

(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 5 月 3 日 (03.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/076910 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 1/20 (2006.01) **C07C 15/06** (2006.01)

C07C 15/02 (2006.01) **C07C 15/08** (2006.01)

C07C 15/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/098510

(22) 国际申请日: 2017 年 8 月 22 日 (22.08.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201610985085.2 2016 年 10 月 24 日 (24.10.2016) 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: 倪友明(NI, Youming); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 朱文良(ZHU, Wenliang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民(LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 陈之旸(CHEN, Zhiyang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘勇(LIU, Yong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘红超(LIU, Hongchao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 马现刚(MA, Xiangang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘世平(LIU, Shiping); 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, 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。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING AROMATIC HYDROCARBONS

(54) 发明名称: 一种制备芳烃的方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing aromatic hydrocarbons, particularly relating to preparing the aromatic hydrocarbons from methanol and carbon monoxide under reaction conditions by using a reactor loaded with an acidic ZSM-5 molecular sieve catalyst containing no metal additive. Compared with the prior art, the method provided by the present invention can improve and stabilize the selectivity to aromatic hydrocarbons, particularly BTX, by adding the carbon monoxide in methanol aromatization, and also prolongs the single-pass life of the catalyst. The performance of an inactivated catalyst is not significantly degraded after repeated regenerations. Furthermore, the catalyst preparation process omits the step of adding a metal additive, so that not only the process is simplified, but also costs are greatly reduced, and environmental protection is facilitated.

(57) 摘要: 本发明公开了一种制备芳烃的方法, 特别涉及使用甲醇和一氧化碳通过载有不含金属助剂的酸性 ZSM-5 分子筛的催化剂的反应器, 在反应条件下制备得到所述芳烃。本发明所提供的方法与现有技术相比, 在甲醇芳构化反应中加入一氧化碳, 能提高并稳定芳烃尤其是 BTX 选择性, 同时也延长了催化剂单程寿命; 失活的催化剂经过多次重生后性能无明显下降; 并且催化剂制备工艺省略了添加金属助剂这一步, 不但简化了工艺, 而且大大节约了成本, 并且有利于环境保护。

WO 2018/076910 A1

一种制备芳烃的方法

技术领域

本发明涉及一种制备芳烃的方法，特别涉及使用甲醇和一氧化碳通过载有不含金属助剂的酸性 ZSM-5 分子筛的催化剂制备所述芳烃。

背景技术

芳烃尤其是苯 (Benzene)，甲苯 (Toluene) 和二甲苯 (Xylene)，统称为 BTX，是产量和规模仅次于乙烯和丙烯的重要有机化工原料，其衍生物广泛用于燃料、石化、化纤、塑料和橡胶等化工产品和精细化工品。

目前芳烃主要以石油为原料进行生产，其中世界范围内 70% 的 BTX 芳烃来自炼油厂的催化重整工艺单元。催化重整技术是以石脑油为原料，采用半再生和连续再生重整的工艺类型，催化重整一般采用含铂催化剂。催化重整的典型工艺代表为 UOP 公司的 CCR platformer 工艺和 IFP 公司的 Aromizer 工艺。另外，石油路线的芳烃生产工艺还有汽油加氢技术、芳烃抽提技术、重芳烃轻质化技术以及轻烃芳构化技术。

随着社会的不断发展，世界上对芳烃的需求量不断增长，然而石油资源日益紧张造成芳烃尤其是 BTX 的价格居高不下。鉴于中国“富煤贫油”的能源结构现状，大力发展煤化工路线制芳烃具有非常重要的意义。在煤化工制芳烃技术中，以煤化工平台产品甲醇为原料制取芳烃的技术 (MTA) 研究最为广泛。甲醇制芳烃技术一般采用锌、镓、银等金属助剂改性的酸性 ZSM-5 分子筛催化剂，然而高温条件下金属容易升华或聚集，芳烃选择性下降快，催化剂寿命短，BTX 选择性不高，催化剂重生后性能下降明显等因素制约了甲醇制芳烃技术的大规模工业化应用。

因此，需要开发出一种有利于提高芳烃选择性和催化剂寿命，以及催化剂重生后性能无明显下降的利用甲醇制备芳烃的方法。

发明内容

本发明提供了一种有利于提高芳烃选择性和催化剂寿命，以及催化剂重生后性能无明显下降的利用甲醇制备芳烃的方法；该方法产生的效果主

要通过一氧化碳和作为催化剂的不含金属助剂的酸性 ZSM-分子筛来实现。

具体来讲，本发明提供的制备芳烃的方法包括将甲醇和一氧化碳通过载有不含金属助剂的酸性 ZSM-分子筛的催化剂的反应器，在反应条件下制备得到所述芳烃。

在一个具体实施方式中，所述甲醇和所述一氧化碳的摩尔比小于或等于 1:1。

在一个具体实施方式中，所述甲醇和所述一氧化碳的摩尔比小于或等于 1:20，且大于或等于 1:100。

在一个具体实施方式中，所述酸性 ZSM-5 分子筛为氢型 ZSM-5 分子筛。

在一个具体实施方式中，所述酸性 ZSM-5 分子筛中的硅和铝的原子比为 Si/Al=3-200。

在一个具体实施方式中，所述酸性 ZSM-5 分子筛中的硅和铝的原子比为 Si/Al=10-40。

在一个具体实施方式中，所述酸性 ZSM-5 分子筛是不经过金属助剂浸渍、不经过离子交换以及不经过物理混合的氢型 ZSM-5 分子筛。

在一个具体实施方式中，所述酸性 ZSM-5 分子筛具有微米结构、纳米结构、微孔结构、介孔-微孔结构中的至少一种。

在一个具体实施方式中，所述反应条件具体为：反应温度 350℃至 550℃，反应压力 0.5 MPa 至 10.0 MPa，甲醇质量空速 0.01 h⁻¹ 至 20 h⁻¹。

在一个具体实施方式中，反应温度 390℃至 480℃，反应压力 3 MPa 至 7 MPa，甲醇质量空速 0.3 h⁻¹ 至 3.0 h⁻¹。

在一个具体实施方式中，所述反应器为实现连续反应的固定床反应器、移动床反应器或流化床反应器。

在一个具体实施方式中，所述反应器为固定床反应器。

所述反应器为一个或多个固定床反应器。可以采用连续反应的形式。固定床反应器可以为一个，也可以为多个。当采用多个固定床反应器时，反应器之间可以是串联、并联、或者串联与并联相结合的形式。

本发明能产生的有益效果包括：

1) 本发明所提供的方法与现有技术相比，在甲醇芳构化反应中加入

一氧化碳，能提高并稳定芳烃尤其是 BTX 选择性，同时也延长了催化剂单程寿命。

2) 本发明所提供的方法与现有技术相比，在一氧化碳气氛下甲醇芳构化失活的催化剂经过多次重生后性能无明显下降。

3) 本发明所提供的方法与现有技术相比，催化剂制备工艺省略了添加金属助剂这一步，简化了工艺。

4) 本发明所提供的方法与现有技术相比，催化剂不需要添加金属助剂，大大节约了成本，并且有利于环境保护。

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，本发明的实施例中的原料可通过商业途径购买。

实施例中分析方法以及转化率、选择性计算如下：

利用带有气体自动进样器、连接 TDX-1 填充柱的 TCD 检测器以及连接 FFAP 毛细管柱的 FID 检测器的 Agilent7890 气相色谱仪进行自动分析。

在本发明的一些实施例中，转化率和选择性都基于碳摩尔数进行计算：

甲醇转化率=[(进料中甲醇碳摩尔数) - (出料中甲醇碳摩尔数)]
÷ (进料中甲醇碳摩尔数) × 100%

液烃(含 5 个碳及以上的烃类)选择性=(出料中液烃的碳摩尔数)
÷ (出料中所有产物的碳摩尔数) × 100%

芳烃选择性=(出料中芳烃的碳摩尔数) ÷ (出料中所有产物的碳摩尔数) × 100%

BTX 选择性=(出料中 BTX 的碳摩尔数) ÷ (出料中所有产物的碳摩尔数) × 100%

实施例 1

将南开大学催化剂厂购买的 10 g Si/Al=19 (原子比) 的氢型 ZSM-5 分子筛，简称为 HZSM-5(19)，压片后筛分成 20~40 目的颗粒，装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度 (T) = 350℃，反应压力 (P) = 0.5 MPa，甲醇质

量空速 (WHSV) = 0.01h^{-1} , 一氧化碳: 甲醇 (CO:MeOH) = 1:1。反应稳定后, 用气相色谱分析产物, 反应结果见表 1。

实施例 2

将南开大学催化剂厂购买的 10 g Si/Al=200 (原子比) 的氢型 ZSM-5 分子筛, 简称为 HZSM-5(200), 压片后筛分成 20~40 目的颗粒, 装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内, 用 100 ml/min 氮气在 550°C 下活化 4 h, 以下条件下反应: 反应温度 (T) = 550°C, 反应压力 (P) = 10 MPa, 甲醇质量空速 (WHSV) = 20h^{-1} , 一氧化碳: 甲醇 (CO:MeOH) = 100:1。反应稳定后, 用气相色谱分析产物, 反应结果见表 1。

实施例 3

将上海卓悦公司购买的 10 g Si/Al=4 (原子比) 的氢型 ZSM-5 分子筛, 简称为 HZSM-5(4), 压片后筛分成 20~40 目的颗粒, 装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内, 用 100 ml/min 氮气在 550°C 下活化 4 h, 以下条件下反应: 反应温度 (T) = 450°C, 反应压力 (P) = 5 MPa, 甲醇质量空速 (WHSV) = 2h^{-1} , 一氧化碳: 甲醇 (CO:MeOH) = 40:1。反应稳定后, 用气相色谱分析产物, 反应结果见表 1。

实施例 4

将上海卓悦公司购买的 10 g Si/Al=70 (原子比) 的氢型 ZSM-5 分子筛, 简称为 HZSM-5(70), 压片后筛分成 20~40 目的颗粒, 装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内, 用 100 ml/min 氮气在 550°C 下活化 4 h, 以下条件下反应: 反应温度 (T) = 400°C, 反应压力 (P) = 3 MPa, 甲醇质量空速 (WHSV) = 1h^{-1} , 一氧化碳: 甲醇 (CO:MeOH) = 20:1。反应稳定后, 用气相色谱分析产物, 反应结果见表 1。

实施例 5

将上海卓悦公司购买的 10 g Si/Al=40 (原子比) 的氢型 ZSM-5 分子筛, 简称为 HZSM-5(40), 压片后筛分成 20~40 目的颗粒, 装入内径为 16 mm

的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度(T)=400℃，反应压力(P)=3 MPa，甲醇质量空速(WHSV) = 1 h⁻¹，一氧化碳：甲醇(CO:MeOH)=20:1。反应稳定后，用气相色谱分析产物，反应结果见表 1。

实施例 6

将奥科公司购买的 10 g Si/Al=25（原子比）的氢型 ZSM-5 分子筛，简称为 HZSM-5(25)，压片后筛分成 20~40 目的颗粒，装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度(T)=400℃，反应压力(P)=3 MPa，甲醇质量空速(WHSV) = 1 h⁻¹，一氧化碳：甲醇(CO:MeOH)=20:1。反应稳定后，用气相色谱分析产物，反应结果见表 1。

实施例 7

将奥科公司购买的 10 g Si/Al=25（原子比）的氢型 ZSM-5 分子筛，简称为 HZSM-5(25)，压片后筛分成 20~40 目的颗粒，装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度(T)=390℃，反应压力(P)=3 MPa，甲醇质量空速(WHSV) =0.3 h⁻¹，一氧化碳：甲醇(CO:MeOH)=20:1。反应稳定后，用气相色谱分析产物，反应结果见表 1。

实施例 8

将奥科公司购买的 10 g Si/Al=25（原子比）的氢型 ZSM-5 分子筛，简称为 HZSM-5(25)，压片后筛分成 20~40 目的颗粒，装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度(T)=480℃，反应压力(P)=7 MPa，甲醇质量空速(WHSV) =3 h⁻¹，一氧化碳：甲醇(CO:MeOH)=100:1。反应稳定后，用气相色谱分析产物，反应结果见表 1。

实施例 9

将南开大学催化剂厂购买的 10 g Si/Al=30（原子比）的氢型 ZSM-5 分子筛，简称为 HZSM-5(30)，压片后筛分成 20~40 目的颗粒，装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度（T）=400℃，反应压力（P）=3 MPa，甲醇质量空速（WHSV）=1 h⁻¹，一氧化碳：甲醇（CO:MeOH）=20:1。反应稳定后，用气相色谱分析产物，反应结果见表 1。

对比例 1

将南开大学催化剂厂购买的 10 g Si/Al=30（原子比）的氢型 ZSM-5 分子筛，简称为 HZSM-5(30)，压片后筛分成 20~40 目的颗粒，装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度（T）=400℃，反应压力（P）=3 MPa，甲醇质量空速（WHSV）=1 h⁻¹，氮气：甲醇（N₂:MeOH）=20:1。反应稳定后，用气相色谱分析产物，反应结果见表 1。

对比例 2

将南开大学催化剂厂购买的 10 g Si/Al=30（原子比）的氢型 ZSM-5 分子筛，简称为 HZSM-5(30)，压片后筛分成 20~40 目的颗粒，装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度（T）=400℃，反应压力（P）=0.1 MPa，甲醇质量空速（WHSV）=1 h⁻¹，氮气：甲醇（N₂:MeOH）=20:1。反应稳定后，用气相色谱分析产物，反应结果见表 1。

对比例 3

将南开大学催化剂厂购买的 10 g Si/Al=30（原子比）的氢型 ZSM-5 分子筛，简称为 HZSM-5(30)，压片后筛分成 20~40 目的颗粒，装入内径为 16 mm 的不锈钢反应管内，用 100 ml/min 氮气在 550℃ 下活化 4 h，以下条件下反应：反应温度（T）=400℃，反应压力（P）=3 MPa，甲醇质量空速（WHSV）=1 h⁻¹，没有其它载气。反应稳定后，用气相色谱分析

产物，反应结果见表 1。

表 1 实施例 1-7 和对比例 1-3 中的催化反应结果

实施 例/ 对比 例	催化剂	反应条件	反应时 间 (h)	甲醇转化 率 (%)	液烃选择 性 (%)	芳烃选择性 (%)	BTX 选 择性(%)
实施 例 1	HZSM-5(19)	T=350 °C; P=0.5 MPa; WHSV=0.01h ⁻¹ ; CO:MeOH=1:1	5	100	74.3	68.9	63.4
实施 例 2	HZSM-5(200)	T=550 °C; P=10 MPa; WHSV=20 h ⁻¹ ; CO:MeOH=100:1	5	100	76.8	70.6	65.8
实施 例 3	HZSM-5(4)	T=450 °C; P=5 MPa; WHSV=2 h ⁻¹ ; CO:MeOH=40:1	5	100	80.0	72.3	66.6
实施 例 4	HZSM-5(70)	T=400 °C; P=3 MPa; WHSV=1 h ⁻¹ ; CO:MeOH=20:1	5	100	82.9	74.8	70.8
实施 例 5	HZSM-5(40)	T=400 °C; P=3 MPa; WHSV=1 h ⁻¹ ; CO:MeOH=20:1	5	100	80.3	71.7	68.2
实施 例 6	HZSM-5(25)	T=400 °C; P=3 MPa; WHSV=1 h ⁻¹ ; CO:MeOH=20:1	5	100	82.4	73.4	69.9
实施 例 7	HZSM-5(25)	T=390 °C; P=3 MPa; WHSV=0.3 h ⁻¹ ; CO:MeOH=20:1	5	100	79.8	71.8	70.0
实施 例 8	HZSM-5(25)	T=480 °C; P=7 MPa; WHSV=3.0 h ⁻¹ ; CO:MeOH=100:1	5	100	78.5	72.2	71.6
实施 例 9	HZSM-5(30)	T=400 °C; P=3 MPa; WHSV=1 h ⁻¹ ; CO:MeOH=20:1	5	100	82.5	76.6	71.9
			20	100	82.4	76.6	71.8
			300	100	77.3	73.2	66.4
对比 例 1	HZSM-5(30)	T=400 °C; P=3 MPa; WHSV=1 h ⁻¹ ; N ₂ :MeOH=20:1	5	100	57.3	30.5	24.4
			20	100	48.6	25.4	20.0
			100	50.8	15.4	3.1	1.5
对比 例 2	HZSM-5(30)	T=400 °C; P=0.1 MPa; WHSV=1 h ⁻¹ ; N ₂ :MeOH=20:1	5	100	60.7	36.7	30.9
			20	100	41.0	28.9	22.2
			100	37.8	10.9	2.5	1.1
对比 例 3	HZSM-5(30)	T=400 °C; P=3 MPa; WHSV=1 h ⁻¹ ;	5	100	56.7	35.5	31.7
			20	100	44.3	27.9	21.2
			100	45.1	14.8	3.7	2.1

催化剂重生性能测试

实施例 10

将实施例 9 中失活后的催化剂利用体积分数为 2%氧气和 98%氮气的混合气，在 550°C 处理 10 h，使得催化剂重生一轮，在实施例 9 的条件下

反应。按照同样的方式重生五轮，选取每轮反应 20 h 后的催化活性数据进行比较，结果见表 2。

对比例 4

将实施例 9 中 HZSM-5(30)用等体积法浸渍硝酸锌溶液，干燥后在 550℃ 下煅烧得到锌含量为 2%的酸性 ZSM-5 分子筛，简称为 Zn/HZSM-5(30)，在实施例 9 的条件下反应，利用实施例 10 的条件进行重生，使得催化剂重生一轮，在实施例 9 的条件下反应。按照同样的方式重生五轮，选取每轮反应 20 h 后的催化活性数据进行比较，结果见表 2。

表 2 实施例 10 和对比例 4 中的催化反应结果

实施例/ 对比例	催化剂	新鲜/重 生轮数	甲醇转化 率 (%)	液烃选择 性 (%)	芳烃选择 性 (%)	BTX 选择 性 (%)	寿命 (h)
实施例 10	HZSM-5(30)	新鲜	100	82.4	76.6	71.8	1200
		重生 第一轮	100	83.3	75.8	72.0	1300
		重生 第二轮	100	82.9	76.1	71.9	1150
		重生 第三轮	100	83.0	75.9	71.8	1250
		重生 第四轮	100	82.8	75.6	71.3	1200
		重生 第五轮	100	83.2	76.0	72.1	1180
对比例 4	Zn/HZSM-5(30)	新鲜	100	80.0	75.8	68.9	500
		重生 第一轮	100	75.6	70.2	60.6	350
		重生 第二轮	100	70.5	62.9	54.7	280
		重生 第三轮	100	60.2	50.3	41.9	190
		重生 第四轮	100	58.8	48.7	37.9	150
		重生 第五轮	100	53.9	44.6	32.1	120

从表 2 可知，不含金属助剂的酸性 ZSM-5 分子筛在重生之后，其芳烃选择性、BTX 选择性和催化剂寿命都有明显的提高。

以上所述，仅是本申请的几个实施例，并非对本申请做任何形式的限制，虽然本申请以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案的范围，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，均属于技术方案

范围内。

权利要求

1、一种制备芳烃的方法，其特征在于，包括将甲醇和一氧化碳通过载有不含金属助剂的酸性 ZSM-分子筛的催化剂的反应器，在反应条件下制备得到所述芳烃。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述甲醇和所述一氧化碳的摩尔比小于或等于 1:1。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述甲醇和所述一氧化碳的摩尔比小于或等于 1:20，且大于或等于 1:100。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述酸性 ZSM-5 分子筛为氢型 ZSM-5 分子筛。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述酸性 ZSM-5 分子筛中的硅和铝的原子比为 Si/Al=3-200。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，所述酸性 ZSM-5 分子筛中的硅和铝的原子比为 Si/Al=10-40。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应条件具体为：反应温度 350℃至 550℃，反应压力 0.5 MPa 至 10.0 MPa，甲醇质量空速 0.01 h⁻¹ 至 20 h⁻¹。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，反应温度 390℃至 480℃，反应压力 3 MPa 至 7 MPa，甲醇质量空速 0.3 h⁻¹ 至 3.0 h⁻¹。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应器为实现连续反应的固定床反应器、移动床反应器或流化床反应器。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述反应器为固定床反应器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/098510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/20 (2006.01) i; C07C 15/02 (2006.01) n; C07C 15/04 (2006.01) n; C07C 15/06 (2006.01) n; C07C 15/08 (2006.01) n
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)

C07C 1; C07C 15

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)

VEN, CNABS, CKNI, CAPLUS: 大连化学物理研究所, 芳烃, 苯, 甲苯, 二甲苯, 一氧化碳, 甲醇, 二甲醚, 分子筛, 沸石, ZSM, aromatic hydrocarbon, benzene, toluene, xylene, carbon monoxide, CO, methanol, dimethylether, molecule sieve, zeolite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106518591 A (INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 22 March 2017 (22.03.2017), claims 1-10	1, 4-10
Y	CN 104326859 A (HUADIAN COAL INDUSTRY GROUP CO., LTD.; TSINGHUA UNIVERSITY), 04 February 2015 (04.02.2015), claims 1-3 and 7	1, 4-10
A	CN 104326859 A (HUADIAN COAL INDUSTRY GROUP CO., LTD.; TSINGHUA UNIVERSITY), 04 February 2015 (04.02.2015), claims 1-3 and 7	2-3
Y	US 4590321 A (MOBIL OIL CORP.), 20 May 1986 (20.05.1986), claims 1-7 and 11	1, 4-10
A	US 4590321 A (MOBIL OIL CORP.), 20 May 1986 (20.05.1986), claims 1-7 and 11	2-3
A	CN 103058807 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION; SINOPEC SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY), 24 April 2013 (24.04.2013), claim 1	1-10
A	US 4686312 A (MOBIL OIL CORP.), 11 August 1987 (11.08.1987), entire 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 13 November 2017	Date of mailing of the international search report 29 November 2017
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 LI, Yong Telephone No. (86-10) 62084574

International application No.
PCT/CN2017/098510

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

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/098510

A. 主题的分类 C07C 1/20(2006.01)i; C07C 15/02(2006.01)n; C07C 15/04(2006.01)n; C07C 15/06(2006.01)n; C07C 15/08(2006.01)n 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) C07C 1; C07C 15 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)) VEN, CNABS, CKNI, CAPLUS: 大连化学物理研究所, 芳烃, 苯, 甲苯, 二甲苯, 一氧化碳, 甲醇, 二甲醚, 分子筛, 沸石, ZSM, aromatic hydrocarbon, benzene, toluene, xylene, carbon monoxide, CO, methanol, dimethylether, molecule sieve, zeolite																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 106518591 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 权利要求1-10</td> <td>1, 4-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104326859 A (华电煤业集团有限公司 清华大学) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 权利要求1-3, 7</td> <td>1, 4-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104326859 A (华电煤业集团有限公司 清华大学) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 权利要求1-3, 7</td> <td>2-3</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 4590321 A (MOBIL OIL CORP) 1986年 5月 20日 (1986 - 05 - 20) 权利要求1-7, 11</td> <td>1, 4-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4590321 A (MOBIL OIL CORP) 1986年 5月 20日 (1986 - 05 - 20) 权利要求1-7, 11</td> <td>2-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103058807 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4686312 A (MOBIL OIL CORP) 1987年 8月 11日 (1987 - 08 - 11) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 106518591 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 权利要求1-10	1, 4-10	Y	CN 104326859 A (华电煤业集团有限公司 清华大学) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 权利要求1-3, 7	1, 4-10	A	CN 104326859 A (华电煤业集团有限公司 清华大学) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 权利要求1-3, 7	2-3	Y	US 4590321 A (MOBIL OIL CORP) 1986年 5月 20日 (1986 - 05 - 20) 权利要求1-7, 11	1, 4-10	A	US 4590321 A (MOBIL OIL CORP) 1986年 5月 20日 (1986 - 05 - 20) 权利要求1-7, 11	2-3	A	CN 103058807 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 权利要求1	1-10	A	US 4686312 A (MOBIL OIL CORP) 1987年 8月 11日 (1987 - 08 - 11) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 106518591 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 权利要求1-10	1, 4-10																								
Y	CN 104326859 A (华电煤业集团有限公司 清华大学) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 权利要求1-3, 7	1, 4-10																								
A	CN 104326859 A (华电煤业集团有限公司 清华大学) 2015年 2月 4日 (2015 - 02 - 04) 权利要求1-3, 7	2-3																								
Y	US 4590321 A (MOBIL OIL CORP) 1986年 5月 20日 (1986 - 05 - 20) 权利要求1-7, 11	1, 4-10																								
A	US 4590321 A (MOBIL OIL CORP) 1986年 5月 20日 (1986 - 05 - 20) 权利要求1-7, 11	2-3																								
A	CN 103058807 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院) 2013年 4月 24日 (2013 - 04 - 24) 权利要求1	1-10																								
A	US 4686312 A (MOBIL OIL CORP) 1987年 8月 11日 (1987 - 08 - 11) 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 2017年 11月 13日		国际检索报告邮寄日期 2017年 11月 29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		受权官员 李勇 电话号码 (86-10)62084574																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/098510

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	106518591	A	2017年 3月 22日	无	
CN	104326859	A	2015年 2月 4日	CN	104326859 B 2016年 4月 20日
US	4590321	A	1986年 5月 20日	ZA	8602537 A 1987年 11月 25日
CN	103058807	A	2013年 4月 24日	CN	103058807 B 2015年 6月 10日
US	4686312	A	1987年 8月 11日	无	