

(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
2017 年 11 月 23 日 (23.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/197548 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 29/40 (2006.01) **B01J 23/10** (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01) **B01J 29/44** (2006.01)

B01J 23/50 (2006.01) **C07C 15/02** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/082165

(22) 国际申请日: 2016 年 5 月 16 日 (16.05.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 华电煤业集团有限公司 (HUADIAN COAL INDUSTRY GROUP CO., LTD) [CN/CN]; 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 黄晓凡 (HUANG, Xiaofan); 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。崔宇 (CUI, Yu); 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。汤效平 (TANG, Xiaoping); 中国北京市昌平区科技

园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。王彤 (WANG, Tong); 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。蹇伟中 (QIAN, Weizhong); 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。魏飞 (WEI, Fei); 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。高长平 (GAO, Changping); 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。管春峰 (GUAN, Chunfeng); 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。丁焕德 (DING, Huande); 中国北京市昌平区科技园区中兴路 10 号 A303, Beijing 102200 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司 (BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (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,

(54) Title: CATALYST OF METHANOL OR DIMETHYL ETHER CONVERSION TO PREPARE AROMATIC HYDROCARBON IN SITU SYNTHESIS METHOD AND APPLICATION

(54) 发明名称: 甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂及其原位合成方法与应用

(57) Abstract: A catalyst of methanol or dimethyl ether conversion to prepare aromatic hydrocarbon in situ synthesis method and application. The preparation method for the catalyst comprises the following steps: mixing a silicon source, an aluminum source and water to formulate a mixed slurry, and then spraying to dry the mixed slurry to prepare micro-spherical particles containing silicon aluminum oxide; roasting the micro-spherical particles to obtain a micro-spherical catalyst carrier; mixing the carrier, a template agent, a first metal component precursor, a phosphorus modifier and water to form a mixed solution, and then subjecting the mixed solution to crystallization at a constant temperature; after crystallization is complete, separating a solid product, and washing the solid product till neutral with deionized water, then drying and roasting the same to obtain a micro-spherical catalyst containing ZSM-5 molecular sieve; immersing the catalyst in a solution of second metal component precursor, and then drying and roasting to obtain a catalyst for use in the conversion of methanol or dimethyl ether to prepare an aromatic hydrocarbon. Also, the catalyst obtained by the preparation method is used in the conversion of methanol or dimethyl ether to prepare an aromatic hydrocarbon. The preparation method for the catalyst can effectively prevent deactivation of the catalyst caused by metal components being bond with a binder in the catalyst.

(57) 摘要: 一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂及其原位合成方法与应用。催化剂的制备方法包括以下步骤: 将硅源、铝源和水混合后配制成混合浆料, 再对该混合浆料进行喷雾干燥, 制得含硅铝氧化物的微球颗粒; 将该微球颗粒进行焙烧, 得到微球催化剂载体; 将该载体、模板剂、第一金属组分前驱体、磷改性剂和水混合后制成混合溶液, 再对该混合溶液进行恒温晶化; 待晶化完全后, 分离固体产物; 将固体产物用去离子水洗涤至中性, 再经干燥、焙烧后, 得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂; 将该催化剂浸渍于第二金属组分前驱体溶液中, 然后经干燥、焙烧, 得到甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂。以及将该制备方法得到的催化剂用于甲醇或二甲醚转化制芳烃中。该催化剂的制备方法能够有效阻止催化剂上金属组分与粘结剂结合而导致的催化剂失活。

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))。

甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂及其原位合成方法与应用

技术领域

5 本发明涉及一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂及其原位合成方法与应用,属于芳烃的制备技术领域。

背景技术

芳烃主要包括苯、甲苯、二甲苯(简称 BTx),是重要的基础化工原料,其产量和规模仅次于乙烯和丙烯。芳烃是生产化纤、工程塑料及高性能塑料等的关键原料,传统芳烃生产路线主要是以催化重整和裂解汽油为主的石油化工,其缺点是严重依赖石油。而我国的石油资源面临着越来越严重的短缺局面,这已经严重威胁到我国的能源安全。相对于石油资源,我国的煤炭资源较为丰富,将煤经甲醇或二甲醚转化制取芳烃产品,这对缓解我国石油危机,实施能源替代战略具有重要意义。

20 世纪 70 年代,美国 Mobil 公司开发了 ZSM-5 分子筛,并将其用于甲醇转化制汽油的过程,所得汽油组分中约有 30%为芳烃,这是甲醇或二甲醚制芳烃的来源。20 世纪 80 年代以来,研究者们开始将这种具有特殊孔道结构的分子筛进行 Ga、Cu、Zn、Mo、Ag 等金属改性,以将金属改性后的分子筛用于甲醇芳构化反应。

由于金属改性的 ZSM-5 分子筛用于甲醇芳构化反应时,催化剂积碳失活快,因此采用流化床工艺,适时再生成为首选工艺。2013 年 1 月,由华电煤业集团有限公司与清华大学共同开发的流化床甲醇制芳烃技术(FMTA)在世界上首次完成了万吨级工业试验。采用流化床操作模式的甲醇制芳烃过程要求催化剂为具有适宜粒度分布和较高磨损强度的微球。目前,工业上采用喷雾造粒的方法制备该微球催化剂,这种制备方法是先将改性 ZSM-5 分子筛与粘结剂(高岭土、铝溶胶等)等混合制成均匀浆料,然后再经喷雾干燥制得。

25 然而,文献报道了金属在高温水热氛围中,易与粘结剂组分结合,使得活性金属组分流失而导致催化剂失活。林洁等(林洁,尹双凤,于中伟; Al_2O_3 对 Zn/HZSM-5 芳构化催化剂的影响[J]; 石油学报(石油加工); 2000 年 05 期)对用于轻烃芳构化的 Zn/ZSM-5 催化剂研究发现,加入 Al_2O_3 的 Zn 改性 HZSM-5 催化剂在经过高温焙烧或水热处理后,其芳构化活性和选择性降低。

因此,开发出一种高效的甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂及其制备方法已成为本领域亟需解决的技术问题。

发明内容

为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法。

本发明的目的还在于提供由上述甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法得到的甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂。

本发明的目的又在于提供所述甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂在甲醇或二甲醚转化制芳烃中的应用。

为实现上述目的,一方面,本发明提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法,其包括以下步骤:

步骤 1: 将硅源、铝源和水混合后配制成混合浆料,再对该混合浆料进行喷雾干燥,制得含硅铝氧化物的微球颗粒;

步骤 2: 将所述含硅铝氧化物的微球颗粒进行焙烧,得到微球催化剂载体;

步骤 3: 将步骤 2 得到的微球催化剂载体、模板剂、第一金属组分前驱体、磷改性剂和水混合后制成混合溶液,再对该混合溶液进行恒温晶化;待晶化完全后,分离固体产物;将固体产物用去离子水洗涤至中性,再经干燥、焙烧后,得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂;

步骤 4: 将步骤 3 得到的微球催化剂浸渍于第二金属组分前驱体溶液中,然后经干燥、焙烧后,得到所述甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂。

根据本发明所述的方法,优选地,步骤 1 所述的硅源包括高岭土、硅溶胶、硅酸钠、水玻璃、活性二氧化硅及正硅酸乙酯中的一种或任意几种的混合物。

根据本发明所述的方法,优选地,步骤 1 所述的铝源包括高岭土、铝溶胶、活性氧化铝、拟薄水铝石、硝酸铝及硫酸铝中的一种或任意几种的混合物。

根据本发明所述的方法,优选地,步骤 1 所述的混合浆料中,硅的含量以 SiO_2 计,铝的含量以 Al_2O_3 计,则 SiO_2 、 Al_2O_3 与水的摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:(1-100):(10-500)$ 。

根据本发明所述的方法,优选地,步骤 2 所述的焙烧为 $800-1300^\circ\text{C}$ 下焙烧 1-10h。

根据本发明所述的方法,优选地,步骤 3 所述的模板剂包括乙二胺、正丁胺、氨

水、己二胺及四丙基氢氧化铵中的一种或任意几种的混合物。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤3所述的第一金属组分前驱体包括锌、银、镓、镧、铈的硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐及碳酸盐中的一种或任意几种的混合物。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤3所述的磷改性剂包括磷酸、磷酸氢二铵、
5 磷酸二氢铵及磷氧化物（三氧化二磷及五氧化二磷均可）中的一种或任意几种的混合物。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤3所述的混合溶液中，所述第一金属组分前驱体的质量以相应的第一金属氧化物计，磷的质量以 P_2O_5 计，则混合溶液中微球
10 催化剂载体、模板剂、第一金属氧化物、 P_2O_5 和水的质量比为 1:(0.1-0.5):(0-0.1):(0.001-0.1):(20-100)。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤3所述的晶化温度为 160-240°C，晶化时间为 1-100 小时。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤3所述的干燥为 110-140°C 下干燥 3-24h。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤3所述的焙烧为 350-750°C 下焙烧 1-10h。

15 根据本发明所述的方法，优选地，步骤4所述的第二金属组分前驱体包括锌、银、镓、镧、铈的硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐及碳酸盐中的一种或任意几种的混合物。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤4中，第二金属组分前驱体的质量以相应的第二金属氧化物计，则微球催化剂与第二金属氧化物的质量比为 1:(0-0.1)。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤4所述的浸渍时间为 1-24h。

20 根据本发明所述的方法，优选地，步骤4所述的干燥为 110-140°C 下干燥 3-24h。

根据本发明所述的方法，优选地，步骤4所述的焙烧为 450-650°C 下焙烧 1-10h。

根据本发明所述甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，其在原位合成阶段加入磷改性剂是为了提高该催化剂的水热稳定性。

第一金属组分和第二金属组分均为催化剂的活性金属组分，均是本申请所述催化剂的活性金属组分，其重要性相当，之所以第一金属组分、第二金属组分与其他相应
25 成分的质量比范围的下限数值可以为 0，是因为第一金属组分和第二金属组分均可以分别在步骤3或步骤4中一次加入，也可以分批次分别在步骤3和步骤4中逐步加入。第一金属组分和第二金属组分，加入时可以是一种，也可以是多种。

根据本发明所述的方法，步骤3所述的混合溶液中微球催化剂载体、模板剂、第一金属氧化物、 P_2O_5 和水的质量比为 $1:(0.1-0.5):(0-0.1):(0.001-0.1):(20-100)$ ，步骤4中，微球催化剂与第二金属氧化物的质量比为 $1:(0-0.1)$ ；

当步骤3中的第一金属氧化物与其他相应成分的质量比范围（即 $0-0.1$ ）的下限数值不为0，且步骤4中的微球催化剂与第二金属氧化物的质量比范围（即 $0-0.1$ ）的下限数值也不为0时，本发明所提供的甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法可以按照以下步骤进行：

步骤1：将硅源、铝源和水混合后配制成混合浆料，再对该混合浆料进行喷雾干燥，制得含硅铝氧化物的微球颗粒；

10 步骤2：将所述含硅铝氧化物的微球颗粒进行焙烧，得到微球催化剂载体；

步骤3：将步骤2得到的微球催化剂载体、模板剂、第一金属组分前驱体、磷改性剂和水混合后制成混合溶液，再对该混合溶液进行恒温晶化；待晶化完全后，分离固体产物；将固体产物用去离子水洗涤至中性，再经干燥、焙烧后，得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂；

15 步骤4：将步骤3得到的微球催化剂浸渍于第二金属组分前驱体溶液中，然后经干燥、焙烧后，得到所述甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂。

此种情况即属于第一金属组分和第二金属组分分批次分别在步骤3和步骤4中逐步加入的情况。

20 当步骤3中的第一金属氧化物与其他相应成分的质量比范围（即 $0-0.1$ ）的下限数值为0，但步骤4中的微球催化剂与第二金属氧化物的质量比范围（即 $0-0.1$ ）的下限数值不为0时，本发明所提供的甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法可以按照以下步骤进行：

步骤1：将硅源、铝源和水混合后配制成混合浆料，再对该混合浆料进行喷雾干燥，制得含硅铝氧化物的微球颗粒；

25 步骤2：将所述含硅铝氧化物的微球颗粒进行焙烧，得到微球催化剂载体；

步骤3：将步骤2得到的微球催化剂载体、模板剂、磷改性剂和水混合后制成混合溶液，再对该混合溶液进行恒温晶化；待晶化完全后，分离固体产物；将固体产物用去离子水洗涤至中性，再经干燥、焙烧后，得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂；

步骤4：将步骤3得到的微球催化剂浸渍于第二金属组分前驱体溶液中，然后经

干燥、焙烧后，得到所述甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂。

此种情况即属于只在步骤 4 中添加第二金属组分作为该催化剂活性金属组分的情况。

当步骤 3 中的第一金属氧化物与其他相应成分的质量比范围（即 0-0.1）的下限数值不为 0，但步骤 4 中的微球催化剂与第二金属氧化物的质量比范围（即 0-0.1）的下限数值为 0 时，本发明所提供的甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法可以按照以下步骤进行：

步骤 1：将硅源、铝源和水混合后配制成混合浆料，再对该混合浆料进行喷雾干燥，制得含硅铝氧化物的微球颗粒；

10 步骤 2：将所述含硅铝氧化物的微球颗粒进行焙烧，得到微球催化剂载体；

步骤 3：将步骤 2 得到的微球催化剂载体、模板剂、第一金属组分前驱体、磷改性剂和水混合后制成混合溶液，再对该混合溶液进行恒温晶化；待晶化完全后，分离固体产物；将固体产物用去离子水洗涤至中性，再经干燥、焙烧后，得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂，即得到所述甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂。

15 此种情况即属于只在步骤 3 中添加第一金属组分作为该催化剂活性金属组分的情况。

另一方面，本发明还提供了由上述甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法制备得到的甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂，该催化剂为微球催化剂，其平均粒径为 10-300 μm ，比表面积为 100-800 m^2/g 。

20 再一方面，本发明还提供了上述甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂在甲醇或二甲醚转化制芳烃中的应用。

本发明提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，包括如下步骤：

25 步骤 1：将硅源、铝源和水混合，配制成混合浆料，通过喷雾干燥法制得含硅铝氧化物的微球颗粒；

步骤 2：将含硅铝氧化物微球颗粒进行焙烧，得到微球催化剂载体；

步骤 3：将步骤 2 得到的微球催化剂载体、模板剂、第一金属组分前驱体、磷改性剂和水制成混合溶液，装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中，加热到晶化温度，进行恒温晶化；待晶化完全后，通过抽滤或离心分离的方法分离固体产物；将固体产

物用去离子水洗涤至中性，在 110-140°C 下干燥 3-24 小时后，在 350-750°C 下，焙烧 1-10 小时，得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂；

步骤 4：将步骤 3 得到的微球催化剂浸渍于第二金属组分前驱体溶液 1-24 小时，在 110-140°C 下干燥 3-24 小时后，在 450-650°C 下焙烧 1-10h，得到平均粒径为 10-300 μm 的甲醇或二甲醚转化制芳烃的微球催化剂。

根据本发明所述的一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，所述步骤 1 中硅源为高岭土、硅溶胶、硅酸钠、水玻璃、活性二氧化硅或正硅酸乙酯中的一种或任意几种的混合物；铝源为高岭土、铝溶胶、活性氧化铝、拟薄水铝石、硝酸铝或硫酸铝中的一种或任意几种的混合物；所述混合浆料中，硅的含量以 SiO_2 计，铝的含量以 Al_2O_3 计， SiO_2 、 Al_2O_3 与水的摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:(1-100):(10-500)$ 。

根据本发明所述的一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，所述步骤 2 中焙烧温度为 800-1300°C，焙烧时间为 1-10 小时。

根据本发明所述的一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，所述步骤 3 中的模板剂为乙二胺、正丁胺、氨水、己二胺或四丙基氢氧化铵中的一种或任意几种的混合物；第一金属组分前驱体为锌、银、镓、镧、铈的硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐或碳酸盐中的一种或任意几种的混合物；磷改性剂为磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵或磷氧化物中的一种或任意几种的混合物；所述第一金属组分前驱体的质量以金属氧化物计，磷的质量以 P_2O_5 计，混合溶液中微球催化剂载体、模板剂、第一金属氧化物、 P_2O_5 和水的质量比为催化剂载体：模板剂：第一金属氧化物： P_2O_5 ：水 = 1:(0.1-0.5):(0-0.1):(0.001-0.1):(20-100)。

根据本发明所述的一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，所述步骤 3 中所述的晶化温度为 160-240°C；晶化时间为 1-100 小时。

根据本发明所述的一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，所述步骤 4 中第二金属组分前驱体为锌、银、镓、镧、铈的硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐或碳酸盐中的一种或任意几种的混合物；第二金属组分前驱体的质量以第二金属氧化物计，微球催化剂与第二金属氧化物的质量比为微球催化剂：金属氧化物 = 1:(0-0.1)。

根据本发明所述的一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，所述的方法合成的微球催化剂用于甲醇或二甲醚转化制取芳烃。

与现有技术相比，本发明具有如下优点：

本发明所提供的甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法通过先造粒，并高温焙烧使载体中的含铝粘结剂组分形成更为稳定的结构，再通过原位晶化的方法合成 ZSM-5 分子筛，并原位负载或浸渍负载金属组分，该合成方法能够有效地阻止金属组分在高温水热环境下与粘结剂的结合，进而有效缓解了催化剂的失活，提高了催化剂的稳定性。

由本发明的原位合成方法制备得到的甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂具有更好的活性及稳定性，将该催化剂应用于甲醇或二甲醚转化制芳烃的反应，芳烃收率明显优于传统方法所制的催化剂，在本发明优选的实施方式中，芳烃选择性可以达到 55.2%。

10 具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，以下将通过具体的实施例详细地说明本发明的实施过程和产生的有益效果，旨在帮助阅读者更好地理解本发明的实质和特点，但是不作为对本案可实施范围的限定。

实施例 1

15 本实施例提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法，其包括如下步骤：

步骤 1：将硅溶胶(30wt%)、高岭土(摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:2$)和水按照摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:50:200$ 进行混合后，配制成混合浆料，搅拌 30min 后通过胶体磨进行胶磨，再进行常规的喷雾干燥造粒，制得含硅铝氧化物的微球颗粒；

20 步骤 2：将含硅铝氧化物的微球颗粒在 800°C 下焙烧 10h，得到微球催化剂载体；

步骤 3：将微球催化剂载体、乙二胺、硝酸锌、磷酸氢二铵和水按照质量比为 1:0.1:0.05:0.03:20 制成混合溶液，并装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中，加热到 160°C ，恒温晶化 48h 后，进行抽滤分离固体产物；将固体产物用去离子水洗涤至中性，在 120°C 下干燥 12 小时后，在 600°C 下，焙烧 3 小时，得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂；

25 步骤 4：将得到的含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂浸渍于硝酸银溶液 10h，其中溶液中的微球催化剂与氧化银质量比为 1:0.02，在 120°C 下干燥 10 小时，在 500°C 下焙烧 6h，得到平均粒径为 $120\mu\text{m}$ ，比表面积为 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的甲醇或二甲醚转化制芳烃的微球催化剂，记为 SC-1。

实施例 2

本实施例提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法,其包括如下步骤:

步骤 1: 将水玻璃(模数为 3.25wt%)、铝溶胶(30wt%)和水按照摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:50$ 进行混合后,配制成混合浆料,搅拌 30min 后通过胶体磨进行胶磨,通过喷雾干燥法制得含硅铝氧化物的微球颗粒;

步骤 2: 将含硅铝氧化物微球颗粒在 1000°C 下焙烧 3h, 得到微球催化剂载体;

步骤 3: 将微球催化剂载体、氨水、醋酸锌、磷酸和水按照质量比为 1:0.3:0.02:0.05:50 制成混合溶液,并装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,加热到 180°C , 恒温晶化 60h 后,进行抽滤分离固体产物;将固体产物用去离子水洗涤至中性,在 110°C 下干燥 8 小时后,在 550°C 下,焙烧 7 小时,得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂;

步骤 4: 将得到的含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂浸渍于硝酸镓溶液 12h,其中溶液中的微球催化剂与氧化镓质量比为 1:0.04,在 120°C 下干燥 20 小时后,在 450°C 下焙烧 10h,得到平均粒径为 $240\mu\text{m}$,比表面积为 $540\text{m}^2/\text{g}$ 的甲醇或二甲醚转化制芳烃的微球催化剂,记为 SC-2。

实施例 3

本实施例提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法,其包括如下步骤:

步骤 1: 将高岭土(摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:2$)、活性二氧化硅、拟薄水铝石和水按照摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:100:500$ 进行混合后,搅配制成混合浆料,拌 30min 后通过胶体磨进行胶磨,通过喷雾干燥法制得含硅铝氧化物的微球颗粒;

步骤 2: 将含硅铝氧化物的微球颗粒在 1100°C 下焙烧 8h, 得到微球催化剂载体;

步骤 3: 将微球催化剂载体、正丁胺、硝酸银、磷酸二氢铵和水按照质量比为 1:0.4:0.05:0.04: 75 制成混合溶液,装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,加热到 240°C , 恒温晶化 35h 后,进行抽滤分离固体产物;将固体产物用去离子水洗涤至中性,在 120°C 下干燥 20 小时后,在 450°C 下,焙烧 10 小时,得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂;

步骤 4: 将含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂浸渍于硝酸钼、硝酸铈溶液 24h, 其中

溶液中的微球催化剂与氧化镧、氧化铈质量比为 1:0.03:0.02, 在 130°C 下干燥 15 小时, 在 530°C 下焙烧 6h, 得到平均粒径为 80 μ m, 比表面积为 220m²/g 的甲醇或二甲醚转化制芳烃的微球催化剂, 记为 SC-3。

实施例 4

5 本实施例提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法, 其包括如下步骤:

步骤 1: 将正硅酸乙酯、活性氧化铝、硝酸铝和水按照摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:70:350$ 进行混合后, 配制成混合浆料, 搅拌 30min 后, 通过胶体磨进行胶磨, 通过喷雾干燥法制得含硅铝氧化物的微球颗粒;

10 步骤 2: 将含硅铝氧化物的微球颗粒在 1300°C 下焙烧 1h, 得到微球催化剂载体;

步骤 3: 将微球催化剂载体、正己二胺、硝酸镧、磷酸、磷酸氢二铵和水按照质量比为 1:0.1:0.1:0.01: 0.05: 100 制成混合溶液, 并装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中, 加热到 220°C, 恒温晶化 100h 后, 进行抽滤分离固体产物; 将固体产物用去离子水洗涤至中性, 在 130°C 下干燥 10 小时后, 在 480°C 下, 焙烧 8 小时, 得到含

15 ZSM-5 分子筛的微球催化剂;

步骤 4: 将含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂浸渍于硝酸锌溶液 1h, 其中溶液中的微球催化剂与氧化锌质量比为 1:0.1, 在 120°C 下干燥 24 小时, 在 580°C 下焙烧 6h, 得到平均粒径为 190 μ m, 比表面积为 650m²/g 的甲醇或二甲醚转化制芳烃的微球催化剂, 记为 SC-4。

20 实施例 5

本实施例提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法, 其包括如下步骤:

步骤 1: 将硅溶胶(20wt%)、硅酸钠、铝溶胶(20wt%)、硫酸铝和水按照摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:20:250$ 进行混合后配制成混合浆料, 搅拌 30min 后通过胶体磨进行
25 胶磨, 通过喷雾干燥法制得含硅铝氧化物的微球颗粒;

步骤 2: 将含硅铝氧化物的微球颗粒在 1200°C 下焙烧 4h, 得到微球催化剂载体;

步骤 3: 将微球催化剂载体、四丙基氢氧化铵、碳酸锌、磷酸二氢铵和水按照质量比为 1:0.4:0.05:0.03:80 制成混合溶液, 装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中, 加热到 200°C, 恒温晶化 80h 后, 通过离心分离的方法分离固体产物; 将固体产物用去

离子水洗涤至中性，在 120°C 下干燥 3 小时后，在 500°C 下，焙烧 8 小时，得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂；

步骤 4：将含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂浸渍于硝酸锌溶液 3h，其中溶液中的微球催化剂与 ZnO 的质量比为 1:0.08，在 120°C 下干燥 20 小时，在 560°C 下焙烧 8h，得到平均粒径为 150 μ m，比表面积为 130m²/g 的甲醇或二甲醚转化制芳烃的微球催化剂，记为 SC-5。

实施例 6

本实施例提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法，其包括如下步骤：

步骤 1：将正硅酸乙酯、拟薄水铝石、硝酸铝和水按照摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:20:350$ 进行混合后，配制成混合浆料，搅拌 30min 后通过胶体磨进行胶磨，再进行常规的喷雾干燥造粒，制得含硅铝氧化物的微球颗粒；

步骤 2：将含硅铝氧化物的微球颗粒在 1000°C 下焙烧 6h，得到微球催化剂载体；

步骤 3：将微球催化剂载体、正丁胺、氨水、硝酸镓、硝酸铈、磷酸和水按照质量比为 1:0.1:0.3:0.02:0.04:0.07:180 制成混合溶液，并装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中，加热到 175°C，恒温晶化 60h 后，进行抽滤分离固体产物；将固体产物用去离子水洗涤至中性，在 130°C 下干燥 10 小时后，在 650°C 下，焙烧 2 小时，得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂；

步骤 4：将得到的含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂浸渍于硝酸镧溶液 4h，其中溶液中的微球催化剂与氧化镧质量比为 1:0.03，在 140°C 下干燥 10 小时，在 600°C 下焙烧 7h，得到平均粒径为 110 μ m，比表面积为 750m²/g 的甲醇或二甲醚转化制芳烃的微球催化剂，记为 SC-6。

实施例 7

本实施例提供了一种甲醇或二甲醚转化制芳烃催化剂的原位合成方法，其包括如下步骤：

步骤 1：高岭土、铝溶胶和水按照摩尔比 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:45:220$ 进行混合后，配制成混合浆料，搅拌 30min 后通过胶体磨进行胶磨，再进行常规的喷雾干燥造粒，制得含硅铝氧化物的微球颗粒；

步骤 2：将含硅铝氧化物的微球颗粒在 930°C 下焙烧 7.5h，得到微球催化剂载体；

步骤 3: 将微球催化剂载体、己二胺、硝酸银、碳酸锌、硝酸铈、磷酸二氢铵和水按照质量比为 1:0.2:0.01:0.01:0.02:0.06:180 制成混合溶液, 并装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中, 加热到 210°C, 恒温晶化 5h 后, 进行抽滤分离固体产物; 将固体产物用去离子水洗涤至中性, 在 120°C 下干燥 10 小时后, 在 580°C 下, 焙烧 6 小时, 得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂;

步骤 4: 将得到的含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂浸渍于硝酸银和硝酸镓溶液 24h, 其中溶液中的微球催化、氧化银与氧化镓质量比为 1:0.02:0.02, 在 110°C 下干燥 18 小时, 在 700°C 下焙烧 2h, 得到平均粒径为 125 μ m, 比表面积为 400m²/g 的甲醇或二甲醚转化制芳烃的微球催化剂, 记为 SC-7。

按常规的催化剂制备方法制备了如下催化剂作为本发明催化剂的对比例:

对比例 1

采用商用 ZSM-5 分子筛, 将分子筛浸渍于硝酸锌溶液 12h, 其中溶液中的分子筛与 ZnO 的质量比为 1:0.1, 得到改性分子筛。将高岭土、铝溶胶和分子筛按照干基质量 30:30:40 进行混合, 加入去离子水搅拌 30min 后通过胶体磨进行胶磨, 再进行常规的喷雾干燥造粒, 制得微球颗粒, 将微球颗粒在 600°C 下焙烧 4h, 得到平均粒径为 150 μ m, 比表面积为 380m²/g 微球催化剂, 记为 CC-1。

对比例 2

采用商用 ZSM-5 分子筛, 将硅溶胶、铝溶胶和分子筛按照干基质量 20:50:30 进行混合, 加入去离子水搅拌 30min 后通过胶体磨进行胶磨, 再进行常规的喷雾干燥造粒, 制得微球颗粒, 将微球颗粒在 600°C 下焙烧 4h, 微球催化剂载体。将分子筛浸渍于硝酸锌溶液 5h, 其中溶液中的分子筛与氧化锌质量比为 1:0.05, 将所得催化剂在 120°C 下干燥 12 小时, 在 520°C 下焙烧 10h, 得到平均粒径为 180 μ m, 比表面积为 460m²/g 的微球催化剂, 记为 CC-2。

将实施例 1-实施例 7, 对比例 1-对比例 2 所制得的催化剂, 在苛刻的水热环境下, 将催化剂进行加速老化, 再评价其甲醇芳构化性能, 以此来评价催化剂在水热环境下的稳定性。即在 700°C、100%水蒸气分压条件下, 将所得催化剂处理 4h, 得到加速老化后的催化剂。在 450°C、0.5Mpa 和空速为 0.5h⁻¹的条件下进行甲醇芳构化反应, 反应结果如表 1 所示。

表 1

选择性 /%	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4	SC-5	SC-6	SC-7	CC-1	CC-2
干气	12.1	11.0	11.5	11.8	12.2	10.9	10.5	10.7	11.0
液化气	30.8	35.9	34.2	34.4	31.1	33.8	34.9	41.3	40.2
芳烃	55.2	51.1	52.3	51.6	54.6	53.2	52.6	45.7	46.6
焦炭	1.9	2.0	2.0	2.2	2.1	2.1	2.0	2.3	2.2

从表 1 中可以看出，将实施例 1-实施例 7，对比例 1-对比例 2 所制得的催化剂，经过加速的老化后，再分别应用甲醇芳构化反应中，本发明所制催化剂的芳烃收率明显优于传统方法所制催化剂（对比例 1-对比例 2）的芳烃收率，说明即使经过苛刻的水热处理，本发明所制得的催化剂仍然保留了较高的活性，即本发明方法能够有效地阻止金属组分在高温水热环境下与粘结剂的结合，进而有效缓解了催化剂的失活，提高了催化剂的水热稳定性。

权利要求书

1、一种甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

步骤 1：将硅源、铝源和水混合后配制成混合浆料，再对该混合浆料进行喷雾干燥，制得含硅铝氧化物的微球颗粒；

步骤 2：将所述含硅铝氧化物的微球颗粒进行焙烧，得到微球催化剂载体；

步骤 3：将步骤 2 得到的微球催化剂载体、模板剂、第一金属组分前驱体、磷改性剂和水混合后制成混合溶液，再对该混合溶液进行恒温晶化；待晶化完全后，分离固体产物；将固体产物用去离子水洗涤至中性，再经干燥、焙烧后，得到含 ZSM-5 分子筛的微球催化剂；

步骤 4：将步骤 3 得到的微球催化剂浸渍于第二金属组分前驱体溶液中，然后经干燥、焙烧后，得到所述甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 1 所述的硅源包括高岭土、硅溶胶、硅酸钠、水玻璃、活性二氧化硅及正硅酸乙酯中的一种或任意几种的混合物。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 1 所述的铝源包括高岭土、铝溶胶、活性氧化铝、拟薄水铝石、硝酸铝及硫酸铝中的一种或任意几种的混合物。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 1 所述的混合浆料中，硅的含量以 SiO_2 计，铝的含量以 Al_2O_3 计，则 SiO_2 、 Al_2O_3 与水的摩尔比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:(1-100):(10-500)$ 。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 2 所述的焙烧为 $800-1300^\circ\text{C}$ 下焙烧 1-10h。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的模板剂包括乙二胺、正丁胺、氨水、己二胺及四丙基氢氧化铵中的一种或任意几种的混合物。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的第一金属组分前驱体包括锌、银、镓、镧、铈的硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐及碳酸盐中的一种或任意几种的混合物。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的磷改性剂包括磷酸、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵及磷氧化物中的一种或任意几种的混合物。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的混合溶液中，所述

第一金属组分前驱体的质量以相应的第一金属氧化物计，磷的质量以 P_2O_5 计，则混合溶液中微球催化剂载体、模板剂、第一金属氧化物、 P_2O_5 和水的质量比为 $1:(0.1-0.5):(0-0.1):(0.001-0.1):(20-100)$ 。

10、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的晶化温度为
5 160-240°C，晶化时间为 1-100 小时。

11、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的干燥为 110-140°C 下干燥 3-24h。

12、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3 所述的焙烧为 350-750°C 下焙烧 1-10h。

10 13、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 4 所述的第二金属组分前驱体包括锌、银、镓、镧、铈的硝酸盐、磷酸盐、醋酸盐及碳酸盐中的一种或任意几种的混合物。

14、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 4 中，第二金属组分前驱体的质量以相应的第二金属氧化物计，则微球催化剂与第二金属氧化物的质量比为
15 1:(0-0.1)。

15、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 4 所述的浸渍时间为 1-24h。

16、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 4 所述的干燥为 110-140°C 下干燥 3-24h。

17、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 4 所述的焙烧为 450-650°C
20 下焙烧 1-10h。

18、权利要求 1-17 任一项所述的甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂的原位合成方法制备得到的甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂，其特征在于，该催化剂为微球催化剂，其平均粒径为 10-300 μm ，比表面积为 100-800 m^2/g 。

19、权利要求 18 所述的甲醇或二甲醚转化制芳烃的催化剂在甲醇或二甲醚转化
25 制芳烃中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/082165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/40 (2006.01) i; B01J 23/06 (2006.01) i; B01J 23/50 (2006.01) i; B01J 23/10 (2006.01) i; B01J 29/44 (2006.01) i; C07C 15/02 (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 23/-; 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, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: methanol, dimethyl ether, aromatics, catalyst, molecular sieve, zeolite, ZSM-5, in situ, zinc, Zn, phosphorus, P, rare earth

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105195213 A (HUADIAN COAL INDUSTRY GROUP CO., LTD. et al.), 30 December 2015 (30.12.2015), description, paragraphs 6-18	1-19
A	CN 104549408 A (SINOPEC CORP. et al.), 29 April 2015 (29.04.2015), the whole document	1-19
A	FR 2798922 A1 (INST. FRANCAIS DU PETROLE), 30 March 2001 (30.03.2001), the whole document	1-19

☐ 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 20 January 2017 (20.01.2017)	Date of mailing of the international search report 22 February 2017 (22.02.2017)
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 ZHANG, Xian Telephone No.: (86-10) 62084095

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/082165

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105195213 A	30 December 2015	None	
CN 104549408 A	29 April 2015	None	
FR 2798922 A1	30 March 2001	FR 2798922 B1	14 December 2001
		EP 1090882 B1	26 November 2003
		DE 60006771 T2	30 September 2004
		US 6475464 B1	05 November 2002
		ES 2211477 T3	16 July 2004
		JP 2001139325 A	22 May 2001
		JP 4736008 B2	27 July 2011
		EP 1090882 A1	11 April 2001
		DE 60006771 E	08 January 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/082165

A. 主题的分类

B01J 29/40(2006.01)i; B01J 23/06(2006.01)i; B01J 23/50(2006.01)i; B01J 23/10(2006.01)i; B01J 29/44(2006.01)i; C07C 15/02(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/-; B01J23/-; 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, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: 甲醇, methanol, 二甲醚, dimethyl ether, 芳烃, aromatics, 催化, catalyst, 分子筛, 沸石, zeolite, ZSM-5, 原位, in situ, 锌, Zn, 磷, P, 稀土, rare earth

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
X	CN 105195213 A (华电煤业集团有限公司 等) 2015年 12月 30日 (2015 - 12 - 30) 说明书第6-18段	1-19
A	CN 104549408 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 全文	1-19
A	FR 2798922 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 2001年 3月 30日 (2001 - 03 - 30) 全文	1-19

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 1月 20日

国际检索报告邮寄日期

2017年 2月 22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

张娴

电话号码 (86-10)62084095

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/082165

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	105195213	A	2015年 12月 30日	无			
CN	104549408	A	2015年 4月 29日	无			
FR	2798922	A1	2001年 3月 30日	FR	2798922	B1	2001年 12月 14日
				EP	1090882	B1	2003年 11月 26日
				DE	60006771	T2	2004年 9月 30日
				US	6475464	B1	2002年 11月 5日
				ES	2211477	T3	2004年 7月 16日
				JP	2001139325	A	2001年 5月 22日
				JP	4736008	B2	2011年 7月 27日
				EP	1090882	A1	2001年 4月 11日
				DE	60006771	E	2004年 1月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)