

一种催化剂组合物及其制备和应用

技术领域

本发明涉及催化剂的技术领域，具体涉及一种催化剂组合物及其制
5 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
10 体合成聚苯乙烯、丁苯橡胶、ABS 和 SBS 等高分子，在城市建筑、电
子设备以及航空航天等领域广泛应用。

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、
15 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
效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，
20 以及对装置节能降耗尤为重要。

另外，在实际工业生产过程中，经常遇到以下三个问题：第一，工
业原料苯或乙烯中含有杂质水，如果催化剂不具备较优的抗水性能，在
反应过程中，水分子极易与苯或乙烯分子在催化剂酸性活性中心发生
竞争吸附，导致催化性能下降；第二，工业原料苯或乙烯中夹带碱性物
25 质，在反应过程中，碱性物质非常容易与催化剂的酸性活性中心发生酸
碱中和反应，导致催化剂快速碱性中毒失活；第三，液相反应工艺路线
中反应温度较低，反应分子扩散速度较慢，反应过程中易生成重组分，
堵塞分子筛的孔道，导致催化剂活性下降，寿命缩短。因此，工业生产
过程中需要具有抗水、抗碱性杂质性能良好的催化剂，并且重组分生成
30 量少，具有优异的长周期稳定性能。

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 0.45-0.65cm³/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，
5 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%，同样未提及解决催化剂抗水、抗碱性杂质能力的问题，以及催化剂长周期稳定性的问题。

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，尤其将无黏结剂 MWW 结构
10 分子筛催化剂或者无黏结剂 Beta 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，但是该方法未解决催化剂的抗杂质性能以及催化剂的长周期稳定性能，同时也未提及解决催化剂选择性的问题。

CN201910992918.1、CN201710119230.3 和 CN 201510655644.9 公
15 开了采用不同类型分子筛催化剂混合装填的方式来提高苯和乙烯液相烷基化制乙苯的反应性能，但均未能最大程度发挥混合装填带来的技术效果。

发明内容

20 本发明提供了一种催化剂组合物及其制备方法和用于芳烃与烯烃烷基化的应用。所述催化剂组合物用于芳烃与烯烃烷基化制备烷基芳烃的反应时具有较高的活性、选择性、稳定性以及耐杂质性能，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催化剂组合物，特别是用于芳烃与烯烃
25 烷基化的催化剂组合物，其包含：

(a) 第一催化剂，所述第一催化剂为分子筛催化剂，静态水初始接触角 θ_1 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

(b) 第二催化剂，所述第二催化剂为分子筛催化剂，静态水初始
30 接触角 θ_2 为 140-165°，例如 152°或 158°，静态水吸附量为 130-170 mg/g，例如 140mg/g，154mg/g 或 160mg/g。

上述技术方案中的一种实施方式中，在所述催化剂组合物中，第一

催化剂的静态水初始接触角 θ_1 与第二催化剂的静态水初始接触角 θ_2 的比值为 1: (9.3-16), 例如 1: (10-14)。

上述技术方案中的一种实施方式中, 第一催化剂和第二催化剂的质量比为 85-97: 3-15, 优选为 88-95: 5-12。

5 上述技术方案中的一种实施方式中, 在所述催化剂组合物的 XRD 谱图中, 2θ 角度为 $7.1^\circ (\pm 0.1^\circ)$ 处对应的峰强度与 2θ 角度为 $7.4^\circ (\pm 0.1^\circ)$ 处对应的峰强度比值为 2.0-3.0, 优选为 2.2-2.9; 和/或, 2θ 角度为 $22.6^\circ (\pm 0.1^\circ)$ 处对应的峰强度与 2θ 角度为 $26.0^\circ (\pm 0.1^\circ)$ 处对应的峰强度比值为 0.63-0.85, 优选为 0.63-0.80。

10 上述技术方案中的一种实施方式中, 所述催化剂组合物的碱性物质穿透耐受系数为 0.30-0.60。其中, 催化剂组合物的碱性物质穿透耐受系数定义为第一催化剂的碱性物质穿透时间与第二催化剂的碱性物质穿透时间的比值。催化剂的碱性物质穿透时间在温度为 180°C 、压力为 3.5 MPa、乙烯重时空速为 2 h^{-1} 、以及苯和乙烯摩尔比为 2.5 的条件下
15 测定, 所用的苯中含有 20 ppm 的吡啶, 记录从反应开始至乙烯转化率降至 50%所使用的时间为催化剂的碱性物质穿透时间。

上述技术方案中的一种实施方式中, 所述催化剂组合物的串联反应发生率描述值之比 0.40-0.65。其中, 串联反应发生率描述值定义为反应结束后烃化液中二乙苯和三乙苯两者质量总和与乙苯、二乙苯和
20 三乙苯三者质量总和的比例, 串联反应发生率描述值之比定义为第一催化剂的串联反应发生率描述值与第二催化剂的串联反应发生率描述值的比值。催化剂的串联反应发生率描述值在温度为 180°C 、压力为 3.5 MPa、乙烯重时空速为 1 h^{-1} 、以及苯和乙烯摩尔比为 2.8 的条件下测定。

上述技术方案中的一种实施方式中, 所述催化剂组合物的复杂副反
25 应发生率描述值之比 0.20-0.35。其中, 复杂副反应发生率描述值定义为反应结束后烃化液中比三乙苯沸点更高的组分质量与乙苯质量的比例, 复杂副反应发生率描述值之比定义为第一催化剂的复杂副反应发生率描述值与第二催化剂的复杂副反应发生率描述值的比值。复杂副反应发生率描述值在温度为 180°C 、压力为 3.5 MPa、乙烯重时空速
30 为 1 h^{-1} 、以及苯和乙烯摩尔比为 2.8 的条件下测定。

上述技术方案中的一种实施方式中, 所述第一催化剂为无黏结剂分子筛催化剂, 优选地, 以催化剂质量为基准, 分子筛质量含量为 98%-

100%。

上述技术方案中,所述第一催化剂优选为具有十二元环孔结构的硅铝分子筛催化剂,更优选为 MWW 型分子筛,还更优选为 MCM-22, MCM-49 或者 MCM-56 分子筛催化剂。

- 5 上述技术方案中,优选地, MWW 型分子筛(例如 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 $\leq 45\%$, 优选 10%-45%, 更优选 20%-45%; 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 $\geq 23\%$, 优选 23%-40%, 更优选 23%-35%。在进一步的一种实施方式中,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%。

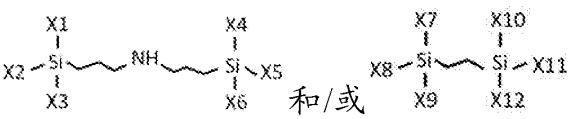
- 15 上述技术方案中,优选地,所述 MCM-22 分子筛催化剂中 MCM-22 分子筛呈片状形貌, c 轴片层厚度 La 为 2.5-5.5 nm, 垂直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 50-500 nm, $Lb/La=20-100$;

上述技术方案中,优选地,所述第一催化剂的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 15-60, 例如 30。

- 20 上述技术方案中,优选地,所述第一催化剂的比表面积为 480-550 m^2/g , 例如 500 m^2/g , 520 m^2/g 。

上述技术方案中,优选地,所述第一催化剂的微孔孔容为 0.19-0.21 cm^3/g , 例如 0.20 cm^3/g 。

- 25 上述技术方案中的一种实施方式中,所述第二催化剂为无黏结剂分子筛催化剂,包括连接有双硅基团的 Beta 分子筛,优选地,双硅基团

的结构式为 , X1-X12 表示双硅基团与 Beta 分子筛相连接的位置,双硅基团通过 X1-X12 位置中的一个或多个与 Beta 分子筛相连接。

- 30 上述技术方案中,所述第二催化剂中,优选地,以催化剂质量为基准,分子筛质量含量为 95%-98%, 例如 97%, 和/或,以催化剂质量为

基准，双硅基团以氧化硅计的质量含量为 2%-5%。

上述技术方案中，第二催化剂中所述分子筛优选为具有十二元环孔结构的硅铝分子筛，更优选为 Beta 分子筛。

上述技术方案中，优选地，所述 Beta 分子筛催化剂中 Beta 分子筛
5 为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 5-20 nm。

上述技术方案中，优选地，所述第二催化剂中，分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 16-50，例如 20-40，更具体的是例如 25。

上述技术方案中，优选地，所述第二催化剂的比表面积为 550-650 m^2/g ，例如 600-630 m^2/g 。

10 上述技术方案中，优选地，所述第二催化剂的微孔孔容为 0.18-0.21 cm^3/g ，例如 0.20 cm^3/g 。

本发明第二方面提供了上述催化剂组合物的制备方法，包括以下步骤：

将第一催化剂和第二催化剂进行物理混合，得到所述催化剂组合物。

15 上述技术方案中，优选地，所述第一催化剂和第二催化剂的质量比为 85-97: 3-15，优选为 88-95: 5-12。

上述技术方案中的一种实施方式中，所述第一催化剂的制备方法包括以下步骤：

20 1) 将第一分子筛原粉、第一硅源、第一硅溶胶、第一铝源和添加剂混合，成型，干燥，得到第一催化剂预制体；

2) 将第一催化剂预制体和有机碱溶液接触得到第一混合物；

3) 将第一混合物进行处理得到第一催化剂，其中所述处理可以包括密闭加热，焙烧和铵交换，

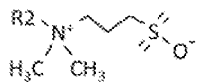
25 其中所述添加剂为至少两种季铵盐的混合物，例如两种季铵盐的混合物。

上述技术方案中，优选地，一种季铵盐（也称作“第一种季铵盐”）与另一种季铵盐（也称作“第二种季铵盐”）的摩尔比为 1: (0.03-0.12)，更优选为 1: (0.05-0.1)，例如 1: 0.075。

上述技术方案中，优选地，所述第一种季铵盐的结构式为 $\text{H}_3\text{C}-\text{N}^+(\text{R}_1)(\text{CH}_3)_2 \text{X}^-$ ，
30 R_1 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。所述第一种季铵盐例如选自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和十八烷基三甲基氯化铵中的至少一种。

上述技术方案中，优选地，所述第二种季铵盐的结构式为



5 R²选自C1-C18烷基，优选C2-C14烷基。所述第二种季铵盐例如选自二甲基乙基(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-磺酸内盐和3-(N,N-二甲基辛基铵)丙烷-1-磺酸内盐中的至少一种。

上述技术方案中，优选地，步骤1)至少具有以下特征之一：

10 所述第一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MWW型分子筛，还更优选为MCM-22，MCM-49或者MCM-56分子筛；

所述第一分子筛原粉的SiO₂/Al₂O₃摩尔比为15-60，例如30；

所述第一铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝和偏铝酸钠中的至少一种；

15 所述第一硅源选自硅粉，即二氧化硅粉，硅粉的粒径优选为10nm-1000nm，例如100nm；

所述第一硅溶胶为碱性硅溶胶，比如钠型硅溶胶和/或铵型硅溶胶；

所述第一硅溶胶中，二氧化硅的质量含量为30%-60%，例如40%，50%；

20 所述第一分子筛原粉、第一硅源和第一硅溶胶均以SiO₂计，第一铝源以Al₂O₃计，第一分子筛原粉、第一硅源、第一硅溶胶、第一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)，第一硅源和第一硅溶胶中SiO₂总和与第一铝源中Al₂O₃的摩尔比例优选为15-60:1，例如30:1。

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；

30 上述技术方案中，在步骤1)中，第一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，第一催化剂预制体的直径为 1.0-3.0 mm，例如 1.6mm，2.0mm，例如 3-8mm，长度为 2-10 mm；

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，
5 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。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 2) 具有以下特征中的一个或多个：

所述有机碱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；
10

所述有机碱溶液的质量浓度为 8%-12%，例如 10%；

上述技术方案中，优选地，所述第一催化剂预制体和有机碱溶液的质量比例为 1: (1.7-3)，例如 1: 2。

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第一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
20 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，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%-
25 10%。

上述技术方案中的一种实施方式中，所述第二催化剂的制备方法包括以下步骤：

a) 将第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂接触，干燥，得到改性第二分子筛原粉；
30

b) 将改性第二分子筛原粉、第二硅源、第二铝源、第二硅溶胶混合、成型，干燥，得到第二催化剂预制体；

c)将第二催化剂预制体和结构导向剂溶液接触,得到第二混合物;

d)将第二混合物进行处理,得到第二催化剂前驱体,其中所述处理可以包括密闭加热,焙烧和铵交换;

e)将第二催化剂前驱体和造孔液接触,处理,得到改性第二催化剂前驱体,其中所述处理可以包括密闭加热,焙烧;

f)将改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂接触,处理,得到第二催化剂;其中所述处理可以包括密闭加热、洗涤和干燥,其中第一改性剂和第二改性剂不同。

上述技术方案中,优选地,所述步骤 a)具有以下特征中的一个或多个:

所述第二分子筛原粉为具有十二元环孔结构的硅铝分子筛,优选为Beta分子筛;

所述第二分子筛原粉的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 16-50,例如 20-40,更具体的是例如 25;

所述第一芳香烃选自苯、乙苯和甲苯中的至少一种;

所述第一改性剂为硅氮烷,所述硅氮烷优选选自六甲基二硅氮烷、六甲基二硅脲、N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺和四甲基二乙烯基二硅氮烷中的至少一种;

所述第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: (1.5-10): (0.05-0.2),例如 1: (3-8): (0.07-0.15);

所述的接触包括将第一芳香烃和第一改性剂于 10-40°C混合搅拌 5-30 分钟,然后加入第二分子筛原粉,于 90-130°C静置或搅拌 60-120 分钟。

上述技术方案中,步骤 a)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°C,干燥时间为 5-10 小时。

上述技术方案中,优选地,所述步骤 b)具有以下特征中的一个或多个:

所述第二铝源选自氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝和偏铝酸钠中的至少一种;

所述第二硅源选自硅粉,即二氧化硅粉,硅粉的粒径优选为 10nm-2000nm,例如 200nm;

所述第二硅溶胶为碱性硅溶胶，优选为钠型硅溶胶和/或铵型硅溶胶；

所述第二硅溶胶中，二氧化硅的质量含量为 35%-60%，例如 40% 或 50%；

5 所述改性第二分子筛原粉、第二硅源和第二硅溶胶均以 SiO_2 计，第二铝源以 Al_2O_3 计，第二改性分子筛原粉、第二硅源、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 $(0.1-0.5):1:(1.0-2.5):(0.04-0.22)$ ，例如 $(0.2-0.4):1:(1.3-2.0):(0.08-0.20)$ ，第二硅源和第二硅溶胶中 SiO_2 总和与第二铝源中 Al_2O_3 的摩尔比例优选为 16-50:1。

10 上述技术方案中，对于步骤 b) 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；

上述技术方案中，在步骤 b) 中，第二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
15 草状、四叶草状或蜂窝状等形状。在优选的实施方式中，第二催化剂预制体的直径为 1.0-3.0 mm，长度为 2-10 mm。

上述技术方案中，在步骤 b) 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。上述技术方案中，优选地，所述步骤 c) 具有以下特征中的一个或多个：
20

上述技术方案中，优选地，所述结构导向剂溶液选自四乙基氢氧化铵水溶液、四乙基溴化铵水溶液、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；

上述技术方案中，优选地，所述结构导向剂溶液的质量浓度为 6%-
25 15%，例如 10% 或 12%；

上述技术方案中，优选地，所述第二催化剂预制体和结构导向剂溶液的质量比例为 1: (1-1.5)，例如 1: 1.2。

上述技术方案中，优选地，步骤 d) 中，所述密闭加热处理包括将第二混合物在密闭空间中于 140-170℃ 静置或搅拌 36-96 小时。步骤 d)
30 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、干燥等步骤。所述洗涤、干燥可以采用常规方法进行，比如洗涤可以采用的条件如下：用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7-7.5；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，
5 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%。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 e) 具有以下特征中的一个或多个：

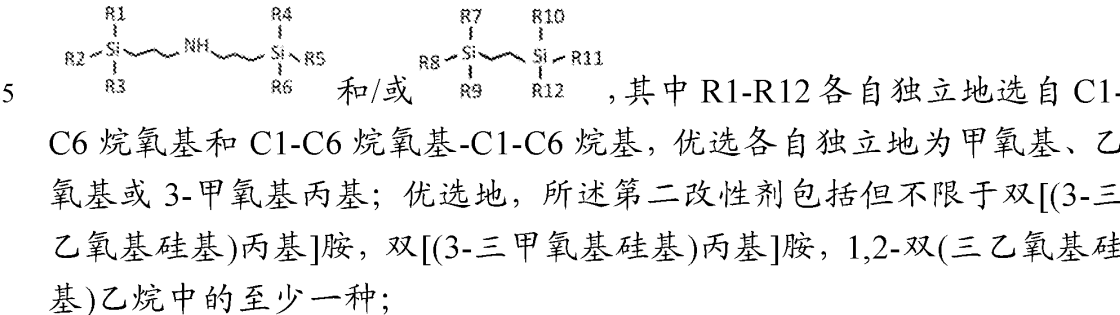
所述造孔液为四乙基氢氧化铵水溶液或者四乙基氢氧化铵和四乙基溴化铵的混合水溶液，造孔液的质量浓度优选为 5%-15%；
10

所述第二催化剂前驱体和造孔液的质量比例为 1: (1.5-2)，例如 1: 1.7。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 e) 中所述密闭加热处理包括将第二催化剂前驱体和造孔液于 160-180℃静置或搅拌 24-96 小时。步骤 e) 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、干燥等步骤。所述洗涤、干燥可以采用常规方法进行，比如洗涤可以采用的条件如下：用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7-7.5；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
20 度为 520-580℃，焙烧时间为 4-8 小时。

上述技术方案中，优选地，所述步骤 f) 具有以下特征中的一个或多个：

所述第二芳香烃选自苯、乙苯和甲苯中的至少一种；
所述第二改性剂为双硅烷，所述双硅烷的结构式优选为



30 所述改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例

为 1: (1.5-5.0): (0.1-0.5), 例如 1: (2-4.0): (0.2-0.4)。

上述技术方案中, 优选地, 步骤 f) 中所述密闭加热处理包括将第二芳香烃和第二改性剂于 20-80°C 混合搅拌 10-30 分钟, 然后加入改性第二催化剂前驱体, 于 100-140°C 静置或搅拌 30-60 分钟, 然后再进行
5 洗涤和干燥。所述洗涤和干燥可以采用常规方法进行, 比如所述洗涤可以采用的条件如下: 用大量乙醇反复洗涤; 干燥可以采用的条件如下: 干燥温度为 100-150°C, 干燥时间为 5-10 小时。

本发明第三方面提供了一种芳香烃与烯烃烷基化的方法, 反应原料芳香烃与烯烃与上述催化剂组合物接触进行烷基化反应, 得到烷基芳香烃。

10 上述技术方案中, 优选地, 所述芳香烃选自苯和烷基苯中的至少一种, 优选选自苯、甲苯、乙苯、丙苯和丁苯中的至少一种; 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, 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%。

15 上述技术方案中, 优选地, 所述烷基化反应的条件包括: 反应温度为 120-250°C, 反应压力为 2.0-5.0MPa, 烯烃质量空速为 0.5-3.0 h⁻¹, 芳香烃和烯烃摩尔比为 1.0-3.0。

与现有技术相比, 本发明具有如下有益效果:

1、本发明的发明人经研究发现, 当催化剂组合物包括第一催化剂
20 和第二催化剂, 所述第一催化剂的静态水初始接触角 θ_1 为 10-15°, 静态水吸附量为 220-280 mg/g, 所述第二催化剂的静态水初始接触角 θ_2 为 140-165°, 静态水吸附量为 130-170 mg/g, 通过两种特定接触角和静态水吸附量的催化剂的相互配合, 特别适用于芳香烃和烯烃液相烷基化反应中, 具有较高的活性、选择性、稳定性以及耐杂质性能, 同时适用
25 于较低的芳香烃与烯烃的摩尔比例进料条件。

2、本发明的发明人经进一步研究发现, 当催化剂组合物中, 通过控制催化剂组合物的碱性物质穿透耐受系数为 0.30-0.60, 和/或, 串联反应发生率描述值之比为 0.40-0.65, 和/或, 复杂副反应发生率描述值之比为 0.20-0.35, 用于芳香烃和烯烃液相烷基化反应中, 能够进一步提
30 高催化剂的活性、选择性和稳定性。

3、本发明的发明人经进一步研究发现, 当催化剂组合物中, 第一催化剂中的分子筛优选为 MCM-22 分子筛, 第二催化剂中的分子筛优

选为 Beta 分子筛，且催化剂组合物的 XRD 谱图中，具有特定 2θ 角度特征时，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提高烯烃转化率，抑制副反应，减少重组分生成量，提高选择性，延长催化剂的使用寿命，降低反应过程中的芳烃和烯烃进料摩尔比，非常有利于节能降耗。

3、本发明催化剂组合物特别适用于的烯烃的体积浓度为 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。

10

附图说明

- 图 1 为本发明实施例 1 制备的第一催化剂的 XRD 谱图；
- 图 2 为本发明实施例 1 制备的第一催化剂的静态水接触角测试照片；
- 15 图 3 为本发明实施例 1 制备的第一催化剂的 ²⁷Al MAS NMR 谱图；
- 图 4 为本发明实施例 1 制备的第一催化剂的 SEM 照片；
- 图 5 为本发明实施例 1 制备的第一催化剂的 TEM 照片；
- 图 6 为本发明实施例 1 制备的第二催化剂的 XRD 谱图；
- 图 7 为本发明实施例 1 制备的第二催化剂的静态水接触角测试照片；
- 20 图 8 为本发明实施例 1 制备的第二催化剂的 TEM 照片；
- 图 9 为本发明实施例 1 制备催化剂组合物的 XRD 谱图。

具体实施方式

25 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。

30 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 μ L 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 $^{\circ}$ C 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， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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。

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 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 ($\delta=0$ 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。

【实施例 1】

本实施例用于制备一种用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组

合物，具体制备过程如下：

1、制备第一催化剂

将 30 克 MCM-22 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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，第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一铝源和第一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，截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A1。然后将 100 克第一催化剂预制体 A1 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液 (质量浓度为 10%) 中得到第一混合物 B1。将第一混合物 B1 在密闭空间中于 160°C 静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130°C 干燥 7 小时，在 550°C 焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5% 的氯化铵溶液在 50°C 交换 3 小时，得到第一催化剂 C1。

2、制备第二催化剂

将 500 克甲苯和 10 克 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺在 20°C 混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25) 于 110°C 静置 80 分钟，然后在 140°C 干燥 6 小时得到改性第二分子筛原粉 D1，其中，第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: 5: 0.1。然后将 18 克改性第二分子筛原粉 D1、60 克硅粉 (粒径为 200nm)、225 克质量含量为 40% 的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠 (Al_2O_3 质量含量为 40%) 混合均匀，其中，第二改性分子筛原粉、第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 0.3: 1: 1.5: 0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm，长度为 3-8 mm，截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E1。然后将 100 克第二催化剂预制体 E1 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液 (质量浓度为 10%) 中得到第二混合物 F1。将第二混合物 F1 在密闭空间中于 150°C 静置 50 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5，在 120°C 干燥 8 小时，在 560°C 焙烧 6 小时，最后采用质量浓度为 7% 的硫酸铵溶液在 55°C 交换 2 小时，得到第二催化剂前驱体 G1。将 100 克第二催化剂前驱体 G1 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液 (质量浓度为 10%) 混合均匀，于

170℃静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150℃干燥 6 小时，在 550℃焙烧 5 小时，得到改性第二催化剂前驱体 H1。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60℃混合搅拌 15 分钟，然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H1 于 120℃静置 50 分钟，其中，改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1: 3: 0.3，然后用大量乙醇反复洗涤，在 140℃干燥 7 小时得到第二催化剂 I1。

3、将 92 克第一催化剂 C1 和 8 克第二催化剂 I1 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物 J1。

10 第一催化剂 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；静态水接触角测试照片如图 2 所示，数值为 12°；分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 247 mg/g；SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 30；比表面积为 516 m²/g，微孔孔容为 0.20 cm³/g。²⁷Al MAS NMR 谱图如图 3 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%。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 轴片层厚度为 5.3-5.4 nm。

20 第二催化剂 I1 的表征测试结果如下：XRD 谱图如图 6 所示，具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试照片如图 7 所示，数值为 152°；分子筛含量为 97%；静态水吸附量为 154 mg/g；SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 25；比表面积为 602 m²/g，微孔孔容为 0.19 cm³/g。TEM 照片如图 8 所示，Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 15-18 nm。

25 催化剂组合物 J1 中第一催化剂 C1 的质量含量为 92%，第二催化剂 I1 的质量含量为 8%。

催化剂组合物 J1 的碱性物质穿透耐受系数为 0.40，串联反应发生率描述值之比为 0.62，复杂副反应发生率描述值之比为 0.32。

30 催化剂组合物 J1 的 XRD 谱图如图 9 所示，2θ 角度为 7.1°处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4°处对应的峰强度比值为 2.72；XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6°处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0°处对应的峰强度比值为 0.65。

【实施例 2】

本实施例用于制备一种用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物，具体制备过程如下：

5 1、制备第一催化剂

将 60 克 MCM-22 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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，第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一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，截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A2。然后将 100 克第一催化剂预制体 A2 浸入到 300 克哌啶水溶液 (质量浓度为 8%) 中得到第一混合物 B2。将第一混合物 B2 在密闭空间中于 180°C 静置 24 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 150°C 干燥 5 小时，在 580°C 焙烧 4 小时，最后采用质量浓度为 10% 的硫酸铵溶液在 70°C 交换 1 小时，得到第一催化剂 C2。

20 2、制备第二催化剂

将 1000 克甲苯和 20 克四甲基二乙烯基二硅氮烷在 40°C 混合搅拌 5 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 16) 于 130°C 静置 60 分钟，然后在 150°C 干燥 5 小时得到改性第二分子筛原粉 D2，其中，第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: 10: 0.2。然后将 30 克改性第二分子筛原粉 D2、60 克硅粉 (粒径为 200nm)、250 克质量含量为 60% 的铵型硅溶胶水溶液和 56.1 克偏铝酸钠 (Al_2O_3 质量含量为 40%) 混合均匀，其中，第二改性分子筛原粉、第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 0.5: 1: 2.5: 0.22；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 3 mm，长度为 2-10 mm，截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E2。然后将 100 克第二催化剂预制体 E2 浸入到 150 克四乙基氢氧化铵和四乙基溴化铵混合水溶液 (质量浓度为 15%，溶液中含 15 克四乙基氢氧化铵和 7.5 克四乙基溴化铵) 中得到第二混合物 F2。将第二混合物 F2 在密闭空间中于 170°C 静置 36 小时，

然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 150°C 干燥 5 小时，在 580°C 焙烧 4 小时，最后采用质量浓度为 10% 的硫酸铵溶液在 70°C 交换 1 小时，得到第二催化剂前驱体 G2。将 100 克第二催化剂前驱体 G2 和 200 克四乙基氢氧化铵和四乙基溴化铵混合水溶液（质量浓度为 15%，溶液中含 15 克四乙基氢氧化铵和 15 克四乙基溴化铵）混合均匀，于 180°C 静置 24 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150°C 干燥 10 小时，在 580°C 焙烧 4 小时，得到改性第二催化剂前驱体 H2。将 500 克苯和 50 克 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷在 80°C 混合搅拌 10 分钟，然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H2 于 140°C 静置 30 分钟，其中，改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1: 5: 0.5，然后用大量乙醇反复洗涤，在 150°C 干燥 5 小时得到第二催化剂 I2。

3、将 88 克第一催化剂 C2 和 12 克第二催化剂 I2 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物 J2。

15 第一催化剂 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°；分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 280 mg/g；SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 15；比表面积为 550 m²/g，微孔孔容为 0.21 cm³/g。²⁷Al 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%。SEM 照片显示 MCM-22 分子筛为片状形貌，TEM 照片显示 c 轴片层厚度为 2.5-2.7 nm。

25 第二催化剂 I2 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 160°；分子筛含量为 95%；静态水吸附量为 130 mg/g；SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 16；比表面积为 648 m²/g，微孔孔容为 0.21 cm³/g。TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 5-12 nm。

30 催化剂组合物 J2 中第一催化剂 C2 的质量含量为 88%，第二催化剂 I2 的质量含量为 12%。

催化剂组合物 J2 的碱性物质穿透耐受系数为 0.60，串联反应发生率描述值之比为 0.42，复杂副反应发生率描述值之比为 0.21。

催化剂组合物 J2 的 XRD 谱图显示, 2θ 角度为 7.1° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4° 处对应的峰强度比值为 2.73; XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0° 处对应的峰强度比值为 0.64。

5 【实施例 3】

本实施例用于制备一种用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物, 具体制备过程如下:

1、制备第一催化剂

将 12 克 MCM-22 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 60)、60 克硅粉
10 (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, 第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一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, 截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A3。然后将 100 克第一催化剂预制体 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) 中得到第一混合物 B3。将第一混合物 B3 在密闭空间中于 130°C 静置 72 小时,
15 然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7, 在 100°C 干燥 10 小时, 在 520°C 焙烧 8 小时, 最后采用质量浓度为 1% 的草酸铵溶液在 20°C 交换 5 小时, 得到第一催化剂 C3。

2、制备第二催化剂

25 将 150 克甲苯和 5 克六甲基二硅脲在 10°C 混合搅拌 30 分钟, 然后加入 100 克 Beta 分子筛 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 50) 于 90°C 静置 120 分钟, 然后在 100°C 干燥 10 小时得到改性第二分子筛原粉 D3, 其中, 第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: 1.5: 0.05。然后将 6 克改性第二分子筛原粉 D3、60 克硅粉 (粒径为 200nm)、120
30 克质量含量为 50% 的钠型硅溶胶水溶液和 10.2 克偏铝酸钠 (Al_2O_3 质量含量为 40%) 混合均匀, 其中, 第二改性分子筛原粉、第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 0.1: 1: 1: 0.04; 然后通过挤出成

型、烘干步骤得到直径为 2mm，长度为 2-10 mm，截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E3。然后将 100 克第二催化剂预制体 E3 浸入到 100 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 6%）中得到第二混合物 F3。将第二混合物 F3 在密闭空间中于 140℃静置 96 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%的硝酸铵溶液在 20℃交换 5 小时，得到第二催化剂前驱体 G3。将 100 克第二催化剂前驱体 G3 和 150 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 5%）混合均匀，于 160℃静置 96 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 100℃干燥 10 小时，在 520℃焙烧 8 小时，得到改性第二催化剂前驱体 H3。将 150 克甲苯和 10 克双[(3-三甲氧基硅基)丙基]胺在 20℃混合搅拌 30 分钟，然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H3 于 100℃静置 60 分钟，其中，改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1:1.5:0.1，然后用大量乙醇反复洗涤，在 100℃干燥 10 小时得到第二催化剂 I3。

3、将 95 克第一催化剂 C3 和 5 克第二催化剂 I3 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物 J3。

第一催化剂 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°；分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 220 mg/g；SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 60；比表面积为 480 m²/g，微孔孔容为 0.19 cm³/g。²⁷Al 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%。SEM 照片显示 MCM-22 分子筛为片状形貌，TEM 照片显示 c 轴片层厚度为 5.4-5.5nm。

第二催化剂 I3 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 140°；分子筛含量为 98%；静态水吸附量为 170 mg/g；SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 50；比表面积为 551 m²/g，微孔孔容为 0.18 cm³/g。TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 16-20 nm。

催化剂组合物 J3 中第一催化剂 C3 的质量含量为 95%，第二催化

剂 I3 的质量含量为 5%。

催化剂组合物 J3 的碱性物质穿透耐受系数为 0.57，串联反应发生率描述值之比为 0.58，复杂副反应发生率描述值之比为 0.26。

催化剂组合物 J3 的 XRD 谱图显示， 2θ 角度为 7.1° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4° 处对应的峰强度比值为 2.71；XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0° 处对应的峰强度比值为 0.66。

【实施例 4】

本实施例用于制备一种用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物，具体制备过程如下：

1、制备第一催化剂

将 30 克 MCM-22 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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，第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一铝源和第一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，截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A4。然后将 100 克第一催化剂预制体 A4 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到第一混合物 B4。将第一混合物 B4 在密闭空间中于 160°C 静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130°C 干燥 7 小时，在 550°C 焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5% 的氯化铵溶液在 50°C 交换 3 小时，得到第一催化剂 C4。

2、制备第二催化剂

将 500 克甲苯和 10 克 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺在 20°C 混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25）于 110°C 静置 80 分钟，然后在 140°C 干燥 6 小时得到改性第二分子筛原粉 D4，其中，第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: 5: 0.1。然后将 18 克改性第二分子筛原粉 D4、60 克硅粉（粒径为 200nm）、225 克质量含量为 40% 的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠（ Al_2O_3 质量含量为 40%）混合均匀，其中，第二改性分子筛原粉、

第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 0.3: 1: 1.5: 0.1; 然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm, 长度为 3-8 mm, 截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E4。然后将 100 克第二催化剂预制体 E4 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液 (质量浓度为 10%) 中
5 得到第二混合物 F4。将第二混合物 F4 在密闭空间中于 150°C 静置 50 小时, 然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5, 在 120°C 干燥 8 小时, 在 560°C 焙烧 6 小时, 最后采用质量浓度为 7% 的硫酸铵溶液在 55°C 交换 2 小时, 得到第二催化剂前驱体 G4。将 100 克第二催化剂前驱体 G4 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液 (质量浓度为 10%) 混合均匀, 于
10 170°C 静置 48 小时, 然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0, 在 150°C 干燥 6 小时, 在 550°C 焙烧 5 小时, 得到改性第二催化剂前驱体 H4。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60°C 混合搅拌 15 分钟, 然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H4 于 120°C 静置 50 分钟, 其中, 改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1: 3: 0.3, 然后用大量乙醇反复洗涤, 在 140°C 干燥 7 小时
15 得到第二催化剂 I4。

3、将 92 克第一催化剂 C4 和 8 克第二催化剂 I4 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物 J4。

第一催化剂 C4 的表征测试结果如下: XRD 谱图为典型的 MCM-
20 22 分子筛的特征衍射峰; 静态水接触角测试数值为 11°; 分子筛含量为 100%; 静态水吸附量为 256mg/g; SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 30; 比表面积为 501 m²/g, 微孔孔容为 0.21 cm³/g。 ²⁷Al 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%,
25 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%。SEM 照片显示 MCM-22 分子筛为片状形貌, TEM 照片显示 c 轴片层厚度为 5.2-5.4 nm。

第二催化剂 I4 的表征测试结果如下: XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰; 静态水接触角测试数值为 152°; 分子筛含量为 97%;
30 静态水吸附量为 154 mg/g; SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 25; 比表面积为 602 m²/g, 微孔孔容为 0.19 cm³/g。TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌, 晶粒尺寸为 15-18 nm。

催化剂组合物 J4 中第一催化剂 C4 的质量含量为 92%，第二催化剂 I4 的质量含量为 8%。

催化剂组合物 J4 的碱性物质穿透耐受系数为 0.42，串联反应发生率描述值之比为 0.59，复杂副反应发生率描述值之比为 0.30。

5 催化剂组合物 J4 的 XRD 谱图如图 9 所示， 2θ 角度为 7.1° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4° 处对应的峰强度比值为 2.74；XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0° 处对应的峰强度比值为 0.64。

10 【对比例 1】

与实施例 1，其区别仅在与：在制备第一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。本对比催化剂组合物的具体制备过程如下：

15 1、制备第一催化剂

将 30 克 MCM-22 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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，第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一铝源
20 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，截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A5。然后将 100 克第一催化剂预制体 A5 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到第一混合物 B5。将第一混合物 B5 在密闭空间中于 160°C 静置 48 小时，然后
25 用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130°C 干燥 7 小时，在 550°C 焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5% 的氯化铵溶液在 50°C 交换 3 小时，得到第一催化剂 C5。

2、制备第二催化剂

将 500 克甲苯和 10 克 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺在 20°C 混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25）于
30 110°C 静置 80 分钟，然后在 140°C 干燥 6 小时得到改性第二分子筛原粉 D5，其中，第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为

1: 5: 0.1。然后将 18 克改性第二分子筛原粉 D5、60 克硅粉（粒径为 200nm）、225 克质量含量为 40% 的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠（ Al_2O_3 质量含量为 40%）混合均匀，其中，第二改性分子筛原粉、第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 0.3: 1: 1.5: 0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm，长度为 3-8 mm，截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E5。然后将 100 克第二催化剂预制体 E5 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）中得到第二混合物 F5。将第二混合物 F5 在密闭空间中于 150°C 静置 50 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5，在 120°C 干燥 8 小时，在 560°C 焙烧 6 小时，最后采用质量浓度为 7% 的硫酸铵溶液在 55°C 交换 2 小时，得到第二催化剂前驱体 G5。将 100 克第二催化剂前驱体 G5 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）混合均匀，于 170°C 静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150°C 干燥 6 小时，在 550°C 焙烧 5 小时，得到改性第二催化剂前驱体 H5。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60°C 混合搅拌 15 分钟，然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H5 于 120°C 静置 50 分钟，其中，改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1: 3: 0.3，然后用大量乙醇反复洗涤，在 140°C 干燥 7 小时得到第二催化剂 I4。

3、将 92 克第一催化剂 C5 和 8 克第二催化剂 I5 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物 J5。

第一催化剂 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°；分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 205 mg/g； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 30；比表面积为 465 m^2/g ，微孔孔容为 0.20 cm^3/g 。 ^{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%。SEM 照片显示 MCM-22 分子筛为片状形貌，TEM 照片显示 c 轴片层厚度为 10.6-16.2 nm。

第二催化剂 I5 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 152°；分子筛含量为

97%；静态水吸附量为 154 mg/g； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25；比表面积为 $602 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微孔孔容为 $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 15-18 nm。

5 催化剂组合物 J5 中第一催化剂 C5 的质量含量为 92%，第二催化剂 I5 的质量含量为 8%。

催化剂组合物 J5 的碱性物质穿透耐受系数为 0.26，串联反应发生率描述值之比为 0.75，复杂副反应发生率描述值之比为 0.38。

10 催化剂组合物 J5 的 XRD 谱图显示， 2θ 角度为 7.1° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4° 处对应的峰强度比值为 2.79；XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0° 处对应的峰强度比值为 0.64。

【对比例 2】

15 与实施例 1，其区别仅在与：在制备第二催化剂的过程中未添加第一改性剂 N_2O -双三甲氧基烷基乙酰胺，催化剂组合物的具体制备过程如下：

1、制备第一催化剂

20 将 30 克 MCM-22 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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%）、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，第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一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，截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A6。

25 然后将 100 克第一催化剂预制体 A6 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到第一混合物 B6。将第一混合物 B6 在密闭空间中于 160°C 静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130°C 干燥 7 小时，在 550°C 焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5% 的氯化铵溶液在 50°C 交换 3 小时，得到第一催化剂 C5。

30 2、制备第二催化剂

将 500 克甲苯在 20°C 混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25）于 110°C 静置 80 分钟，然后在 140°C 干

燥 6 小时得到改性第二分子筛原粉 D6。然后将 18 克改性第二分子筛原粉 D6、60 克硅粉（粒径为 200nm）、225 克质量含量为 40%的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠（ Al_2O_3 质量含量为 40%）混合均匀，其中，第二改性分子筛原粉、第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例 5 为 0.3: 1: 1.5: 0.1；然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm，长度为 3-8 mm，截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E6。然后将 100 克第二催化剂预制体 E6 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）中得到第二混合物 F6。将第二混合物 F6 在密闭空间中于 150°C 静置 50 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 10 7.5，在 120°C 干燥 8 小时，在 560°C 焙烧 6 小时，最后采用质量浓度为 7%的硫酸铵溶液在 55°C 交换 2 小时，得到第二催化剂前驱体 G6。将 100 克第二催化剂前驱体 G5 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液（质量浓度为 10%）混合均匀，于 170°C 静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0，在 150°C 干燥 6 小时，在 550°C 焙烧 5 小时，得到 15 改性第二催化剂前驱体 H6。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60°C 混合搅拌 15 分钟，然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H6 于 120°C 静置 50 分钟，其中，改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1: 3: 0.3，然后用大量乙醇反复洗涤，在 140°C 干燥 7 小时得到第二催化剂 I6。

20 3、将 92 克第一催化剂 C6 和 8 克第二催化剂 I6 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物 J6。

第一催化剂 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 12°；分子筛含量为 100%；静态水吸附量为 247 mg/g； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 30；比表面 25 积为 516 m^2/g ，微孔孔容为 0.20 cm^3/g 。 ^{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 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%。SEM 照片显示 MCM-22 分子筛为片状形 30 貌，TEM 照片显示 c 轴片层厚度为 5.3-5.4 nm。

第二催化剂 I6 的表征测试结果如下：XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 131°；分子筛含量为

97.5%；静态水吸附量为 184 mg/g； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25；比表面积为 $508 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微孔孔容为 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 36-55 nm。

5 催化剂组合物 J6 中第一催化剂 C6 的质量含量为 92%，第二催化剂 I6 的质量含量为 8%。

催化剂组合物 J6 的碱性物质穿透耐受系数为 0.67，串联反应发生率描述值之比为 0.32，复杂副反应发生率描述值之比为 0.16。

10 催化剂组合物 J6 的 XRD 谱图显示， 2θ 角度为 7.1° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4° 处对应的峰强度比值为 2.56；XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0° 处对应的峰强度比值为 0.73。

【对比例 3】

15 与实施例 1，其区别仅在与：在制备第二催化剂的过程中未添加第二改性剂双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺，催化剂组合物的具体制备过程如下：

1、制备第一催化剂

20 将 30 克 MCM-22 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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%）、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，第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一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，截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A7。

25 然后将 100 克第一催化剂预制体 A7 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到第一混合物 B7。将第一混合物 B7 在密闭空间中于 160°C 静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130°C 干燥 7 小时，在 550°C 焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5%的氯化铵溶液在 50°C 交换 3 小时，得到第一催化剂 C7。

30 2、制备第二催化剂

将 500 克甲苯和 10 克 N_2O -双三甲氧基烷基乙酰胺在 20°C 混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25）于

110°C静置 80 分钟,然后在 140°C干燥 6 小时得到改性第二分子筛原粉 D7,其中,第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: 5: 0.1。然后将 18 克改性第二分子筛原粉 D7、60 克硅粉(粒径为 200nm)、225 克质量含量为 40%的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠(Al_2O_3 质量含量为 40%)混合均匀,其中,第二改性分子筛原粉、第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 0.3: 1: 1.5: 0.1; 然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm,长度为 3-8 mm,截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E7。然后将 100 克第二催化剂预制体 E7 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液(质量浓度为 10%)中
10 得到第二混合物 F7。将第二混合物 F6 在密闭空间中于 150°C静置 50 小时,然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5,在 120°C干燥 8 小时,在 560°C焙烧 6 小时,最后采用质量浓度为 7%的硫酸铵溶液在 55°C交换 2 小时,得到第二催化剂前驱体 G7。将 100 克第二催化剂前驱体 G7 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液(质量浓度为 10%)混合均匀,于
15 170°C静置 48 小时,然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0,在 150°C干燥 6 小时,在 550°C焙烧 5 小时,得到改性第二催化剂前驱体 H7。将 300 克乙苯在 60°C搅拌 15 分钟,然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H7 于 120°C静置 50 分钟,然后用大量乙醇反复洗涤,在 140°C干燥 7 小时得到第二催化剂 I7。

20 3、将 92 克第一催化剂 C7 和 8 克第二催化剂 I7 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合体 J7。

第一催化剂 C7 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 12°;分子筛含量为 100%;静态水吸附量为 247 mg/g。分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 30;
25 比表面积为 516 m^2/g ,微孔孔容为 0.20 cm^3/g 。 ^{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 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%。SEM 照片显示 MCM-22 分子
30 筛为片状形貌,TEM 照片显示 c 轴片层厚度为 5.3-5.4 nm。

第二催化剂 I7 的表征测试结果如下: XRD 谱图具有典型的 Beta 分子筛的特征衍射峰;静态水接触角测试数值为 36°;分子筛含量为 99

%；静态水吸附量为 201 mg/g；SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 25；比表面积为 626 m²/g，微孔孔容为 0.20 cm³/g。TEM 照片如图显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 15-18 nm。

5 催化剂组合物 J7 中第一催化剂 C6 的质量含量为 92%，第二催化剂 I7 的质量含量为 8%。

催化剂组合物 J7 的碱性物质穿透耐受系数为 0.23，串联反应发生率描述值之比为 0.28，复杂副反应发生率描述值之比为 0.15。

10 催化剂组合物 J7 的 XRD 谱图显示，2θ 角度为 7.1°处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4°处对应的峰强度比值为 2.70；XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6°处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0°处对应的峰强度比值为 0.68。

【对比例 4】

与实施例 1，其区别仅在与：在制备第二催化剂的过程中采用等质量的第二改性剂双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺替代第一改性剂 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺，催化剂组合物的具体制备过程如下：

1、制备第一催化剂

20 将 30 克 MCM-22 分子筛（SiO₂/Al₂O₃ 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（Al₂O₃ 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，第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一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，截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A8。

25 然后将 100 克第一催化剂预制体 A8 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到第一混合物 B8。将第一混合物 B8 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，得到第一催化剂 C8。

30 2、制备第二催化剂

将 500 克甲苯和 10 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 20℃混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 25）于

110°C静置 80 分钟,然后在 140°C干燥 6 小时得到改性第二分子筛原粉 D8。然后将 18 克改性第二分子筛原粉 D8、60 克硅粉(粒径为 200nm)、225 克质量含量为 40%的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠 (Al_2O_3 质量含量为 40%)混合均匀,其中,第二改性分子筛原粉、第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 0.3: 1: 1.5: 0.1; 然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm,长度为 3-8 mm,截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E8。然后将 100 克第二催化剂预制体 E8 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液(质量浓度为 10%)中得到第二混合物 F8。将第二混合物 F8 在密闭空间中于 150°C静置 50 小时,然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5,在 120°C干燥 8 小时,在 560°C焙烧 6 小时,最后采用质量浓度为 7%的硫酸铵溶液在 55°C交换 2 小时,得到第二催化剂前驱体 G8。将 100 克第二催化剂前驱体 G8 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液(质量浓度为 10%)混合均匀,于 170°C静置 48 小时,然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0,在 150°C干燥 6 小时,在 550°C焙烧 5 小时,得到改性第二催化剂前驱体 H8。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60°C混合搅拌 15 分钟,然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H8 于 120°C静置 50 分钟,其中,改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1: 3: 0.3,然后用大量乙醇反复洗涤,在 140°C干燥 7 小时得到第二催化剂 I8。

3、将 92 克第一催化剂 C8 和 8 克第二催化剂 I8 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物 J8。

第一催化剂 C8 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 12°;分子筛含量为 100%;静态水吸附量为 247 mg/g;分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 30;比表面积为 516 m^2/g ,微孔孔容为 0.20 cm^3/g 。 ^{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 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%。SEM 照片显示 MCM-22 分子筛为片状形貌,TEM 照片显示 c 轴片层厚度为 5.3-5.4 nm。

第二催化剂 I8 的表征测试结果如下: XRD 谱图具有典型的 Beta 分

子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 134° ；分子筛含量为 97.3%；静态水吸附量为 181 mg/g； $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25；比表面积为 $526 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微孔孔容为 $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 28-45 nm。

- 5 催化剂组合物 J8 中第一催化剂 C8 的质量含量为 92%，第二催化剂 I8 的质量含量为 8%。

催化剂组合物 J8 的碱性物质穿透耐受系数为 0.64，串联反应发生率描述值之比为 0.37，复杂副反应发生率描述值之比为 0.18。

- 10 催化剂组合物 J8 的 XRD 谱图显示， 2θ 角度为 7.1° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4° 处对应的峰强度比值为 2.61；XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6° 处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0° 处对应的峰强度比值为 0.69。

【对比例 5】

- 15 与实施例 1，其区别仅在与：在制备第一催化剂的过程中既未添加十六烷基三甲基溴化铵，也未添加二甲基乙基（3-磺酸基丙基）铵盐。本对比催化剂组合物的具体制备过程如下：

1、制备第一催化剂

- 20 将 30 克 MCM-22 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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%）混合均匀，其中，第一分子筛原粉、第一硅粉、第一硅溶胶、第一铝源的摩尔比例为 0.5: 1: 2: 0.1；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，截面为圆形的条状第一催化剂预制体 A9。然后将 100 克第一催化剂预制体 A9 浸入到 200 克六亚甲基亚胺水溶液（质量浓度为 10%）中得到
25 第一混合物 B9。将第一混合物 B9 在密闭空间中于 160°C 静置 48 小时，然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7，在 130°C 干燥 7 小时，在 550°C 焙烧 5 小时，最后采用质量浓度为 5% 的氯化铵溶液在 50°C 交换 3 小时，得到第一催化剂 C9。

2、制备第二催化剂

- 30 将 500 克甲苯和 10 克 N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺在 20°C 混合搅拌 20 分钟，然后加入 100 克 Beta 分子筛（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 25）于 110°C 静置 80 分钟，然后在 140°C 干燥 6 小时得到改性第二分子筛原粉

D9, 其中, 第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂的质量比例为 1: 5: 0.1。然后将 18 克改性第二分子筛原粉 D9、60 克硅粉 (粒径为 200nm)、225 克质量含量为 40% 的钠型硅溶胶水溶液和 25.5 克偏铝酸钠 (Al_2O_3 质量含量为 40%) 混合均匀, 其中, 第二改性分子筛原粉、第二硅粉、第二硅溶胶和第二铝源的摩尔比例为 0.3: 1: 1.5: 0.1; 然后通过挤出成型、烘干步骤得到直径为 1.5 mm, 长度为 3-8 mm, 截面为四叶草形状的条状第二催化剂预制体 E9。然后将 100 克第二催化剂预制体 E9 浸入到 120 克四乙基氢氧化铵水溶液 (质量浓度为 10%) 中得到第二混合物 F9。将第二混合物 F9 在密闭空间中于 150°C 静置 50 小时, 然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.5, 在 120°C 干燥 8 小时, 在 560°C 焙烧 6 小时, 最后采用质量浓度为 7% 的硫酸铵溶液在 55°C 交换 2 小时, 得到第二催化剂前驱体 G9。将 100 克第二催化剂前驱体 G9 和 170 克四乙基氢氧化铵水溶液 (质量浓度为 10%) 混合均匀, 于 170°C 静置 48 小时, 然后用去离子水洗涤至溶液的 pH 值为 7.0, 在 150°C 干燥 6 小时, 在 550°C 焙烧 5 小时, 得到改性第二催化剂前驱体 H9。将 300 克乙苯和 30 克双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺在 60°C 混合搅拌 15 分钟, 然后加入 100 克改性第二催化剂前驱体 H9 于 120°C 静置 50 分钟, 其中, 改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂的质量比例为 1: 3: 0.3, 然后用大量乙醇反复洗涤, 在 140°C 干燥 7 小时得到第二催化剂 I9。

3、将 92 克第一催化剂 C9 和 8 克第二催化剂 I9 进行物理混合均匀得到最终用于芳烃与烯烃烷基化的分子筛催化剂组合物 J9。

第一催化剂 C9 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 30°; 分子筛含量为 100%; 静态水吸附量为 195 mg/g; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 30; 比表面积为 412 m^2/g , 微孔孔容为 0.18 cm^3/g 。 ^{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 55%, 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%。SEM 照片显示 MCM-22 分子筛为片状形貌, TEM 照片显示 c 轴片层厚度为 20.1-50.4 nm。

第二催化剂 I9 的表征测试结果如下: XRD 谱图具有典型的 Beta

分子筛的特征衍射峰；静态水接触角测试数值为 152°；分子筛含量为 97%；静态水吸附量为 154 mg/g；SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 25；比表面积为 602 m²/g，微孔孔容为 0.19 cm³/g。TEM 照片显示 Beta 分子筛为颗粒状形貌，晶粒尺寸为 15-18 nm。

5 催化剂组合物 J9 中第一催化剂 C9 的质量含量为 92%，第二催化剂 I9 的质量含量为 8%。

催化剂组合物 J9 的碱性物质穿透耐受系数为 0.20，串联反应发生率描述值之比为 0.81，复杂副反应发生率描述值之比为 0.41。

10 催化剂组合物 J9 的 XRD 谱图显示，2θ 角度为 7.1°处对应的峰强度与 2θ 角度为 7.4°处对应的峰强度比值为 2.77；XRD 谱图中 2θ 角度为 22.6°处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0°处对应的峰强度比值为 0.63。

【测试例 1】

15 分别将实施例 1-4 及对比例 1-5 制备的催化剂组合物 J1-J9 分别应用到苯和乙烯烷基化制乙苯反应中，在反应温度 170℃，压力为 3.6MPa，乙烯质量空速为 1.5 h⁻¹，苯和乙烯摩尔比为 2.0 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。

20 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

催化剂组合物编号	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
J1	100.0	99.9	768
J2	100.0	99.9	650
J3	100.0	99.8	981
J4	100.0	99.8	928
J5	99.4	99.3	3043
J6	99.5	99.5	3258

J7	100.0	99.2	4680
J8	99.7	99.5	2758
J9	95.2	96.4	5479

从表 1 可以看出，本发明的实施例 1-4 的催化剂组合物 J1-J4 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的催化剂组合物 J5-J9。

5

【测试例 2】

分别将实施例 1-4 及对比例 1-5 制备的催化剂组合物 J1-J9 分别在碱性杂质超标的反应条件下测试其在苯和乙烯烷基化制乙苯反应中的单程寿命，在反应温度 190℃，压力为 3.6MPa，乙烯质量空速为 1.5h⁻¹，苯和乙烯摩尔比为 2.0，物料中碱性杂质的质量含量为 3 ppm 的条件下测试，单程寿命是指从反应开始至乙烯转化率下降至初始转化率的 40%所经过的时间，测试结果见下表 2，催化剂组合物 J1-J4 的单程寿命明显比催化剂组合物 J5-J9 长。

10

表 2 碱性杂质超标反应条件下催化剂组合物的单程寿命测试结果

催化剂组合物编号	单程寿命，h
J1	780
J2	854
J3	732
J4	744
J5	429
J6	318
J7	405
J8	347
J9	227

15

【测试例 3】

分别将实施例 1-4 及对比例 1-5 制备的催化剂组合物 J1-J9 分别在水杂质超标的反应条件下测试其在苯和乙烯烷基化制乙苯反应中的单

程寿命，在反应温度 190℃，压力为 3.6MPa，乙烯质量空速为 1.5h⁻¹，苯和乙烯摩尔比为 2.0，物料中的水杂质的质量含量为 1000 ppm 的条件下测试，单程寿命是指从反应开始至乙烯转化率下降至初始转化率的 40%所经过的时间，测试结果见下表 3，催化剂组合物 J1-J4 的单程寿命明显比催化剂组合物 J5-J9 长。

表 3 水杂质超标反应条件下催化剂组合物的单程寿命测试结果

催化剂组合物编号	单程寿命，h
J1	1076
J2	1148
J3	1021
J4	1034
J5	697
J6	503
J7	312
J8	522
J9	335

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

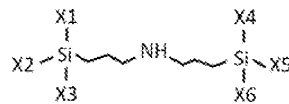
1. 一种催化剂组合物，其包含：
 (a) 第一催化剂，所述第一催化剂为分子筛催化剂，静态水初始
5 接触角 θ_1 为 $10-15^\circ$ ，静态水吸附量为 $220-280 \text{ mg/g}$ ；和
 (b) 第二催化剂，所述第二催化剂为分子筛催化剂，静态水初始
接触角 θ_2 为 $140-165^\circ$ ，静态水吸附量为 $130-170 \text{ mg/g}$ 。
2. 按照权利要求 1 所述的催化剂组合物，其特征在于，所述催化
剂组合物中，第一催化剂的静态水初始接触角 θ_1 与第二催化剂的静态
10 水初始接触角 θ_2 的比值为 $1: (9.3-16)$ 。
3. 按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂组合物，其特征在于，
所述催化剂组合物的 XRD 谱图中， 2θ 角度为 $7.1^\circ (\pm 0.1^\circ)$ 处对
应的峰强度与 2θ 角度为 $7.4^\circ (\pm 0.1^\circ)$ 处对应的峰强度比值为 $2.0-3.0$ ，
优选为 $2.2-2.9$ ；
15 和/或， 2θ 角度为 $22.6^\circ (\pm 0.1^\circ)$ 处对应的峰强度与 2θ 角度为 26.0°
($\pm 0.1^\circ$) 处对应的峰强度比值为 $0.63-0.85$ ，优选为 $0.63-0.80$ ；
和/或，第一催化剂和第二催化剂的质量比为 $85-97: 3-15$ ，优选为
 $88-95: 5-12$ ；
和/或，第一催化剂中的分子筛为具有十二元环孔结构的硅铝分子
20 筛，优选 MWW 型分子筛，更优选为 MCM-22，MCM-49 或者 MCM-
56 分子筛；第二催化剂中的分子筛为具有十二元环孔结构的硅铝分子
筛，优选为 Beta 分子筛。
4. 按照权利要求 3 所述的催化剂组合物，其特征在于，所述第一
催化剂中，MWW 型分子筛（例如 MCM-22 分子筛）位于层内十元环
25 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 $\leq 45\%$ ，优选 $10\%-45\%$ ，更优
选 $20\%-45\%$ ；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 $\geq 23\%$ ，优选 $23\%-40\%$ ，更优选 $23\%-35\%$ ；优
选地，MCM-22 分子筛呈片状形貌，c 轴片层厚度 La 为 $2.5-5.5 \text{ nm}$ ，垂
30 直于 c 轴晶面的尺寸 Lb 为 $50-500 \text{ nm}$ ； $Lb/La=20-100$ 。
5. 按照权利要求 1-4 任一所述的催化剂组合物，其特征在于，
所述第一催化剂的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 $15-60$ ；和/或

所述第一催化剂的比表面积为 $480-550 \text{ m}^2/\text{g}$; 和/或

所述第一催化剂的微孔孔容为 $0.19-0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$; 和/或

所述第二催化剂为无黏结剂分子筛催化剂, 包括连接有双硅基团的

Beta 分子筛, 优选地, 双硅基团的结构式为



5 , X1-X12 表示双硅基团与 Beta 分子筛相连接的位置; 优

选地, 以催化剂质量为准, 分子筛质量含量为 95%-98%, 和/或, 以
催化剂质量为准, 双硅基团以氧化硅计的质量含量为 2%-5%。

6. 按照权利要求 3-5 中任一项所述的催化剂组合物, 其特征在于,
10 所述第二催化剂中, Beta 分子筛为颗粒状形貌, 晶粒尺寸为 5-20 nm;
和/或

所述第二催化剂中, 分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 16-50; 和/或

所述第二催化剂的比表面积为 $550-650 \text{ m}^2/\text{g}$; 和/或

所述第二催化剂的微孔孔容为 $0.18-0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

7. 按照权利要求 1-6 中任一项所述的催化剂组合物, 其特征在于,
15 所述催化剂组合物的碱性物质穿透耐受系数为 0.30-0.60; 和/或
所述催化剂组合物的串联反应发生率描述值之比为 0.40-0.65; 和/
或

所述催化剂组合物的复杂副反应发生率描述值之比为 0.20-0.35。

8. 权利要求 1-7 任一项催化剂组合物的制备方法, 包括以下步骤:
20 将第一催化剂和第二催化剂进行物理混合, 得到所述催化剂组合物。

9. 按照权利要求 8 所述的方法, 其特征在于, 所述第一催化剂的
制备方法包括:

1) 将第一分子筛原粉、第一硅源、第一硅溶胶、第一铝源和添加
剂混合, 成型, 干燥, 得到第一催化剂预制体;

25 2) 将第一催化剂预制体和有机碱溶液接触得到第一混合物;

3) 将第一混合物进行处理得到第一催化剂, 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。

10. 按照权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述第一催化剂的制备方法中，包括如下特征至少之一：

(1) 一种季铵盐(也称作“第一种季铵盐”)的结构式为 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \text{---} \text{R1} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{X}^-$ ，

5 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，所述第一种季铵盐例如选自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；

(2) 另一种季铵盐(也称作“第二种季铵盐”)的结构式为

10 $\begin{array}{c} \text{R2} \\ \diagup \\ \text{N}^+ \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^- \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ ，R2 选自 C1-C18 烷基，优选 C2-C14 烷基，所述第二种季铵盐例如选自二甲基乙基(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；

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

(4) 步骤 1) 中，所述分子筛原粉、硅源和硅溶胶均以 SiO₂ 计，铝源以 Al₂O₃ 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 SiO₂ 总和与铝源中 Al₂O₃ 的摩尔比例优选为 15-60: 1；

20 (5) 步骤 2) 中，所述有机碱溶液选自六亚甲基亚胺水溶液、吡啶水溶液、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%；

(6) 步骤 2) 中，所述催化剂预制体和模板剂溶液的质量比例为
25 1: (1.7-3)；

(7) 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。

11. 按照权利要求 8-10 任一项所述的方法，其特征在于，所述第二催化剂的制备方法，包括：

a) 将第二分子筛原粉、第一芳香烃和第一改性剂接触，干燥，得到改性第二分子筛原粉；

b) 将改性第二分子筛原粉、第二硅源、第二铝源、第二硅溶胶混合、成型，干燥，得到第二催化剂预制体；

5 c) 将第二催化剂预制体和结构导向剂溶液接触，得到第二混合物；

d) 将第二混合物进行处理，得到第二催化剂前驱体，其中所述处理可以包括密闭加热，焙烧和铵交换；

e) 将第二催化剂前驱体和造孔液接触，处理，得到改性第二催化剂前驱体，其中所述处理可以包括密闭加热，焙烧；

10 f) 将改性第二催化剂前驱体、第二芳香烃和第二改性剂接触，处理，得到第二催化剂；其中所述处理可以包括密闭加热、洗涤和干燥，其中第一改性剂和第二改性剂不同。

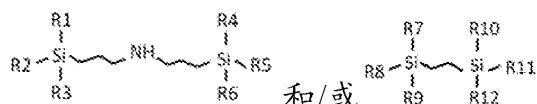
12. 按照权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述第二催化剂的制备方法中，至少包括如下特征之一：

15 (1) 所述第一芳香烃选自苯、乙苯和甲苯中的至少一种；

(2) 所述第一改性剂为硅氮烷，所述硅氮烷优选选自六甲基二硅氮烷、六甲基二硅脲、N,O-双三甲氧基烷基乙酰胺和四甲基二乙烯基二硅氮烷中的至少一种；

(3) 所述第二芳香烃选自苯、乙苯和甲苯中的至少一种；

20 (4) 所述第二改性剂为双硅烷，所述双硅烷的结构式优选为



，其中 R1-R12 各自独立地选自 C1-C6 烷氧基和 C1-C6 烷氧基-C1-C6 烷基，优选各自独立地为甲氧基、乙氧基或 3-甲氧基丙基；优选地，所述双硅烷为双[(3-三乙氧基硅基)丙基]胺，双[(3-三甲氧基硅基)丙基]胺，1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷中的至少一种。

25 一种。

13. 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 1-7 中任一所述的催化剂组合物或按照权利要求 8-12 中任一所述的方法制备得到的催化剂组合物存在下接触进行烷基化反应，得到烷基芳烃；

30 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、丙苯和丁苯中的至少一种；优选地，所述烯烃选自 C2-C6 烯烃，优选选自乙烯、丙烯和丁烯中的至少一种；

优选地，所述烷基化反应的条件包括：反应温度为 120-250°C，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
5 为 1.0-3.0。

14. 权利要求 1-7 中任一所述的催化剂组合物或按照权利要求 8-12 中任一所述的方法制备得到的催化剂组合物在芳烃与烯烃烷基化反应中的用途。