

## (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  
2016年12月22日 (22.12.2016)



(10) 国际公布号  
WO 2016/202076 A1

- (51) 国际专利分类号:  
B01J 32/00 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01) C10G 2/00 (2006.01)  
B01J 29/85 (2006.01) B01J 21/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/079384
- (22) 国际申请日: 2016年4月15日 (15.04.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201510334826.6 2015年6月16日 (16.06.2015) CN
- (71) 申请人: 武汉凯迪工程技术研究总院有限公司  
(WUHAN KAIDI ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。
- (72) 发明人: 许莉 (XU, Li); 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。  
王弯弯 (WANG, Wanwan); 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。  
石友良 (SHI, Youliang); 中国湖北省武汉市江夏区庙山开发区江夏大道特一号, Hubei 430212 (CN)。
- (74) 代理人: 武汉开元知识产权代理有限公司  
(WUHAN KAIYUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国湖北省武汉市江岸区香港路145号远洋大厦14层, Hubei 430015 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:  
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: SUPPORT FOR SELECTIVE SYNTHESIS OF HIGH-QUALITY KEROSENE FRACTION FROM SYNTHESIS GAS, CATALYST THEREOF, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体及其催化剂和制备方法

(57) Abstract: Disclosed are a support for selective synthesis of a high-quality kerosene fraction from a synthesis gas, a catalyst thereof, and a preparation method therefor. The support consists of the following raw materials in parts by weight: 5-50 parts of mesoporous zirconia, 10-55 parts of a silicoaluminophosphate molecular sieve, 5-50 parts of modified Al-SBA-16, 1-3 parts of sesbania powder, and 10-70 parts of alumina. The catalyst consists of a soluble cobalt salt and the support, the soluble cobalt salt being loaded on the surface of the support. In the catalyst, cobalt oxide accounts for 5-20% by weight of the catalyst. The catalyst support provided in the present invention has moderate acidity and has a three-dimensional pore channel structure with large and uniform mesoporous pore channels and good mass transfer and diffusion effects, so that the generation of methane in the reaction process can be effectively reduced while improving the selectivity of kerosene fraction oil. In the present invention, a high-quality kerosene fraction is directly obtained from a synthesis gas with high selectivity by means of a Fischer-Tropsch synthesis reaction, thereby effectively resolving the prior-art problem of complex subsequent treatment processes after Fischer-Tropsch synthesis.

(57) 摘要: 本发明公开了一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体及其催化剂和制备方法。该载体的原料按重量份数比由5~50份的介孔氧化锆、10~55份的磷酸硅铝分子筛、5~50份的改性Al-SBA-16、1~3份的田菁粉和10~70份的氧化铝组成。该催化剂由可溶性钴盐与载体组成; 所述可溶性钴盐负载在载体表面。所述催化剂中, 氧化钴占催化剂的重量百分比为5~20%。本发明提供的催化剂载体酸性适中, 且具有三维孔道结构, 介孔孔道大且均一, 传质扩散效果好, 在提高煤油馏分油选择性的同时可以有效降低反应过程中甲烷的生成。本发明通过费托合成反应, 由合成气经费托合成高选择性地直接获得高品质煤油馏分, 有效地解决了传统费托合成后续处理工艺复杂的问题。



WO 2016/202076 A1

# 用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体及其催化剂和制备方法

## 技术领域

本发明涉及催化合成油品馏分的技术领域，具体地指一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体及其催化剂和制备方法。

## 背景技术

合成气可以在催化剂存在的条件下经费托合成反应转化为烃类化合物。该烃类化合物基本上由直链烃、烯烃、少量含氧化合物组成，具有无硫、无氮、无芳烃的特点，是对环境友好的燃料油和化学品。

费托合成产物链的增长遵循聚合机理，其产物选择性符合 ASF (Anderson-Schulz-Flory) 分布。费托合成反应最显著的特点是产物分布宽、产物的选择性低、异构产物含量低。根据该分布，除甲烷和重质烃 (C<sub>21</sub>+) 可取得较高的选择性外，其他产物的选择性均不高，如汽油馏分 (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) 的选择性最高约为 45%，柴油馏分 (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>) 的选择性最高约为 30%，且产物绝大部分为直链烃，异构产物含量很低。

上述特性导致了费托合成汽油馏分辛烷值非常低、煤油馏分和柴油馏分凝点偏高，这在一定程度上限制了其作为燃料油的使用。因此，目前工业上通常将费托合成和加氢裂化工艺相结合，通过对费托合成直链烷烃进行选择性地断链和异构化，提高产物中异构烷烃的含量，改善费托合成油品的低温流动性能。但一般情况下，加氢装置投资成本、运行成本都很高，这些因素也在某种程度上限制了费托合成产物在品质上的优化升级。

由此可见，开发一种直接由合成气选择性制备高品质馏分油的催化剂，使得费托合成过程中生成的长链烃在催化剂表面进行原位的加氢断链和异构化，一步法获得液体燃料，已引起愈来愈多的关注。

文献 (Y.Li et al. Energy Fuel 2008,22,1897) 报道了将 SiO<sub>2</sub> 和 ZSM-5 混合制成复合氧化物，然后负载钴，该催化剂可获得较高的催化性能，CO 转化率超过 80%，C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> 选择性达 55%，但异构烷烃比例仅为 10% 左右，并且中间馏分油 C<sub>12</sub>+ 选择性低于 15%。

文献 (Kang.J.C et al. Angew.Chem.Int.Ed.2011,50,5200) 采用氢氧化钠处理 H-ZSM-5 沸石，得到中孔的 ZSM-5 分子筛作为载体负载钨费托催化剂，汽油段产物 (C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub>)

选择性到达 79.0%，中间馏分油产物（C12+）的选择性仅为 0.5%。

公开号为 CN1403536A 的中国发明专利申请公开了一种分子筛为载体的合成高品位柴油的催化剂，催化剂由分子筛和金属钴组成，所述的分子筛为 Y、Beta、MOR。在一定的试验条件下，液体产物中柴油组分（C10-C20）约为 72wt%左右，正构烃为 20wt%左右，但产物中甲烷的选择性高达 28.1wt%。

公开号为 CN1417291A 的中国发明专利申请公开了一种通过费托合成气选择性制备主要以柴油馏分烷烃的合成方法。费托合成催化剂为含金属钴/活性炭载体催化剂，得到的柴油馏分产物按重量至少含有 95%的烷烃，其异构烃与正构烃的比例在 0.03 至 0.3 的范围。

公开号为 CN103252238A 的中国发明专利申请公开了一种用于合成气选择性合成汽柴油的催化剂，所述催化剂包括活性组分钴、助催化剂镍、载体为多壁碳纳米管。该催化剂虽然可有效地减弱载体和活性组分间的相互作用，提高活性组分的利用率，具有催化活性高、汽柴油选择性好的优点，但由于该催化剂无异构化功能，获得的汽柴油组分基本上为直链正构烷烃。

以上公开的技术资料中，均涉及了由合成气经费托合成高选择性地制备费托合成汽油或柴油的催化剂，以 ZSM、Y、 $\beta$ 、MOR 等分子筛或活性炭、碳纳米管为载体。这些载体一方面含有较强的酸性位，导致费托合成产物中的长链烃过度二次裂解，生成了较多的甲烷；另一方面这些载体的异构化能力很弱，导致产物中的异构烃含量不高。而以碳材料为载体的催化剂，虽然在很大程度上削弱了活性组分与载体的作用力，使催化剂的活性得到了提高，但由于载体基本无异构化功能，导致馏分油中异构烷烃的比例非常有限。

因此，由合成气一步法制备高品质费托合成馏分油的关键是开发一种酸性适中、异构化功能较好的催化剂，既能选择性地对费托合成过程中生成的长链烃进行原位加氢断链，又能在催化剂表面进行直链烷烃的异构化。但迄今为止，科研人员的研究成果尚未取得令人满意的技术效果。

## 发明内容

本发明的目的就是要提供一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体及其催

化剂和制备方法。采用该载体制得的催化剂具有低甲烷选择性、高中间馏分油选择性、异构功能好的特性，通过对合成气进行费托合成反应，可高选择性地直接获得高品质煤油馏分，有效解决传统费托合成反应后续处理工艺复杂的难题。

为实现上述目的，本发明提供一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体，该载体的原料按重量份数比由 5~50 份的介孔氧化锆 ( $ZrO_2$ )、10~55 份的磷酸硅铝分子筛、5~50 份的改性 Al-SBA-16、1~3 份田菁粉和 10~70 份氧化铝组成。

进一步地，所述载体的原料按重量份数比由 10~30 份的介孔氧化锆、25~45 份的磷酸硅铝分子筛、10~30 份的改性 Al-SBA-16、1~3 份田菁粉和 30~55 份氧化铝组成。

再进一步地，所述载体的原料按重量份数比由 20 份的介孔氧化锆、30 份的磷酸硅铝分子筛、25 份的改性 Al-SBA-16、1 份田菁粉和 30 份氧化铝组成。

再进一步地，所述改性 Al-SBA-16 的原料由 SBA-16 和三乙醇铝 ( $Al(OC_2H_7)_3$ ) 组成，SBA-16 和三乙醇铝重量比为 1 : 3.0~4.5。

再进一步地，所述改性 Al-SBA-16 中的硅铝摩尔比  $n$  为 5~55，Brønsted 酸（中文名为：布朗斯特酸，简称 B 酸）含量为  $39\sim 92\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Lewis 酸（中文名为：路易斯酸，简称 L 酸）含量为  $71\sim 105\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $Na_2O$  含量  $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。

再进一步地，所述改性 Al-SBA-16 中硅铝摩尔比  $n$  为 10~25，比表面积  $550\sim 930\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均孔径  $4.0\sim 7.5\text{nm}$ ，总孔孔容  $0.45\sim 0.70\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

再进一步地，所述改性 Al-SBA-16 的制备方法，包括以下步骤：

- 1) 根据上述重量比称取 SBA-16 和三乙醇铝，并将三乙醇铝分成两等份备用；
- 2) 将 SBA-16 加入正己烷中，在室温条件下搅拌均匀，得到混合液；将上述一份的三乙醇铝加入正己烷中，室温下搅拌至溶解；将溶有三乙醇铝的正己烷加入混合液中，室温下搅拌过夜，得到样品液；
- 3) 将步骤 2) 中的样品液转移到布式漏斗中，并用正己烷洗涤和抽滤；重复 2~4 次；得到一级滤饼；
- 4) 将滤饼加入正己烷中，在室温下搅拌均匀；再加入另一份的三乙醇铝；室温下搅拌过夜，再转移到布式漏斗中，并用正己烷洗涤和抽滤；重复 2~4 次；得到二级滤饼；
- 5) 将二级滤饼置于  $500\sim 650^\circ\text{C}$  下焙烧 6~10h；得到改性的 Al-SBA-16。

再进一步地，所述介孔氧化锆的比表面积  $190\sim 350\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均孔径  $5.0\sim 8.5\text{nm}$ ，总

孔孔容  $0.40\sim 0.55\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

再进一步地，所述磷酸硅铝分子筛中总酸量为  $0.1\sim 0.35\text{mmolNH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ ；硅铝比摩尔比为  $0\sim 1.0$ ；比表面积  $\geq 150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Na}_2\text{O}$  含量  $\leq 0.2\text{wt}\%$ ，总孔孔容  $0.10\sim 0.30\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

再进一步地，所述酸硅铝分子筛中的硅铝比摩尔比为  $0.21\sim 0.38$ ，比表面  $\geq 180\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Na}_2\text{O}$  含量  $\leq 0.2\text{wt}\%$ ，总孔孔容： $0.10\sim 0.30\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ；或者，所述酸硅铝分子筛中的的硅铝比为  $0\sim 1.0$ ，比表面  $\geq 150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Na}_2\text{O}$  含量  $\leq 0.2\text{wt}\%$ ，总孔孔容  $0.13\sim 0.26\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

本发明还提供了一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体的制备方法，包括以下步骤：

- 1) 按重量比  $1:3.0\sim 4.5$  称取 SBA-16 和三乙醇铝；并将三乙醇铝等分为二份；
- 2) 将 SBA-16 加入正己烷中，在室温条件下搅拌均匀，得到混合液；再将一份的三乙醇铝加入正己烷中，室温下搅拌至溶解；将溶有三乙醇铝的正己烷加入混合液中，室温下搅拌过夜，得到样品液；
- 3) 将步骤 2) 中的样品液转移到布式漏斗中，并用正己烷洗涤和抽滤；重复 2~4 次；得到一级滤饼；
- 4) 将滤饼加入正己烷中，在室温下搅拌均匀；再加入另一份的三乙醇铝；室温下搅拌过夜，再转移到布式漏斗中，并用正己烷洗涤和抽滤；重复 2~4 次；得到二级滤饼；
- 5) 将二级滤饼于  $500\sim 650^\circ\text{C}$  下焙烧 6~10h，得到改性的 Al-SBA-16，备用；
- 6) 将小孔氧化铝与稀硝酸溶液按重量比  $1:0.5\sim 1.5$  混捏均匀，制备得到粘稠膏状物，备用；其中，稀硝酸溶液质量分数为  $5\sim 20\text{wt}\%$ ；
- 7) 按重量份数比称取 5~50 份的介孔氧化锆、10~55 份的磷酸硅铝分子筛、5~50 份的改性 Al-SBA-16、1~3 份的田菁粉和含有 10~70 份的氧化铝的粘稠膏状物；并将其混合均匀，碾压、挤条成型，置于  $90\sim 120^\circ\text{C}$  下干燥 6~12h，然后在空气中、 $500\sim 600^\circ\text{C}$  条件下焙烧 4~10h 后冷却至室温，得到载体。

作为优先方案，所述载体为圆柱条状、三叶草状或四叶草状；其中，圆柱条状载体的粒径为  $1.2\sim 1.6\text{mm}$ ，长度为  $5\sim 10\text{mm}$ ；三叶草或四叶草状载体的两叶间距为  $1.1\sim 1.8\text{mm}$ ，长度为  $5\sim 10\text{mm}$ 。

本发明还提供了一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的催化剂，该催化剂由可溶性钴盐与载体组成；所述可溶性钴盐负载在载体表面。

进一步地，所述催化剂中，氧化钴占催化剂的重量百分比为 5~20%。

再进一步地，所述可溶性钴盐为硝酸钴、乙酸钴或羧基钴。

本发明还提供了一种催化剂的制备方法，包括以下步骤：采用等体积浸渍法，将含有可溶性钴盐的水溶液浸渍到载体上，置于室温下老化过夜，然后在 90~120℃下常压干燥 4~12h，最后在空气中 500~600℃下焙烧 4~10h 后冷却至室温，得到催化剂。

本发明所述的催化剂性能评价在固定床反应器中进行，操作条件如下：催化剂首先在高纯氢中进行还原，还原条件为，催化剂床层温度 300~500℃，还原压力 0.1~1.3mpa，氢气体积空速为 500~1200h<sup>-1</sup>，还原时间 4~24h；反应条件为，合成气与氮气体积比为 1.0，合成气中 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比为 1.2~2.1，合成气气体空速为 500~2000h<sup>-1</sup>，催化剂床层温度 180~215℃，反应压力 1.0~3.5mpa。

本发明的有益效果在于：

- 1) 本发明提供的催化剂载体酸性适中，且具有三维孔道结构，介孔孔道大且均一，传质扩散效果好，在提高煤油馏分油选择性的同时可以有效降低反应过程中甲烷的生成。
- 2) 本发明提供的催化剂载体具有较高的异构化功能，通过对长链直链烷烃的异构化增加产物中异构烷烃的比例，大幅提高煤油馏分的低温流动性能。
- 3) 与其他酸性载体相比，本发明提供的催化剂载体与活性组分之间作用力温和，活性组分具有很高的还原度，在获得高品质煤油馏分的同时能够保持催化剂较高的反应活性。

## 具体实施方式

为了更好地解释本发明，以下结合具体实施例进一步阐明本发明的主要内容，但本发明的内容不仅仅局限于以下实施例。

### 本发明中载体所需要的原料制备

#### 一.改性 Al-SBA-16 的制备：

##### 1、改性 Al-SBA-16 (5) 的制备：

- 1) 称取 30g 的 SBA-16 于 100ml 正己烷中，室温下搅拌 2h；
- 2) 称取 45g 的 Al (OC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> 于 100ml 正己烷中，室温下搅拌至溶解，然后将溶有 Al (OC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> 的正己烷溶液加入盛有 SBA-16 的烧杯中，室温下搅拌过夜；

3) 将得到的样品转移到布式漏斗中, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次; 得到一级滤饼;

4) 将一级滤饼转移至烧杯中, 加入 100ml 正己烷, 室温下搅拌 1h, 然后加入 45g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$ , 室温下搅拌过夜, 将滤饼转移至布氏漏斗, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次; 最后将得到的二级滤饼于  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 10h, 得到改性 Al-SBA-16 (5), 备用。

## 2、改性 Al-SBA-16 (10) 的制备:

1) 称取 30g 的 SBA-16 于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌 3h;

2) 称取 41g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌至溶解, 然后将溶有  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  的正己烷溶液加入盛有 SBA-16 的烧杯中, 室温下搅拌过夜;

3) 将得到的样品转移到布式漏斗中, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次, 得到一级滤饼;

4) 将一级滤饼转移至烧杯中, 加入 100ml 正己烷, 室温下搅拌 1.5h, 然后加入 41g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$ , 室温下搅拌过夜, 将滤饼转移至布氏漏斗, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次; 最后将得到的二级滤饼于  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 8h, 得到改性 Al-SBA-16 (10), 备用。

## 3、改性 Al-SBA-16 (20) 的制备:

1) 称取 30g 的 SBA-16 于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌 4h;

2) 称取 37g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌至溶解, 然后将溶有  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  的正己烷溶液加入盛有 SBA-16 的烧杯中, 室温下搅拌过夜;

3) 将得到的样品转移到布式漏斗中, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次, 得到一级滤饼;

4) 将一级滤饼转移至烧杯中, 加入 100ml 正己烷, 室温下搅拌 2h, 然后加入 37g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$ , 室温下搅拌过夜, 将滤饼转移至布氏漏斗, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次; 最后将得到的二级滤饼于  $580^\circ\text{C}$  下焙烧 6h, 得到改性 Al-SBA-16 (20), 备用。

## 4、改性 Al-SBA-16(25)的制备:

1) 称取 30g 的 SBA-16 于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌 4h;

2) 称取 35g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌至溶解, 然后将溶有  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  的正己烷溶液加入盛有 SBA-16 的烧杯中, 室温下搅拌过夜;

3) 将得到的样品转移到布式漏斗中, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次, 得到一级滤饼;

4) 将一级滤饼转移至烧杯中, 加入 100ml 正己烷, 室温下搅拌 2h, 然后加入 35g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$ , 室温下搅拌过夜, 将滤饼转移至布氏漏斗, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次; 最后将得到的二级滤饼于  $580^\circ\text{C}$  下焙烧 6h, 得到改性 Al-SBA-16 (25), 备用。

#### 5、改性 Al-SBA-16 (40) 的制备:

1) 称取 30g 的 SBA-16 于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌 4.5h;

2) 称取 33g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌至溶解, 然后将溶有  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  的正己烷溶液加入盛有 SBA-16 的烧杯中, 室温下搅拌过夜;

3) 将得到的样品转移到布式漏斗中, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次, 得到一级滤饼;

4) 将一级滤饼转移至烧杯中, 加入 100ml 正己烷, 室温下搅拌 2.5h, 然后加入 33g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$ , 室温下搅拌过夜, 将滤饼转移至布氏漏斗, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次;。最后将得到的二级滤饼于  $600^\circ\text{C}$  下焙烧 6h, 得到改性 Al-SBA-16 (40), 备用。

#### 6、改性 Al-SBA-16 (55) 的制备:

1) 称取 30g 的 SBA-16 于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌 5h;

2) 称取 30g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  于 100ml 正己烷中, 室温下搅拌至溶解, 然后将溶有  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$  的正己烷溶液加入盛有 SBA-16 的烧杯中, 室温下搅拌过夜;

3) 将得到的样品转移到布式漏斗中, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次。将滤饼转移至烧杯中, 加入 100ml 正己烷, 室温下搅拌 3h, 然后加入 30g 的  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_7)_3$ , 室温下搅拌过夜得到一级滤饼;

4) 将一级滤饼转移至布氏漏斗, 用 50ml 正己烷洗涤并抽滤, 重复 3 次; 最后将得到的二级滤饼于  $650^\circ\text{C}$  下焙烧 6h, 得到改性 Al-SBA-16 (55), 备用。

#### 二.氧化铝粘稠膏状物的制备:

将小孔氧化铝与稀硝酸溶液按重量比 1 : 0.5~1.5 混捏而成, 其中, 稀硝酸溶液质量分数为 5~20wt%。

在工业化操作过程中, 选取优选方案如下:

称取 500g 小孔氧化铝干胶粉于捏合机的加料槽中, 量取质量分数为 8%的稀硝酸 750ml 缓慢加入加料槽, 启动捏合机混捏至均匀粘稠膏状物, 备用。

### 三.磷酸硅铝分子筛的选取

磷酸硅铝分子筛购于市面, 选用型号为 SPAO-11 分子筛、SPAO-31 的分子筛、或者 SPAO-11 和 SPAO-31 混合的分子筛。其中, SPAO-11 的硅铝比摩尔比为 0.21~0.38, 比表面 $\geq 180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量 $\leq 0.2\text{wt}\%$ , 总孔孔容:  $0.10\sim 0.30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ; SPAO-31 的硅铝比为 0~1.0, 比表面 $\geq 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量 $\leq 0.2\text{wt}\%$ , 总孔孔容  $0.13\sim 0.26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。

本发明使用的其它原料均购于市面上。

根据上述原料制备用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体, 制备方法如下:

按重量份数比由 5~50%的介孔氧化锆、10~55%的磷酸硅铝分子筛、5~50%的改性 Al-SBA-16、1~3%的田菁粉和 10~70%的粘结剂; 并将其混合均匀, 碾压、挤条成型, 置于 90~120°C 下干燥 6~12h, 然后在空气中 500~600°C 条件下焙烧 4~10h 后冷却至室温, 得到载体。

结合上述方法, 工业化生产的其配方如下表 1:

表 1

原料	实施例 (g)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
介孔氧化锆	15	15	10	10	30	30	20	20	5	50	15	5
磷酸硅铝	25	25	45	45	10	10	30	30		15		10
分子筛									55	10	10	
改性	10											
Al-SBA-16			5							15		
(n)		10		5	30							55
							20					
									20			
						30						
											5	
田菁粉	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	2
粘稠膏状物	167	167	133	133	100	100	100	100	67	34	233	100
(氧化铝)	(50)	(50)	(40)	(40)	(30)	(30)	(30)	(30)	(20)	(10)	(70)	(30)

优化的反应条件如下表 2

表 2

实施例	干燥温度 (°C)	干燥时间 (h)	焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (h)
1	90	12	500	10
2	110	10	550	8
3	90	12	500	8
4	110	10	550	8
5	90	12	600	6
6	110	8	550	8
7	110	8	550	8
8	110	8	500	10
9	120	6	600	4
10	100	8	580	6
11	110	10	550	8
12	90	12	600	10

将上述实施例的载体用于制备催化剂，制备方法如下：

采用等体积浸渍法，首先将载体转入梨形瓶中，并置于旋转蒸发仪上，保持载体处于不断翻动的状态，将含有可溶性钴盐的水溶液浸渍到载体上，并保持梨形瓶旋转 20~40min，然后置于室温下老化过夜，然后在 90~120°C 下常压干燥 4~12h，最后在空气中 500~600°C 下焙烧 4~10h 后冷却至室温，得到催化剂。

在实际的操作过程中，可以将可溶性钴盐分两次浸渍到载体上，从而提高载体负载效率。

结合上述方法，工业化生产的其催化剂配方中可溶性钴盐使用量如下表 3：

表 3

		实施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
可溶性 钴盐	硝酸 钴	12	36	24	45.6	19.2	36	36	48				
	乙酸 钴									42		36	
	羰基 钴										20		12

上述称取实施例制备的载体均为 40g，利用上述方法将可溶性钴盐负载到载体，具体的优化反应条件如下表 4：

表 4

实施例	干燥温度 (°C)	干燥时间 (h)	焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (h)
1	90	10	550	8
2	90	10	550	8
3	90	10	550	8
4	90	10	550	8
5	90	10	550	8
6	90	10	550	8
7	90	10	550	8
8	110	8	500	10
9	120	4	600	4
10	90	12	500	10
11	100	6	600	8
12	110	10	550	4

将上述催化剂性能评价在固定床反应器中进行，催化剂活化条件：350°C，

氢气压力 0.1mpa，氢气空速  $500\text{h}^{-1}$ ，还原时间 24h。催化剂性能评价条件： $\text{H}_2/\text{CO}$  摩尔比 2.1，合成气空速  $2000\text{h}^{-1}$ ，床层温度  $205^\circ\text{C}$ ，反应压力 3.5mpa。催化剂性能评价结果汇总见表 5。

表 5

催化剂 指标	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CO 转化率 (%)	48.1	56.4	52.3	59.0	50.1	56.5	59.9	60.7	53.1	49.2	50.5	46.2
$\text{CH}_4$ 选择性 (wt%)	2.3	2.6	3.0	3.1	3.8	4.2	4.9	5.1	3.7	2.9	4.0	3.6
155~265 $^\circ\text{C}$ 馏分选择性 (wt%)	73.1	83.5	66.3	64.4	78.0	77.5	85.8	81.1	79.0	67.2	75.3	68.9
155~265 $^\circ\text{C}$ 馏分异构产 物 含量 (wt%)	78.2	83.9	80.2	79.8	76.0	75.1	84.3	84.2	77.2	80.5	81.4	78.8
155~265 $^\circ\text{C}$ 馏分 冰点 ( $^\circ\text{C}$ )	-42	-49	-44	-43	-39	-38	-52	-51	-42	-43	-38	-41

如表 5 所示，实施例 7 制备得到的催化剂载体组成中，介孔氧化锆、磷酸硅铝分子筛、改性的 SBA-16、氧化铝配比为最优组合，金属钴盐负载量适宜，催化剂的性能效果最好，在较高的转化率下，155~265 $^\circ\text{C}$  煤油馏分的选择性可以达到 85.8%，异构产物含量达到 84.3%，煤油馏分冰点为  $-52^\circ\text{C}$ 。

其它未详细说明的部分均为现有技术。尽管上述实施例对本发明做出了详尽的描述，但它仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部实施例，人们还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例，这些实施例都属于本发明保护范围。

## 权利要求书

1、一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体，其特征在于：该载体的原料按重量份数比由 5~50 份的介孔氧化锆、10~55 份的磷酸硅铝分子筛、5~50 份的改性 Al-SBA-16、1~3 份田菁粉和 10~70 份氧化铝组成。

2、根据权利要求 1 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体，其特征在于：所述载体的原料按重量份数比由 10~30 份的介孔氧化锆、25~45 份的磷酸硅铝分子筛、10~30 份的改性 Al-SBA-16、1~3 份田菁粉和 30~55 份氧化铝组成。

3、根据权利要求 2 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体，其特征在于：所述载体的原料按重量份数比由 20 份的介孔氧化锆、30 份的磷酸硅铝分子筛、25 份的改性 Al-SBA-16、1 份田菁粉和 30 份氧化铝组成。

4、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体，其特征在于：所述改性 Al-SBA-16 的原料由 SBA-16 和三乙醇铝组成，SBA-16 和三乙醇铝重量比为 1：3.0~4.5。

5、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体，其特征在于：所述改性 Al-SBA-16 中的硅铝摩尔比  $n$  为 5~55，Brønsted 酸含量为  $39\sim 92\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，Lewis 酸含量为  $71\sim 105\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ， $\text{Na}_2\text{O}$  含量  $\leq 0.1\text{wt}\%$ 。

6、根据权利要求 5 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体，其特征在于：所述改性 Al-SBA-16 中硅铝摩尔比  $n$  为 10~25，比表面积  $550\sim 930\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ，平均孔径  $4.0\sim 7.5\text{nm}$ ，总孔孔容  $0.45\sim 0.70\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

7、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体，其特征在于：所述改性 Al-SBA-16 的制备方法，包括以下步骤：

- 1) 根据上述重量比称取 SBA-16 和三乙醇铝, 并将三乙醇铝分成两等份备用;
- 2) 将 SBA-16 加入正己烷中, 在室温条件下搅拌均匀, 得到混合液; 将上述一份的三乙醇铝加入正己烷中, 室温下搅拌至溶解; 将溶有三乙醇铝的正己烷加入混合液中, 室温下搅拌过夜, 得到样品液;
- 3) 将步骤 2) 中的样品液转移到布式漏斗中, 并用正己烷洗涤和抽滤; 重复 2~4 次; 得到一级滤饼;
- 4) 将滤饼加入正己烷中, 在室温下搅拌均匀; 再加入另一份的三乙醇铝; 室温下搅拌过夜, 再转移到布式漏斗中, 并用正己烷洗涤和抽滤; 重复 2~4 次; 得到二级滤饼;
- 5) 将二级滤饼置于 500~650°C 下焙烧 6~10h; 得到改性的 Al-SBA-16。

8、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体, 其特征在于: 所述介孔氧化锆的比表面积  $190\sim 350\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 平均孔径 5.0~8.5nm, 总孔孔容  $0.40\sim 0.55\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

9、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体, 其特征在于: 所述磷酸硅铝分子筛中总酸量为  $0.1\sim 0.35\text{mmolNH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ ; 硅铝比摩尔比为 0~1.0; 比表面积  $\geq 150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量  $\leq 0.2\text{wt}\%$ , 总孔孔容  $0.10\sim 0.30\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

10、根据权利要求 9 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体, 其特征在于: 所述酸硅铝分子筛中的硅铝比摩尔比为 0.21~0.38, 比表面  $\geq 180\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量  $\leq 0.2\text{wt}\%$ , 总孔孔容:  $0.10\sim 0.30\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ; 或者, 所述酸硅铝分子筛中的的硅铝比为 0~1.0, 比表面  $\geq 150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量  $\leq 0.2\text{wt}\%$ , 总孔孔容  $0.13\sim 0.26\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。

11、一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤:

- 1) 按重量比 1 : 3.0~4.5 称取 SBA-16 和三乙醇铝; 并将三乙醇铝等分为二份;
- 2) 将 SBA-16 加入正己烷中, 在室温条件下搅拌均匀, 得到混合液; 再将一份的三乙醇铝加入正己烷中, 室温下搅拌至溶解; 将溶有三乙醇铝的正己烷加入混合液中, 室

温下搅拌过夜，得到样品液；

3) 将步骤 2) 中的样品液转移到布式漏斗中，并用正己烷洗涤和抽滤；重复 2~4 次；得到一级滤饼；

4) 将滤饼加入正己烷中，在室温下搅拌均匀；再加入另一份的三乙醇铝；室温下搅拌过夜，再转移到布式漏斗中，并用正己烷洗涤和抽滤；重复 2~4 次；得到二级滤饼；

5) 将二级滤饼于 500~650℃ 下焙烧 6~10h，得到改性的 Al-SBA-16，备用；

6) 将小孔氧化铝与稀硝酸溶液按重量比 1 : 0.5~1.5 混捏均匀，制备得到粘稠膏状物，备用；其中，稀硝酸溶液质量分数为 5~20wt%；

7) 按重量份数比称取 5~50 份的介孔氧化锆、10~55 份的磷酸硅铝分子筛、5~50 份的改性 Al-SBA-16、1~3 份的田菁粉和含有 10~70 份的氧化铝的粘稠膏状物；并将其混合均匀，碾压、挤条成型，置于 90~120℃ 下干燥 6~12h，然后在空气中、500~600℃ 条件下焙烧 4~10h 后冷却至室温，得到载体。

12、根据权利要求 11 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的载体的制备方法，其特征在于：所述载体为圆柱条状、三叶草状或四叶草状；其中，圆柱条状载体的粒径为 1.2~1.6mm，长度为 5~10mm；三叶草或四叶草状载体的两叶间距为 1.1~1.8mm，长度为 5~10mm。

13、一种用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的催化剂，其特征在于：该催化剂由可溶性钴盐与权利要求 1 所述的载体组成；所述可溶性钴盐负载在载体表面。

14、根据权利要求 13 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的催化剂，其特征在于：所述催化剂中，氧化钴占催化剂的重量百分比为 5~20%。

15、根据权利要求 13 或 14 所述用于合成气选择性合成高品质煤油馏分的催化剂，其特征在于：所述可溶性钴盐为硝酸钴、乙酸钴或羧基钴。

16、一种权利要求 13 所述催化剂的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：采用等

体积浸渍法，将含有可溶性钴盐的水溶液浸渍到载体上，置于室温下老化过夜，然后在 90~120℃下常压干燥 4~12h，最后在空气中 500~600℃下焙烧 4~10h 后冷却至室温，得到催化剂。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2016/079384**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 32/00 (2006.01) i; B01J 35/10 (2006.01) i; B01J 29/85 (2006.01) i; B01J 21/04 (2006.01) i; C10G 2/00 (2006.01) i; B01J 21/00 (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 32/-; B01J 35/-; B01J 29/-; B01J 21/-; C10G 2/-

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, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: zirconium, aluminium, cataly+, support, carrier, syn gas, syngas, synthetic gas, Fischer Tropsch, Zr, ZrO<sub>2</sub>, zirconium oxide, Zirconia, SBA, mesopor+, SAPO, silicoaluminophosphate, molecular sieve?, zeolite?, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aluminum oxide, alumina, sesbania powder

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105032496 A (WUHAN KAIDI ENGINEERING TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.), 11 November 2015 (11.11.2015), description, paragraphs 14-42	1-16
A	CN 101327441 A (INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 24 December 2008 (24.12.2008), description, page 3, paragraph 4 to page 4, paragraph 1	1-16
A	CN 104437542 A (SINOPEC CORP. et al.), 25 March 2015 (25.03.2015), the whole document	1-16
A	CN 102631944 A (INNER MONGOLIA UNIVERSITY), 15 August 2012 (15.08.2012), the whole document	1-16
A	CN 101224425 A (INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 23 July 2008 (23.07.2008), the whole document	1-16
A	AU 2003277409 C1 (CONOCOPHILLIPS CO.), 25 June 2009 (25.06.2009), the whole document	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search  
14 June 2016 (14.06.2016)

Date of mailing of the international search report  
**22 June 2016 (22.06.2016)**

Name and mailing address of the ISA/CN:  
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  
**WANG, Zuyuan**  
Telephone No.: (86-10) **62084691**

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/CN2016/079384**

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105032496 A	11 November 2015	None	
CN 101327441 A	24 December 2008	None	
CN 104437542 A	25 March 2015	None	
CN 102631944 A	15 August 2012	None	
CN 101224425 A	23 July 2008	None	
AU 2003277409 C1	25 June 2009	CA 2500646 C	14 December 2010
		AU 2003277409 A1	04 May 2004
		US 7071239 B2	04 July 2006
		EP 1569880 A2	07 September 2005
		RU 2005115060 A	10 October 2005
		RU 2340394 C2	10 December 2008
		AU 2003277409 B2	19 February 2009
		ZA 200502659 A	28 June 2006
		CA 2500646 A1	29 April 2004
		US 2004132834 A1	08 July 2004
		WO 2004035511 A2	29 April 2004
		EP 1569880 A4	09 April 2008
		WO 2004035511 A3	05 August 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/079384

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 32/00(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; B01J 29/85(2006.01)i; B01J 21/04(2006.01)i; C10G 2/00(2006.01)i; B01J 21/00(2006.01)i</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>B01J 32/-;B01J 35/-;B01J 29/-;B01J 21/-;C10G 2/-</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>CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: 催化剂, 载体, 合成气, 费托, 氧化锆, 锆, 介孔, 磷酸硅铝, 分子筛, 氧化铝, 铝, 田菁粉, cataly+, support, carrier, syn gas, syngas, synthetic gas, Fischer Tropsch, Zr, ZrO2, zirconium oxide, Zirconia, SBA, mesopor+, SAPO, silicoaluminophosphate, molecular sieve?, zeolite?, Al, Al2O3, aluminum oxide, alumina, sesbania powder</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>PX</td> <td>CN 105032496 A (武汉凯迪工程技术研究总院有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第14-42段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101327441 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24) 说明书第3页第4段-第4页第1段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104437542 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102631944 A (内蒙古大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101224425 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2008年 7月 23日 (2008 - 07 - 23) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>AU 2003277409 C1 (CONOCOPHILLIPS CO) 2009年 6月 25日 (2009 - 06 - 25) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table> <p><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> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td>“&amp;” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 105032496 A (武汉凯迪工程技术研究总院有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第14-42段	1-16	A	CN 101327441 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24) 说明书第3页第4段-第4页第1段	1-16	A	CN 104437542 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文	1-16	A	CN 102631944 A (内蒙古大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 全文	1-16	A	CN 101224425 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2008年 7月 23日 (2008 - 07 - 23) 全文	1-16	A	AU 2003277409 C1 (CONOCOPHILLIPS CO) 2009年 6月 25日 (2009 - 06 - 25) 全文	1-16	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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	“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)	“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	“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件	“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	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																															
PX	CN 105032496 A (武汉凯迪工程技术研究总院有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第14-42段	1-16																															
A	CN 101327441 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24) 说明书第3页第4段-第4页第1段	1-16																															
A	CN 104437542 A (中国石油化工股份有限公司等) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 全文	1-16																															
A	CN 102631944 A (内蒙古大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 全文	1-16																															
A	CN 101224425 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2008年 7月 23日 (2008 - 07 - 23) 全文	1-16																															
A	AU 2003277409 C1 (CONOCOPHILLIPS CO) 2009年 6月 25日 (2009 - 06 - 25) 全文	1-16																															
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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																																
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“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																																
“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)	“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																																
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	“&” 同族专利的文件																																
“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																																	
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																																
2016年 6月 14日	2016年 6月 22日																																
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																																
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	王祖鹤																																
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62084691																																

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/079384

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	105032496	A	2015年 11月 11日	无	
CN	101327441	A	2008年 12月 24日	无	
CN	104437542	A	2015年 3月 25日	无	
CN	102631944	A	2012年 8月 15日	无	
CN	101224425	A	2008年 7月 23日	无	
AU	2003277409	C1	2009年 6月 25日	CA 2500646	C 2010年 12月 14日
				AU 2003277409	A1 2004年 5月 4日
				US 7071239	B2 2006年 7月 4日
				EP 1569880	A2 2005年 9月 7日
				RU 2005115060	A 2005年 10月 10日
				RU 2340394	C2 2008年 12月 10日
				AU 2003277409	B2 2009年 2月 19日
				ZA 200502659	A 2006年 6月 28日
				CA 2500646	A1 2004年 4月 29日
				US 2004132834	A1 2004年 7月 8日
				WO 2004035511	A2 2004年 4月 29日
				EP 1569880	A4 2008年 4月 9日
				WO 2004035511	A3 2004年 8月 5日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)