

(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 11 月 1 日 (01.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/195865 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/06 (2006.01) **C07C 11/02** (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) **C07C 15/08** (2006.01)
C07C 2/86 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/082222

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 27 日 (27.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(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)。

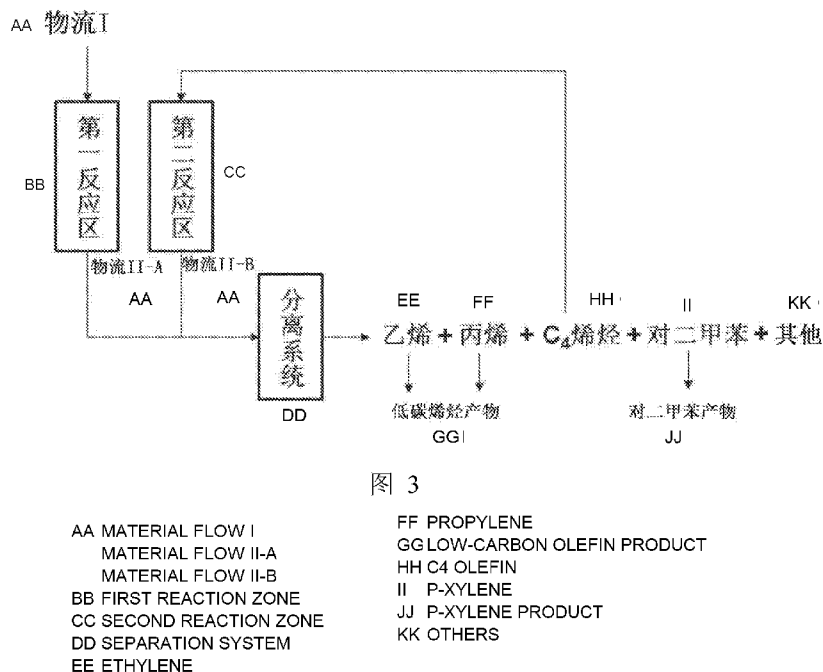
(72) 发明人: 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。于政锡 (YU, Zhengxi); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。朱书魁 (ZHU, Shukui); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。杨越 (YANG, Yue); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(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,

(54) Title: IN-SITU PREPARATION METHOD FOR CATALYST FOR PREPARING AT LEAST ONE OF TOLUENE, P-XYLENE AND LOW-CARBON OLEFIN, AND REACTION PROCESS

(54) 发明名称: 制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种的催化剂的原位制备方法及反应工艺



(57) Abstract: Disclosed is an in-situ preparation method for a catalyst for Reaction I: methanol and/or dimethyl ether with toluene are used to prepare a low-carbon olefin and co-produce p-xylene, and/or Reaction II: methanol and/or dimethyl ether with benzene are used to prepare at least one of toluene, p-xylene and a low-carbon olefin, comprising: contacting at least one of a phosphorus reagent, a silanizing reagent and water vapor with a molecular sieve in a reactor to prepare, in situ, the catalyst for the Reaction I and/or the Reaction II, wherein the reactor is a reactor of the Reaction I and/or the Reaction II. By directly preparing a catalyst in a reaction system,

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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))。

the entire chemical production process is simplified, the catalyst preparation and transfer steps are saved, and the operation thereof is easy. The catalyst prepared in situ can be directly used for in situ reactions.

(57) 摘要: 一种反应 I: 甲醇和/或二甲醚与甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯, 和/或反应 II: 甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种催化剂的原位制备方法, 将磷试剂、硅烷化试剂、水蒸气中的至少一种与反应器中的分子筛接触, 原位制备反应 I 和/或反应 II 的催化剂; 反应器为反应 I 和/或反应 II 的反应器。通过直接在反应系统中进行催化剂制备, 简化了整个化工生产的流程, 节省了催化剂制备和转移步骤, 易于操作。经过原位制备的催化剂可以直接进行原位反应。

制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种的催化剂的原位制备方法及其反应工艺

技术领域

本申请涉及一种制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种催化剂的原位制备方法及其制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种反应工艺，属于化学工程领域。

背景技术

乙烯和丙烯是庞大的石油化工产业的基石，绝大多数有机化工产品都是由乙烯和丙烯衍生而来。对二甲苯(PX)是生产 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)和 PTT(聚对苯二甲酸丙二醇酯)等聚酯的原料。近年来聚酯在纺织服装、饮料包装等领域的大量应用带动了 PTA (精对苯二甲酸)以及上游产品 PX 产量和消费量的快速增长。目前，PX 来源是主要采用石脑油重整得到的甲苯、C9 芳烃及混合二甲苯为原料通过歧化、异构化并通过吸附分离或深冷分离而制取，设备投资大，操作费用高。由于产物中对二甲苯的含量受热力学控制，对二甲苯在二甲苯异构体中只占 20%左右，而三个二甲苯异构体的沸点相差很小，采用普通的蒸馏技术不能得到高纯度对二甲苯，必须采用昂贵的吸附分离工艺。

USP 3,911,041, USP 4,049,573, USP 4,100,219 等专利公开了在磷、镁、硅等改性的 HZSM-5 催化剂上甲醇转化制取烯烃的反应；USP 5,367,100 和 USP 5,573,990 中公开了中科院大连化学物理研究所使用磷、镧改性的 HZSM-5 分子筛催化剂由甲醇或二甲醚制取低碳烯烃的反应。自 20 世纪 70 年代以来，国内外相继开展了甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术的研究，该方法以廉价易得的甲苯、甲醇为原料；一次反应产物中 PX 选择性高，其生产过程中可避免使用昂贵的吸附分离技术，通过简单的结晶分离即可获得高纯度的对二甲苯；产物中苯含量低。主要采用金属或/和非金属改性的 HZSM-5 分子筛催化剂。USP 4,250,345 使用磷和镁双元素改性的 ZSM-5 分子筛催化剂，在 450℃条件下对二甲苯的最佳选择性~98%。中国专利 CN101485994A 报道了一种 Pt、Si、Mg、P 和混合稀土元素共同修饰的 ZSM-5 催化剂，在甲苯/甲醇摩尔比为 2/1，反应温度为 460℃时，甲苯转化率>20%，PX 选择性>98%。中国专利 CN102716763A 公开了一种 P、Ni 元素改性和 SiO₂ 沉积改性的 HZSM-5 分子筛催化剂，采用该催化剂在固定床反应器中进行甲苯甲醇烷基化反应，甲苯转化率~31%，PX 选择性~91%。

上述报道表明，在 HZSM-5 分子筛催化剂上，既可实现甲醇转化制取低碳烯烃反应，也可实现甲醇甲苯烷基化制对二甲苯反应。然而，由于两个反应过程不同，其催化剂物化性质也存在较大差异。因此，采用适宜的改性方法制备一种催化剂可同时满足甲醇转化制低碳烯烃和甲醇甲苯烷基化制对二甲苯两个反应的要求，就可实现采用同一个催化剂同时生产低碳烯烃（乙烯、丙烯）和对二甲苯。中国专利 CN101417236A 中公开了一种甲苯甲醇烷基化制对二甲苯和低碳烯烃的流化床催化剂，采用碱土金属、非金属、稀土金属以及硅氧烷化合物修饰的 HZSM-5 分子筛催化剂，二甲苯产物中 PX 选择性达到 99%，乙烯和丙烯在 C₁-C₅ 不凝气中的选择性大于 90%，但甲苯转化率仅~20%，且未提及甲醇转化率；另外，该催化剂制备过程复杂，需要进行多次改性、焙烧过程。

因此，发展一种过程简单、易于操作的制对二甲苯或制低碳烯烃联产对二甲苯催化剂的在线制备方法具有重要的意义和显著的实际应用性。

发明内容

根据本申请的一个方面，提供一种过程简单、易于操作的催化剂的原位制备方法，所述催化剂为由含有甲醇和/或二甲醚的原料制对二甲苯、甲苯和/或低碳烯烃催化剂。通过直接在反应系统中进行催化剂制备，简化了整个化工生产的流程，节省了催化剂制备和转移步骤，易于操作，打破了现有化工领域中，先在催化剂生产单位制备好成品催化剂，再运输至化工生产单位，装填好催化剂再开车生产的传统生产模式，克服了多相催化领域大规模工业化生产中的技术偏见。

该催化剂的原位制备方法，将改性剂与反应器中的分子筛接触，原位制备由含有甲醇和/或二甲醚的原料制对二甲苯、甲苯和/或低碳烯烃的催化剂；

所述反应器为由含有甲醇和/或二甲醚的原料制备对二甲苯、甲苯和/或低碳烯烃反应的反应器。

优选地,所述改性剂包括以下至少一种:

改性剂 I: 磷试剂和硅烷化试剂;

改性剂 II: 硅烷化试剂;

改性剂 III: 硅烷化试剂和水蒸气;

改性剂 IV: 磷试剂、硅烷化试剂和水蒸气;

优选地,所述催化剂为以下至少一种反应的催化剂:

反应 I: 甲醇和/或二甲醚与甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯;

反应 II: 甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种。

优选地,所述反应器为发生反应 I 或反应 II 中至少一个反应的反应器。

作为一个优选的实施方式,所述反应 I 为甲醇和/或二甲醚与甲苯制对二甲苯。

作为一个进一步优选的实施方式,所述反应 I 为甲醇与甲苯制对二甲苯。

作为一种实施方式,所述反应 II 为甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃。

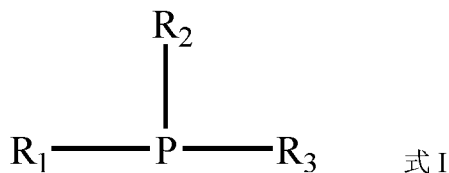
作为一个优选的实施方式,所述反应 II 为甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯联产对二甲苯。

作为一个优选的实施方式,所述反应 II 为甲醇和/或二甲醚与苯制对二甲苯联产低碳烯烃。

作为一个进一步优选的实施方式,所述反应 II 为甲醇和/或二甲醚与苯制对二甲苯。

作为一个更进一步优选的实施方式,所述反应 II 为甲醇与苯制对二甲苯。

作为一种实施方式,所述磷试剂选自有机磷化合物中的至少一种。优选地,所述磷试剂选自具有式 I 所示化学式的化合物中的至少一种:



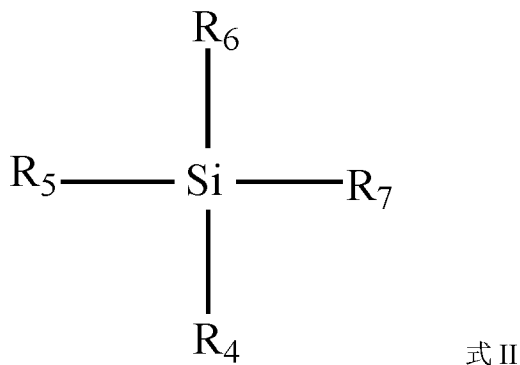
R_1 , R_2 , R_3 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

进一步优选地,所述式 I 中 R_1 , R_2 , R_3 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷氧基。

优选地,所述式 I 中 R_1 、 R_2 、 R_3 中至少有一个选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。进一步优选地,所述式 I 中 R_1 , R_2 , R_3 中至少有一个选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷氧基。更进一步优选地,所述式 I 中 R_1 , R_2 , R_3 为相同的烷氧基。

作为一种实施方式,所述磷试剂选自三甲氧基磷、三乙氧基磷、三丙氧基磷、三丁氧基磷、甲基二乙氧基磷中的至少一种。

作为一种实施方式,所述硅烷化试剂选自有机硅化合物中的至少一种。优选地,所述硅烷化试剂选自具有式 II 所示化学式的化合物中的至少一种:



R_4 , R_5 , R_6 , R_7 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

进一步优选地,所述式 II 中 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 的烷氧基。

优选地,所述式 II 中 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 中至少有一个选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。进一步优选地,所述式 II

中 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 中至少有一个选自 C_1 ~ C_5 的烷氧基。更进一步优选地, 所述式 II 中 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 为相同的烷氧基。

作为一种实施方式, 所述硅烷化试剂选自硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、硅酸四丙酯、硅酸四丁酯中的至少一种。

优选地, 所述反应器选自固定床、流化床、移动床反应器中的至少一种。

优选地, 所述分子筛为根据反应器类型成型后的成型分子筛;

所述成型分子筛由分子筛组成; 或者

所述成型分子筛中含有分子筛和粘结剂。

作为可选择的实施方式, 所述成型分子筛由分子筛压片破碎成型、将分子筛与粘结剂混合挤条后断条成型、将分子筛与粘结剂混合喷雾干燥成型中的一种方法制备得到。

优选地, 所述分子筛选自具有 MFI 骨架结构的分子筛、具有 MEL 骨架结构的分子筛中的至少一种。

进一步优选地, 所述分子筛为 HZSM-5 分子筛和/或 HZSM-11 分子筛。

优选地, 所述分子筛中的硅铝比(原子比) $Si/Al=5\sim35$ 。

优选地, 所述催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤:

(1) 将成型分子筛置于反应器中;

(2) 向反应器中通入含有改性剂的物料;

(3) 停止向反应器中通入所述含有改性剂的物料, 将反应器温度升至 400°C 以上并通入空气焙烧后, 即得所述催化剂。

优选地, 步骤(2)中的物料 A 含有原料中的至少一种和改性剂。

优选地, 步骤(2)中的物料 A 含有甲苯和/或苯。

优选地, 步骤(2)为向反应器中通入含有改性剂 I 的物料 A; 所述改性剂 I 含有磷试剂和硅烷化试剂。

进一步优选地, 步骤(2)中的物料 A 含有改性剂 I 和甲苯。

优选地, 步骤(2)为 130°C ~ 500°C 条件下, 向反应器中通入含有磷试剂和硅烷化试剂的物料 A。

优选地, 物料 A 含有磷试剂、硅烷化试剂和甲苯。

进一步优选地, 步骤(2)所述物料 A 中磷试剂与硅烷化试剂的质量比为:

硅烷化试剂:磷试剂=1:2 至 5:1。

物料 A 中, 除磷试剂、硅烷化试剂和甲苯外, 不排除含有其他可以提高磷试剂和硅烷化试剂对分子筛改性效率且不影响催化剂反应性能的试剂。优选地, 步骤(2)所述物料 A 中磷试剂占物料 A 总重量的 1wt%~10wt%; 硅烷化试剂占物料 A 总重量的 1wt%~40wt%, 甲苯占物料 A 总重量的 50wt%~98wt%。进一步优选地, 步骤(2)所述物料 A 中磷试剂占物料 A 总重量的 2wt%~10wt%; 硅烷化试剂占物料 A 总重量的 8wt%~40wt%, 甲苯占物料 A 总重量的 50wt%~90wt%。

本领域技术人员可根据实际生产中的具体要求, 调整步骤(2)中向反应器中通入物料 A 的空速和时间。

优选地, 步骤(2)中向反应器中通入物料 A 的总重量空速为 0.5h^{-1} ~ 2h^{-1} 。

优选地, 步骤(2)中向反应器中通入物料 A 的时间为 30min~225min。

优选地, 步骤(3)停止向反应器中通入物料 A 后, 经非活性气体吹扫后, 再进行升温焙烧。进一步优选地, 所述非活性气体选自氮气、氦气、氩气中的至少一种。

优选地, 步骤(3)中焙烧温度为 500°C ~ 700°C , 焙烧时间为 1~6 小时。

优选地, 步骤(2)为向反应器中通入含有改性剂 II 的物料 B; 所述改性剂 II 含有硅烷化试剂。

进一步优选地, 步骤(2)中的物料 B 含有甲醇、甲苯、二甲醚中的至少一种和改性剂 II。

优选地, 步骤(2)为向反应器中通入含有改性剂 III 的物料; 所述改性剂 III 含有硅烷化试剂和水蒸气。

优选地, 所述催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤:

(1) 将成型分子筛置于反应器中;

(2) 向反应器中通入含有硅烷化试剂的物料 D;

(3) 停止向反应器中通入物料 D, 将反应器温度升至 500°C 以上并通入空气焙烧;

(4) 通入非活性气体吹扫后, 将反应器温度升至 550°C 以上, 通入含有水蒸气的物料 E 进行水蒸气处

理后，即得到所述催化剂。

进一步优选地，步骤（2）中的物料 D 含有硅烷化试剂和苯。

进一步优选地，步骤（2）物料 D 的重量空速为 $0.1\text{h}^{-1}\sim 1\text{h}^{-1}$ ，通入物料 D 的时间为 0.1~5 小时。

进一步优选地，步骤（2）物料 D 的重量空速为 $0.2\text{h}^{-1}\sim 0.4\text{h}^{-1}$ ，通入物料 D 的时间为 0.5~2 小时。

进一步优选地，步骤（4）中的物料 E 含有水蒸气和苯。

优选地，所述催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤：

（1）将成型分子筛置于反应器中；

（2）向反应器中通入含有磷试剂和硅烷化试剂的物料 F；

（3）停止向反应器中通入物料 F，将反应器温度升至 500°C 以上并通入空气焙烧；

（4）通入非活性气体吹扫后，将反应器温度升至 550°C 以上，通入含有水蒸气的物料 G 进行水蒸气处理后，即得所述催化剂。

进一步优选地，步骤（2）中的物料 F 含有磷试剂、硅烷化试剂和苯。

进一步优选地，步骤（2）所述物料 F 中硅烷化试剂与磷试剂的质量比为：

硅烷化试剂：磷试剂=1:2 至 5:1。

进一步优选地，步骤（3）中焙烧温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，焙烧时间为 1~6 小时。

进一步优选地，步骤（4）中所述非活性气体选自氮气、氦气、氩气中的至少一种。

进一步优选地，步骤（4）中水蒸气处理的温度为 $550^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，处理时间为 1~10 小时。

进一步优选地，步骤（4）中的物料 G 含有水蒸气和苯。

优选地，步骤（4）物料 G 中水蒸气的重量空速为 $0.5\text{h}^{-1}\sim 5\text{h}^{-1}$ 。进一步优选地，步骤（4）物料 G 中水蒸气的重量空速为 $1\text{h}^{-1}\sim 3\text{h}^{-1}$ 。

含有水蒸气的物料 G 可以为 100%的水蒸气，也可以非活性气体和/或其他可以提高（调节）水蒸气改性效率且不影响催化剂反应性能的试剂。

优选地，步骤（4）中水蒸气处理的温度为 $550^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，处理时间为 1~10 小时。

优选地，步骤（2）所述物料 A 中磷试剂占物料 A 总重量的 1wt%~10wt%；硅烷化试剂占物料 A 总重量的 1wt%~40wt%，甲苯占物料 A 总重量的 50wt%~98wt%。

优选地，步骤（2）所述物料 F 中磷试剂占物料 F 总重量的 1wt%~10wt%；硅烷化试剂占物料 F 总重量的 1wt%~40wt%，苯占物料 F 总重量的 50wt%~98wt%。

优选地，步骤（3）中焙烧温度为 $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，焙烧时间为 1~6 小时。

优选地，步骤（2）为 $130^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 条件下，向反应器中通入含有改性剂的物料。

优选地，步骤（2）为 $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 条件下，向反应器中通入含有改性剂的物料。

根据本申请的又一方面，提供一种甲醇和/或二甲醚与甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯（反应 I）的方法，其特征在于，将含有甲醇和/或二甲醚与甲苯的原料在反应器中与根据上述任意所述方法原位制备得到的制低碳烯烃联产对二甲苯的催化剂接触，制备低碳烯烃联产对二甲苯。即，在改性后催化剂焙烧完成后，直接从焙烧温度降至反应温度，开始进行制低碳烯烃联产对二甲苯的反应。与化工领域固有的生产方式相比，节省了催化剂改性后的洗涤分离过程、焙烧后降至室温的催化剂冷却过程、催化剂运输步骤、催化剂装填步骤、催化剂装入反应器中后需要高温预活化的步骤等，大幅提高了生产效率，避免了在上述已节省步骤中可能出现的安全问题；更重要的是，反应器从焙烧温度降温至反应温度即可开始反应，热能得到充分利用，大幅节省了生产中的能耗。

该实现反应 I 的方法，将含有甲醇和/或二甲醚与甲苯的原料在反应器中与上述一个方面所述方法中原位和在线制备得到的反应 I 的催化剂接触，制低碳烯烃联产对二甲苯；

反应 I：甲醇和/或二甲醚与甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯。

作为一个优选的实施方式，所述反应 I 为甲醇和/或二甲醚与甲苯制对二甲苯。

作为一个优选的实施方式，所述反应 I 为甲醇与甲苯制对二甲苯。

作为一个优选的实施方式，将磷试剂和硅烷化试剂与反应器中的分子筛接触，原位制备所述反应 I 的催化剂；

所述反应器为发生反应 I 的反应器。

优选地，所述原料与所述催化剂接触，反应温度为 350℃~650℃。

优选地，所述原料与所述催化剂接触，反应温度为 400℃~500℃。

优选地，所述含有甲醇和/或二甲醚、甲苯的原料中，甲醇和/或二甲醚与甲苯的比如下：

甲醇和二甲醚的碳原子数：甲苯的摩尔数=0.5~10。

作为可选择的实施方式，所述反应原料含有甲醇和甲苯，由于甲醇在催化剂上可能转化为二甲醚，即甲醇和二甲醚在原料中的作用是相通的，所以实际的通入的反应原料含有甲醇和甲苯，往往在反应器的催化剂上是同时存在甲醇、二甲醚和甲苯。以下原料虽以甲醇和甲苯为例，但不排除原料中含有二甲醚的情况。在计算中二甲醚的碳原子摩尔数即相当于甲醇的摩尔数。

所述含有甲醇和甲苯的原料中，甲醇与甲苯的摩尔比为甲醇：甲苯=0.5~20：1。优选地，所述含有甲醇和甲苯的原料中，甲醇与甲苯的摩尔比为甲醇：甲苯=1~15：1。进一步优选地，所述含有甲醇和甲苯的原料中，甲醇与甲苯的摩尔比为甲醇：甲苯=5~15：1。实际生产中，可根据具体生产要求，通过调节原料中甲醇和甲苯的比例，来调节产物中低碳烯烃和对二甲苯之间的比例。大体上，当提高原料中甲醇/甲苯比例时，产物中烯烃含量升高；当减低原料中甲醇/甲苯比例时，产物中对二甲苯含量升高。

优选地，含有甲醇和甲苯的原料的总重量空速为 1h^{-1} ~ 3h^{-1} 。

优选地，物流 I 在反应系统中与催化剂接触，得到物流 II，从物流 II 中分离出 C_4 烯烃或 C_{5+} 链烃返回所述反应系统，从物流 II 中分离出低碳烯烃和对二甲苯作为产品；

所述物流 I 含有甲醇和/或二甲醚、甲苯。

进一步优选地，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，物流 I 在第一反应区内与催化剂接触得到物流 II-A，从物流 II-A 中分离出 C_4 烯烃或 C_{5+} 链烃通入第二反应区内与催化剂接触得到物流 II-B；

从物流 II-B 中分离出 C_4 烯烃或 C_{5+} 链烃返回第二反应区；

物流 II-A 和物流 II-B 中分离出的低碳烯烃和对二甲苯作为产品。

进一步优选地，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述物流 I 在第一反应区内与催化剂接触得到物流 II-A，所述物流 II-A 通入分离系统并分离出 C_4 烯烃、低碳烯烃和对二甲苯；

将所述分离系统中分离出的 C_4 烯烃通入第二反应区内与催化剂接触得到物流 II-B，将所述物流 II-B 通入所述分离系统；

所述分离系统中分离出的低碳烯烃和对二甲苯作为产品。

进一步优选地，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述物流 I 在第一反应区内与催化剂接触得到物流 II-A，所述物流 II-A 通入分离系统，所述分离系统输出 C_{5+} 链烃、低碳烯烃和对二甲苯；

将所述分离系统中分离出的 C_{5+} 链烃通入第二反应区内与催化剂接触得到物流 II-B，将所述物流 II-B 通入所述分离系统；

所述分离系统中输出的低碳烯烃和对二甲苯作为产品。

优选地，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述第一反应区和第二反应区均含有催化剂 A；所述催化剂 A 为磷试剂和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 分子筛催化剂，其具体制备步骤如下：

(A1) 在 130℃~500℃ 下，将磷试剂和硅烷化试剂引入装有 HZSM-5 分子筛的第一反应区中；

(A2) 升温至 500℃ 以上，空气气氛下焙烧 1-6 小时，即得所述催化剂 A。

优选地，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述第一反应区含有催化剂 A，所述第二反应区含有催化剂 B。

进一步优选地，所述催化剂 A 为磷试剂和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 分子筛催化剂，其具体制备步骤如下：

(A1) 在 130℃~500℃ 下，将磷改性试剂、硅烷化试剂和甲苯的混合物引入装有 HZSM-5 分子筛的第一反应区中；

(A2) 升温至 500℃ 以上，空气气氛下焙烧 1-6 小时，即得所述催化剂 A。

进一步优选地, 所述催化剂 B 为硅烷化试剂改性的 HZSM-5 分子筛催化剂, 其具体制备步骤如下:

(B1) 在 120℃~250℃下, 将硅烷化试剂和甲醇的混合物引入装有 HZSM-5 分子筛的第二反应区中;

(B2) 升温至 500℃以上, 空气气氛下焙烧 1-6 小时, 即得所述催化剂 B。

优选地, 所述反应系统包括一个反应器, 或多个通过串联和/或并联方式连接的反应器。

进一步优选地, 所述反应器为固定床、流化床或移动床中的至少一种。

优选地, 所述反应系统包括第一反应区和第二反应区, 所述第一反应区和所述第二反应区在同一个反应器内。

优选地, 所述反应系统包括第一反应区和第二反应区, 所述第一反应区包含一个反应器或多个通过串联和/或并联方式连接的反应器, 所述第二反应区包含一个反应器或多个通过串联和/或并联方式连接的反应器。

进一步优选地, 所述第一反应区和所述第二反应区之间通过串联或并联方式连接。

本申请的一种实施方式中, 第一反应区进行甲醇转化反应和甲苯甲醇烷基化反应, 第二反应区进行择形芳构化反应。

优选地, 所述原料的总进料空速为 $0.1\text{h}^{-1}\sim 10\text{h}^{-1}$ 。

优选地, 所述原料的总进料空速为 $0.8\text{h}^{-1}\sim 3\text{h}^{-1}$ 。

优选地, 所述原料中甲苯的摩尔含量为 5mol%~50mol%。

优选地, 所述原料中甲苯的摩尔含量为 20mol%~40mol%。

优选地, 将磷试剂和硅烷化试剂与反应器中的分子筛接触, 原位制备所述制低碳烯烃联产对二甲苯的催化剂;

所述反应器为制低碳烯烃联产对二甲苯的反应器。

根据本申请的又一方面, 提供一种甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种 (反应 II) 的方法, 其特征在于, 将含有甲醇和/或二甲醚与苯的原料在反应器中与根据上述任意所述方法原位制备得到的反应 II 的催化剂接触, 制备甲苯、对二甲苯和/或低碳烯烃。即, 在完成改性剂 I 至改性剂 IV 的改性后, 直接从改性温度降至反应温度, 开始进行甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种的反应。与化工领域固有的生产方式相比, 节省了催化剂改性后的洗涤分离过程、焙烧后降至室温的催化剂冷却过程、催化剂运输步骤、催化剂装填步骤、催化剂装入反应器中后需要高温预活化的步骤等, 大幅提高了生产效率, 避免了在上述已节省步骤中可能出现的安全问题; 更重要的是, 反应器从焙烧温度降温至反应温度即可开始反应, 热能得到充分利用, 大幅节省了生产中的能耗。

该实现反应 II 的方法, 将含有甲醇和/或二甲醚与苯的原料在反应器中与根据权利要求 1 至 40 任一项所述方法原位和在线制备得到的反应 II 的催化剂接触, 制甲苯联产对二甲苯;

反应 II: 甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种。

优选地, 将硅烷化试剂和水蒸气与反应器中的分子筛接触, 原位制备所述反应 II 的催化剂;

所述反应器为所述反应 II 的反应器。

在完成水蒸气改性后, 直接从水蒸气改性温度降至反应温度, 开始进行甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯的反应。与化工领域固有的生产方式相比, 节省了催化剂改性后的洗涤分离过程、焙烧后降至室温的催化剂冷却过程、催化剂运输步骤、催化剂装填步骤、催化剂装入反应器中后需要高温预活化的步骤等, 大幅提高了生产效率, 避免了在上述已节省步骤中可能出现的安全问题; 更重要的是, 反应器从焙烧温度降温至反应温度即可开始反应, 热能得到充分利用, 大幅节省了生产中的能耗。

本申请的原料苯和甲醇, 其中甲醇包括甲醇和/或二甲醚进料的形式。由于甲醇在催化剂上可能转化为二甲醚, 即甲醇和二甲醚在原料中的作用是相通的, 所以实际的反应原料通入的是甲醇和甲苯, 往往在反应器的催化剂上是同时存在甲醇、二甲醚和甲苯的。以下原料虽以甲醇和甲苯为例, 但不排除原料中含有二甲醚的情况。在计算中二甲醚的碳原子摩尔数即相当于甲醇的摩尔数。

本申请中, 苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃, 其中原料含有苯和甲醇, 其中甲醇包括甲醇和/或二甲醚的情况。如无特别说明, 本申请中的甲醇均可以全部或部分的被二甲醚代替, 涉及甲醇的量, 也可以将二甲醚换算为相同碳原子数的甲醇进行计算。

进一步优选地，所述反应器选自固定床、流化床、移动床反应器中的至少一种。

优选地，所述反应 II 的反应温度为 350℃~600℃。

优选地，所述反应 II 的反应温度为 400℃~500℃。

所述含有甲醇和苯的原料中，甲醇与苯的摩尔比为甲醇：苯=0.5~10：1。优选地，所述含有甲醇和苯的原料中，甲醇与苯的摩尔比为甲醇：苯=1~5：1。进一步优选地，所述含有甲醇和苯的原料中，甲醇与苯的摩尔比为甲醇：苯=1~2：1。实际生产中，可根据具体生产要求，通过调节原料中甲醇和苯的比例，来调节产物中低碳烯烃和甲苯、对二甲苯之间的比例。大体上，当提高原料中甲醇/苯比例时，产物中烯烃含量升高；当减低原料中甲醇/苯比例时，产物中甲苯和对二甲苯含量升高。

优选地，所述含有甲醇和苯的原料中，甲醇与苯的摩尔比为甲醇：苯=(0.5~2):1。进一步优选地，所述含有甲醇和苯的原料中，甲醇与苯的摩尔比为甲醇：苯=(1~1.5):1。

优选地，含有甲醇和苯的原料的总重量空速为 $1\text{h}^{-1}\sim 4\text{h}^{-1}$ 。

优选地，所述反应 II 的催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤：

- (1) 将成型分子筛置于反应器中；
- (2) 向反应器中通入含有硅烷化试剂和苯的物料 D；
- (3) 停止向反应器中通入物料 D，将反应器温度升至 500℃ 以上并通入空气焙烧；
- (4) 通入非活性气体吹扫后，将反应器温度升至 550℃ 以上，通入含有水蒸气的物料 E 进行水蒸气处理后，即得到所述反应 II 的催化剂。

优选地，所述反应 II 的催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤：

- (1) 将成型分子筛置于反应器中；
- (2) 向反应器中通入含有磷试剂、硅烷化试剂和苯的物料 F；
- (3) 停止向反应器中通入物料 F，将反应器温度升至 500℃ 以上并通入空气焙烧；
- (4) 通入非活性气体吹扫后，将反应器温度升至 550℃ 以上，通入含有水蒸气的物料 G 进行水蒸气处理后，即得所述反应 II 的催化剂。

本申请中，反应原料含有甲醇，其中原料甲醇包括甲醇和/或二甲醚的情况。如无特别说明，本申请中的甲醇均可以全部或部分的被二甲醚代替，涉及甲醇的量，也可以将二甲醚换算为相同碳原子数的甲醇进行计算。

本申请中，所述 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$ 等均指基团所包含的碳原子数。

本申请中，“烷基”是由烷烃化合物分子上失去任意一个氢原子所形成的基团。所述烷烃化合物包括直链烷烃、支链烷烃、环烷烃、带有支链的环烷烃。

本申请中，所述“烷氧基”是由烷基醇类化合物分子上失去羟基上的氢原子所形成的基团。

本申请中，所述“低碳烯烃”是指乙烯和丙烯。

本申请中，所述“甲醇和/或二甲醚与甲苯”，包括三种情况：甲醇和甲苯；或者二甲醚和甲苯；或者甲醇、二甲醚和甲苯。

本申请中，所述“甲醇和/或二甲醚与苯”，包括三种情况：甲醇和苯；或者二甲醚和苯；或者甲醇、二甲醚和苯。

如无特别说明，本申请中的甲醇均可以全部或部分的被二甲醚代替，涉及甲醇的量，也可以将二甲醚换算为相同碳原子数的甲醇进行计算。

本申请的有益效果包括但不限于：

(1) 本申请所提供的制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种催化剂的原位制备方法，打破了现有化工领域中，先在催化剂生产单位制备好成品催化剂，再运输至化工生产单位，装填好催化剂再开车生产的传统生产模式，克服了多相催化领域大规模工业化生产中的技术偏见。

(2) 本申请所提供的制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种催化剂的原位制备方法，简化了整个化工生产的流程，节省了催化剂制备和转移步骤，易于操作。

(3) 本申请所提供的制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种的方法,与化工领域固有的生产方式相比,节省了催化剂改性后的洗涤分离过程、焙烧后降至室温的催化剂冷却过程、催化剂运输步骤、催化剂装填步骤、催化剂装入反应器中后需要高温预活化的步骤等,大幅提高了生产效率,避免了在上述已节省步骤中可能出现的安全问题;更重要的是,反应器从焙烧温度降温至反应温度即可开始反应,热能得到充分利用,大幅节省了生产中的能耗。

(4) 本申请所提供的制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种的方法,从催化剂制备到反应进行,在一个系统中原位完成,在大规模化工生产中,有利于催化剂制备过程中废弃物的回收和循环利用,环境友好。

(5) 本申请所提供的甲醇和/或二甲醚与甲苯制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种的方法,甲醇转化率 100%,对二甲苯在二甲苯中的选择性高达 99.6 wt%以上。

(6) 本申请所提供的甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种的方法,甲醇转化率 100%,芳烃产物中(甲苯+对二甲苯)选择性>85 wt%,二甲苯产物中对二甲苯选择性>99.6 wt%,C₈芳烃中对二甲苯选择性>90 wt%。

附图说明

图 1 是应用本申请一种实施方式的工艺流程图。

图 2 是应用本申请一种实施方式的工艺流程图。

图 3 是应用本申请一种实施方式的工艺流程图。

图 4 是应用本申请一种实施方式的工艺流程图。

图 5 是应用本申请一种实施方式的工艺流程图。

图 6 是应用本申请一种实施方式的工艺流程图。

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。

如无特殊说明,本申请所用原料和试剂均来自商业购买,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,催化剂磨损指数在沈阳合兴机械电子有限公司的 MS-C 型磨损指数测定仪上测定。

实施例中,固定床反应器内径为 1.5cm;固定流化床反应器内径为 3cm;循环流化床反应器内径为 12cm。

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=30)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 FXHZSM-5-A。

将 100 g HZSM-5 沸石分子筛原粉(南开大学催化剂厂, Si/Al=5)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 FXHZSM-5-B。

将 100 g HZSM-5 沸石分子筛原粉(南开大学催化剂厂, Si/Al=10)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 FXHZSM-5-C。

实施例 2 固定床用 HZSM-11 成型分子筛样品的制备

将 100 g HZSM-11 沸石分子筛原粉(南开大学催化剂厂, Si/Al=35)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 FXHZSM-11-A。

将 100 g HZSM-11 沸石分子筛原粉(南开大学催化剂厂, Si/Al=12)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 FXHZSM-11-B。

实施例 3 流化床用 HZSM-5 成型分子筛样品的制备

将 100g HZSM-5 沸石分子筛原粉(南开大学催化剂厂, Si/Al=30)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 HZSM-5 沸石分子筛原粉、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：

HZSM-5	40 重量份
Al ₂ O ₃	20 重量份
SiO ₂	40 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 20~100 μ m 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 HZSM-5 成型分子筛，记为 FLHZSM-5-A。

实施例 4 流化床用 HZSM-5 成型分子筛样品的制备

具体的制备条件和步骤同实施例 3，不同之处在于，原料 HZSM-5 沸石分子筛原粉的用量为 10kg，得到的微球颗粒样品粒径分布 20~120 μ m，磨损指数为 1.2，记为 FLHZSM-5-B。

具体的制备条件和步骤同实施例 3，不同之处在于，原料 HZSM-5 沸石分子筛原粉的硅铝比 Si/Al=10，得到的微球颗粒样品粒径分布 20~100 μ m，磨损指数为 1.2，记为 FLHZSM-5-C。

实施例 5 固定床催化剂 FXCAT-1 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g（40~60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器，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 200 °C。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料，三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯（重量比）=5:20:75，三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹，常压。进料 90 min 后停止进料，氮气吹扫后，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时，制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-1。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，进行甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料甲醇:甲苯（摩尔比）=10:1，甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 60 min 时取样分析。反应结果如表 1 所示。

表 1

催化剂	FXCAT-1
反应温度（℃）	450
甲醇转化率（%）	100
甲苯转化率（%）	36.09
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性（wt%）	99.64
产物分布（wt%）	
链烃	77.74
苯	0.06
乙苯	0.25
对二甲苯	19.26
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.03
C ₉₊ 芳烃	2.61
链烃产物分布（wt%）	
CH ₄	1.26
C ₂ H ₄	39.84
C ₂ H ₆	0.1
C ₃ H ₆	35.32
C ₃ H ₈	0.89
C ₄	11.99

C ₅	5.06
C ₆₊	5.53
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	75.16

实施例 6 固定床催化剂 FXCAT-2 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5 g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入微型固定床反应器, 先经 50 mL/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 200 °C。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料, 三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯 (重量比)=10:40:50, 三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹, 常压。进料 45 min 后停止进料, 氮气吹扫, 升温至 550℃, 空气气氛下焙烧 4 小时, 制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂, 命名为 FXCAT-2。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450℃, 进行甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料甲醇:甲苯 (摩尔比)=10:1, 甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹, 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 60 min 时取样分析。反应结果如表 2 所示。

表 2

催化剂	FXCAT-2
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	36.68
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.64
产物分布 (wt%)	
链烃	77.59
苯	0.08
乙苯	0.29
对二甲苯	19.18
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.03
C ₉₊ 芳烃	2.79
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.23
C ₂ H ₄	39.76
C ₂ H ₆	0.13
C ₃ H ₆	35.25
C ₃ H ₈	0.96
C ₄	12.06
C ₅	5.11
C ₆₊	5.5
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	75.01

实施例 7 固定床催化剂 FXCAT-3 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5 g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入微型固定床反应器, 先经 50 mL/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 200 °C。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料, 三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯 (重量比)=2:8:90, 三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹, 常压。进料 225 min 后停止进料, 氮气吹扫, 升温至 550℃, 空气气氛下焙烧 4 小时, 制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂, 命名为 FXCAT-3。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450℃, 进行甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原

料甲醇:甲苯(摩尔比)=10:1, 甲醇和甲苯总重量空速 2 h^{-1} , 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 60 min 时取样分析。反应结果如表 3 所示。

表 3

催化剂	FXCAT-3
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	35.59
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.69
产物分布 (wt%)	
链烃	77.9
苯	0.06
乙苯	0.21
对二甲苯	19.19
间二甲苯	0.03
邻二甲苯	0.03
C ₉₊ 芳烃	2.58
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.31
C ₂ H ₄	39.91
C ₂ H ₆	0.09
C ₃ H ₆	35.46
C ₃ H ₈	0.83
C ₄	11.91
C ₅	5.01
C ₆₊	5.48
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	75.37

实施例 8 固定床催化剂 FXCAT-4 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5 g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入微型固定床反应器, 先经 50 mL/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 300°C。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料, 三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯(重量比)=5:20:75, 三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h^{-1} , 常压。进料 90 min 后停止进料, 氮气吹扫, 升温至 550°C, 空气气氛下焙烧 4 小时, 制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂, 命名为 FXCAT-4。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450°C, 进行甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料甲醇: 甲苯(摩尔比)=10:1, 甲醇和甲苯总重量空速 2 h^{-1} , 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 60 min 时取样分析。反应结果如表 4 所示。

表 4

催化剂	FXCAT-4
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	35.20
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.90
产物分布 (wt%)	
链烃	77.58
苯	0.09
乙苯	0.35
对二甲苯	20.33

间二甲苯	0.01
邻二甲苯	0.01
C ₉₊ 芳烃	1.63
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.11
C ₂ H ₄	41.57
C ₂ H ₆	0.1
C ₃ H ₆	36.98
C ₃ H ₈	1.18
C ₄	12.21
C ₅	3.43
C ₆₊	3.42
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	78.55

实施例 9 固定床催化剂 FXCAT-5 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5 g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入微型固定床反应器, 先经 50 mL/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 450℃。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料, 三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯 (重量比)=5:20:75, 三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹, 常压。进料 90 min 后停止进料, 氮气吹扫, 升温至 550℃, 空气气氛下焙烧 4 小时, 制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂, 命名为 FXCAT-5。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450℃, 进行甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料甲醇: 甲苯 (摩尔比)=10:1, 甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹, 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 60 min 时取样分析。反应结果如表 5 所示。

表 5

催化剂	FXCAT-5
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	35.80
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.63
产物分布 (wt%)	
链烃	75.29
苯	0.07
乙苯	0.35
对二甲苯	21.32
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.03
C ₉₊ 芳烃	2.89
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.08
C ₂ H ₄	40.96
C ₂ H ₆	0.11
C ₃ H ₆	36.49
C ₃ H ₈	1.41
C ₄	12.65
C ₅	3.76
C ₆₊	3.54
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	77.45

实施例 10 固定床催化剂 FXCAT-6 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂后,进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下:将 5 g (40-60 目)成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入微型固定床反应器,先经 50 mL/min 氮气在 550℃下处理 1 小时,然后氮气气氛下降温至 150℃。三甲氧基磷、硅酸四甲酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料,三甲氧基磷:硅酸四甲酯:甲苯(重量比)=5:20:75,三甲氧基磷、硅酸四甲酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹,常压。进料 90 min 后停止进料,氮气吹扫,升温至 550℃,空气气氛下焙烧 4 小时,制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂,命名为 FXCAT-6。然后,氮气气氛下降温至反应温度 450℃,进行甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应,反应条件如下:原料用微量进料泵进料,原料甲醇:甲苯(摩尔比)=10:1,甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹,常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析,反应 60 min 时取样分析。反应结果如表 6 所示。

表 6

催化剂	FXCAT-6
反应温度(℃)	450
甲醇转化率(%)	100
甲苯转化率(%)	34.79
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性(wt%)	99.95
产物分布(wt%)	
链烃	78.37
苯	0.08
乙苯	0.21
对二甲苯	19.98
间二甲苯	0
邻二甲苯	0.01
C ₉₊ 芳烃	1.35
链烃产物分布(wt%)	
CH ₄	0.96
C ₂ H ₄	41.03
C ₂ H ₆	0.11
C ₃ H ₆	37.96
C ₃ H ₈	1.03
C ₄	11.01
C ₅	4.08
C ₆₊	3.82
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	78.99

实施例 11 固定床催化剂 FXCAT-7 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂后,进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下:将 5 g (40-60 目)成型分子筛样品 FXHZSM-11-A 装入微型固定床反应器,先经 50 mL/min 氮气在 550℃下处理 1 小时,然后氮气气氛下降温至 300℃。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料,三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯(重量比)=5:20:75,三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹,常压。进料 90 min 后停止进料,氮气吹扫,升温至 550℃,空气气氛下焙烧 4 小时,制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂,命名为 FXCAT-7。然后,氮气气氛下降温至反应温度 450℃,进行甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应,反应条件如下:原料用微量进料泵进料,原料甲醇:甲苯(摩尔比)=10:1,甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹,常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析,反应 60 min 时取样分析。反应结果如表 7 所示。

表 7

催化剂	FXCAT-7
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	33.58
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.90
产物分布 (wt%)	
链烃	77.79
苯	0.07
乙苯	0.28
对二甲苯	19.88
间二甲苯	0.01
邻二甲苯	0.01
C ₉₊ 芳烃	1.96
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	0.85
C ₂ H ₄	40.51
C ₂ H ₆	0.11
C ₃ H ₆	37.79
C ₃ H ₈	0.83
C ₄	10.57
C ₅	4.53
C ₆₊	4.81
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	78.30

实施例 12 流化床催化剂 FLCAT-1 的制备及反应评价

在固定流化床反应装置内在线制备甲醇甲苯制对二甲苯联产低碳烯烃流化床催化剂后,进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下:将 10 g 实施例 3 中制备的成型分子筛样品 FLHZSM-5-A 装入固定流化床反应器,先经 50 mL/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时,然后氮气气氛下降温至 300°C。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料,三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯(重量比)=5:20:75,三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹,常压。进料 90 min 后停止进料,氮气吹扫,升温至 550°C,空气气氛下焙烧 4 小时,制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯流化床催化剂,命名为 FLCAT-1。然后,氮气气氛下降温至反应温度 450°C,测试甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应,反应条件如下:原料用微量进料泵进料,原料甲醇:甲苯(摩尔比)=10:1,甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹,常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析,反应 60 min 时取样分析。反应结果如表 8 所示。

表 8

催化剂	FLCAT-1
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	31.33
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.61
产物分布 (wt%)	
链烃	76.56
苯	0.09
乙苯	0.31
对二甲苯	20.25
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.03
C ₉₊ 芳烃	2.71
链烃产物分布 (wt%)	

CH ₄	1.37
C ₂ H ₄	40.78
C ₂ H ₆	0.12
C ₃ H ₆	35.72
C ₃ H ₈	1.5
C ₄	11.94
C ₅	4.52
C ₆₊	4.05
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	76.50

实施例 13 固定床催化剂 FXCAT-8 的制备及反应

采用微型固定床反应装置，以甲醇甲苯为原料制低碳烯烃联产对二甲苯。

原位制备催化剂条件如下：将 5 g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入微型固定床反应器，先经 50 mL/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300℃。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料，三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯（重量比）=5:20:75，三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹，常压。进料 90 min 后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时，制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-8。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，进行甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料甲醇:甲苯（摩尔比）=10:1，甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 9 所示。

表 9

催化剂	FXCAT-8
反应温度（℃）	450
甲醇转化率（%）	100
甲苯转化率（%）	35.20
链烃产物中（C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆ ）选择性（wt%）	73.55
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性（wt%）	99.71
烃类产物分布（wt%）	
CH ₄	0.84
C ₂ H ₄	30.09
C ₂ H ₆	0.08
C ₃ H ₆	25.84
C ₃ H ₈	0.90
C ₄ 烯烃	9.25
C ₄ 烷烃	1.55
C ₅₊ 链烃	7.49
苯	0.09
乙苯	0.35
对二甲苯	20.33
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.02
C ₉₊ 芳烃	3.14

实施例 14 固定床催化剂 FXCAT-9 的制备及反应

根据本申请的一种实施方式，如图 1 所示，物流 I 包括甲醇和甲苯，以甲醇甲苯为原料制低碳烯烃联产对二甲苯。

反应系统中装有 5 g（40-60 目）实施例 1 中制备的成型分子筛样品 FXHZSM-5-A，先经 50 mL/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300℃。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料，三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯（重量比）=5:20:75，三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹，常压。进料 90 分钟后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时，制得甲醇

甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-9。

物流 I 通入反应系统与催化剂 FXCAT-9 接触并反应。含有产物的物流 II 离开反应系统并进入分离系统，分离出低碳烯烃（乙烯和丙烯）、C₄ 烯烃、对二甲苯和其他组分。其中，C₄ 烯烃返回反应系统，低碳烯烃（乙烯和丙烯）和对二甲苯作为产品。其他组分作为副产物。

反应条件如下：原料用微量进料泵进料，物流 I 的原料甲醇:甲苯（摩尔比）=10:1，甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹，反应温度 450 °C，常压。产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，如表 10 所示。

表 10

催化剂	FXCAT-9
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	37.01
链烃产物中 (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) 选择性 (wt%)	82.19
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.62
烃类产物分布 (wt%)	
CH ₄	0.99
C ₂ H ₄	31.87
C ₂ H ₆	0.19
C ₃ H ₆	27.54
C ₃ H ₈	1.87
C ₄ 烷烃	1.62
C ₅ +链烃	8.2
苯	0.58
乙苯	0.46
对二甲苯	23.1
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.03
C ₉ +芳烃	3.5

实施例 15 固定床催化剂 FXCAT-10 的制备及反应

根据本申请的一种实施方式，如图 2 所示，物流 I 包括二甲醚和甲苯，以二甲醚甲苯为原料制低碳烯烃联产对二甲苯。

与实施例 14 的区别在于分离系统，其余与实施例 14 相同，制得固定床催化剂，命名为 FXCAT-10。本实施例的分离系统分离出 C₁₋₃ 链烃、C₄ 烯烃、C₄ 烷烃、C₅+链烃、芳烃。其中，C₄ 烯烃返回反应系统。从 C₁₋₃ 链烃中分离出乙烯和丙烯，作为低碳烯烃产品。从芳烃中分离出对二甲苯，作为产品。其他组分作为副产物。反应结果与实施例 14 一致（偏差不超过±1%）。

实施例 16 固定床催化剂 FXCAT-11 和流化床 FLCAT-12 的制备及反应

根据本申请的一种实施方式，按照图 3 中所示的工艺流程图，物流 I 包括甲醇和甲苯，以甲醇甲苯为原料制低碳烯烃联产对二甲苯。

第一反应区为 10 个固定床并联，第二反应区为一个流化床。

将 50 g(40-60 目)实施例 1 中制备的成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入第一反应区的 10 个固定床内，每个固定床中装填 5g，每个固定床先经 50 mL/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300 °C。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料，三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯(重量比)=5:20:75，三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹，常压。进料 90 分钟后停止进料，氮气吹扫，升温至 550°C，空气气氛下焙烧 4 小时，制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-11。

将 50 g(40-60 目)实施例 4 中制备的微球分子筛样品 FLHZSM-5-B 装入第二反应区的流化床内，先经 500 mL/min 氮气在 550°C 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200 °C。硅酸四乙酯和甲醇的混合液用微

量进料泵进料, 汽化后进入第二反应区的流化床内, 硅酸四乙酯: 甲醇 (重量比) = 40:60, 硅酸四乙酯和甲醇的总重量空速 2 h^{-1} , 常压。进料 3 小时后停止进料, 氮气吹扫, 升温至 550°C , 空气气氛下焙烧 4 小时, 制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂, 命名为 FLCAT-12。

第一反应区进行甲醇转化反应和甲苯甲醇烷基化反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料甲醇: 甲苯 (摩尔比) = 10:1, 甲醇和甲苯总重量空速 2 h^{-1} , 反应温度 450°C , 常压。物流 I 通入第一反应区的固定床与催化剂 FXCAT-11 接触, 得到物流 II-A, 物流 II-A 离开第一反应区并进入分离系统。从分离系统中分离出乙烯、丙烯、 C_4 烯烃和对二甲苯。将分离系统中分离出的 C_4 烯烃通入第二反应区的流化床内与催化剂 FXCAT-12 接触, 第二个反应区进行流化床择形芳构化反应, 反应温度 450°C 。第二个反应区得到物流 II-B, 物流 II-B 离开第二反应区并进入分离系统。从分离系统中分离出的乙烯和丙烯作为低碳烯烃产品, 对二甲苯作为产品。其他组分作为副产物。

第二反应区的烃类产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 如表 11 所示; 扣除 C_4 烯烃组分后产品分布如表 12 所示。第一个反应区和第二个反应区混合烃类产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 扣除 C_4 烯烃组分后产品分布如表 13 所示。

表 11

C_4 烯烃转化率 (%)	83.25
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.56
烃类产物分布 (wt%)	
CH_4	0.74
C_2H_4	0.60
C_2H_6	1.02
C_3H_6	0.26
C_3H_8	9.55
C_4 烯烃	16.76
C_4 烷烃	0.04
C_{5+}	0.23
苯	4.94
甲苯	35.74
乙苯	0.90
对二甲苯	27.07
间二甲苯	0.07
邻二甲苯	0.05
C_{9+} 芳烃	2.03

表 12

C_4 烯烃转化率 (%)	83.25
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.56
烃类产物分布 (wt%)	
CH_4	0.89
C_2H_4	0.72
C_2H_6	1.22
C_3H_6	0.31
C_3H_8	11.47
C_4 烷烃	0.05
C_{5+} 链烃	0.28
苯	5.93
甲苯	42.94
乙苯	1.08

对二甲苯	32.52
间二甲苯	0.08
邻二甲苯	0.06
C ₉ +芳烃	2.44

表 13

甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	38.08
链烃产物中 (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) 选择性 (wt%)	82.44
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.69
烃类产物分布 (wt%)	
CH ₄	0.94
C ₂ H ₄	31.68
C ₂ H ₆	0.19
C ₃ H ₆	27.18
C ₃ H ₈	1.85
C ₄ 烷烃	1.64
C ₅ +链烃	7.90
苯	0.58
乙苯	0.46
对二甲苯	24.00
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.03
C ₉ +芳烃	3.50

实施例 17 催化剂 FXCAT-13 和 FLCAT-14 的制备及反应

根据本申请的一种实施方式,如图 4 所示,物流 I 包括二甲醚、甲醇和甲苯,以二甲醚、甲醇和甲苯为原料制低碳烯烃联产对二甲苯。

与实施例 16 的区别在于第一反应区为 1 个固定床,装填 50g 分子筛样品 FXHZSM-5-A。还有分离系统不同,本实施例的分离系统分离出 C₁₋₃ 链烃、C₄ 烯烃、C₄ 烷烃、C₅+链烃、芳烃。其中, C₄ 烯烃返回第二反应区。从 C₁₋₃ 链烃中分离出乙烯和丙烯,作为低碳烯烃产品。从芳烃中分离出对二甲苯,作为产品。其他组分作为副产物。其余与实施例 23 相同,制得固定床催化剂命名为 FXCAT-13,制得流化床催化剂命名为 FLCAT-14。反应结果与实施例 16 一致(偏差不超过±1%)。

实施例 18 固定床催化剂 FXCAT-15 的制备及反应

根据本申请的一种实施方式,按照图 5 中所示的工艺流程图,以甲醇和甲苯为原料制低碳烯烃联产对二甲苯。物流 I 包括甲醇和甲苯。

反应系统为两个固定床如图 5 所示的反应系统部位上下串联布置,采用分段进料的方式,物流 I 从上部的固定床进料,回炼的 C₅+链烃进入下部的固定床。

将 10 g (40-60 目) 实施例 1 中制备的成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 分别装入两个固定床中,两个固定床装填量相同,均为 5g。催化剂制备过程:每个固定床经 50 mL/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时,然后氮气气氛下降温至 300 °C。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料,三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯(重量比)=5:20:75,三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹,常压。进料 90 分钟后停止进料,氮气吹扫,升温至 550℃,空气气氛下焙烧 4 小时。原位制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂,记为 FXCAT-15。

物流 I 进入反应系统上部的固定床反应器,与催化剂 FXCAT-15 接触并进行甲醇转化反应和甲苯甲醇择形烷基化反应,反应条件如下:原料用微量进料泵进料,原料甲醇:甲苯(摩尔比)=10:1,甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹,反应温度 450 °C,常压。

含有产物的物流 II 离开反应系统并进入分离系统,分离出 C₁₋₄ 链烃、C₅+链烃和芳烃。其中, C₅+链烃返

回反应系统下部的固定床，与催化剂 FXCAT-15 接触并进行裂解、择形芳构化等反应，反应系统下部的固定床反应温度 630℃。从 C₁₋₄ 链烃中分离出乙烯和丙烯，作为低碳烯烃产品。从芳烃中分离出对二甲苯，作为产品。其他组分作为副产物。

产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，如表 14 所示。

表 14

甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	36.55
链烃中 (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) 选择性	80.83
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.70
烃类产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.11
C ₂ H ₄	33.02
C ₂ H ₆	0.31
C ₃ H ₆	27.25
C ₃ H ₈	1.17
C ₄	11.7
苯	0.65
乙苯	0.39
对二甲苯	21.05
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.02
C ₉₊ 芳烃	3.29

实施例 19 固定床催化剂 FXCAT-16 的制备及反应

根据本申请的一种实施方式，按照图 6 中所示的工艺流程图，以甲醇甲苯为原料制低碳烯烃联产对二甲苯。物流 I 包括甲醇和甲苯。

第一反应区为一个固定床，第二反应区为一个固定床。

分别将 5 g (40-60 目) 实施例 1 中制备的成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入第一反应区的固定床和第二反应区的固定床，催化剂制备过程相同：每个固定床反应器中的催化剂经 50 mL/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300 °C。三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的混合液用微量进料泵进料，三甲氧基磷:硅酸四乙酯:甲苯 (重量比) =5:20:75，三甲氧基磷、硅酸四乙酯和甲苯的总重量空速 1 h⁻¹，常压。进料 90 分钟后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。按照上述过程分别在第一个固定床反应区和第二个固定床反应区在线制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂，记为 FXCAT-16。

物流 I 进入第一反应区的固定床与催化剂 FXCAT-16 接触并进行甲醇转化反应和甲苯甲醇择形烷基化反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料甲醇:甲苯 (摩尔比) =10:1，甲醇和甲苯总重量空速 2 h⁻¹，反应温度 450 °C，常压。含有产物的物流 II-A 离开第一反应区的固定床并进入分离系统。分离系统分离出 C₁₋₄ 链烃、C₅₊链烃和芳烃。

从分离系统分离出的 C₅₊链烃进入第二反应区的固定床，与催化剂 FXCAT-16 接触并进行裂解、择形芳构化等反应，第二反应区的固定床反应温度 630℃，含有产物的物流 II-B 离开第二反应区的固定床并进入分离系统。

从分离系统分离出的 C₁₋₄ 链烃中分离出乙烯和丙烯，作为低碳烯烃产品。从芳烃中分离出对二甲苯，作为产品。其他组分作为副产物。

第二反应区的烃类产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，如表 15 所示；扣除 C₅₊链烃组分后产品分布如表 16 所示。第一个反应区和第二个反应区混合烃类产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，

扣除 C₅₊链烃组分后产品分布如表 17 所示。

表 15

C ₅₊ 链烃转化率 (%)	93.92
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.70
烃类产物分布 (wt%)	
CH ₄	4.32
C ₂ H ₄	20.83
C ₂ H ₆	3.02
C ₃ H ₆	23.37
C ₃ H ₈	3.45
C ₄	8.51
C ₅₊	6.08
苯	7.46
甲苯	11.07
乙苯	0.52
对二甲苯	9.96
间二甲苯	0.03
邻二甲苯	0.02
C ₉₊ 芳烃	1.36

表 16

C ₅₊ 链烃转化率 (%)	93.92
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.70
烃类产物分布 (wt%)	
CH ₄	4.60
C ₂ H ₄	22.18
C ₂ H ₆	3.22
C ₃ H ₆	24.88
C ₃ H ₈	3.67
C ₄	9.06
苯	7.94
甲苯	11.79
乙苯	0.55
对二甲苯	10.60
间二甲苯	0.03
邻二甲苯	0.02
C ₉₊ 芳烃	1.45

表 17

甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	37.11
链烃中 (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) 选择性	80.81
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	99.70
烃类产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.18
C ₂ H ₄	32.06
C ₂ H ₆	0.31

C ₃ H ₆	27.95
C ₃ H ₈	1.17
C ₄	11.59
苯	0.65
乙苯	0.39
对二甲苯	21.35
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.02
C ₉₊ 芳烃	3.29

实施例 20 流化床催化剂 FXCAT-17 的制备及反应

根据本申请的一种实施方式，流程图与实施例 19 相同，如图 6 所示。区别在于原料、反应器不同。

本实施例中物流 I 包括二甲醚、甲醇和甲苯，以二甲醚、甲醇和甲苯为原料制低碳烯烃联产对二甲苯。

本实施例中第一反应区为一个流化床，装填 1kg 实施例 4 中的分子筛样品 FLHZSM-5-C。第二反应区为一个流化床，装填 1kg 相同的实施例 4 中的分子筛样品 FLHZSM-5-C。催化剂制备过程：每个流化床反应器中的催化剂经 10 L/min 氮气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300℃。余与实施例 19 相同，制得固定床催化剂命名为 FLCAT-17。反应结果与实施例 19 一致（偏差不超过±1%）。

实施例 21 固定床催化剂 FXCAT-18 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.2 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-18。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯：甲醇（摩尔比）=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 18 所示。

表 18

催化剂	FXCAT-18
反应温度（℃）	450
甲醇转化率（%）	100
苯转化率（%）	35.93
二甲苯产物中对二甲苯选择性（wt%）	99.63
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性（wt%）	91.06
芳烃产物中（甲苯+对二甲苯）选择性（wt%）	94.16
产物分布（wt%）	
C ₁ -C ₆₊ 链烃	14.72
甲苯	53.09
乙苯	2.57
对二甲苯	27.21
间二甲苯	0.06
邻二甲苯	0.04
C ₉₊ 芳烃	2.31

实施例 22 固定床催化剂 FXCAT-19 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.1 h^{-1} ，常压。进料 2 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h^{-1} ，常压，进料 4 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-19。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h^{-1} ，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 19 所示。

表 19

催化剂	FXCAT-19
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	35.43
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.78
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	91.33
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	94.37
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	14.81
甲苯	53.32
乙苯	2.51
对二甲苯	27.07
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.02
C ₉ +芳烃	2.23

实施例 23 固定床催化剂 FXCAT-20 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.4 h^{-1} ，常压。进料 0.5 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h^{-1} ，常压，进料 4 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-20。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h^{-1} ，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 20 所示。

表 20

催化剂	FXCAT-20
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	36.37

二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.67
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	90.95
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	93.99
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	14.61
甲苯	52.92
乙苯	2.63
对二甲苯	27.34
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.04
C ₉ +芳烃	2.41

实施例 24 固定床催化剂 FXCAT-21 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300 ℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.2 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 ℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-21。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 21 所示。

表 21

催化剂	FXCAT-21
反应温度 (℃)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	35.37
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.70
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	90.48
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	93.09
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	13.62
甲苯	53.41
乙苯	2.76
对二甲苯	26.99
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.04
C ₉ +芳烃	3.13

实施例 25 固定床催化剂 FXCAT-22 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 450 ℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.2 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 ℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-22。然后，氮气气氛下

降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 22 所示。

表 22

催化剂	FXCAT-22
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	36.71
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.63
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	90.28
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	92.88
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	13.33
甲苯	53.65
乙苯	2.79
对二甲苯	26.85
间二甲苯	0.06
邻二甲苯	0.04
C ₉ +芳烃	3.28

实施例 26 固定床催化剂 FXCAT-23 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300 °C。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.2 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 800 °C，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 2 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-23。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 23 所示。

表 23

催化剂	FXCAT-23
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	33.26
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.65
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	91.19
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	93.68
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	14.57
甲苯	54.35
乙苯	2.39
对二甲苯	25.68
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.04

C ₉₊ 芳烃	2.92
--------------------	------

实施例 27 固定床催化剂 FXCAT-24 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300 ℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.2 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 600 ℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 8 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-24。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 24 所示。

表 24

催化剂	FXCAT-24
反应温度 (℃)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	36.97
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.70
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	91.48
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	93.42
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	14.07
甲苯	53.96
乙苯	2.37
对二甲苯	26.31
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.03
C ₉₊ 芳烃	3.20

实施例 28 固定床催化剂 FXCAT-25 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-11-B 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200 ℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.2 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 ℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-25。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 25 所示。

表 25

催化剂	FXCAT-25
反应温度 (℃)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	35.56

二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.82
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	91.40
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	94.39
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	15.31
甲苯	52.72
乙苯	2.51
对二甲苯	27.22
间二甲苯	0.03
邻二甲苯	0.02
C ₉ +芳烃	2.19

实施例 29 固定床催化剂 FXCAT-26 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5 g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 150 ℃。硅酸四甲酯用微量进料泵进料，硅酸四甲酯的重量空速 0.2 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550℃，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 ℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-26。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 26 所示。

表 26

催化剂	FXCAT-26
反应温度 (℃)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	35.87
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.89
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	91.38
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	94.44
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	15.11
甲苯	52.91
乙苯	2.54
对二甲苯	27.26
间二甲苯	0.02
邻二甲苯	0.01
C ₉ +芳烃	2.15

实施例 30 流化床催化剂 FLCAT-27 的制备及反应评价

在固定流化床反应装置内在线制备苯、甲醇烷基化制对甲苯联产对二甲苯流化床催化剂。

在线制备催化剂条件如下：将 10 g 成型分子筛样品 FLHZSM-5-C 装入固定流化床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200 ℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸

四乙酯的重量空速 0.2 h^{-1} ，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550°C ，空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700°C ，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h^{-1} ，常压，进料 4 小时后停止进料，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯流化床催化剂，命名为 FLCAT-27。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450°C ，测试甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h^{-1} ，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 27 所示。

表 27

催化剂	FLCAT-27
反应温度 ($^\circ\text{C}$)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	32.71
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.66
C_8 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	90.79
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	94.03
产物分布 (wt%)	
$\text{C}_1\text{-C}_6$ +链烃	17.41
甲苯	51.05
乙苯	2.61
对二甲苯	26.61
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.04
C_9 +芳烃	2.23

实施例 31 固定床催化剂 FXCAT-28 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-C 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550°C 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200°C 。硅酸四乙酯用微量进料泵进料，硅酸四乙酯的重量空速 0.2 h^{-1} ，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550°C ，空气气氛下焙烧 4 小时，制得甲醇和/或二甲醚与苯烷基化制甲苯联产对二甲苯固定床催化剂，命名为 FXCAT-28。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450°C ，测试苯甲醇烷基化制甲苯联产对二甲苯反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇(摩尔比)=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h^{-1} ，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析，反应结果如表 28 所示。

表 28

催化剂	FXCAT-28
反应温度 ($^\circ\text{C}$)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	38.01
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	93.60
C_8 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	80.64
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	82.91
产物分布 (wt%)	
$\text{C}_1\text{-C}_6$ +链烃	14.06
甲苯	44.92

乙苯	4.52
对二甲苯	26.33
间二甲苯	0.99
邻二甲苯	0.81
C ₉₊ 芳烃	8.37

实施例 32 固定床催化剂 FXCAT-29 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器, 先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 200 ℃。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料, 硅酸四乙酯: 三甲氧基磷(质量比)=2, 三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h⁻¹, 常压。进料 1 小时后停止进料, 空气气氛下升温至 550℃, 焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 ℃, 水用微量进料泵进料, 水重量空速 2 h⁻¹, 常压, 进料 4 小时后停止进料, 制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂, 命名为 FXCAT-29。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450℃, 测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料苯: 甲醇(摩尔比)=1:1, 苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹, 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 29 所示。

表 29

催化剂	FXCAT-29
反应温度 (℃)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	35.51
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.74
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	94.31
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	95.20
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆₊ 链烃	16.81
甲苯	52.17
乙苯	1.56
对二甲苯	27.03
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.03
C ₉₊ 芳烃	2.36
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.03
C ₂ H ₄	39.66
C ₂ H ₆	0.12
C ₃ H ₆	31.63
C ₃ H ₈	1.92
C ₄	13.43
C ₅	7.07
C ₆₊	5.13
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	71.29

实施例 33 固定床催化剂 FXCAT-30 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200℃。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料，硅酸四乙酯：三甲氧基磷（质量比）=4，三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h⁻¹，常压。进料 1.5 小时后停止进料，空气气氛下升温至 550℃，焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯低碳烯烃固定床催化剂，命名为 FXCAT-30。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯：甲醇（摩尔比）=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 30 所示。

表 30

催化剂	FXCAT-30
反应温度（℃）	450
甲醇转化率（%）	100
苯转化率（%）	36.01
二甲苯产物中对二甲苯选择性（wt%）	99.66
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性（wt%）	93.24
芳烃产物中（甲苯+对二甲苯）选择性（wt%）	94.58
产物分布（wt%）	
C ₁ -C ₆ + 链烃	16.57
甲苯	52.31
乙苯	1.84
对二甲苯	26.60
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.04
C ₉ + 芳烃	2.59
链烃产物分布（wt%）	
CH ₄	1.12
C ₂ H ₄	37.13
C ₂ H ₆	0.16
C ₃ H ₆	33.02
C ₃ H ₈	2.17
C ₄	14.52
C ₅	7.14
C ₆ +	4.74
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	70.15

实施例 34 固定床催化剂 FXCAT-31 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200℃。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料，硅酸四乙酯：三甲氧基磷（质量比）=1，三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h⁻¹，常压。进料 1.5 小时后停止进料，空气气氛下升温至 550℃，焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂，命名为 FXCAT-31。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯：甲醇（摩尔比）=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 31 所示。

表 31

催化剂	FXCAT-31
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	33.68
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.71
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	94.72
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	95.35
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	17.64
甲苯	51.46
乙苯	1.43
对二甲苯	27.07
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.04
C ₉ +芳烃	2.32
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	0.91
C ₂ H ₄	38.18
C ₂ H ₆	0.11
C ₃ H ₆	34
C ₃ H ₈	1.75
C ₄	12.97
C ₅	6.82
C ₆ +	5.26
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	72.18

实施例 35 固定床催化剂 FXCAT-32 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器, 先经 50 mL/min 空气在 550°C 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 250 °C。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料, 硅酸四乙酯: 三甲氧基磷 (质量比) =2, 三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h⁻¹, 常压。进料 1 小时后停止进料, 空气气氛下升温至 550°C, 焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 °C, 水用微量进料泵进料, 水重量空速 2 h⁻¹, 常压, 进料 4 小时后停止进料, 制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂, 命名为 FXCAT-32。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450°C, 测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料苯: 甲醇 (摩尔比) =1:1, 苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹, 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 32 所示。

表 32

催化剂	FXCAT-32
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	35.32
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.82
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	94.60

芳烃产物中（甲苯+对二甲苯）选择性（wt%）	95.39
产物分布（wt%）	
C ₁ -C ₆ +链烃	17.15
甲苯	52.05
乙苯	1.49
对二甲苯	26.98
间二甲苯	0.03
邻二甲苯	0.02
C ₉ +芳烃	2.28
链烃产物分布（wt%）	
CH ₄	0.97
C ₂ H ₄	37.92
C ₂ H ₆	0.1
C ₃ H ₆	33.95
C ₃ H ₈	1.83
C ₄	13.07
C ₅	6.93
C ₆ +	5.23
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	71.87

实施例 36 固定床催化剂 FXCAT-33 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 300℃。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料，硅酸四乙酯：三甲氧基磷（质量比）=2，三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，空气气氛下升温至 550℃，焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂，命名为 FXCAT-33。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯：甲醇（摩尔比）=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 33 所述。

表 33

催化剂	FXCAT-33
反应温度（℃）	450
甲醇转化率（%）	100
苯转化率（%）	35.95
二甲苯产物中对二甲苯选择性（wt%）	99.63
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性（wt%）	93.09
芳烃产物中（甲苯+对二甲苯）选择性（wt%）	94.18
产物分布（wt%）	
C ₁ -C ₆ +链烃	16.39
甲苯	51.94
乙苯	1.89
对二甲苯	26.80
间二甲苯	0.06
邻二甲苯	0.04

C ₉₊ 芳烃	2.88
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	0.95
C ₂ H ₄	36.92
C ₂ H ₆	0.18
C ₃ H ₆	33.39
C ₃ H ₈	2.22
C ₄	13.57
C ₅	6.95
C ₆₊	5.82
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	70.31

实施例 37 固定床催化剂 FXCAT-34 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器, 先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 200℃。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料, 硅酸四乙酯: 三甲氧基磷 (质量比) =2, 三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h⁻¹, 常压。进料 1 小时后停止进料, 空气气氛下升温至 550℃, 焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 800 °C, 水用微量进料泵进料, 水重量空速 2 h⁻¹, 常压, 进料 2 小时后停止进料, 制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂, 命名为 FXCAT-34。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450℃, 测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料苯: 甲醇 (摩尔比) =1:1, 苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹, 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 34 所述。

表 34

催化剂	FXCAT-34
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	32.17
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.88
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	94.69
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	95.50
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆₊ 链烃	18.23
甲苯	52.05
乙苯	1.43
对二甲苯	26.04
间二甲苯	0.02
邻二甲苯	0.01
C ₉₊ 芳烃	2.22
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.09
C ₂ H ₄	39.52
C ₂ H ₆	0.11

C ₃ H ₆	32.09
C ₃ H ₈	1.83
C ₄	13.19
C ₅	6.95
C ₆₊	5.22
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	71.61

实施例 38 固定床催化剂 FXCAT-35 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200℃。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料，硅酸四乙酯：三甲氧基磷（质量比）=2，三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，空气气氛下升温至 550℃，焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 600℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 8 小时后停止进料，制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂，命名为 FXCAT-35。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯：甲醇（摩尔比）=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 35 所述。

表 35

催化剂	FXCAT-35
反应温度（℃）	450
甲醇转化率（%）	100
苯转化率（%）	35.59
二甲苯产物中对二甲苯选择性（wt%）	99.74
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性（wt%）	94.23
芳烃产物中（甲苯+对二甲苯）选择性（wt%）	95.07
产物分布（wt%）	
C ₁ -C ₆₊ 链烃	16.15
甲苯	52.94
乙苯	1.57
对二甲苯	26.78
间二甲苯	0.04
邻二甲苯	0.03
C ₉₊ 芳烃	2.49
链烃产物分布（wt%）	
CH ₄	1.01
C ₂ H ₄	39.25
C ₂ H ₆	0.13
C ₃ H ₆	31.55
C ₃ H ₈	1.93
C ₄	13.51
C ₅	7.27
C ₆₊	5.35

$C_2H_4 + C_3H_6$	70.80
-------------------	-------

实施例 39 固定床催化剂 FXCAT-36 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-11-A 催化剂压片成型并破碎筛分为 40-60 目, 将 5 g (40-60 目) 催化剂装入固定床反应器, 先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 200 °C。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料, 硅酸四乙酯: 三甲氧基磷 (质量比) =2, 三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h^{-1} , 常压。进料 1 小时后停止进料, 空气气氛下升温至 550℃, 焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 °C, 水用微量进料泵进料, 水重量空速 2 h^{-1} , 常压, 进料 4 小时后停止进料, 制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂, 命名为 FXCAT-36。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450℃, 测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料苯: 甲醇 (摩尔比) =1:1, 苯和甲醇总重量空速 2 h^{-1} , 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 36 所述。

表 36

催化剂	FXCAT-36
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	34.17
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.85
C_8 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	94.49
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	95.46
产物分布 (wt%)	
C_1 - C_6 +链烃	18.13
甲苯	51.89
乙苯	1.49
对二甲苯	26.26
间二甲苯	0.03
邻二甲苯	0.01
C_9 +芳烃	2.19
链烃产物分布 (wt%)	
CH_4	0.91
C_2H_4	38.61
C_2H_6	0.09
C_3H_6	34.07
C_3H_8	1.6
C_4	12.23
C_5	6.85
C_6 +	5.64
$C_2H_4 + C_3H_6$	72.68

实施例 40 固定床催化剂 FXCAT-37 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200 ℃。三甲氧基磷和硅酸四甲酯的混合液用微量进料泵进料，硅酸四甲酯：三甲氧基磷（质量比）=2，三甲氧基磷和硅酸四甲酯的总重量空速 0.1 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，空气气氛下升温至 550℃，焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 ℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂，命名为 FXCAT-37。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯:甲醇（摩尔比）=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 37 所述。

表 37

催化剂	FXCAT-37
反应温度（℃）	450
甲醇转化率（%）	100
苯转化率（%）	33.86
二甲苯产物中对二甲苯选择性（wt%）	99.85
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性（wt%）	94.59
芳烃产物中（甲苯+对二甲苯）选择性（wt%）	95.51
产物分布（wt%）	
C ₁ -C ₆ +链烃	18.67
甲苯	51.46
乙苯	1.46
对二甲苯	26.22
间二甲苯	0.02
邻二甲苯	0.02
C ₉ +芳烃	2.15
链烃产物分布（wt%）	
CH ₄	1.05
C ₂ H ₄	37.59
C ₂ H ₆	0.1
C ₃ H ₆	34.03
C ₃ H ₈	1.69
C ₄	13.02
C ₅	6.77
C ₆ +	5.75
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	71.62

实施例 41 流化床催化剂 FLCAT-38 的制备及反应评价

在固定流化床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃流化床催化剂。

在线制备催化剂条件如下：将 10 g 成型分子筛样品 FLHZSM-5-A 装入固定流化床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200 ℃。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料，硅酸四乙酯：三甲氧基磷（质量比）=2，三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h⁻¹，常压。进料 1 小时后停止进料，空气气氛下升温至 550℃，焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 ℃，水用微量进料泵进料，水重量空速 2 h⁻¹，常压，进料 4 小时后停止进料，制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃流化床催化剂，命名为 FLCAT-38。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450℃，测试甲醇和/或二甲醚与

苯烷基化制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯：甲醇（摩尔比）=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h^{-1} ，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 38 所述。

表 38

催化剂	FLCAT-38
反应温度 (°C)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	30.18
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.70
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	93.30
芳烃产物中（甲苯+对二甲苯）选择性 (wt%)	94.56
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	17.43
甲苯	51.48
乙苯	1.83
对二甲苯	26.60
间二甲苯	0.05
邻二甲苯	0.03
C ₉ +芳烃	2.58
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.01
C ₂ H ₄	36.73
C ₂ H ₆	0.11
C ₃ H ₆	34.09
C ₃ H ₈	1.93
C ₄	13.55
C ₅	7.20
C ₆ +	5.38
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	70.82

实施例 42 固定床催化剂 FXCAT-39 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后，进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下：将 5g（40-60 目）成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器，先经 50 mL/min 空气在 550°C 下处理 1 小时，然后氮气气氛下降温至 200 °C。三甲氧基磷和硅酸四乙酯的混合液用微量进料泵进料，硅酸四乙酯：三甲氧基磷（质量比）=2，三甲氧基磷和硅酸四乙酯的总重量空速 0.1 h^{-1} ，常压。进料 1 小时后停止进料，氮气吹扫，升温至 550°C，空气气氛下焙烧 4 小时，制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂，命名为 FXCAT-39。然后，氮气气氛下降温至反应温度 450°C，测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应，反应条件如下：原料用微量进料泵进料，原料苯：甲醇（摩尔比）=1:1，苯和甲醇总重量空速 2 h^{-1} ，常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析，反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 39 所述。

表 39

催化剂	FXCAT-39
反应温度 (°C)	450

甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	37.97
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	95.28
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	83.25
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	88.45
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆ +链烃	15.91
甲苯	48.53
乙苯	3.92
对二甲苯	25.85
间二甲苯	0.71
邻二甲苯	0.57
C ₉ +芳烃	4.51
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	0.98
C ₂ H ₄	33.21
C ₂ H ₆	0.23
C ₃ H ₆	31.15
C ₃ H ₈	2.62
C ₄	16.99
C ₅	8.94
C ₆ +	5.88
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	64.36

实施例 43 固定床催化剂 FXCAT-40 的制备及反应评价

在微型固定床反应装置内在线制备苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂条件如下: 将 5g (40-60 目) 成型分子筛样品 FXHZSM-5-A 装入固定床反应器, 先经 50 mL/min 空气在 550℃ 下处理 1 小时, 然后氮气气氛下降温至 200 ℃。硅酸四乙酯用微量进料泵进料, 硅酸四乙酯的重量空速 0.067 h⁻¹, 常压。进料 1 小时后停止进料, 氮气吹扫, 升温至 550℃, 空气气氛下焙烧 4 小时。氮气气氛下升温至 700 ℃, 水用微量进料泵进料, 水重量空速 2 h⁻¹, 常压, 进料 4 小时后停止进料, 制得苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃固定床催化剂, 命名为 FXCAT-40。然后, 氮气气氛下降温至反应温度 450℃, 测试苯、甲醇制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃反应, 反应条件如下: 原料用微量进料泵进料, 原料苯:甲醇 (摩尔比)=1:1, 苯和甲醇总重量空速 2 h⁻¹, 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析, 反应 120 min 时取样分析。反应结果如表 40 所述。

表 40

催化剂	FXCAT-40
反应温度 (℃)	450
甲醇转化率 (%)	100
苯转化率 (%)	35.93
二甲苯产物中对二甲苯选择性 (wt%)	99.49
C ₈ 芳烃产物中对二甲苯选择性 (wt%)	90.93
芳烃产物中 (甲苯+对二甲苯) 选择性 (wt%)	94.11
产物分布 (wt%)	

C ₁ -C ₆₊ 链烃	14.72
甲苯	53.09
乙苯	2.57
对二甲苯	27.17
间二甲苯	0.09
邻二甲苯	0.05
C ₉₊ 芳烃	2.31
链烃产物分布 (wt%)	
CH ₄	1.31
C ₂ H ₄	11.73
C ₂ H ₆	0.98
C ₃ H ₆	20.65
C ₃ H ₈	11.31
C ₄	29.13
C ₅	14.86
C ₆₊	10.03
C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	32.38

实施例 44 固定床催化剂 FXCAT-41 的制备及反应评价

装置、操作和条件同实施例 5, 只是制备催化剂过程中将三甲氧基磷替换为甲基二乙氧基磷, 其他不变, 制得甲醇甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯固定床催化剂, 命名为 FXCAT-41。反应评价条件与实施例 5 一样, 反应结果与实施例 5 一致 (偏差不超过±1%)。

实施例 45 流化床催化剂 FLCAT-42 的制备及反应评价

在固定流化床反应器上在线制备甲苯甲醇烷基化制对二甲苯流化床催化剂后, 进行反应性能评价。

在线制备催化剂的条件如下: 将 1 kg 成型分子筛样品 FLHZSM-5-B 装入固定流化床反应器, 反应器温度 300 °C, 硅酸四乙酯在硅酸四乙酯和甲苯、甲醇的混合物中的含量为 10wt%, 并且甲苯:甲醇 (摩尔比) =2:1, 硅酸四乙酯和甲苯、甲醇的混合物的重量空速 2 h⁻¹。进料 10 小时后停止进料, 制得甲苯甲醇烷基化制对二甲苯催化剂, 命名为 FLCAT-42。

在线制备 FLCAT-42 后, 切换为甲苯甲醇烷基化反应, 反应条件为: 反应温度 450°C, 原料甲苯:甲醇 (摩尔比) =2:1, 甲苯和甲醇混合物的重量空速为 2 h⁻¹, 常压。反应产物通过在线 Agilent7890 气相色谱进行分析。反应结果如表 1 所示。

表 41

催化剂	FLCAT-42
反应温度 (°C)	450
进料时间 (min)	120
甲醇转化率 (%)	100
甲苯转化率 (%)	27.15
对二甲苯在二甲苯异构体中选择性 (wt%)	95.08
产物分布 (wt%)	
C ₁ -C ₆₊ 链烃	17.22
苯	0.51
乙苯	0.18
对二甲苯	73.85

间二甲苯	2.03
邻二甲苯	1.79
C ₉ +芳烃	4.42

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、一种催化剂的原位制备方法，其特征在于，将改性剂与反应器中的分子筛接触，原位制备由含有甲醇和/或二甲醚的原料制对二甲苯、甲苯和/或低碳烯烃的催化剂；

所述反应器为由含有甲醇和/或二甲醚的原料制备对二甲苯、甲苯和/或低碳烯烃反应的反应器。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述改性剂包括以下至少一种：

改性剂 I：磷试剂和硅烷化试剂；

改性剂 II：硅烷化试剂；

改性剂 III：硅烷化试剂和水蒸气；

改性剂 IV：磷试剂、硅烷化试剂和水蒸气；

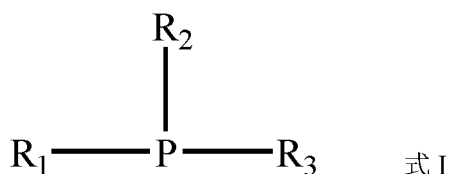
3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述催化剂为以下至少一种反应的催化剂：

反应 I：甲醇和/或二甲醚、甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯；

反应 II：甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种；

所述反应器为发生反应 I 或反应 II 中至少一个反应的反应器。

4、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述磷试剂选自具有式 I 所示化学式的化合物中的至少一种：

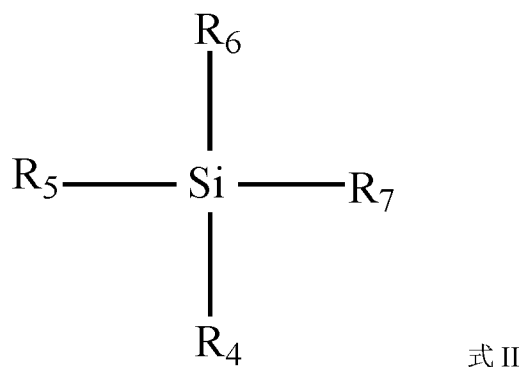


R_1 , R_2 , R_3 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于，所述式 I 中 R_1 、 R_2 、 R_3 中至少有一个选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

6、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述磷试剂选自三甲氧基磷、三乙氧基磷、三丙氧基磷、三丁氧基磷、甲基二乙氧基磷中的至少一种。

7、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述硅烷化试剂选自具有式 II 所示化学式的化合物中的至少一种：



R_4 , R_5 , R_6 , R_7 独立地选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷基或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述式 II 中 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 中至少有一个选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 的烷氧基。

9、根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述硅烷化试剂选自硅酸四甲酯、硅酸四乙酯、硅酸四丙酯、硅酸四丁酯中的至少一种。

10、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述反应器选自固定床、流化床、移动床反应器中的至少一种。

11、根据权利要求1或10所述的方法，其特征在于，所述分子筛为根据反应器类型成型后的成型分子

筛；

所述成型分子筛由分子筛组成；或者

所述成型分子筛中含有分子筛和粘结剂。

12、根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述成型分子筛由分子筛压片破碎成型、将分子筛与粘结剂混合挤条后断条成型、将分子筛与粘结剂混合喷雾干燥成型中的一种方法制备得到。

13、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述分子筛选自具有 MFI 骨架结构的分子筛、具有 MEL 骨架结构的分子筛中的至少一种。

14、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述分子筛为 HZSM-5 分子筛和/或 HZSM-11 分子筛。

15、根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于，所述催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤：

(1) 将成型分子筛置于反应器中；

(2) 向反应器中通入含有改性剂的物料；

(3) 停止向反应器中通入所述含有改性剂的物料，将反应器温度升至 400℃以上并通入空气焙烧后，即得所述催化剂。

16、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 中的物料 A 含有原料中的至少一种和改性剂。

17、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 中的物料 A 含有甲苯和/或苯。

18、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 为向反应器中通入含有改性剂 I 的物料 A；所述改性剂 I 含有磷试剂和硅烷化试剂。

19、根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 中的物料 A 含有改性剂 I 和甲苯。

20、根据权利要求 18 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 所述物料 A 中磷试剂与硅烷化试剂的质量比为：

硅烷化试剂:磷试剂=1:2 至 5:1。

21、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 为向反应器中通入含有改性剂 II 的物料 B；所述改性剂 II 含有硅烷化试剂。

22、根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 中的物料 B 含有甲醇、甲苯、二甲醚中的至少一种和改性剂 II。

23、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 为向反应器中通入含有改性剂 III 的物料；所述改性剂 III 含有硅烷化试剂和水蒸气。

24、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤：

(1) 将成型分子筛置于反应器中；

(2) 向反应器中通入含有硅烷化试剂的物料 D；

(3) 停止向反应器中通入物料 D，将反应器温度升至 500℃以上并通入空气焙烧；

(4) 通入非活性气体吹扫后，将反应器温度升至 550℃以上，通入含有水蒸气的物料 E 进行水蒸气处理后，即得到所述催化剂。

25、根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 中的物料 D 含有硅烷化试剂和苯。

26、根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 物料 D 的重量空速为 $0.1\text{h}^{-1}\sim 1\text{h}^{-1}$ ，通入物料 D 的时间为 0.1~5 小时。

27、根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，步骤 (2) 物料 D 的重量空速为 $0.2\text{h}^{-1}\sim 0.4\text{h}^{-1}$ ，通入物料 D 的时间为 0.5~2 小时。

28、根据权利要求 24 所述的方法，其特征在于，步骤 (4) 中的物料 E 含有水蒸气和苯。

29、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，所述催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤：

(1) 将成型分子筛置于反应器中；

(2) 向反应器中通入含有磷试剂和硅烷化试剂的物料 F；

(3) 停止向反应器中通入物料 F，将反应器温度升至 500℃以上并通入空气焙烧；

(4) 通入非活性气体吹扫后，将反应器温度升至 550℃以上，通入含有水蒸气的物料 G 进行水蒸气处

理后，即得所述催化剂。

30、根据权利要求 29 所述的方法，其特征在于，步骤（2）中的物料 F 含有磷试剂、硅烷化试剂和苯。

31、根据权利要求 29 所述的方法，其特征在于，步骤（2）所述物料 F 中硅烷化试剂与磷试剂的质量比为：

硅烷化试剂：磷试剂=1:2 至 5:1。

32、根据权利要求 24 或 29 所述的方法，其特征在于，步骤（3）中焙烧温度为 500℃~700℃，焙烧时间为 1~6 小时。

33、根据权利要求 24 或 29 所述的方法，其特征在于，步骤（4）中所述非活性气体选自氮气、氦气、氩气中的至少一种。

34、根据权利要求 24 或 29 所述的方法，其特征在于，步骤（4）中水蒸气处理的温度为 550℃~800℃，处理时间为 1~10 小时。

35、根据权利要求 29 所述的方法，其特征在于，步骤（4）中的物料 G 含有水蒸气和苯。

36、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤（2）为 130℃~500℃条件下，向反应器中通入含有改性剂的物料。

37、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤（2）为 200℃~400℃条件下，向反应器中通入含有改性剂的物料。

38、根据权利要求 19 所述的方法，其特征在于，步骤（2）所述物料 A 中磷试剂占物料 A 总重量的 1wt%~10wt%；硅烷化试剂占物料 A 总重量的 1wt%~40wt%，甲苯占物料 A 总重量的 50wt%~98wt%。

39、根据权利要求 30 所述的方法，其特征在于，步骤（2）所述物料 F 中磷试剂占物料 F 总重量的 1wt%~10wt%；硅烷化试剂占物料 F 总重量的 1wt%~40wt%，苯占物料 F 总重量的 50wt%~98wt%。

40、根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于，步骤（3）中焙烧温度为 500℃~700℃，焙烧时间为 1~6 小时。

41、一种实现反应 I 的方法，其特征在于，将含有甲醇和/或二甲醚与甲苯的原料在反应器中与根据权利要求 1 至 40 任一项所述方法原位和在线制备得到的反应 I 的催化剂接触，制低碳烯烃联产对二甲苯；

反应 I 为甲醇和/或二甲醚与甲苯制低碳烯烃联产对二甲苯；

或者所述反应 I 为甲醇和/或二甲醚与甲苯制对二甲苯；

或者所述反应 I 为甲醇与甲苯制对二甲苯。

42、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，所述原料与所述催化剂接触，反应温度为 350℃~650℃。

43、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，所述原料与所述催化剂接触，反应温度为 400℃~500℃。

44、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，所述含有甲醇和/或二甲醚与甲苯的原料中，甲醇和/或二甲醚与甲苯的比如下：

甲醇和二甲醚的碳原子数：甲苯的摩尔数=0.5~10。

45、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，物流 I 在反应系统中与催化剂接触，得到物流 II，从物流 II 中分离出 C₄ 烯烃或 C₅₊ 链烃返回所述反应系统，从物流 II 中分离出低碳烯烃和对二甲苯作为产品；

所述物流 I 含有甲醇和/或二甲醚与甲苯。

46、根据权利要求 45 所述的方法，其特征在于，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，物流 I 在第一反应区内与催化剂接触得到物流 II-A，从物流 II-A 中分离出 C₄ 烯烃或 C₅₊ 链烃通入第二反应区内与催化剂接触得到物流 II-B；

从物流 II-B 中分离出 C₄ 烯烃或 C₅₊ 链烃返回第二反应区；

物流 II-A 和物流 II-B 中分离出的低碳烯烃和对二甲苯作为产品。

47、根据权利要求 46 所述的方法，其特征在于，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述物流 I 在第一反应区内与催化剂接触得到物流 II-A，所述物流 II-A 通入分离系统并分离出 C₄ 烯烃、低碳烯烃和对二甲苯；

将所述分离系统中分离出的 C₄ 烯烃通入第二反应区内与催化剂接触得到物流 II-B，将所述物流 II-B 通

入所述分离系统；

所述分离系统中分离出的低碳烯烃和对二甲苯作为产品。

48、根据权利要求 46 所述的方法，其特征在于，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述物流 I 在第一反应区内与催化剂接触得到物流 II-A，所述物流 II-A 通入分离系统，所述分离系统输出 C₅+链烃、低碳烯烃和对二甲苯；

将所述分离系统中分离出的 C₅+链烃通入第二反应区内与催化剂接触得到物流 II-B，将所述物流 II-B 通入所述分离系统；

所述分离系统中输出的低碳烯烃和对二甲苯作为产品。

49、根据权利要求 45 所述的方法，其特征在于，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述第一反应区和第二反应区均含有催化剂 A；

所述催化剂 A 为磷试剂和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 分子筛催化剂，其具体制备步骤如下：

(A1) 在 130 °C~500 °C 下，将磷试剂和硅烷化试剂引入装有 HZSM-5 分子筛的第一反应区中；

(A2) 升温至 500 °C 以上，空气气氛下焙烧 1-6 小时，即得所述催化剂 A。

50、根据权利要求 45 所述的方法，其特征在于，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述第一反应区含有催化剂 A，所述第二反应区含有催化剂 B。

51、根据权利要求 50 所述的方法，其特征在于，所述催化剂 A 为磷试剂和硅烷化试剂改性的 HZSM-5 分子筛催化剂，其具体制备步骤如下：

(A1) 在 130 °C~500 °C 下，将磷改性试剂、硅烷化试剂和甲苯的混合物引入装有 HZSM-5 分子筛的第一反应区中；

(A2) 升温至 500 °C 以上，空气气氛下焙烧 1-6 小时，即得所述催化剂 A。

52、根据权利要求 50 所述的方法，其特征在于，所述催化剂 B 为硅烷化试剂改性的 HZSM-5 分子筛催化剂，其具体制备步骤如下：

(B1) 在 120°C~250 °C 下，将硅烷化试剂和甲醇的混合物引入装有 HZSM-5 分子筛的第二反应区中；

(B2) 升温至 500 °C 以上，空气气氛下焙烧 1-6 小时，即得所述催化剂 B。

53、根据权利要求 45 所述的方法，其特征在于，所述反应系统包括一个反应器，或多个通过串联和/或并联方式连接的反应器。

54、根据权利要求 53 所述的方法，其特征在于，所述反应器为固定床、流化床或移动床中的至少一种。

55、根据权利要求 45 所述的方法，其特征在于，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述第一反应区和所述第二反应区在同一个反应器内。

56、根据权利要求 45 所述的方法，其特征在于，所述反应系统包括第一反应区和第二反应区，所述第一反应区包含一个反应器或多个通过串联和/或并联方式连接的反应器，所述第二反应区包含一个反应器或多个通过串联和/或并联方式连接的反应器。

57、根据权利要求 56 所述的方法，其特征在于，所述第一反应区和所述第二反应区之间通过串联或并联方式连接。

58、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，所述原料总进料空速为 0.1h⁻¹~10h⁻¹。

59、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，所述原料总进料空速为 0.8h⁻¹~3h⁻¹。

60、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，所述原料中甲苯的摩尔含量为 5mol%~50mol%。

61、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，所述原料中甲苯的摩尔含量为 20mol%~40mol%。

62、根据权利要求 41 所述的方法，其特征在于，将磷试剂和硅烷化试剂与反应器中的分子筛接触，原位制备所述反应 II 的催化剂；

所述反应器为制低碳烯烃联产对二甲苯的反应器。

63、一种实现反应 II 的方法，其特征在于，将含有甲醇和/或二甲醚与苯的原料在反应器中与根据权利要求 1 至 40 任一项所述方法原位和在线制备得到的反应 II 的催化剂接触，制甲苯联产对二甲苯；

反应 II：甲醇和/或二甲醚与制甲苯、对二甲苯、低碳烯烃中至少一种。

64、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，将硅烷化试剂和水蒸气与反应器中的分子筛接触，原位制备所述反应 II 的催化剂；

所述反应器为所述反应 II 的反应器。

65、根据权利要求 64 所述的方法，其特征在于，所述反应器选自固定床、流化床、移动床反应器中的至少一种。

66、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 的反应温度为 350℃~600℃。

67、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 的反应温度为 400℃~500℃。

68、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述含有甲醇和苯的原料中，甲醇与苯的摩尔比为甲醇：苯=(0.5~2):1。

69、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 的催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤：

(1) 将成型分子筛置于反应器中；

(2) 向反应器中通入含有硅烷化试剂和苯的物料 D；

(3) 停止向反应器中通入物料 D，将反应器温度升至 500℃以上并通入空气焙烧；

(4) 通入非活性气体吹扫后，将反应器温度升至 550℃以上，通入含有水蒸气的物料 E 进行水蒸气处理后，即得到所述反应 II 的催化剂。

70、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 的催化剂的原位制备方法至少包括如下步骤：

(1) 将成型分子筛置于反应器中；

(2) 向反应器中通入含有磷试剂、硅烷化试剂和苯的物料 F；

(3) 停止向反应器中通入物料 F，将反应器温度升至 500℃以上并通入空气焙烧；

(4) 通入非活性气体吹扫后，将反应器温度升至 550℃以上，通入含有水蒸气的物料 G 进行水蒸气处理后，即得所述反应 II 的催化剂。

71、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 为甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯联产对二甲苯和低碳烯烃。

72、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 为甲醇和/或二甲醚与苯制甲苯联产对二甲苯。

73、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 为甲醇和/或二甲醚与苯制对二甲苯联产低碳烯烃。

74、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 为甲醇和/或二甲醚与苯制对二甲苯。

75、根据权利要求 63 所述的方法，其特征在于，所述反应 II 为甲醇与苯制对二甲苯。

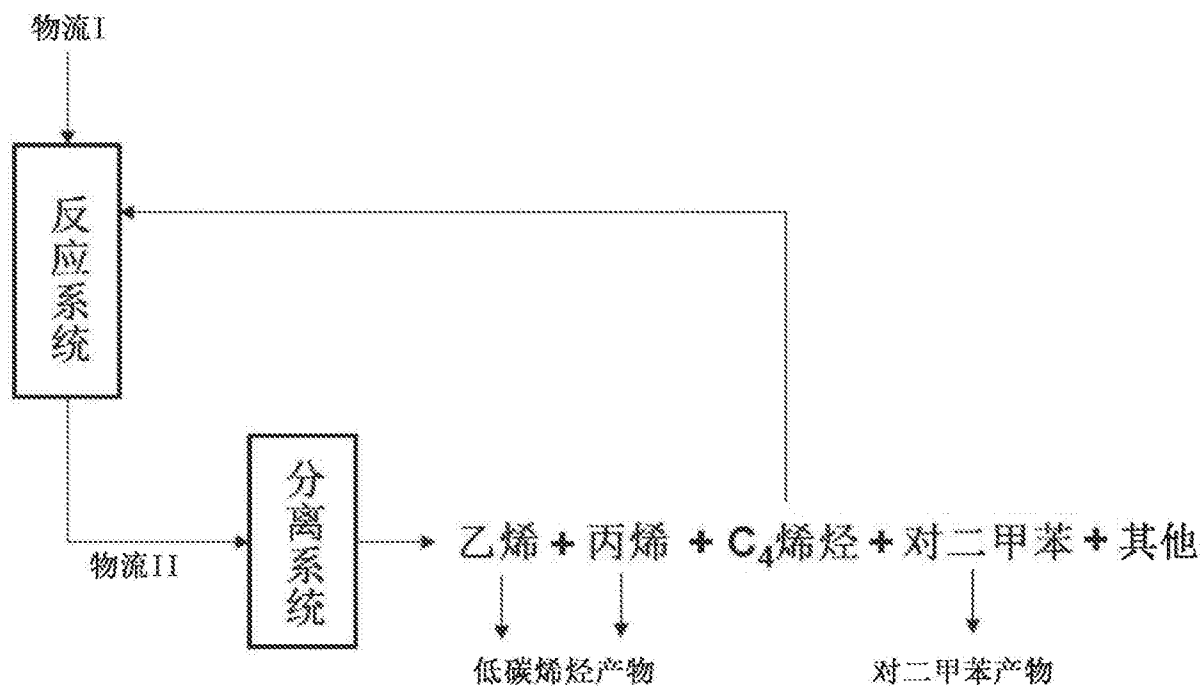


图 1

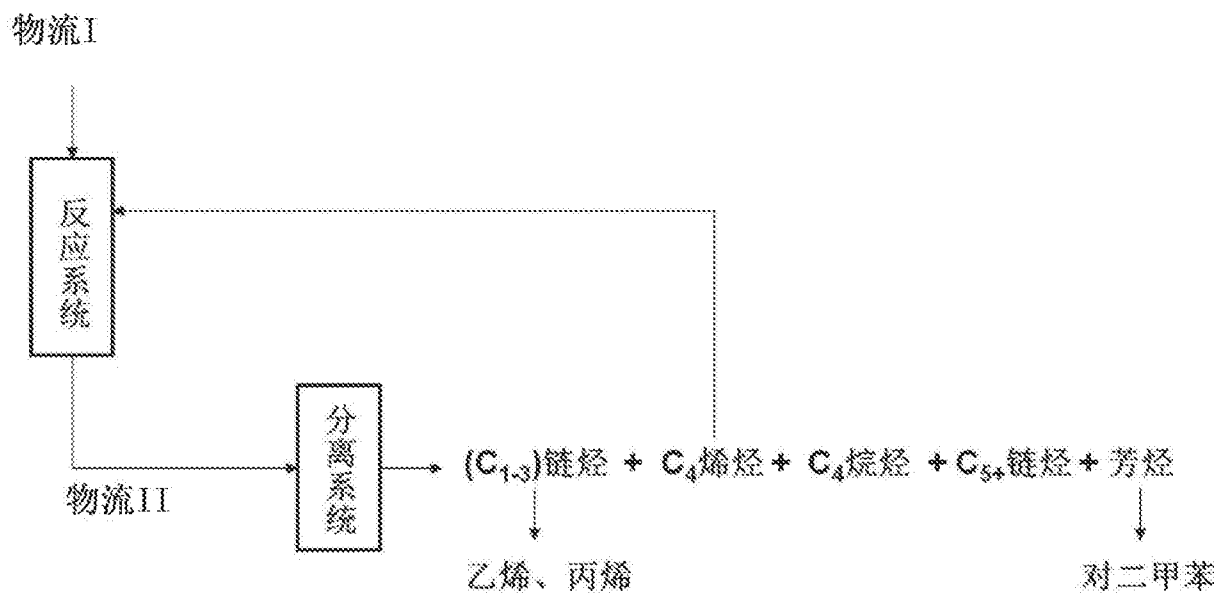


图 2

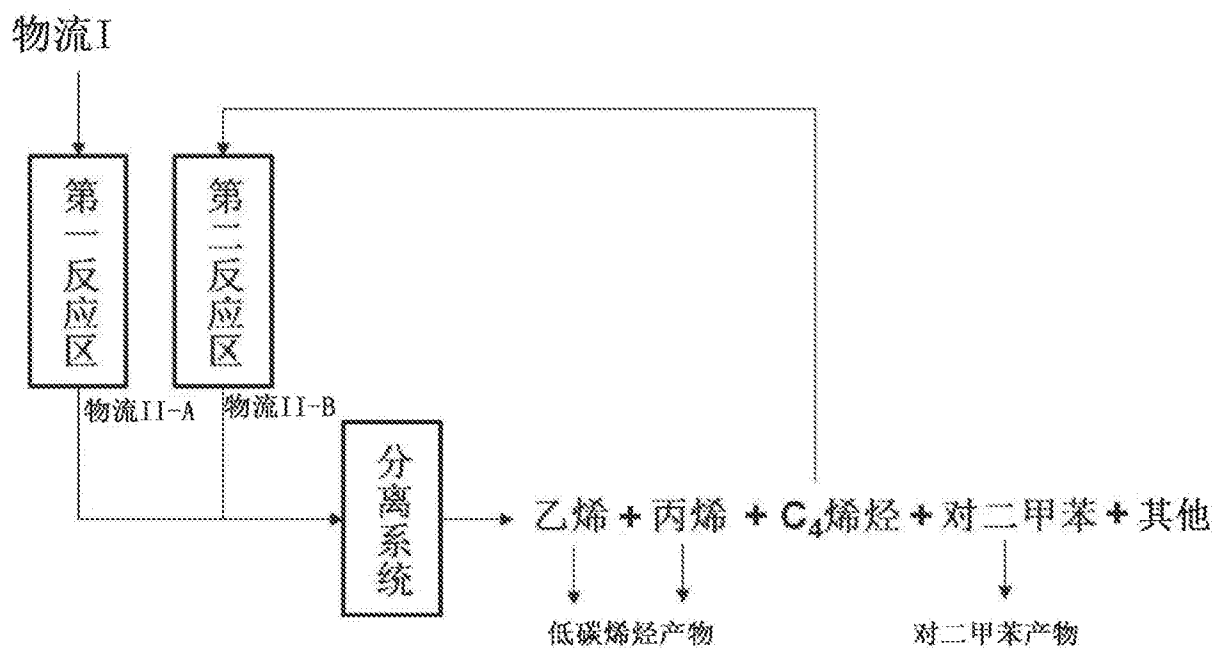


图 3

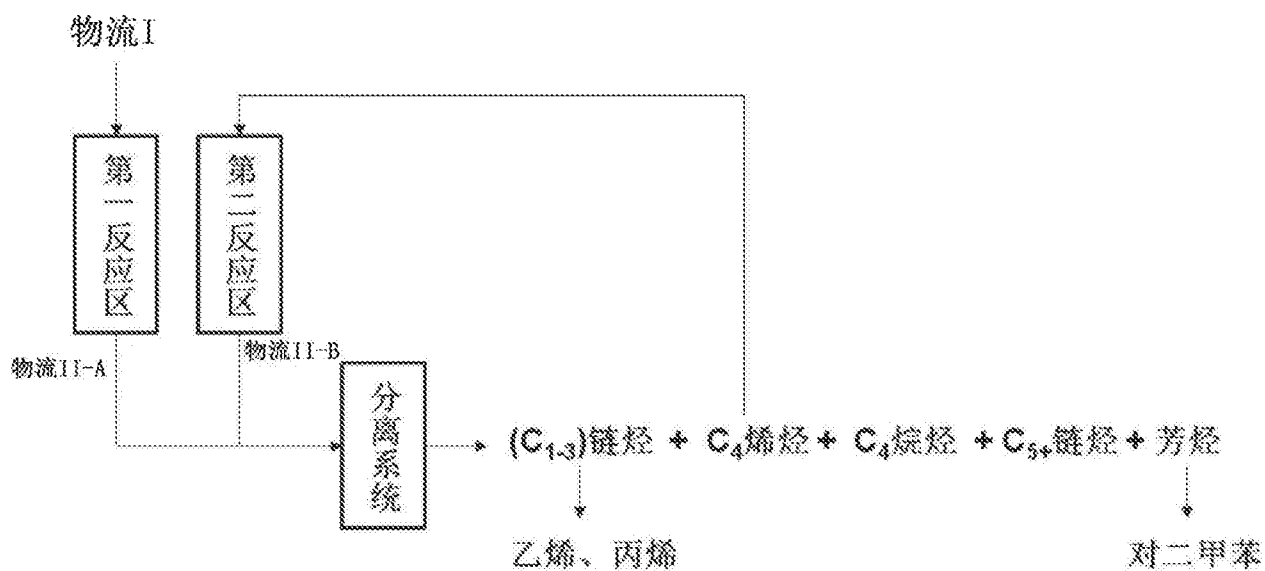


图 4

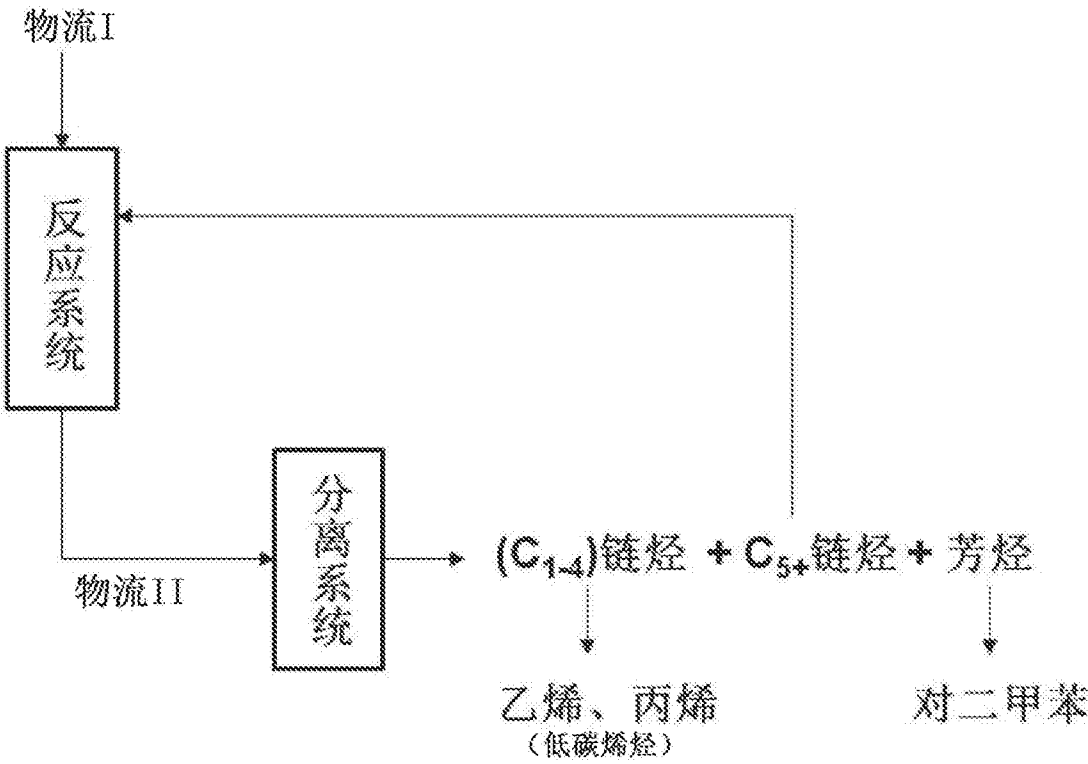


图 5

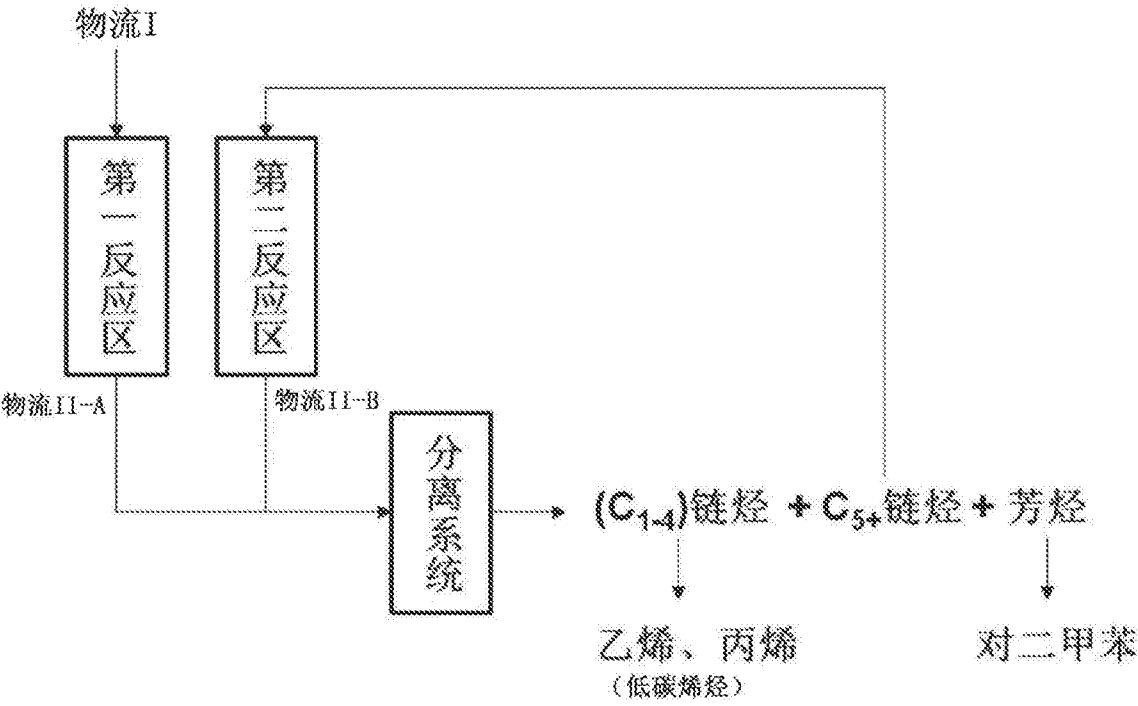


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/082222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/06 (2006.01) i; B01J 37/00 (2006.01) i; C07C 2/86 (2006.01) i; C07C 11/02 (2006.01) i; C07C 15/08 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 29/-; B01J 37/-; C07C 2/-; C07C 11/-; 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)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, GOOGLE SCHOLAR, BAIDU, WANFANG, CHAOXING DUXIU: 分子筛, 沸石, 甲醇, 二甲醚, 甲苯, 含硅, 硅烷, 磷, 水蒸气, 原位, 反应器, methanol, dimethyl ether, toluene, xylene, molecular sieve, zeolite, catalyst, silicane, phosphor, steam, in situ, reactor, methylat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105272798 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 27 January 2016 (27.01.2016), claims 1-10	1-75
A	CN 106588528 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 April 2017 (26.04.2017), entire document	1-75
A	CN 1100402 A (MOBIL OIL CORPORATION), 22 March 1995 (22.03.1995), entire document	1-75
A	CN 1124950 A (MOBIL OIL CORPORATION), 19 June 1996 (19.06.1996), entire document	1-75
A	US 4950835 A (TAIWAN STYRENE MONOMER CORP.), 21 August 1990 (21.08.1990), entire document	1-75
A	CN 105283415 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.), 27 January 2016 (27.01.2016), entire document	1-75

☐ 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 10 January 2018	Date of mailing of the international search report 01 February 2018
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 YANG, Xiujuan Telephone No. (86-10) 62085013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/082222

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105272798 A CN 106588528 A CN 1100402 A	27 January 2016 26 April 2017 22 March 1995	CN 105272798 B None WO 9317987 A1 AU 677952 B2 JP H07504901 A AU 669701 B2 AU 3804693 A EP 0630290 A1 DE 69322768 T2 DE 69327523 T2 US 5321183 A EP 0632796 A1 CA 2129249 A1 EP 0630290 A4 CA 2129248 A1 EP 0632796 A4 CN 1047584 C AU 3918493 A JP H07504611 A CA 2129248 C EP 0630290 B1 EP 0632796 B1 DE 69322768 D1 WO 9317788 A1 DE 69327523 D1 AU 7093994 A DE 69431625 D1 EP 0703886 A4 CN 1083291 C CA 2161875 A1 SG 67289 A1 JP 3717926 B2 EP 0703886 A1 AU 677402 B2 ES 2185657 T3 JP H08509907 A CA 2161875 C BR 9406693 A RU 2124944 C1 DE 69431625 T2 DK 0703886 T3 EP 0703886 B1 WO 9427934 A1	17 November 2017 16 September 1993 15 May 1997 01 June 1995 20 June 1996 05 October 1993 28 December 1994 06 May 1999 31 August 2000 14 June 1994 11 January 1995 16 September 1993 13 September 1995 16 September 1993 07 November 1994 22 December 1999 05 October 1993 25 May 1995 01 February 2005 23 December 1998 05 January 2000 04 February 1999 16 September 1993 10 February 2000 20 December 1994 05 December 2002 29 April 1998 24 April 2002 08 December 1994 21 September 1999 16 November 2005 03 April 1996 24 April 1997 01 May 2003 22 October 1996 14 February 2006 16 January 1996 20 January 1999 27 February 2003 03 March 2003 30 October 2002 08 December 1994
CN 1124950 A	19 June 1996	None WO 2014200626 A2 US 2016074845 A1 WO 2014200626 A3 CN 105283415 B KR 20160005100 A	18 December 2014 17 March 2016 07 May 2015 21 July 2017 13 January 2016
US 4950835 A CN 105283415 A	21 August 1990 27 January 2016		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/082222

A. 主题的分类

B01J 29/06(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; C07C 2/86(2006.01)i; C07C 11/02(2006.01)i; C07C 15/08(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J29/-;B01J37/-;C07C2/-;C07C11/-;C07C15/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, GOOGLE SCHOLAR, 百度, 万方, 超星读秀: 分子筛, 沸石, 甲醇, 二甲醚, 甲苯, 含硅, 硅烷, 磷, 水蒸气, 原位, 反应器, methanol, dimethyl ether, toluene, xylene, molecular sieve, zeolite, catalyst, silicane, phosphor, steam, in situ, reactor, methylat+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105272798 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 权利要求1-10	1-75
A	CN 106588528 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-75
A	CN 1100402 A (美孚石油有限公司) 1995年 3月 22日 (1995 - 03 - 22) 全文	1-75
A	CN 1124950 A (美孚石油有限公司) 1996年 6月 19日 (1996 - 06 - 19) 全文	1-75
A	US 4950835 A (TAIWAN STYRENE MONOMER CORP) 1990年 8月 21日 (1990 - 08 - 21) 全文	1-75
A	CN 105283415 A (埃克森美孚化学专利公司) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 全文	1-75

☐ 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

2018年 1月 10日

国际检索报告邮寄日期

2018年 2月 1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

杨秀娟

电话号码 (86-10)62085013

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/082222

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	105272798	A	2016年 1月 27日	CN	105272798	B	2017年 11月 17日
CN	106588528	A	2017年 4月 26日	无			
CN	1100402	A	1995年 3月 22日	WO	9317987	A1	1993年 9月 16日
				AU	677952	B2	1997年 5月 15日
				JP	H07504901	A	1995年 6月 1日
				AU	669701	B2	1996年 6月 20日
				AU	3804693	A	1993年 10月 5日
				EP	0630290	A1	1994年 12月 28日
				DE	69322768	T2	1999年 5月 6日
				DE	69327523	T2	2000年 8月 31日
				US	5321183	A	1994年 6月 14日
				EP	0632796	A1	1995年 1月 11日
				CA	2129249	A1	1993年 9月 16日
				EP	0630290	A4	1995年 9月 13日
				CA	2129248	A1	1993年 9月 16日
				EP	0632796	A4	1994年 11月 7日
				CN	1047584	C	1999年 12月 22日
				AU	3918493	A	1993年 10月 5日
				JP	H07504611	A	1995年 5月 25日
				CA	2129248	C	2005年 2月 1日
				EP	0630290	B1	1998年 12月 23日
				EP	0632796	B1	2000年 1月 5日
				DE	69322768	D1	1999年 2月 4日
				WO	9317788	A1	1993年 9月 16日
				DE	69327523	D1	2000年 2月 10日
CN	1124950	A	1996年 6月 19日	AU	7093994	A	1994年 12月 20日
				DE	69431625	D1	2002年 12月 5日
				EP	0703886	A4	1998年 4月 29日
				CN	1083291	C	2002年 4月 24日
				CA	2161875	A1	1994年 12月 8日
				SG	67289	A1	1999年 9月 21日
				JP	3717926	B2	2005年 11月 16日
				EP	0703886	A1	1996年 4月 3日
				AU	677402	B2	1997年 4月 24日
				ES	2185657	T3	2003年 5月 1日
				JP	H08509907	A	1996年 10月 22日
				CA	2161875	C	2006年 2月 14日
				BR	9406693	A	1996年 1月 16日
				RU	2124944	C1	1999年 1月 20日
				DE	69431625	T2	2003年 2月 27日
				DK	0703886	T3	2003年 3月 3日
				EP	0703886	B1	2002年 10月 30日
				WO	9427934	A1	1994年 12月 8日
US	4950835	A	1990年 8月 21日	无			
CN	105283415	A	2016年 1月 27日	WO	2014200626	A2	2014年 12月 18日
				US	2016074845	A1	2016年 3月 17日
				WO	2014200626	A3	2015年 5月 7日
				CN	105283415	B	2017年 7月 21日
				KR	20160005100	A	2016年 1月 13日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)