为 2-10 mm，截面为圆形的条状催化剂预制体 A2。 然后将 100 克催化剂预制体 A2 浸入到 300 克哌啶水溶液（质量浓度为 8%）中得到混合物 B2。将混合物 B2 在密闭空间中于 180℃静置 24 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 150℃干燥 5 小时，在 580℃焙烧 4 小时，最后采用质量浓度为 10%的硫酸铵溶液在 70℃交换 1 小时，得到

催化剂 C2。

催化剂 C2 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 MCM-22 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 10°；^{27}Al MAS NMR 谱图显示 MCM-22 分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 32%；位于表面半超笼中 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 35%。所述催化剂中，MCM-22 分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 280 mg/g；SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 15；比表面积为 550 m^2/g，微孔孔容为 0.21 cm^3/g。MCM-22 分子筛的 c 轴片层厚度 La 为 2.5-2.7 nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 180-220 nm，Lb/La=67-88。

【实施例 3】

本实施例用于制备一种 MWW 型分子筛催化剂，具体制备过程如下：

将 12 克 MCM-22 分子筛（SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 60）、60 克硅粉（粒径为 100nm）、180 克质量含量为 50%的铵型硅溶胶水溶液、10.7 克偏铝酸钠（Al_2O_3 质量含量为 40%）、34.7 克十六烷基三甲基溴化铵和 0.93 克二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐混合均匀，其中，分子筛原粉、硅粉、硅溶胶、铝源和添加剂的摩尔比例为 0.2：1：1.5：0.042：0.1，十六烷基三甲基溴化铵和二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐的摩尔比例为 1：0.05；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 3.0 mm，长度为 2-10 mm，截面为圆形的条状催化剂预制体 A3。然后将 100 克催化剂预制体 A3 浸入到 170 克六亚甲基亚胺和二甲基乙基环己基氢氧化铵混合水溶液（质量浓度为 12%，溶液中含 18 克六亚甲基亚胺和 2.4 克二甲基乙基环己基氢氧化铵）中得到混合物 B3。将混合物 B3 在密闭空间中于 130℃静置 72 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 100℃干燥 10 小时，在 520℃焙烧 8 小时，最后采用质量浓度为 1%的草酸铵溶液在 20℃交换 5 小时，得到催化剂 C3。

催化剂 C3 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 MCM-22 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 15°；^{27}Al MAS NMR 谱图显示 MCM-22 分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和

T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 40%；位于表面半超笼中 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 27%。所述催化剂中，MCM-22 分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 220 mg/g；SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 60；比表面积为 480 m^2/g，微孔孔容为 0.19 cm^3/g。MCM-22 分子筛的 c 轴片层厚度为 5.4-5.5nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 120-150 nm，Lb/La=22-27。

【实施例 4】

本实施例用于制备一种 MWW 型分子筛催化剂，具体制备过程如下：

将 30 克 MCM-22 分子筛（SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 30）、60 克硅粉（粒径为 100 nm）、240 克质量含量为 50%的钠型硅溶胶水溶液、25.5 克偏铝酸钠（Al_2O_3 质量含量为 40%）、48.6 克十八烷基三甲基氯化铵和 3.8 克 3-磺丙基十四烷基二甲基铵混合均匀，其中，分子筛原粉、硅粉、硅溶胶、铝源和添加剂的摩尔比例为 0.5：1：2：0.1：0.15，十八烷基三甲基氯化铵和 3-磺丙基十四烷基二甲基铵的摩尔比例为 1:0.075；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 2.0 mm，长度为 3-8 mm，截面为圆形的条状催化剂预制体 A4。然后将 100 克催化剂预制体 A4 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液(质量浓度为 10%)中得到混合物 B4。将混合物 B4 在密闭空间中于 160℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130℃干燥 7 小时，在 550℃焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5%的氯化铵溶液在 50℃交换 3 小时，得到催化剂 C4。

催化剂 C4 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 MCM-22 分子筛的特征衍射峰；^{27}Al MAS NMR 谱图显示 MCM-22 分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 36%；位于表面半超笼中 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 26%。静态水接触角测试数值为 11°；所述催化剂中，MCM-22 分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 256mg/g；SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 30；比表面积为 501m^2/g，微孔孔容为 0.21 cm^3/g。SEM 照片显

示 MCM-22 分子筛为片状形貌，TEM 照片显示 c 轴片层厚度 La 为 5.2-5.4 nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 250-270nm，Lb/La=46-52。

【对比例 1】

按照实施例 1，其区别仅在与：在制备催化剂的过程中未添加二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐，并采用等摩尔量的十六烷基三甲基溴化铵替代二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐。本对比催化剂的具体制备过程如下：

将 30 克 MCM-22 分子筛（SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 30）、60 克硅粉（粒径为 100nm）、240 克质量含量为 50%的钠型硅溶胶水溶液、25.5 克偏铝酸钠（Al_2O_3 质量含量为 40%）和 54.6 克十六烷基三甲基溴化铵混合均匀，其中，分子筛原粉、硅粉、硅溶胶、铝源和十六烷基三甲基溴化铵的摩尔比例为 0.5：1：2：0.1：0.15；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 2.0 mm，长度为 3-8 mm，截面为圆形的条状催化剂预制体 A5。然后将 100 克催化剂预制体 A5 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到混合物 B5。将混合物 B5 在密闭空间中于 160℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130℃干燥 7 小时，在 550℃焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5%的氯化铵溶液在 50℃交换 3 小时，得到催化剂 C5。

催化剂 C5 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 MCM-22 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 23°；^{27}Al MAS NMR 谱图显示 MCM-22 分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 52%；位于表面半超笼中 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 17% 。所述催化剂中，MCM-22 分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 205 mg/g；SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 30；比表面积为 465 m^2/g，微孔孔容为 0.20 cm^3/g。MCM-22 分子筛的 c 轴片层厚度 La 为 10.6-16.2 nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 260-280 nm，Lb/La=16-26。

【对比例 2】

按照实施例 1，其区别仅在与：在制备催化剂的过程中未添加十六

烷基三甲基溴化铵，并采用等摩尔量的二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐替代十六烷基三甲基溴化铵。本对比催化剂的具体制备过程如下：

将 30 克 MCM-22 分子筛（SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 30）、60 克硅粉（粒径为 100nm）、240 克质量含量为 50%的钠型硅溶胶水溶液、25.5 克偏铝酸钠（Al_2O_3 质量含量为 40%）和 29.3 克二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐混合均匀，其中，分子筛原粉、硅粉、硅溶胶、铝源和二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐的摩尔比例为 0.5：1：2：0.1：0.15；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 2.0 mm，长度为 3-8 mm，截面为圆形的条状催化剂预制体 A6。然后将 100 克催化剂预制体 A6 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到混合物 B6。将混合物 B6 在密闭空间中于 160℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130℃干燥 7 小时，在 550℃焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5%的氯化铵溶液在 50℃交换 3 小时，得到催化剂 C6。

催化剂 C6 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 MCM-22 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 28°；^{27}Al MAS NMR 谱图显示 MCM-22 分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 59%；位于表面半超笼中 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 12% 。所述催化剂中，MCM-22 分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 186 mg/g；SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 30；比表面积为 403 m^2/g，微孔孔容为 0.19 cm^3/g。MCM-22 分子筛的 c 轴片层厚度为 16.0-26.5 nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 260-280 nm，Lb/La=10-18。

【测试例 1】

分别将实施例 1-4 及对比例 1-2 制备的催化剂 C1-C6 分别应用到苯和乙烯烷基化制乙苯反应中，在反应温度 180℃，压力为 3.5MPa，乙烯质量空速为 2.5 h^{-1}，苯和乙烯摩尔比为 1.5 的条件下，测试乙烯转化率、烷基化产物中乙基选择性，以及产物中沸点高于三乙苯的重组分与乙苯的重量比，乙烯转化率（以摩尔计）以及乙基选择性（以摩尔计）的计算公式如下，测试结果见表 1。

乙烯转化率％ = (入口乙烯含量-出口乙烯含量)/入口乙烯含量×100％。

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

表 1 苯和乙烯烷基化制乙苯反应测试结果

催化剂编号	乙烯转化率，%	乙基选择性，%	沸点高于三乙苯的重组分与乙苯的重量比，mg/kg
C1	99.9	99.8	1068
C2	100.0	99.9	820
C3	99.9	99.7	1321
C4	99.9	99.9	1089
C5	98.5	98.3	6043
C6	97.2	96.5	10258

从表 1 的数据可以看出，本发明实施例 1-4 的技术方案在乙烯转化率，乙基选择性和沸点高于三乙苯的重组分与乙苯的重量比方面显著优于对比例 1-2 的技术方案。

以上详细描述了本发明的具体实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种 MWW 型分子筛催化剂，其特征在于，所述分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的≤45%，优选 10%-45%，更优选 20%-45%，以及 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的≥23%，优选 23%-40%，更优选 23%-35%。

2. 按照权利要求 1 所述的 MWW 型分子筛催化剂，其特征在于，

所述分子筛位于层内十元环孔道中 T1、T3、T4、T5 和 T8 共 5 个 T 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 30%-42%，和/或 T2 位点的铝占 T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7 和 T8 共 8 个 T 位点的铝的 24%-35%，和/或

所述催化剂是无黏结剂分子筛催化剂；和/或

所述催化剂的静态水初始接触角为 10-15°，静态水吸附量为 220-280 mg/g；和/或

以催化剂质量为基准，分子筛质量含量为 98%-100%。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的 MWW 型分子筛催化剂，其特征在于，所述催化剂为具有十二元环孔结构的硅铝分子筛催化剂，优选为 MCM-22，MCM-49 或者 MCM-56 分子筛催化剂；优选地，所述 MCM-22 分子筛催化剂中 MCM-22 分子筛呈片状形貌，c 轴片层厚度 La 为 2.5-5.5 nm，垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 50-500 nm，Lb/La=20-100。

4. 按照权利要求 1-3 任一项所述的 MWW 型分子筛催化剂，其特征在于，

所述催化剂的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 15-60；和/或

所述催化剂的比表面积为 480-550 m^2/g；和/或

所述催化剂的微孔孔容为 0.19-0.21 cm^3/g。

5. 权利要求 1-4 任一项所述 MWW 型分子筛催化剂的制备方法，包括以下步骤：

1）将分子筛原粉、硅源、硅溶胶、铝源和添加剂混合，成型，干燥，得到催化剂预制体；

2）将催化剂预制体和模板剂溶液接触得到混合物；

3）将混合物进行处理得到 MWW 型分子筛催化剂，其中所述处理

可以包括密闭加热，焙烧和铵交换；

其中，所述添加剂为至少两种季铵盐的混合物，例如两种季铵盐的混合物。

6. 按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于，步骤 1）具有以下特征至少之一：

（1）所述分子筛原粉中的分子筛为具有十二元环孔结构的硅铝分子筛，优选为 MCM-22，MCM-49 或者 MCM-56 分子筛；

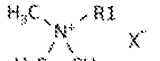
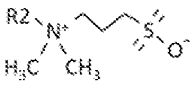
（2）所述分子筛原粉的 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比为 15-60；

（3）所述铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝、偏铝酸钠中的至少一种；

（4）所述硅源选自硅粉，该硅粉的粒径优选为 10nm-1000nm；

（5）所述硅溶胶为碱性硅溶胶；

（6）所述硅溶胶中，二氧化硅的质量含量为 30%-60%；

（7）一种季铵盐（也称作“第一种季铵盐”）的结构式为 ，其中 R1 选自 C12-C20 烷基，优选 C16-C18 烷基；X 选自选择卤素原子，优选 Cl 或者 Br 原子；和/或，另一种季铵盐（也称作“第二种季铵盐”）的结构式为 ，其中 R2 选自 C1-C18 烷基，优选 C2-C14 烷基；和

（8）第一种季铵盐与第二种季铵盐的摩尔比为 1:（0.03-0.12），优选为 1:（0.05-0.1）。

7. 按照权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于，步骤 1）中，

第一种季铵盐为十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基溴化铵、十八烷基三甲基氯化铵中的至少一种；和/或

第二种季铵盐为二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐、3-磺丙基十四烷基二甲基铵、3-磺丙基十二烷基二甲基甜菜碱、3-(癸基二甲基铵)丙烷-1-磺酸内盐、3-(N,N-二甲基辛基铵)丙烷-1-磺酸内盐中的至少一种；和/或

所述分子筛原粉、硅源和硅溶胶均以 SiO_2 计，铝源以 Al_2O_3 计，分子筛原粉、硅源、硅溶胶、铝源和添加剂的摩尔比例为（0.2-1.0）：1:（1.5-3.0）:（0.04-0.27）:（0.1-0.2），硅源和硅溶胶中 SiO_2 总

和与铝源中 Al_2O_3 的摩尔比例优选为 15-60：1。

8. 按照权利要求 5-7 任一项所述的方法，其特征在于，步骤 2）中，所述模板剂溶液选自六亚甲基亚胺水溶液、哌啶水溶液、哌嗪水溶液、三甲基环己基氢氧化铵水溶液和二甲基乙基环己基氢氧化铵水溶液中的至少一种；

和/或，所述模板剂溶液的质量浓度为 8%-12%；

和/或，所述催化剂预制体和模板剂溶液的质量比例为 1:（1.7-3）。

9. 按照权利要求 5-8 任一项所述的方法，其特征在于，步骤 3）中，所述密闭加热处理包括将混合物在密闭空间中于 130-180℃静置或搅拌 24-72 小时。

10. 一种芳烃与烯烃烷基化的方法，包括使芳烃与烯烃在权利要求 1-4 中任一项所述的 MWW 型分子筛催化剂或按照权利要求 5-9 中任一所述的方法制备得到的 MWW 型分子筛催化剂存在下接触进行烷基化反应，得到烷基芳烃；

优选地，所述芳烃选自苯、烷基苯中的至少一种，优选选自苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯中的至少一种；优选地，所述烯烃选自 C2-C6 烯烃，优选选自乙烯、丙烯、丁烯中的至少一种；

优选地，所述烷基化反应的条件包括：反应温度为 120-250℃，反应压力为 2.0-5.0MPa，烯烃质量空速为 0.5-3.0 h^{-1}，芳烃和烯烃摩尔比为 1.0-3.0。

11. 权利要求 1-4 中任一项所述的 MWW 型分子筛催化剂或按照权利要求 5-9 中任一所述的方法制备得到的 MWW 型分子筛催化剂在芳烃与烯烃烷基化反应中的用途。