



国家知识产权局

116011

大连市西岗区黄河路 263 号
大连东方专利代理有限责任公司 周莹(0411-83632520),李馨
(0411-83632520)

发文日:

2021 年 01 月 21 日



申请号或专利号: 202110081936.1

发文序号: 2021012101917970

专 利 申 请 受 理 通 知 书

根据专利法第 28 条及其实施细则第 38 条、第 39 条的规定, 申请人提出的专利申请已由国家知识产权局受理。现将确定的申请号、申请日、申请人和发明创造名称通知如下:

申请号: 202110081936.1
申请日: 2021 年 01 月 21 日
申请人: 中国科学院大连化学物理研究所
发明创造名称: 一种制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的方法

经核实, 国家知识产权局确认收到文件如下:
说明书摘要 每份页数:1 页 文件份数:1 份
实质审查请求书 每份页数:1 页 文件份数:1 份
说明书 每份页数:10 页 文件份数:1 份
权利要求书 每份页数:1 页 文件份数:1 份 权利要求项数: 8 项
发明专利请求书 每份页数:4 页 文件份数:1 份

提示:

- 1. 申请人收到专利申请受理通知书之后, 认为其记载的内容与申请人所提交的相应内容不一致时, 可以向国家知识产权局请求更正。
- 2. 申请人收到专利申请受理通知书之后, 再向国家知识产权局办理各种手续时, 均应当准确、清晰地写明申请号。
- 3. 国家知识产权局收到向外国申请专利保密审查请求书后, 依据专利法实施细则第 9 条予以审查。

审 查 员: 自动受理

审查部门: 专利局初审及流程管理部



- 1、一种制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的方法，其特征在于：以低碳芳烃和合成气为反应原料，在固定床、流化床或者移动床上进行转化反应，在催化剂的作用下制备对二甲苯以及低碳烯烃；所述催化剂为双功能催化剂 I+II；组分 I 的活性成份为金属氧化物，组分 II 为改性的沸石分子筛；所述低碳芳烃为甲苯或苯中的一种或者两种；所述合成气为 CO 和 H₂ 的混合气。
- 2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述金属氧化物为 ZrO₂、ZnCr_xO_(1+1.5x)、ZnAl_xO_(1+1.5x)、ZnCr_xAl_yO_(1+1.5x+1.5y)、ZnZr_xO_(1+2x)、ZnGa_xO_(1+1.5x)、ZnIn_xO_(2+1.5x)、MnCr_xO_y 中的一种或二种以上；所述 x 的取值范围是 1~3.5，y 的取值范围是 0.1~10。
- 3、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述沸石分子筛为 ZSM-5、ZSM-22、ZSM-35、SAPO-11、MCM-49、ZSM-11 中的至少一种。
- 4、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，组分 I 与组分 II 的混合方式可以通过浸渍法将组分 I 浸渍于组分 II 上，或组分 I 与组分 II 的混合方式为物理混合，或组分 I 与组分 II 的混合方式为床层堆叠：组分 I 床层堆于组分 II 床层上方。
- 5、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，组分 I 与组分 II 的质量比是 0.2~5:1。
- 6、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应中，H₂/CO 的体积比为 0.2~5；CO 与 H₂ 压力为 0.5~10MPa；CO 与 H₂ 气体空速为 300~10000ml/g_{cat}/h；低碳芳烃的液时空速为 0.01~5h⁻¹；反应温度为 300~600℃。
- 7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，H₂/CO 的体积比为 1~3；CO 与 H₂ 压力为 1~8MPa；CO 与 H₂ 气体空速为 500~6000ml/g_{cat}/h；低碳芳烃的液时空速为 0.1~2h⁻¹；反应温度为 350~550℃。
- 8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述组分 II 的改性元素为硅、磷、镁、硼、钙、锶、钡、钛、铈、镧、钒、钼、钨中的一种或者多种元素；改性元素与沸石分子筛的质量比为 0.5%-40%。

一种制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的方法

技术领域

本发明属于化学化工技术领域，具体涉及一种低碳芳烃与合成气直接制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的方法。

背景技术

对二甲苯（PX）是最重要的二甲苯异构体，其主要用于生产对苯二甲酸，进一步生产各种聚酯。低碳烯烃包括乙烯、丙烯、丁烯，是重要的化工原料，全球年需求量超过 2 亿吨。目前，PX 以及低碳烯烃的工业生产主要依赖于石油，而由于我国富煤贫油的能源结构，我国石油大量依赖于进口。随着我国经济的快速发展，原油需求量逐年增加，原油对外依存度接近 70%。合成气（CO 和 H₂ 的混合气）是煤、天然气、生物质等非石油资源转化的重要平台。因此如能从合成气出发同时制备对二甲苯和低碳烯烃两种重要的化工产品，具有重要的意义。

以往通过苯或者甲苯与合成气直接反应，可以获得对二甲苯，但是非芳烃的低碳烃产物中，以附加值低的低碳烷烃为主，高附加值的低碳烯烃的选择性低，造成了碳源的浪费。若想同时获得对二甲苯和低碳烯烃，通常是以甲醇与低附加值的甲苯为原料的烷基化反应来同时制备对二甲苯和低碳烯烃（Bi 等，ChemCatChem 2014, 6, 713; CN 101417235A），若采用合成气作为原料，在制备前必须先将合成气转化为甲醇。

因此，开发甲苯或者苯与合成气直接制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的技术具有十分重要的意义。

发明内容

针对上述问题，本发明提供了一种催化剂及低碳芳烃（包括苯和甲苯，即碳六和碳七的芳烃）与合成气（即 CO 和 H₂ 的混合气）直接制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的方法。

本发明技术手段如下：

一种低碳芳烃与合成气制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的方法，以甲苯或者苯中的一种或者两种，以及合成气为反应原料，在固定床、流化床或者移动床上进行转化反应，在催化剂的作用下同时制备对二甲苯以及低碳烯烃；

所述催化剂为双功能催化剂 I+II；组分 I 的活性成份为金属氧化物，组分 II 为改性的沸石分子筛。

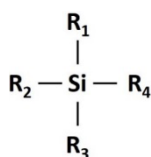
基于以上技术方案，优选的，所述的组分 I 金属氧化物为 ZrO_2 、 $\text{ZnCr}_x\text{O}_{(1+1.5x)}$ 、 $\text{ZnAl}_x\text{O}_{(1+1.5x)}$ 、 $\text{ZnCr}_x\text{Al}_y\text{O}_{(1+1.5x+1.5y)}$ 、 $\text{ZnZr}_x\text{O}_{(1+2x)}$ 、 $\text{ZnGa}_x\text{O}_{(1+1.5x)}$ 、 $\text{ZnIn}_x\text{O}_{(2+1.5x)}$ 、 MnCr_xO_y 中的一种或二种以上；所述 x 的取值范围是 1~3.5，y 的取值范围是 0.1~10。

基于以上技术方案，优选的，所述的组分 II 沸石分子筛的种类包括 ZSM-5、ZSM-22、ZSM-35、SAPO-11、MCM-49、ZSM-11 中的至少一种。所述的上述分子筛可以是商业途径购买所得，也可以是自身合成的分子筛。

基于以上技术方案，优选的，所述的对于组分 II 的改性元素为硅、磷、镁、硼、钙、锶、钡、钛、铈、镧、钒、钼、钨中一种或者多种元素。

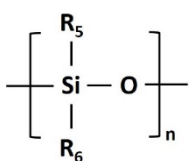
所述沸石分子筛采用硅改性的试剂为硅烷或者硅氧烷；

所述硅烷分子式为：



其中 R_1 ， R_2 ， R_3 ， R_4 独立的选自于氢、卤素、羟基、烷基、卤代烷基、芳香基、卤代芳香基；

所述硅氧烷分子式为：



其中 R_5 ， R_6 独立的选自于氢、卤素、羟基、烷基、卤代烷基、芳香基、卤代芳香基，n 为 2~1000。

所述磷的改性试剂可以是但不限于磷酸、磷酸铵、磷酸一氢铵、磷酸二氢铵、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一种或多种；所述硼的改性试剂可以是但不限于硼酸、硼酸铵；所述镁、钙、锶、钡、钛、铈、镧、钒、钼、钨的改性试剂可以是但不限于相应的醋酸盐、硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氯化物、溴化物、氟化物。改性方法可以但不限于浸渍法、离子交换法。所述改性元素的在分子筛中的质量比为 0.5%~

40%。

基于以上技术方案，优选的，所述组分 I 与组分 II 的混合方式可以通过浸渍法将组分 I 浸渍于组分 II，也可以是物理混合，还可以是床层堆叠：组分 I 床层堆于组分 II 床层上方。

5 基于以上技术方案，优选的，所述组分 I 与组分 II 的质量比是 0.2~5:1。

基于以上技术方案，优选的，所述原料中 H₂/CO 体积比为 0.2~5，优选为 1~3；CO 与 H₂ 压力为 0.5~10MPa，优选为 1~8MPa；CO 与 H₂ 气体空速为 300~10000ml/g_{cat}/h，优选为 500~6000ml/g_{cat}/h；低碳芳烃的液时空速为 0.01~5h⁻¹，优选为 0.1~2h⁻¹；反应温度为 300~600℃，优选为 350~500℃。

10 作为一种实施方式，所述的反应器的数目至少一个，所述反应器为固定床、流化床或者移动床上的至少一种。

较现有技术相比，本发明具有以下优点：

1、本技术采用低附加值的低碳芳烃（苯、甲苯）为原料之一，生产高附加值的对二甲苯，具有很好的应用前景。

15 2、采用该技术可同时高选择性地获得对二甲苯和低碳烯烃两种重要化学品。

3、由低碳芳烃与合成气为反应原料一步法直接转化的催化剂为双功能催化剂，其中金属氧化物负责 CO 加氢生成含氧中间体，改性的沸石分子筛则负责低碳芳烃以及该中间体的转化生成对二甲苯和低碳烯烃。

4、单独分别使用本发明中所述的组分 I 或者组分 II 皆不能完全实现本发明的
20 功能，例如单独使用 I 组分产物中甲烷选择性非常高，且转化率很低，而单独使用 II 组不能活化转化合成气。只有 I 组分和 II 组分协同催化才能实现低碳芳烃与合成气转化为对二甲苯同时联产低碳烯烃。

5、相比于常规的沸石分子筛，改性沸石分子筛的表面酸浓度减弱，因而抑制了对二甲苯的异构化反应以及烷基化反应，使得产物中具有较高的对二甲苯选择
25 性；另外，与常规的沸石分子筛相比，改性沸石分子筛的酸强度和酸量明显降低，有利于低碳烯烃的生成。

6、将改性的沸石分子筛作为复合催化剂的组分应用本发明的反应中；反应过程具有很高的产品收率和选择性，对二甲苯在二甲苯中的选择性高达 50%至 99%，低碳烯烃在脂肪烃中的选择性高达 50%~90%，具有很好的应用前景。

30 具体实施方式

下面通过实施例对本发明做进一步阐述，但是本发明的权利要求范围不受这些实施例的限制。同时，实施例只是给出了实现此目的的部分条件，但并不意味着必须满足这些条件才可以达到此目的。

实施例中分析方法以及转化率、选择性计算如下：

5 一氧化碳转化率=[(进料中的一氧化碳的碳摩尔数)-(出料中的一氧化碳的碳摩尔数)]÷(进料中的一氧化碳的碳摩尔数)×100%，

苯转化率=[(进料中的苯的碳摩尔数)-(出料中的苯的碳摩尔)]÷(进料中的苯的碳摩尔数)×100%，

10 甲苯转化率=[(进料中的甲苯的碳摩尔数)-(出料中的甲苯的碳摩尔)]÷(进料中的甲苯的碳摩尔数)×100%，

对二甲苯选择性=(出料中的对二甲苯碳摩尔数)÷(出料中的对二甲苯产物碳摩尔数+出料中的间二甲苯产物碳摩尔数+出料中的邻二甲苯产物碳摩尔数)×100%，

低碳烯烃选择性=(出料中的低碳烯烃碳摩尔数)÷(出料中的所有非芳烃的烃类产物的碳摩尔数)×100%。

15

组分 I 的制备

(一)、沉淀法合成 ZrO_2 材料：

称取 0.5g 硝酸氧锆于容器中，再称取 0.795g (7.5mmol) 加入上述硝酸氧锆容器中，再量取 30ml 去离子水加入到容器中，70℃ 搅拌 0.5h 以上使溶液混合均匀，
20 自然冷却至室温。反应液离心分离，收集离心分离后的沉淀物，用去离子水洗涤 2 次获得 ZrO_2 金属氧化物前驱体；上述获得的产物在空气中烘干以后，在空气中 500 度焙烧 3h，即得到 ZrO_2 材料。记为 Ox-1。

(二) 沉淀法合成 $ZnCr_xO_{(1+1.5x)}$ 、 $ZnAl_xO_{(1+1.5x)}$ 、 $ZnCr_xAl_yO_{(1+1.5x+1.5y)}$ 、 $ZnZr_xO_{(1+2x)}$ 、 $ZnGa_xO_{(1+1.5x)}$ 、 $ZnIn_xO_{(2+1.5x)}$ 、 $MnCr_xO_y$ ：

25 采用硝酸锌、硝酸铝、硝酸铬、硝酸锰、硝酸锆、硝酸镓、硝酸铟为前驱体，与碳酸铵，在室温下于水中相互混合（其中碳酸铵作为沉淀剂，投料比例为碳酸铵过量或者优选铵离子与金属离子的比例为 1:1）；将上述混合液陈化，然后取出洗涤、过滤和干燥，所得的固体在空气气氛下焙烧，获得金属氧化物，具体样品及其制备条件如下表 1。

30

表 1 金属氧化物的制备

说明书

氧化物	组分 I	金属元素的投料比、及其中一种金属于水中终摩尔浓度 mmol/L	陈化温度℃	陈化时间 h	焙烧温度℃	焙烧时间 h
Ox-2	$\text{ZnCr}_x\text{O}_{(1+1.5x)}$, $x=1$	Zn/Cr=1/1, Zn 为 50mM	120	24	500	2
Ox-3	$\text{ZnAl}_x\text{O}_{(1+1.5x)}$, $x=2$	Zn/Al=1/2, Zn 为 50mM	130	20	400	4
Ox-4	$\text{ZnCr}_x\text{Al}_y\text{O}_{(1+1.5x+1.5y)}$ $x=2,y=2$	Zn/Cr/Al=1/2/2, Zn 为 50mM	130	20	400	4
Ox-5	$\text{ZnZr}_x\text{O}_{(1+2x)}$, $x=3.5$	Zn/Zr=1/3.5, Zn 为 50mM	130	20	400	4
Ox-6	$\text{ZnGa}_x\text{O}_{(1+1.5x)}$, $x=2$	Zn/Ga=1/2, Zn 为 50mM	145	16	400	2
Ox-7	$\text{ZnIn}_x\text{O}_{(2+1.5x)}$, $x=2$	Zn/In=1/2, Zn 为 50mM	150	12	500	1
Ox-8	MnCr_xO_y , $x=1,y=3$	Mn/Cr=1/1, Mn 为 50mM	150	12	450	2

组分 II 的制备

本发明组分 II 的分子筛可以是购买的商品化产品（选择其中符合权利要求的的分子筛），也可以是自行制备的分子筛。

5 硅改性的 ZSM-5 分子筛：取 6g TEOS 溶于 100ml 正己烷中，置于三口烧瓶中，加入 10g ZSM-5 分子筛，70 摄氏度回流处理 3h，随后蒸发掉正己烷，110 摄氏度干燥样品，500 摄氏度空气中焙烧样品。记为 Z-1。

以 Z-1 为原料重复上述步骤，获得的样品记为 Z-2，Z-2 为硅改性的分子筛。

10 以 Z-2 为原料采用浸渍法制备 Z-3：2.3g 磷酸溶于 10 毫升蒸馏水中，加入 8g Z-3 搅拌均匀，室温浸渍 12h，110 摄氏度干燥 12h，500 摄氏度马弗炉中焙烧 4h。获得的产品记为 Z-3，Z-3 为硅和磷改性的分子筛。

以 Z-2 为原料采用浸渍法制备 Z-4：3g 六水硝酸镧溶于 10 毫升蒸馏水中，加入 8g Z-3 搅拌均匀，室温浸渍 12h，110 摄氏度干燥 12h，500 摄氏度马弗炉中焙烧

4h。获得的产品记为 Z-4，Z-4 为硅和镧改性的分子筛。

采用浸渍法制备改性的分子筛：将一定量的金属盐溶于 10ml 水中，加入 10g 的分子筛，室温浸渍 12h，110 摄氏度干燥 12h，550 摄氏度马弗炉中焙烧 4h。所采用的分子筛以及具体的实验条件和所得的样品编号如表 2 所示。

5

表 2 浸渍法制备改性的分子筛

样品命名	分子筛	盐的种类与质量
Z-5	10g ZSM-5	6g 硝酸镧
Z-6	10g ZSM-12	5.2g 硝酸镁
Z-7	10g ZSM-35	4.8g 硝酸铈
Z-8	10g SAPO-11	3.2g 硝酸氧锆
Z-9	10g MCM-49	5.1g 六水硝酸铈
Z-10	10g ZSM-11	7.3g 硝酸镁

取 10g TEOS 溶于 100ml 正己烷中，置于三口烧瓶中，加入 10g Z-8，70 摄氏度回流处理 3h，随后蒸发掉正己烷，110 摄氏度干燥样品，500 摄氏度空气中焙烧样品。记为 Z-11。

10

取 8g 聚硅氧烷（Dow Corning-550）溶于 40ml 环己烷中，置于烧杯中，加入 10g Z-9，室温搅拌均匀，随后蒸发掉环己烷，110 摄氏度干燥样品，500 摄氏度空气中焙烧样品。记为 Z-12。

对比分子筛的制备：

15

取 10g TEOS 溶于 100ml 正己烷中，置于三口烧瓶中，加入 10g 丝光沸石分子筛，70 摄氏度回流处理 3h，随后蒸发掉正己烷，110 摄氏度干燥样品，500 摄氏度空气中焙烧样品。记为 Z-13，Z-13 为硅改性的丝光沸石分子筛。

以 Z-13 为原料采用浸渍法制备 Z-14：3g 硝酸铈溶于 10 毫升蒸馏水中，加入 8g Z-13 搅拌均匀，室温浸渍 12h，110 摄氏度干燥 12h，500 摄氏度马弗炉中焙烧 4h。获得的产品记为 Z-14，Z-14 为硅和铈改性的丝光沸石分子筛。

20

取 8g 聚硅氧烷（Dow Corning-550）溶于 40ml 环己烷中，置于烧杯中，加入 10g SAPO-34 分子筛，室温搅拌均匀，随后蒸发掉环己烷，110 度干燥样品，500 摄氏度空气中焙烧样品。记为 Z-15，Z-15 为硅改性的 SAPO-34 分子筛。

催化剂的制备

物理混合：将所需比例的组分 I 和组分 II 加入容器中，利用这些物料和/或容器的高速运动产生的挤压力、撞击力、裁剪力、摩擦力等中的一种或两种以上作用实现分离、破碎、混匀等目的，通过调变温度与载气气氛实现机械能、热能与化学能的转换，进一步调节不同组分间的相互作用。

机械混合可采用机械搅拌、球磨、摇床混合、机械研磨中的一种或二种以上进行复合，具体如下：

机械搅拌：在搅拌槽中，采用搅拌棒将组分 I 和组分 II 进行混合，通过控制搅拌时间（5min-120min）和速率（30-300 转/min），可以调节组分 I 和组分 II 的混合程度和相对距离。

球磨：利用磨料与催化剂在研磨罐内高速翻滚，对催化剂产生强烈冲击、碾压，达到分散、混合组分 I 和组分 II 的作用。通过控制磨料（材质可以是不锈钢、玛瑙、石英。尺寸范围：5mm-15mm）与催化剂的比例（质量比范围：20-100:1），可以调节催化剂的粒度及相对距离。

摇床混合法：将催化剂 A 和 B 预混合，并装入容器中；通过控制摇床的往复振荡或圆周振荡，实现组分 I 和组分 II 的混合；通过调节振荡速度（范围：1-70 转/分）和时间（范围：5min-120min），实现均匀混合并调节其相对距离。

机械研磨法：将组分 I 和组分 II 预混合，并装入容器中；在一定的压力（范围：5 公斤-20 公斤）下，通过研具与混合的催化剂进行相对运动（速率范围：30-300 转/min），达到调节催化剂粒度、相对距离和实现均匀混合的作用。

具体的催化剂制备及其参数特征如表 3 所示。

表 3 I+II 复合催化剂的制备及其参数特征

催化剂编号	组份 I	组份 II	组分 I 与组分 II 质量比	混合方式
Cat-1	Ox-1	Z-1	0.2	机械搅拌
Cat-2	Ox-2	Z-2	0.5	球磨
Cat-3	Ox-3	Z-3	2	摇床混合
Cat-4	Ox-4	Z-4	1	机械研磨
Cat-5	Ox-5	Z-5	1	摇床混合

说明书

Cat-6	Ox-6	Z-6	1	摇床混合
Cat-7	Ox-7	Z-7	1	摇床混合
Cat-8	Ox-8	Z-8	5	球磨
Cat-9	Ox-7	Z-9	1	机械搅拌
Cat-10	Ox-6	Z-10	1	机械研磨
Cat-11	Ox-7	Z-11	1	摇床混合
Cat-12	Ox-7	Z-12	1	摇床混合

Cat-13 制备: 采用浸渍法。将 2g 六水硝酸铬和 1g 硝酸氧锆溶于 10ml 溶于 10ml 水中, 加入 10g 的 Z-2, 室温浸渍 12h, 110 摄氏度干燥 12h, 550 摄氏度度马弗炉中焙烧 5h, 获得的催化剂记为 Cat-13。

Cat-14 制备: 床层堆叠: 在固定床反应器中, 按照反应原料流动方向为下, 5 1gOx-6 置于 1g Z-5 的上方。

对比催化剂制备: 1g Ox-1 与 1g 未改性的原始 ZSM-5 采用摇床混合的方式均匀混合。产品记为 Cat-15。

对比催化剂制备: 1g Ox-1 与 1g Z-13 采用摇床混合的方式均匀混合。产品记为 Cat-16。

10 对比催化剂制备: 1g Ox-1 与 1g Z-14 采用机械搅拌的混合方式均匀混合。产品记为 Cat-17。

对比催化剂制备: 1g Ox-1 与 1g Z-15 采用摇床混合的方式均匀混合。产品记为 Cat-18。

15 催化反应实例

该固定床反应装置配备气体质量流量计、在线产物分析色谱(反应器的尾气直接与色谱的定量阀连接, 进行周期实时采样分析)。

将上述本发明的催化剂在固定床中评价其性能, 反应条件和反应结果如表 4 所示。

20

表 4 催化剂的具体应用及其效果数据

实施例	催化剂 编号	合成气空 速(ml/g/h)	苯液时 空速 (h ⁻¹)	甲苯液 时空速 (h ⁻¹)	温度 (°C)	H ₂ /CO 摩 尔比	压力 (MPa)	CO 转化 率%	苯转化 率%	甲苯转 化率%	对二甲苯 选择性%	低碳烯 烃选择 性%
-----	-----------	-------------------	---------------------------------	----------------------------------	------------	----------------------------	-------------	-------------	-----------	------------	--------------	------------------

说明书

1	Cat-1	5000	0.5	0	410	2.5	5	10	75	--	51	49
2	Cat-2	3000	1	0	410	1.5	5	14	60	--	75	61
3	Cat-3	6000	0	0.8	380	1	2.5	12	--	50	80	80
4	Cat-3	6000	0	0.8	360	1	2.5	9	--	42	76	83
5	Cat-3	6000	0	0.8	400	1	2.5	16	--	57	82	76
6	Cat-3	6000	0	0.8	420	1	2.5	20	--	61	90	71
7	Cat-3	4000	0	0.8	380	1	2.5	15	--	45	75	78
8	Cat-3	8000	0	0.8	380	1	2.5	10	--	56	83	82
9	Cat-3	10000	0	0.8	380	1	2.5	7	--	61	85	84
10	Cat-3	6000	0	0.8	380	1	3	16	--	54	79	75
11	Cat-3	6000	0	0.8	380	1	4	21	--	58	79	73
12	Cat-3	6000	0	0.8	380	0.5	2.5	10	--	52	78	83
13	Cat-3	6000	0	0.8	380	2	2.5	15	--	47	77	75
14	Cat-4	1000	0	2	420	1	8	42	--	48	99	82
15	Cat-5	500	2.0	0	390	2.8	6	20	15	--	95	70
16	Cat-6	2000	0.5	0.5	410	1.5	3	23	17	15	75	82
17	Cat-7	1500	0.1	0	390	3	2.5	10	12	--	56	79
18	Cat-8	3000	1	0	350	2.5	5	18	14	--	84	73
19	Cat-9	4000	1.8	0	380	3	3.5	18	10	--	77	70
20	Cat-10	6000	0	2.0	410	2.5	8	23	--	12	53	66
21	Cat-11	4000	0.3	0.7	400	2.5	3	17	32	23	78	70
22	Cat-12	800	1.2	0	500	1	1	30	11	--	80	80
23	Cat-13	1000	0	1.7	480	1	2	19	--	15	82	90
24	Cat-14	600	0	0.5	470	1	2	30	--	20	74	63
对比例 1	Ox-1	2000	1	0	410	1.5	3	8	0	--	--	2
对比例 2	Z1	3000	1	1	400	2	3.5	0	15	18	30	0
对比例 3	Cat-15	3200	0	1	450	3	4	19	--	16	23	20
对比例 4	Cat-16	2000	0.5	0	410	1.5	3	10	21	--	23	31

说明书

对比例 5	Cat-17	3000	0	0.7	400	2	3.5	9	--	18	22	40
对比例 6	Cat-18	2000	0	0.5	400	1.5	3	12	--	5	22	60

注：表中“--”表示该参数在此实验中无意义。

对比例 1 采用的催化剂仅含有组分 I，其苯转化率为 0。

对比例 2 采用的催化剂仅含有组分 II，CO 不转化。

对比例 3 采用的催化剂中组分 II 分子筛不经过任何改性，对二甲苯选择性和低碳烯烃选择性很低，不具备本发明所述的优异反应性能。

对比例 4 采用的催化剂中组分 II 分子筛为硅改性的丝光沸石分子筛，其对二甲苯选择性和低碳烯烃选择性很低，不具备本发明所述的优异反应性能。

对比例 5 采用的催化剂中组分 II 分子筛为硅和锆改性的丝光沸石分子筛，其对二甲苯选择性很低，不具备本发明所述的优异反应性能。

10 对比例 6 采用的催化剂中组分 II 分子筛为硅改性的 SAPO-34 分子筛，其甲苯转化率和对二甲苯选择性很低，不具备本发明所述的优异反应性能。

由上表可以看出氧化物的组成、结构，分子筛的种类以及改性，以及催化剂组分 I 和 II 之间的匹配至关重要，与相关反应条件一起作用，直接影响一氧化碳的转化率、甲苯/苯转化率、对二甲苯选择性以及低碳烯烃选择性。

15 以上所述，仅是本发明的几个实施例，并非对本发明做任何形式的限制，虽然本发明以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本发明，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明技术方案的范围内，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。

本发明提供一种低碳芳烃与合成气（即 CO 和 H_2 的混合气）直接制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的方法，其以合成气和低碳芳烃为反应原料，在固定床、移动床或者流化床上进行转化反应，催化剂为复合催化剂 I+II，组分 I 与组分 II 以机械混合方式复合，组分 I 的活性成份为金属氧化物，组分 II 为分子筛。反应过程具有5 有很高的产品选择性，具有很好的应用前景。

发明专利请求书

_代理机构内部编号2020-2541N				此框内容由国家知识产权局填写		
⑦ 发明名称	一种制备对二甲苯同时联产低碳烯烃的方法			① 申请号 (发明)		
				②分案提交日		
				③申请日		
⑧ 发明人	发明人 1	潘秀莲	☐ 不公布姓名	④费减审批		
	发明人 2	苗登云	☐ 不公布姓名	⑤向外申请审批		
	发明人 3	包信和	☐ 不公布姓名	⑥挂号号码		
⑨第一发明人国籍 中国				居民身份证件号码 330325197311242245		
⑩ 申 请 人	申请人(1)	姓名或名称: 中国科学院大连化学物理研究所		用户代码	申请人类型 事业单位	
		居民身份证件号码或统一社会信用代码/组织机构代码 12100000400012705A ☒ 请求费减且已完成费减资格备案				电子邮箱
		国籍或注册国家(地区) 中国				
		省、自治区、直辖市 辽宁省				
		市县 大连市				
		城区(乡)、街道、门牌号沙河口区中山路 457 号				
		经常居所地或营业所所在地 中国		邮政编码116000	电话	
	申请人(2)	姓名或名称:		用户代码	申请人类型	
		居民身份证件号码或统一社会信用代码/组织机构代码 ☐ 请求费减且已完成费减资格备案				
		国籍或注册国家(地区)				
		省、自治区、直辖市				
		市县				
		城区(乡)、街道、门牌号				
		经常居所地或营业所所在地		邮政编码	电话	
	申请人(3)	姓名或名称:		用户代码	申请人类型	
		居民身份证件号码或统一社会信用代码/组织机构代码 ☐ 请求费减且已完成费减资格备案				
		国籍或注册国家(地区)				
		省、自治区、直辖市				
		市县				
		城区(乡)、街道、门牌号				
		经常居所地或营业所所在地		邮政编码	电话	

发 明 专 利 请 求 书

① 联 系 人	姓 名		电 话				
	邮政编码		电子邮箱				
	省、自治区、直辖市						
	市 县						
	城区（乡）、街道、门牌号						
⑫代表人为非第一署名申请人时声明 特声明第 署名申请人为代表人							
⑬ 专 利 代 理 机 构	☒ 声明已经与申请人签订了专利代理委托书且本表中的信息与委托书中相应信息一致						
	名称大连东方专利代理有限责任公司		机构代码21212				
	代 理 人 (1)	姓 名周莹		代 理 人 (2)	姓 名李馨		
		执业证号2121233501.3			执业证号2121210304.6		
		电 话0411-83632520			电 话0411-83632520		
⑭分案申请		原申请号		针对的分案申请号	原申请日 年 月 日		
⑮生物 材料样品	保藏单位代码		地址		是否存活	☐ 是 ☐ 否	
	保藏日期 年 月 日		保藏编号		分类命名		
⑯序列表		☐ 本专利申请涉及核苷酸或氨基酸序列表					
⑰遗传资源		☐ 本专利申请涉及的发明创造是依赖于遗传资源完成的					
⑱ 要 求 优 先 权 声 明	序 号	原受理机构名称		在先申请日	在先申请号	⑲ 不 丧 失 新 颖 性 宽 限 期 声 明	☐ 已在中国政府主办或承认的国际展览会上首次展出 ☐ 已在规定的学术会议或技术会议上首次发表 ☐ 他人未经申请人同意而泄露其内容
	1						
	2						
	3						
	4						
	5						
	6						
	7						
8							
⑳保密请求		根据国家相关法律，涉及国家秘密的信息不得在国际联网的计算机信息系统中存储、处理、传递，故任何单位和个人认为其专利申请需要按照保密专利申请处理的，不得通过电子专利申请系统提交。					
㉑同日申请		☐ 声明本申请人对同样的发明创造在申请本发明专利的同日申请了实用新型专利					
㉒提前公布		☐ 请求早日公布该专利申请		㉓摘要附图		指定说明书附图中的图为摘要附图。	

发 明 专 利 请 求 书

②④ 申请文件清单 1. 权利要求书 共0页 2. 说明书 共0页 3. 说明书摘要 共0页 4. 发明专利请求书 共4页 权利要求的项数 8 项	②⑤ 附加文件清单 1. 实质审查请求书 共1页 总委托书(编号 ZW0017135052)
②⑥ 全体申请人或专利代理机构签章 大连东方专利代理有限责任公司 2021年01月21日	②⑦ 国家知识产权局审核意见 年 月 日

发 明 专 利 请 求 书 外 文 信 息 表

发明名称		
发明人姓名	发明人 1	
	发明人 2	
	发明人 3	
申请人名称及地址	申请人 1	名称 地址
	申请人 2	名称 地址
	申请人 3	名称 地址