

(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
2023年3月30日 (30.03.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/045105 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 2/86 (2006.01) *C10G 35/095* (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01) *C07C 15/08* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/137211

(22) 国际申请日: 2021年12月10日 (10.12.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111122218.0 2021年9月24日 (24.09.2021) 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: 于政锡 (YU, Zhengxi); 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)。 杨越 (YANG, Yue); 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); 中国北京市东城区北三环东路36号环球贸易中心B座17层1701室, Beijing 100013 (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, IT,

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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 P-XYLENE

(54) 发明名称: 一种制备对二甲苯的方法

(57) Abstract: Disclosed in the present application is a method for preparing p-xylene. Raw materials containing methanol, naphtha and CO₂ are reacted by means of a reactor equipped with a catalyst to generate p-xylene. By adding methanol, the product distribution is adjusted, significantly improving the selectivity of p-xylene. In addition, the component containing benzene and toluene in the aromatic hydrocarbon product is returned to a reaction system and co-fed with the raw materials to generate p-xylene, which realizes cyclic utilization of the raw materials and has extremely high economic benefits. The method is simple in process and high in feasibility, can greatly improve the selectivity and yield of p-xylene, has important application value, and provides a new way for large-scale utilization of CO₂.

(57) 摘要: 本申请公开了一种制备对二甲苯的方法, 将含有甲醇、石脑油和CO₂的原料通过装有催化剂的反应器, 反应, 生成对二甲苯。通过加入甲醇, 调节了产品分布, 显著的对二甲苯的选择性。另外, 将芳烃产品中含有苯和甲苯的组分返回反应系统, 并与所述原料共进料反应生成对二甲苯, 实现了原料的循环利用, 具有极高的经济效益。该方法工艺简单, 可实施性强, 可大幅提高对二甲苯的选择性和收率, 具有重要的应用价值, 为CO₂的大规模利用提供了一条新的途径。

WO 2023/045105 A1

一种制备对二甲苯的方法

技术领域

本申请涉及一种制备对二甲苯的方法，尤其是涉及一种在沸石分子筛基催化剂上甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯的方法，属于石油化工领域。

背景技术

随着现代工业的发展，二氧化碳 (CO₂) 作为主要的温室气体，其在大气中的浓度与日俱增，从而导致温室效应的日益凸显。2020 年，全球 CO₂ 排放量已达 340 亿吨，我国 CO₂ 排放量超过 100 亿吨。2020 年，在第 75 届联合国大会期间，中方提出 CO₂ 排放力争于 2030 年前达到峰值，努力争取 2060 年前实现碳中和。因此，CO₂ 的回收、固定和资源化利用，已成为世界各国密切关注的问题。从资源角度，CO₂ 是世界上最为廉价的碳一资源。

以三苯 (苯、甲苯、对二甲苯) 为代表的芳烃是基础化工原料，其中，对二甲苯是芳烃中最受关注的产品，市场规模庞大，且大量依赖进口。2019 年，对二甲苯产量 1346 万吨，进口量达 1594 万吨，对外依存度 52%。工业上，对二甲苯主要由石脑油通过催化重整、芳烃联合装置来生产，步骤繁多，过程复杂，投资巨大，且因此绝大部分芳烃都来自石脑油制芳烃技术。其中，石脑油催化重整生产的芳烃占石油基芳烃量的 80%。因此，大力发展 CO₂ 利用技术，特别将 CO₂ 转化为芳烃，具有重要的经济和社会意义，一方面能够解决我国化学品不足的局面，另一方面由于芳烃产品市场规模大，能够较大规模的实现 CO₂ 减排。

CN108160104A 公开了一种二氧化碳加氢制芳烃的催化剂及其制备方法和应用，采用机械混合、研磨混合或球磨混合的纳米金属氧化物 & ZSM-5 分子筛催化剂，二氧化碳加氢产物中 C₅₊ 含量达 80%，芳烃选择性达 70% 以上。CN107840778A 公开了一种在复合催化剂作用下二氧化碳加氢制取芳烃的方法，所述的复合催化剂由铁基二氧化碳加氢制低碳烯烃催化剂作为第一组分，与主要起到烯烃芳构化作用的金属改性或不改性分子筛混合而成，该复合催化剂作用下 CO₂ 转化率为 33%，C₅₊ 烃选择性可以达到 65%，其中芳烃占 C₅₊ 烃的 63%。研究表明，CO₂ 首先在金属氧化物作用下被活化，然后与氢气反应生成的中间组分在分子筛作用下经历碳链增长、转移、成环等过程生成芳烃。上述研究都是通过 CO₂ 加氢制液态烃或芳烃，除了技术指标，氢气的来源也是制约其工业应用的关键问题。

发明内容

本申请提供一种新的利用 CO₂ 制芳烃的技术路线，即利用石脑油作为原料，与 CO₂ 耦合制芳烃，为芳烃生产和 CO₂ 大规模利用提供了新的途径。

根据本申请的第一方面，提供一种制备对二甲苯的方法。该方法不仅可以制备得到二甲苯，同时还可以得到苯、甲苯，苯和甲苯可以作为反应原料进行循环利用。

一种制备对二甲苯的方法，将含有甲醇、石脑油和 CO₂ 的原料通过装有催化剂的反应器，反应，生成对二甲苯。

可选地，所述反应的条件：反应温度 450~650℃，反应压力 0.1~3.5MPa，石脑油重量空速 0.1~5 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.1~3 h⁻¹，甲醇重量空速 0.1~5 h⁻¹。

可选地，所述反应的条件：反应温度 500~600℃，反应压力 0.1~3MPa，石脑油重量空速 0.5~2 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.5~2 h⁻¹，甲醇重量空速 0.5~2 h⁻¹。

可选地，反应温度 500~600℃，反应压力 0.1~1MPa，石脑油重量空速 0.5~2 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.5~2 h⁻¹，甲醇重量空速 0.5~2 h⁻¹。

可选地，反应温度独立地选自 450℃、480℃、500℃、520℃、550℃、570℃、600℃、620℃、650℃ 中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，反应压力独立地选自 0.1MPa、0.15MPa、0.2MPa、0.5MPa、1.0MPa、1.5MPa、2.0MPa、2.5MPa、3MPa 中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，石脑油重量空速独立地选自 0.1 h⁻¹、0.2 h⁻¹、0.5 h⁻¹、0.7 h⁻¹、1 h⁻¹、1.2 h⁻¹、1.5 h⁻¹、2 h⁻¹、2.5 h⁻¹、3 h⁻¹、3.5 h⁻¹、4 h⁻¹、4.5 h⁻¹、5 h⁻¹ 中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，CO₂ 重量空速独立地选自 0.1 h⁻¹、0.2 h⁻¹、0.5 h⁻¹、0.7 h⁻¹、1 h⁻¹、1.2 h⁻¹、1.5 h⁻¹、2 h⁻¹、2.5 h⁻¹、3 h⁻¹ 中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，甲醇重量空速独立地选自 0.1 h⁻¹、0.2 h⁻¹、0.5 h⁻¹、0.7 h⁻¹、1 h⁻¹、1.2 h⁻¹、1.5 h⁻¹、2 h⁻¹、2.5 h⁻¹、3 h⁻¹、3.5 h⁻¹、4 h⁻¹、4.5 h⁻¹、5 h⁻¹ 中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 0.3~2: 1: 0.3~2。

可选地，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 0.3~1.5: 1: 0.3~1.5。

可选地，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 0.5~1.0: 1: 0.5~1.0。

可选地，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 1: 3: 2。

可选地，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 0.8: 1: 0.6。

可选地，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 0.8: 1: 1.2。

可选地，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 1.5: 1: 1.5。

可选地，将反应得到的混合物中含有苯和甲苯的组分从所得混合物中分离出来，并返回反应系统，并与所述原料在所述催化剂上共进料反应生成对二甲苯。

本申请中，通过将反应得到的混合物中含有苯和甲苯的组分从所得混合物中分离出来，即把副产品中的含有苯和甲苯的组分返回反应系统，实现了原料的循环利用。

可选地，所述催化剂为酸性分子筛。

可选地，所述酸性分子筛为 HZSM-5 沸石分子筛。

可选地，所述 HZSM-5 沸石分子筛的硅铝比 Si/Al=10~50。

可选地，所述 HZSM-5 沸石分子筛的硅铝比 Si/Al=15。

本申请中，HZSM-5 沸石分子筛的硅铝比不是影响催化活性的主要因素，选用通常用的硅铝比 Si/Al 即可。

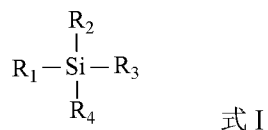
可选地，所述 HZSM-5 沸石分子筛为金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

可选地，所述金属改性用的金属选自 La、Zn、Ga、Fe、Mo、Cr 中的至少一种。

可选地，所述 HZSM-5 沸石分子筛为金属改性和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

本申请中，金属改性和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 沸石分子筛是指对 HZSM-5 沸石分子筛进行金属改性后继续进行硅烷化试剂改性。

可选地，所述硅烷化试剂改性用的硅烷化试剂选自具有以下化学式的化合物中的至少一种：



其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自独立地选自 C₁₋₁₀ 的烷基、C₁₋₁₀ 的烷氧基中的至少一种。

可选地，所述 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 中的至少一个选自 C₁₋₁₀ 的烷氧基。

可选地，所述硅烷化试剂选自硅酸四乙酯和\或硅酸四甲酯。

可选地，在反应前，还包括催化剂的制备步骤：

将 HZSM-5 沸石分子筛置于金属盐溶液中，浸渍，干燥，焙烧，得到所述金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

可选地，所述金属改性的方法包括：将 HZSM-5 沸石分子筛置于金属盐溶液中，浸渍，干燥，焙烧，得到所述金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

可选地，所述浸渍的条件：浸渍温度 60~100℃，浸渍时间 2~10 小时。

可选地，所述浸渍的条件：浸渍温度 70~90℃，浸渍时间 4~8 小时。

可选地，浸渍温度独立地选自 60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃、100℃ 中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，浸渍时间独立地选自 2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h 中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，所述 HZSM-5 沸石分子筛和金属盐溶液的固液比为 1: 20~1: 1。

其中，固液比指的是质量比。

可选地，所述 HZSM-5 沸石分子筛和金属盐溶液的固液比为 1: 10~1: 1。

可选地，所述 HZSM-5 沸石分子筛和金属盐溶液的固液比独立地选自 1: 10、1: 9、1: 8、1: 7、1: 6、1: 5、1: 4、1: 3、1: 2、1: 1 中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，所述金属盐为金属改性用的金属对应的可溶性金属盐。

本申请中，可溶性金属盐可为金属改性用的金属对应的硝酸盐、硫酸盐等。如硝酸锌、硝酸镓、硝酸镧、硝酸铈等。

可选地，所述金属改性的方法中，干燥的条件为：在空气气氛、100~150℃条件下干燥。

可选地，所述金属改性的方法中，焙烧的条件为：在空气气氛、500~700℃下焙烧。

可选地，在反应前，催化剂的制备还包括以下步骤：将含有硅烷化试剂的物料和金属改性后的 HZSM-5 沸石分子筛接触处理，非活性气体吹扫，焙烧，得到所述金属改性和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

可选地，所述硅烷化试剂改性的方法包括：将含有硅烷化试剂的物料和金属改性后的 HZSM-5 沸石分子筛接触处理，非活性气体吹扫，焙烧，得到所述金属改性和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

可选地，所述接触处理的温度为 250~450℃。

可选地，所述接触处理的温度为 300~400℃。

可选地，所述硅烷化试剂的重量空速为 0.02~0.5 h⁻¹。

可选地，所述硅烷化试剂的重量空速为 0.05~0.4 h⁻¹。

可选地，所述接触处理的温度为 300℃。

可选地，所述硅烷化试剂的重量空速为 0.2 h⁻¹。

可选地，所述非活性气体选自氮气、氦气、氩气中的至少一种。

可选地，接触处理的温度独立地选自 250℃、270℃、300℃、320℃、350℃、370℃、400℃、420℃、450℃中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，所述硅烷化试剂的重量空速独立地选自 0.02 h⁻¹、0.05 h⁻¹、0.1 h⁻¹、0.15 h⁻¹、0.2 h⁻¹、0.25 h⁻¹、0.3 h⁻¹、0.35 h⁻¹、0.4 h⁻¹、0.45 h⁻¹、0.5 h⁻¹中的任意值或任意两者之间的范围值。

可选地，所述硅烷化试剂改性的方法中，焙烧的条件为：400℃~650℃温度下通入空气焙烧。

可选地，所述反应器为固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器。

可选地，所述石脑油选自加氢裂化石脑油、催化裂化石脑油、抽余油、拔头油、煤直接液化石脑油中的至少一种。

可选地，所述石脑油的烃类的碳数分布范围为 C₄-C₁₂。

作为本申请的另一方面，还提供了一种制备对二甲苯的工艺流程，包括：将含有石脑油、CO₂ 和甲醇的原料进料至反应系统，和催化剂接触反应，得到混合物 A，混合物 A 进入第一分离系统，分离得到 C₅₊组分，C₅₊组分进入第二分离系统，分离得到对二甲苯。

可选地，C₅₊组分进入第二分离系统，分离得到含有苯和甲苯的组分，将含有苯和甲苯的组分与含有石脑油、CO₂ 和甲醇的原料共进料至反应系统。

一种用于甲醇、石脑油和 CO₂ 的原料制备对二甲苯的催化剂的制备方法，包括：

将 HZSM-5 沸石分子筛置于金属盐溶液中，浸渍，干燥，焙烧，得到所述金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

一种用于甲醇、石脑油和 CO₂ 的原料制备对二甲苯的催化剂的制备方法，包括：

(1) 将 HZSM-5 沸石分子筛置于金属盐溶液中，浸渍，干燥，焙烧，得到所述金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛；

(2) 将含有硅烷化试剂的物料和金属改性后的 HZSM-5 沸石分子筛接触处理，非活性气体吹扫，焙烧，得到所述金属改性和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

一种制备对二甲苯的方法，包括如下步骤：

(S1) 制备催化剂的步骤；

将 HZSM-5 沸石分子筛置于金属盐溶液中，浸渍，干燥，焙烧，得到所述金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛；

(S2) 将含有甲醇、石脑油和 CO₂ 的原料通过装有 (S1) 步骤制备得到的催化剂的反应器，反应，生成对二甲苯。

可选地，步骤 (s1) 制备催化剂的步骤还包括：

将含有硅烷化试剂的物料和金属改性后的 HZSM-5 沸石分子筛接触处理，非活性气体吹扫，焙烧，得到所述金属改性和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 沸石分子筛。

具体的制备条件如上所述。

本申请中，如无特别说明，所给出的数据范围选自范围中的任意值，且包含范围的端点值。

本申请中，C₁₋₁₀ 的烷基、C₁₋₁₀ 的烷氧基中的 C₁₋₁₀，是指烷基、烷氧基中的总碳原子数目为 1-10。

本申请能产生的有益效果包括：

1) 本申请所提供的利用石脑油和 CO₂ 耦合来制备对二甲苯的方法, 通过加入甲醇, 调节了产品分布, 显著地提高了对二甲苯的选择性。

2) 本申请所提供的利用石脑油和 CO₂ 耦合来制备对二甲苯的方法, 原料中加入甲醇, 并将副产品中的含有苯和甲苯的组分返回反应系统, 实现了原料的循环利用, 具有极高的经济效益。

3) 本申请所提供的制备对二甲苯的方法, 工艺简单, 可实施性强, 可大幅提高对二甲苯的选择性和收率, 具有重要的应用价值, 为 CO₂ 的大规模利用提供了一条新的途径。

附图说明

图 1 为制备对二甲苯的工艺流程示意图。

具体实施方式

下面结合实施例详述本申请, 但本申请并不局限于这些实施例。

如无特别说明, 本申请的实施例中的原料和催化剂均通过商业途径购买, 未经处理直接使用, 所用仪器设备采用厂家推荐的方案和参数。

实施例中, 固定床反应器内径为 1.5cm。

本申请提供的制备对二甲苯的方法, 工艺流程示意图如图 1 所示。

参见图 1, 首先将含有石脑油、CO₂ 和甲醇的原料进料至反应系统, 使含有石脑油、CO₂ 和甲醇的原料在反应系统中与催化剂接触发生反应, 得到混合物 A。混合物 A 进入第一分离系统, 分离得到其它组分和 C₅₊组分。C₅₊组分进入第二分离系统, 分离得到含有苯和甲苯的组分、对二甲苯和其它 C₅₊组分的产物。将含有苯和甲苯的组分泵送回反应系统以生成对二甲苯, 最后分离对二甲苯。

在本申请的实施例中, 石脑油的类型为煤直接液化石脑油, 其具体组成为如下表所示:

煤直接液化石脑油的组成

碳数	正构烷烃	异构烷烃	环烷烃	芳烃
6	0.03	0.00	0.00	0.00
7	3.76	0.71	31.85	1.60
8	9.36	2.62	27.53	1.94
9	2.03	2.44	13.88	0.40
10	0.15	0.75	0.74	0.07
11	0.01	0.03	0.10	0.00
总计	15.34	6.55	74.10	4.01

实施例 1 固定床用 HZSM-5 成型分子筛样品的制备

将 100 g HZSM-5 沸石分子筛原粉 (南开大学催化剂厂, Si/Al=15) 在空气气氛、550℃下焙烧 4 小时后, 压片成型并破碎、筛分得到 40~60 目粒径的成型分子筛颗粒, 记为 FX-HZSM-5。

实施例 2 固定床用锌改性 HZSM-5 分子筛成型样品的制备

将 100 g HZSM-5 沸石分子筛 (南开大学催化剂厂, Si/Al=15) 置于 10wt% 的硝酸锌水溶液中, HZSM-5 沸石分子筛与硝酸锌水溶液的质量比 (即固液比) 为 1/10, 在 80℃条件浸渍 6 小时, 沥干后在空气气氛、120℃条件下干燥 4 小时, 然后在空气气氛、550℃下焙烧 4 小时后制得 [Zn]HZSM-5 分子筛样品, 压片成型并破碎、筛分得到 40~60 目粒径的成型分子筛颗粒, 记为 FX-[Zn]HZSM-5。

实施例 3 固定床用镓改性 HZSM-5 分子筛成型样品的制备

将 100 g HZSM-5 沸石分子筛 (南开大学催化剂厂, Si/Al=15) 置于 10wt% 的硝酸镓水溶液中, HZSM-5 沸石分子筛与硝酸镓水溶液的质量比 (即固液比) 为 1/10, 在 80℃条件浸渍 6 小时, 沥干后在空气气氛、120℃条件下干燥 4 小时, 然后在空气气氛、550℃下焙烧 4 小时后 [Ga]HZSM-5 分子筛样品, 压片成型并破碎、筛分得到 40~60 目粒径的成型分子筛颗粒, 记为 FX-[Ga]HZSM-5。

实施例 4 固定床用镧改性 HZSM-5 分子筛成型样品的制备

将 100 g HZSM-5 沸石分子筛 (南开大学催化剂厂, Si/Al=15) 置于 10wt% 的硝酸镧水溶液中, HZSM-5 沸石分子筛与硝酸镧水溶液的质量比 (即固液比) 为 1/10, 在 90℃条件浸渍 4 小时, 沥干后在空气气氛、120℃条件下干燥 4 小时, 然后在空气气氛、550℃下焙烧 4 小时后 [La]HZSM-5 分子筛样品, 压片成型并破碎、筛分得到 40~60 目粒径

的成型分子筛颗粒，记为 FX-[La]HZSM-5。

实施例 5 固定床用铁改性 HZSM-5 分子筛成型样品的制备

将 100 g HZSM-5 沸石分子筛（南开大学催化剂厂，Si/Al=15）置于 10wt% 的硝酸铁水溶液中，HZSM-5 沸石分子筛与硝酸铁水溶液的质量比（即固液比）为 1/10，在 70℃ 条件浸渍 8 小时，沥干后在空气气氛、120℃ 条件下干燥 4 小时，然后在空气气氛、550℃ 下焙烧 4 小时后 [Fe]HZSM-5 分子筛样品，压片成型并破碎、筛分得到 40~60 目粒径的成型分子筛颗粒，记为 FX-[Fe]HZSM-5。

实施例 6 固定床用铬改性 HZSM-5 分子筛成型样品的制备

将 100 g HZSM-5 沸石分子筛（南开大学催化剂厂，Si/Al=15）置于 10wt% 的硝酸铬水溶液中，HZSM-5 沸石分子筛与硝酸铬水溶液的质量比（即固液比）为 1/10，在 70℃ 条件浸渍 8 小时，沥干后在空气气氛、120℃ 条件下干燥 4 小时，然后在空气气氛、550℃ 下焙烧 4 小时后 [Cr]HZSM-5 分子筛样品，压片成型并破碎、筛分得到 40~60 目粒径的成型分子筛颗粒，记为 FX-[Cr]HZSM-5。

实施例 7 流化床用锌改性 HZSM-5 成型分子筛样品的制备

将实施例 2 制备的 100g [Zn]HZSM-5 分子筛样品与含铝或硅的无定形粘结剂混合喷雾干燥成型，具体步骤为：

将 [Zn]HZSM-5 分子筛样品、拟薄水铝石、硅溶胶、黄原胶（生物胶）和水混合均匀，经过打浆、胶磨、去泡得到浆料；浆料中各组分的重量份数为：

[Zn]HZSM-5	35 重量份
Al ₂ O ₃	20 重量份
SiO ₂	45 重量份
H ₂ O	240 重量份
黄原胶	1 重量份

所得浆料经喷雾干燥成型，得到粒径分布 20~100μm 的微球颗粒样品；将微球颗粒样品在马弗炉中 550℃ 焙烧 3 小时后，得到磨损指数为 1.2 的 [Zn]HZSM-5 成型分子筛，记为 FL-[Zn]HZSM-5。

实施例 8 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制芳烃反应评价

在微型固定床反应装置上评价甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制芳烃反应。反应条件如下：将 5 克实施例 1 中制备的 FX-HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时。然后，甲醇、石脑油和 CO₂ 共进料；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=1:3:2，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.33 h⁻¹，甲醇重量空速 0.67 h⁻¹，反应压力 1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 1 所示。

表 1 实施例 8 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	89.27
CO ₂ 转化率(wt%)	33.24
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	68.05
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	2.97
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	24.79
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	4.37
乙烯	3.96
乙烷	8.41
丙烯	2.96
丙烷	7.92
C ₄	4.33
苯	19.51
甲苯	26.88
乙苯	0.81

对二甲苯	2.97
间二甲苯	6.19
邻二甲苯	2.82
C ₈₊ 芳烃	8.87

实施例 9 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制芳烃反应评价

在微型固定床反应装置上评价甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制芳烃反应。反应条件如下：将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时。然后，甲醇、石脑油和 CO₂ 共进料；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 2 所示。

表 2 实施例 9 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	92.37
CO ₂ 转化率(wt%)	38.21
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	77.08
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	6.98
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	23.99
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	4.17
乙烯	2.91
乙烷	6.05
丙烯	2.69
丙烷	6.14
C ₄	0.96
苯	10.87
甲苯	27.51
乙苯	0.56
对二甲苯	6.98
间二甲苯	15.88
邻二甲苯	6.23
C ₈₊ 芳烃	9.05

实施例 10 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300℃。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 60 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550℃，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-1。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550℃；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 3 所示。

表 3 实施例 10 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	92.23
CO ₂ 转化率(wt%)	27.29
甲醇转化率(wt%)	100.00

烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	8.50
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	71.95
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	77.17
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	32.53
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	95.84
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	1.89
乙烯	3.19
乙烷	2.95
丙烯	5.31
丙烷	4.07
C ₄	5.43
苯	7.69
甲苯	30.31
乙苯	1.38
对二甲苯	32.53
间二甲苯	0.96
邻二甲苯	0.45
C ₈₊ 芳烃	3.84

实施例 11 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

操作同实施例 10，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-1。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。根据实施例 10 中甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中的苯、甲苯组成配制成原料，并用微量进料泵进料（等同于将甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中分离出苯和甲苯，并用微量进料泵泵送回固定床反应器中）。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 4 所示。

表 4 实施例 11 催化剂的反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	91.27
CO ₂ 转化率(wt%)	24.13
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	10.94
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	63.03
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.17
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.18
乙烯	5.21
乙烷	3.08
丙烯	5.73
丙烷	3.83
C ₄	7.00
乙苯	2.13
对二甲苯	63.03
间二甲苯	1.68
邻二甲苯	0.83
C ₈₊ 芳烃	5.30

实施例 12 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 3 中制备的 FX-[Ga]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300℃。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 60 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550℃，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-2。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 5 所示。

表 5 实施例 12 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	89.96
CO ₂ 转化率(wt%)	24.09
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	8.98
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	72.39
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	77.15
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	34.30
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.10
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	1.43
乙烯	3.89
乙烷	2.83
丙烯	5.09
丙烷	3.92
C ₄	5.70
苯	7.27
甲苯	29.42
乙苯	1.25
对二甲苯	34.30
间二甲苯	0.93
邻二甲苯	0.46
C ₈₊ 芳烃	3.51

实施例 13 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

操作同实施例 12，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-2。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。根据实施例 12 中甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中的苯、甲苯组成配制成原料，并用微量进料泵进料（等同于将甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中分离出苯和甲苯，并用微量进料泵泵送回固定床反应器中）。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 6 所示。

表 6 实施例 13 催化剂的反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	85.78
CO ₂ 转化率(wt%)	22.01
甲醇转化率(wt%)	100.00

烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	13.77
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	60.41
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	95.91
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	1.97
乙烯	6.63
乙烷	3.15
丙烯	7.16
丙烷	3.62
C ₄	7.68
乙苯	1.67
对二甲苯	60.41
间二甲苯	1.79
邻二甲苯	0.78
C ₈₊ 芳烃	5.14

实施例 14 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 4 中制备的 FX-[La]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300℃。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 60 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550℃，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-3。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 ℃；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 7 所示。

表 7 实施例 14 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	85.07
CO ₂ 转化率(wt%)	20.11
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	10.01
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	70.08
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	74.63
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	31.02
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	95.88
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.92
乙烯	4.57
乙烷	3.43
丙烯	5.44
丙烷	3.55
C ₄	5.45
苯	9.33
甲苯	28.40
乙苯	1.20
对二甲苯	31.02

间二甲苯	0.89
邻二甲苯	0.44
C ₈₊ 芳烃	3.36

实施例 15 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

操作同实施例 14，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-3。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。根据实施例 14 中甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中的苯、甲苯组成配制成原料，并用微量进料泵进料（等同于将甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中分离出苯和甲苯，并用微量进料泵泵送回固定床反应器中）。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 8 所示。

表 8 实施例 15 催化剂的反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	83.16
CO ₂ 转化率(wt%)	18.11
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	14.14
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	60.20
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.11
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.85
乙烯	6.78
乙烷	2.66
丙烯	7.36
丙烷	4.01
C ₄	6.72
乙苯	1.71
对二甲苯	60.20
间二甲苯	1.62
邻二甲苯	0.81
C ₈₊ 芳烃	5.28

实施例 16 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 5 中制备的 FX-[Fe]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300°C。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 60 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550°C，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-4。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 9 所示。

表 9 实施例 16 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	81.29
CO ₂ 转化率(wt%)	22.23
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	13.78

烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	67.52
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	71.40
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	26.45
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.37
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	1.99
乙烯	5.40
乙烷	2.40
丙烯	8.38
丙烷	3.22
C ₄	7.21
苯	10.53
甲苯	29.54
乙苯	1.08
对二甲苯	26.45
间二甲苯	0.70
邻二甲苯	0.30
C ₈₊ 芳烃	2.80

实施例 17 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

操作同实施例 16，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-4。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。根据实施例 16 中甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中的苯、甲苯组成配制成原料，并用微量进料泵进料（等同于将甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中分离出苯和甲苯，并用微量进料泵泵送回固定床反应器中）。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 10 所示。

表 10 实施例 17 催化剂的反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	79.13
CO ₂ 转化率(wt%)	20.06
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	18.41
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	55.45
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	95.84
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.12
乙烯	7.24
乙烷	2.58
丙烯	11.17
丙烷	3.68
C ₄	8.55
乙苯	1.94
对二甲苯	55.45
间二甲苯	1.58
邻二甲苯	0.83
C ₈₊ 芳烃	4.86

实施例 18 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 6 中制备的 FX-[Cr]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300℃。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 60 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550℃，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-5。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 11 所示。

表 11 实施例 18 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	83.78
CO ₂ 转化率(wt%)	23.01
甲醇转化率 (wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	9.36
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	66.81
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	70.83
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	26.16
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.26
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.87
乙烯	3.91
乙烷	4.16
丙烯	5.45
丙烷	4.77
C ₄	8.02
苯	10.41
甲苯	29.21
乙苯	1.07
对二甲苯	26.16
间二甲苯	0.70
邻二甲苯	0.32
C ₈₊ 芳烃	2.95

实施例 19 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

操作同实施例 18，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-5。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。根据实施例 18 中甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中的苯、甲苯组成配制成原料，并用微量进料泵进料（等同于将甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中分离出苯和甲苯，并用微量进料泵泵送回固定床反应器中）。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 12 所示。

表 12 实施例 19 催化剂的反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	80.08
CO ₂ 转化率(wt%)	21.77
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	13.47

烃类产物中 PX 选择性(wt%)	55.41
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	95.52
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.86
乙烯	5.79
乙烷	4.36
丙烯	7.69
丙烷	5.08
C ₄	9.78
乙苯	1.32
对二甲苯	55.41
间二甲苯	1.68
邻二甲苯	0.92
C ₈₊ 芳烃	5.11

实施例 20 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定流化床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 10 克实施例 7 中制备的 FL-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定流化床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300℃。在氮气气氛下（质量流量计控制，200ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 75 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550℃，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯固定床催化剂，命名为 FLNCC-1。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 ℃；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 13 所示。

表 13 实施例 20 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	86.35
CO ₂ 转化率(wt%)*	23.66
甲醇转化率 (wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	6.14
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	68.53
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	73.87
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	30.21
二甲苯产物中 PX 选择性	96.30
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.96
乙烯	1.03
乙烷	3.89
丙烯	5.12
丙烷	5.01
C ₄	8.13
苯	7.88
甲苯	29.27
乙苯	1.11
对二甲苯	30.21
间二甲苯	0.78

邻二甲苯	0.38
C ₈₊ 芳烃	4.23

实施例 21 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯催化剂的制备和反应评价

操作同实施例 20，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制对二甲苯固定床催化剂，命名为 FLNCC-1。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。根据实施例 20 中甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中的苯、甲苯组成配制成原料，并用微量进料泵进料（等同于将甲醇、石脑油和 CO₂ 反应产物中分离出苯和甲苯，并用微量进料泵泵送回固定床反应器中）。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 14 所示。

表 14 实施例 21 催化剂的反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	83.26
CO ₂ 转化率(wt%)	20.95
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	7.86
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	59.94
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.06
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.16
乙烯	1.98
乙烷	4.01
丙烯	5.88
丙烷	5.71
C ₄	10.43
乙苯	1.34
对二甲苯	59.94
间二甲苯	1.63
邻二甲苯	0.83
C ₈₊ 芳烃	6.09

对比例 1 石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300°C。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 60 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550°C，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-1。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油（质量比）=0.8:1，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 15 所示。

表 15 对比例 1 催化剂的反应性能评价

石脑油转化率(wt%)	80.12
CO ₂ 转化率(wt%)	31.13
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	12.61
烃类产物中（苯+甲苯+PX）选择性(wt%)	69.06
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	73.73
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	12.31

二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	95.50
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.29
乙烯	5.4
乙烷	2.93
丙烯	7.21
丙烷	3.26
C ₄	5.18
苯	19.3
甲苯	37.45
乙苯	1.34
对二甲苯	12.31
间二甲苯	0.39
邻二甲苯	0.19
C ₈₊ 芳烃	2.75

可以看出,当原料中没有甲醇时候,烃类产物组成中,对二甲苯含量为 12.31%,和实施例 10 相比,因为甲醇的加入,对二甲苯含量提高到 32.53%。因此,甲醇的加入大大提高了对二甲苯的选择性。

实施例 22 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下:将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中,先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时,然后在氮气气氛下降温至 300℃。在氮气气氛下(质量流量计控制,100ml/min),将硅酸四乙酯泵入反应器,硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹,常压。进料 60 min 后停止进料,用氮气吹扫,升温至 550℃,在空气气氛下焙烧 4 小时,制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂,命名为 FXNCC-1。

然后,在氮气气氛下调节温度至反应温度 550℃;甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料,CO₂ 流量用质量流量计控制,原料 CO₂:石脑油:甲醇(质量比)=0.8:1:1.2,石脑油重量空速 1.0 h⁻¹,CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹,甲醇重量空速 1.2 h⁻¹,反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析,反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 16 所示。

表 16 实施例 22 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	90.19
CO ₂ 转化率(wt%)	25.87
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	6.58
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	69.37
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	77.43
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	44.36
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.04
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	1.96
乙烯	2.35
乙烷	3.76
丙烯	4.23
丙烷	5.31
C ₄	4.96
苯	4.32
甲苯	20.69

乙苯	1.26
对二甲苯	44.36
间二甲苯	1.18
邻二甲苯	0.65
C ₈₊ 芳烃	4.97

可以看出, 和实施例 10 相比, 当甲醇的添加量增加的时候, 烃类产物组成中, 对二甲苯含量由 32.53% 提高到 44.36%。进一步说明, 甲醇的加入提高了对二甲苯的选择性。

实施例 23 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下: 将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中, 先经 50 ml/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时, 然后在氮气气氛下降温至 400°C。在氮气气氛下 (质量流量计控制, 100ml/min), 将硅酸四乙酯泵入反应器, 硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹, 常压。进料 60 min 后停止进料, 用氮气吹扫, 升温至 550°C, 在空气气氛下焙烧 4 小时, 制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂, 命名为 FXNCC-6。

然后, 在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C; 甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料, CO₂ 流量用质量流量计控制, 原料 CO₂:石脑油:甲醇 (质量比) =0.8:1:0.6, 石脑油重量空速 1.0 h⁻¹, CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹, 甲醇重量空速 0.6 h⁻¹, 反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 17 所示。

表 17 实施例 23 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	90.03
CO ₂ 转化率(wt%)	25.21
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	7.76
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	72.28
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	76.27
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	32.44
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.85
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.11
乙烯	3.03
乙烷	3.17
丙烯	4.73
丙烷	5.15
C ₄	5.55
苯	8.42
甲苯	30.36
乙苯	0.98
对二甲苯	32.44
间二甲苯	0.69
邻二甲苯	0.37
C ₈₊ 芳烃	3.00

实施例 24 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下: 将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中, 先经 50 ml/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时, 然后在氮气气氛下降温至 300°C。在氮气气氛下 (质量流量计控制, 100ml/min), 将硅酸四乙酯泵入反应器, 硅酸四乙酯的重量空速为 0.4 h⁻¹, 常压。进料 60 min 后停止进料, 用氮气吹扫, 升温至 550°C, 在空气气氛下

焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-7。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 18 所示。

表 18 实施例 24 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	81.35
CO ₂ 转化率(wt%)	23.65
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	8.08
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	70.43
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	73.66
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	32.69
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	98.02
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	3.79
乙烯	4.22
乙烷	5.36
丙烯	3.86
丙烷	5.51
C ₄	3.60
苯	7.70
甲苯	29.37
乙苯	0.61
对二甲苯	32.69
间二甲苯	0.43
邻二甲苯	0.23
C ₈₊ 芳烃	2.63

实施例 25 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300°C。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.05 h⁻¹，常压。进料 240 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550°C，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-8。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 °C；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 19 所示。

表 19 实施例 25 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	91.01
CO ₂ 转化率(wt%)	26.85
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	8.01
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	71.62

烃类产物中芳烃选择性(wt%)	76.20
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	33.01
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.23
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	2.12
乙烯	3.50
乙烷	4.50
丙烯	4.51
丙烷	5.50
C ₄	3.67
苯	8.15
甲苯	29.17
乙苯	0.98
对二甲苯	33.01
间二甲苯	0.86
邻二甲苯	0.44
C ₈₊ 芳烃	3.59

实施例 26 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300℃。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 60 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550℃，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-1。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550 ℃；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=0.8:1:0.6，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.8 h⁻¹，甲醇重量空速 0.6 h⁻¹，反应压力 3MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 20 所示。

表 20 实施例 26 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	93.05
CO ₂ 转化率(wt%)	30.59
甲醇转化率(wt%)	100
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	1.70
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	74.72
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	81.44
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	30.39
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	86.80
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	3.62
乙烯	0.69
乙烷	4.49
丙烯	1.01
丙烷	5.48
C ₄	3.28
苯	8.81
甲苯	30.90

乙苯	1.05
对二甲苯	30.39
间二甲苯	3.01
邻二甲苯	1.61
C ₈₊ 芳烃	5.66

实施例 27 甲醇、石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂的制备和反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯催化剂。在线制备催化剂的条件如下：将 5 克实施例 2 中制备的 FX-[Zn]HZSM-5 催化剂装入固定床反应器中，先经 50 ml/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后在氮气气氛下降温至 300℃。在氮气气氛下（质量流量计控制，100ml/min），将硅酸四乙酯泵入反应器，硅酸四乙酯的重量空速为 0.2 h⁻¹，常压。进料 60 min 后停止进料，用氮气吹扫，升温至 550℃，在空气气氛下焙烧 4 小时，制得石脑油和 CO₂ 耦合转化制苯、甲苯和对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXNCC-1。

然后，在氮气气氛下调节温度至反应温度 550℃；甲醇、石脑油原料用微量进料泵进料，CO₂ 流量用质量流量计控制，原料 CO₂:石脑油:甲醇（质量比）=1.5:1:1.5，石脑油重量空速 1.0 h⁻¹，CO₂ 重量空速 1.5 h⁻¹，甲醇重量空速 1.5 h⁻¹，反应压力 0.1MPa。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 30 min 时取样分析。反应结果如表 21 所示。

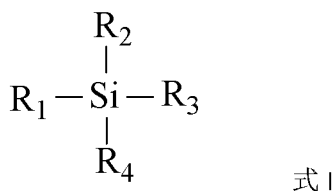
表 21 实施例 27 催化剂反应评价结果

石脑油转化率(wt%)	89.21
CO ₂ 转化率(wt%)	23.09
甲醇转化率(wt%)	100.00
烃类产物中(乙烯+丙烯)选择性(wt%)	12.29
烃类产物中 BTX 选择性(wt%)	70.15
烃类产物中芳烃选择性(wt%)	74.25
烃类产物中 PX 选择性(wt%)	28.57
二甲苯产物中 PX 选择性(wt%)	96.07
烃类产物组成(wt%)	
甲烷	1.59
乙烯	5.24
乙烷	2.71
丙烯	7.05
丙烷	3.34
C ₄	5.83
苯	8.42
甲苯	31.99
乙苯	1.03
对二甲苯	28.57
间二甲苯	0.76
邻二甲苯	0.41
C ₈₊ 芳烃	3.06

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、一种制备对二甲苯的方法，其特征在于，将含有甲醇、石脑油和 CO₂ 的原料通过装有催化剂的反应器，反应，生成对二甲苯。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应的条件：反应温度 450~650℃，反应压力 0.1~3.5MPa，石脑油重量空速 0.1~5 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.1~3 h⁻¹，甲醇重量空速 0.1~5 h⁻¹。
- 3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应的条件：反应温度 500~600℃，反应压力 0.1~3MPa，石脑油重量空速 0.5~2 h⁻¹，CO₂ 重量空速 0.5~2 h⁻¹，甲醇重量空速 0.5~2 h⁻¹。
- 4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 0.3~2: 1: 0.3~2。
- 5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，CO₂、石脑油和甲醇的用量比为 0.3~1.5: 1: 0.3~1.5。
- 6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将反应得到的混合物中含有苯和甲苯的组分从所得混合物中分离出来，并返回反应系统，并与所述原料在所述催化剂上共进料反应生成对二甲苯。
- 7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述催化剂为酸性分子筛。
- 8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述酸性分子筛为 HZSM-5 沸石分子筛。
- 9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述 HZSM-5 沸石分子筛的硅铝比 Si/Al=10~50。
- 10、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述 HZSM-5 沸石分子筛为金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。
- 11、根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，所述金属改性用的金属选自 La、Zn、Ga、Fe、Mo、Cr 中的至少一种。
- 12、根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述 HZSM-5 沸石分子筛为金属改性和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 沸石分子筛。
- 13、根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，所述硅烷化试剂改性用的硅烷化试剂选自具有以下化学式的化合物中的至少一种：



其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自独立地选自 C₁₋₁₀ 的烷基、C₁₋₁₀ 的烷氧基中的至少一种。

- 14、根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 中的至少一个选自 C₁₋₁₀ 的烷氧基。
- 15、根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述硅烷化试剂选自硅酸四乙酯和\或硅酸四甲酯。

- 16、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在反应前，还包括催化剂的制备步骤：
将 HZSM-5 沸石分子筛置于金属盐溶液中，浸渍，干燥，焙烧，得到所述金属改性的 HZSM-5 沸石分子筛。
- 17、根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述浸渍的条件：浸渍温度 60~100℃，浸渍时间 2~10 小时。
- 18、根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述 HZSM-5 沸石分子筛和金属盐溶液的固液比为 1: 20~1: 1。
- 19、根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于，所述金属盐为金属改性用的金属对应的可溶性金属盐。
- 20、根据权利要求 16 所述的方法，其特征在于，在反应前，催化剂的制备还包括以下步骤：将含有硅烷化试剂的物料和金属改性后的 HZSM-5 沸石分子筛接触处理，非活性气体吹扫，焙烧，得到所述金属改性和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 沸石分子筛。
- 21、根据权利要求 20 所述的方法，其特征在于，所述接触处理的温度为 250~450℃。
- 22、根据权利要求 20 所述的方法，其特征在于，所述硅烷化试剂的重量空速为 0.02~0.5 h⁻¹。
- 23、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应器为固定床反应器、流化床反应器或移动床反应器。

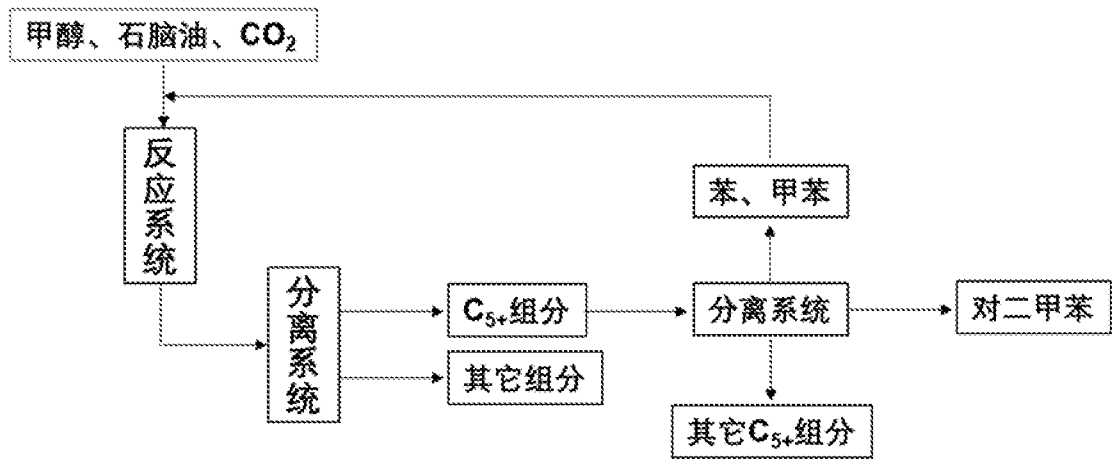


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/137211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C07C 2/86(2006.01)i; C10G 3/00(2006.01)i; C10G 35/095(2006.01)i; 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) C07C2/-; C10G3/-; C10G35/-; 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) CNTXT, CNKI, VEN: 中国科学院大连化学物理研究所, 二甲苯, 二氧化碳, CO2, 石脑油, 甲醇, 分子筛, +xylene, +xylol, carbon dioxide, naphtha, methanol, zeolite		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102199446 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORPORATION et al.) 28 September 2011 (2011-09-28) claims 1-12, and description, paragraph 7	1-23
A	JP 2019205969 A (NIPPON STEEL CORP.) 05 December 2019 (2019-12-05) claims 1-13	1-23
A	US 2018346394 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.) 06 December 2018 (2018-12-06) claims 1-20	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 June 2022		Date of mailing of the international search report 24 June 2022
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/137211

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102199446	A	28 September 2011	None			
JP	2019205969	A	05 December 2019	None			
US	2018346394	A1	06 December 2018	WO	2017093881	A1	08 June 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/137211

<p>A. 主题的分类</p> <p>C07C 2/86(2006.01)i; C10G 3/00(2006.01)i; C10G 35/095(2006.01)i; C07C 15/08(2006.01)n</p> <p>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</p>														
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C07C2/-; C10G3/-; C10G35/-; C07C15/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNXTX, CNKI, VEN:中国科学院大连化学物理研究所, 二甲苯, 二氧化碳, CO2, 石脑油, 甲醇, 分子筛, +xylene, +xylol, carbon dioxide, naphtha, methanol, zeolite</p>														
<p>C. 相关文件</p> <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>A</td> <td>CN 102199446 A (中国海洋石油总公司等) 2011年9月28日 (2011 - 09 - 28) 权利要求1-12, 说明书第7段</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019205969 A (NIPPON STEEL CORP) 2019年12月5日 (2019 - 12 - 05) 权利要求1-13</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2018346394 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV) 2018年12月6日 (2018 - 12 - 06) 权利要求1-20</td> <td>1-23</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	A	CN 102199446 A (中国海洋石油总公司等) 2011年9月28日 (2011 - 09 - 28) 权利要求1-12, 说明书第7段	1-23	A	JP 2019205969 A (NIPPON STEEL CORP) 2019年12月5日 (2019 - 12 - 05) 权利要求1-13	1-23	A	US 2018346394 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV) 2018年12月6日 (2018 - 12 - 06) 权利要求1-20	1-23
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	CN 102199446 A (中国海洋石油总公司等) 2011年9月28日 (2011 - 09 - 28) 权利要求1-12, 说明书第7段	1-23												
A	JP 2019205969 A (NIPPON STEEL CORP) 2019年12月5日 (2019 - 12 - 05) 权利要求1-13	1-23												
A	US 2018346394 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES BV) 2018年12月6日 (2018 - 12 - 06) 权利要求1-20	1-23												
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。		<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。												
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p>		<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>												
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年6月16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年6月24日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>尹晓娟</p> <p>电话号码 010-62084570</p>												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/137211

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	102199446	A	2011年9月28日	无			
JP	2019205969	A	2019年12月5日	无			
US	2018346394	A1	2018年12月6日	W0	2017093881	A1	2017年6月8日