

(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 8 日 (08.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/201742 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 23/745 (2006.01) **B01J 23/889** (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01) **B01J 21/18** (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) **C10G 2/00** (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/119418

(22) 国际申请日: 2017 年 12 月 28 日 (28.12.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710300472.2 2017年5月2日 (02.05.2017) CN

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 刘小浩(LIU, Xiaohao); 中国江苏省无锡市蠡湖大道1800号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。胥月兵(XU, Yuebing); 中国江苏省无锡市蠡湖大道1800号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。姜枫(JIANG, Feng); 中国江苏省无锡市蠡湖大道1800号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。刘冰(LIU, Bing); 中国江苏省无锡市蠡湖大道1800号耿晓岳, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司(HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省哈尔滨市松北区科技一街99号18栋E501耿晓岳, Heilongjiang 150028 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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: GRAPHENE MODIFIED IRON-BASED CATALYST AND PREPARATION AND APPLICATION THEREOF FOR USE IN FISCHER-TROPSCH REACTION

(54) 发明名称: 一种石墨烯修饰的铁基催化剂及其制备与在费托反应中的应用

(57) Abstract: A graphene modified iron-based catalyst and an application thereof for use in a Fischer-Tropsch reaction to prepare olefins. The catalyst is composed of 0.01-30% of graphene in percentage by mass, 0-20% of an auxiliary agent, and 60-99.99% of an iron oxide. A preparation process of the catalyst successively places graphene, an iron oxide powder, and the auxiliary agent into an aqueous solution for ultrasonication and stirring, and then conducting rotary evaporation, drying, and baking. The catalyst exhibits excellent activity in the Fischer-Tropsch reaction, maintains a high CO conversion rate of more than 90% at a high reaction space velocity for a long period of time. Moreover, the resulting product has a low alkane content and an olefin-alkane ratio of up to 14, and has high industrial application value.

(57) 摘要: 一种石墨烯修饰的铁基催化剂及其在费托反应制烯烃中的应用。催化剂是由质量百分含量为0.01~30%的石墨烯、0~20%助剂和60~99.99%的铁氧化物组成。催化剂的制备过程是将石墨烯、氧化铁粉末和助剂先后置于水溶液中进行超声、搅拌,再经旋转蒸发、干燥和焙烧制得。催化剂在费托反应中表现出非常优异的活性,在很高的反应空速下长时间内保持高CO转化率,90%以上;同时产物中烷烃含量低,烯烷比可达14,具有极高的工业应用价值。

WO 2018/201742 A1

一种石墨烯修饰的铁基催化剂及其制备与在费托反应中的应用

技术领域

本发明涉及一种石墨烯修饰的铁基催化剂及其制备与在费托反应中的应用，属于合成气催化转化技术领域。

背景技术

低碳烯烃包括乙烯、丙烯和丁烯是重要的化工原料，其主要来源于石脑油的裂解。随着原油资源的减少和环境问题的日益突出，同时页岩气规模性的开发，使得从石油路线获得烯烃受到挑战，也变得不可持续。因此，非石油路线制取低碳烯烃越来越受到重视。合成气直接制低碳烯烃作为生产乙烯和丙烯等低碳烯烃的一条替代技术路线，对于利用我国较为丰富的煤炭资源、缓解对石油资源的依赖，具有重要意义。该工艺无需像间接法工艺那样从合成气经甲醇或二甲醚，进一步制备烯烃，简化工艺流程，操作成本低、大大减少投资。

合成气直接制低碳烯烃是指合成气（CO和H₂）在催化剂作用下，通过费托合成制得碳原子数小于或等于4的烯烃的过程，该过程副产水和CO₂。由于费托合成产品分布受Anderson-Schulz-Flory规律（链增长依指数递减的摩尔分布）的限制，且反应的强放热性易导致甲烷和低碳烷烃的生成，并促使生成的烯烃发生二次反应，想要高选择性地得到低碳烯烃较为困难，关键在于高性能催化剂的开发。

尽管也有文献报道将钴基或钌基催化剂用于费托反应制低碳烯烃，但因铁基催化剂其成本低，具有较高的低碳烯烃选择性，成为费托合成直接制低碳烯烃反应首选的活性组分。近来，有较多的文献报道在制备铁基催化剂过程中使用到了碳材料。碳材料不仅能提供所需的稳定性，也有利于铁物种的还原和活化，因而碳材料无论作为载体或助剂都成为近年来的研究热点。石墨烯作为一种新型的碳材料，具有大的比表面积、独特的二维结构、优良的导电和导热性、以及易于进行化学修饰等优点，而被认为是一种理想的催化剂载体或助剂。而目前的大多数研究多将石墨烯添加到铁基催化剂前驱体过程中，制备过程较为复杂，同时催化性能及稳定性改善也不是非常显著。因此需要开发一种能够对铁基催化剂直接采用石墨烯修饰的方法，以简化催化剂的制备过程，同时提高催化剂活性、低碳烯烃选择性和稳定性。

发明内容

本发明涉及一种能实现合成气高选择性地制备低碳烯烃，同时可制备高级 α -烯烃、活性高、稳定性好和制备方法简单的石墨烯修饰的铁基催化剂及其制备方法。

本发明的催化剂是一种石墨烯修饰的铁基催化剂及其在费托反应制烯烃中的应用。

本发明所述石墨烯修饰的铁基催化剂，按质量份数计，含有 0.01~30 份的石墨烯、0~20 份的助剂和 60~99.99 份的铁氧化物粉体。

在本发明的一种实施方式中，所述铁氧化物为四氧化三铁、三氧化二铁、氧化亚铁中的一种或任意几种组合，铁氧化物颗粒尺寸为 50~1000 nm，优选 100~500 nm。

在本发明的一种实施方式中，所述助剂为 K、Na、Mn、Cu、Zn、Mo、Co、S 中的一种或任意几种组合。

本发明还提供制备所述石墨烯修饰的铁基催化剂的方法，包括以下步骤：

(1) 10~80℃条件下，将石墨烯分散于水溶液中形成悬浊液，超声分散 0.5~5h 后搅拌 1~24h；

(2) 根据计量比将铁氧化物前驱体加入步骤(1)形成的悬浊液中，并不断搅拌 0.5~24h；

(3) 根据计量比将助剂前驱体加入到步骤(2)形成的悬浊液中，并不断搅拌 1~24h；

(4) 对步骤(3)所得到的溶液旋转蒸发至干，所得固体 80~120℃下干燥 1~24h，随后在氮气或氢气或氩气中的一种气体中 250~800℃焙烧 1~24h，即得石墨烯修饰的铁基催化剂。

在本发明的一种实施方式中，铁元素的氧化物的前驱体为可溶性铁盐，优选氯化物、硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐、柠檬酸铁铵、亚铁氰酸铵和铁氰酸铵中一种或两种以上。

在本发明的一种实施方式中，助剂前驱体选取含助剂元素的可溶性化合物，优选硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐、钼酸盐、硫化物中的一种或两种以上。

本发明还提供应用所述石墨烯修饰的铁基催化剂将制备好的催化剂制备合成气的方法，是在反应前将催化剂采用 H₂ 预还原一定时间，然后降温至反应温度用于催化反应。

在本发明的一种实施方式中，石墨烯修饰的铁基催化剂在 5.5MPa 压力下成型、破碎、过 40~60 目筛后用于费托反应。

在本发明的一种实施方式中，石墨烯修饰的铁基催化剂置于连续流动的反应器中，催化连续反应。

与现有技术比较，本发明具有的优点如下：

(1) 所制备的催化剂其制备方法简单，一步形成。在反应过程中可有效形成的微小碳化铁活性相，维持其高活性。尤其在费托反应中表现出非常优异的活性，在很高的反应空速下长时间内保持高 CO 转化率，90%以上。同时产物中烷烃含量低，烯烷比可达 14，具有极高的工业应用价值。

(2) 所制备的催化剂具有极高的总烯烃选择性和较低甲烷选择性。催化剂的活性极高，可在极高空速下保持催化剂的稳定性。

具体实施方式

实施例 1~4 石墨烯修饰的铁基催化剂的制备

实施例 1

分别取 0.677g 氧化石墨烯、3.112g 三氧化二铁粉体 40℃下先后溶解于水溶液中，并不断搅拌 12h；然后 85℃下进行旋转蒸发至干，并在 105℃干燥 24h。随后在氮气氛围中 400℃焙烧 5h，得石墨烯含量为 17.8%，三氧化二铁含量为 82.2%的催化剂 A。

实施例 2

分别取 0.325g 氧化石墨烯、2.876g 三氧化二铁粉体、0.0715g 碳酸钾 40℃下先后溶解于水溶液中，并不断搅拌 12h；然后 85℃下进行旋转蒸发至干，并在 105℃干燥 24h。随后在氮气氛围中 400℃焙烧 5h，得石墨烯含量为 10%，三氧化二铁含量为 88.5%和氧化钾含量为 1.5%的催化剂 B。

实施例 3

分别取 0.551g 氧化石墨烯、4.052g 四氧化三铁粉体 40℃下先后溶解于水溶液中，并不断搅拌 12h；然后 85℃下进行旋转蒸发至干，并在 105℃干燥 24h。随后在氮气氛围中 400℃焙烧 5h，得石墨烯含量为 12%，四氧化三铁含量为 88%的催化剂 C。

实施例 4

分别取 0.861g 氧化石墨烯、4.001g 四氧化三铁粉体和 0.435g 硝酸钾 40℃下先后溶解于水溶液中，并不断搅拌 12h；然后 85℃下进行旋转蒸发至干，并在 105℃干燥 24h。随后在氮气氛围中 400℃焙烧 5h，得石墨烯含量为 17%，四氧化三铁含量为 79%和氧化钾含量为 4%的催化剂 D。

实施例 5~8 石墨烯修饰的铁基催化剂在合成气转化中的利用。

将制备好的催化剂在 5.5MPa 压力下成型、破碎、过筛获取 40~60 目的样品。取 0.15g 催化剂置于连续流动的反应器中，反应前催化剂均要采用 H₂ 预还原一定时间，然后降温至反应温度进行连续反应。反应气由 47.5vol%CO、47.5vol%H₂ 和 5vol%Ar 组成，其中 Ar 作为内标气，用来计算 CO 的转化率。产物经冷阱后常压在线分析，由一台同时配置 TCD 和 FID 检测器的气相色谱来分析。

实施例 5

催化剂 A 置于加压固定床反应器中，在 H₂ 氛围中以 5℃/min 升温至 380℃，常压下，空速 1000h⁻¹ 还原 10h。随后降温引入反应气体进行反应，反应压力 1.0MPa，反应空速 2000h⁻¹，反应温度为 300℃，320℃和 340℃，考察反应温度的影响。CO 转化率和烯烃选择性结果见表

1。

实施例 6

催化剂 B 置于加压固定床反应器中，在 H₂ 氛围中以 5℃/min 升温至 380℃，常压下，空速 1000h⁻¹ 还原 10h。随后降温引入反应气体进行反应，反应压力 1.0MPa，反应温度 300℃，反应空速 10000h⁻¹，20000 h⁻¹ 和 40000h⁻¹，考察反应空速的影响。CO 转化率和烯烃选择性结果见表 1。

实施例 7

催化剂 C 置于加压固定床反应器中，在 H₂ 氛围中以 5℃/min 升温至 380℃，常压下，空速 1000h⁻¹ 还原 10h。随后降温引入反应气体进行反应，反应压力 1.0MPa，反应空速 20000h⁻¹，反应温度 340℃，CO 转化率和烯烃选择性结果见表 1。

实施例 8

催化剂 D 分别置于加压固定床、流化床和浆态床反应器中，均在 H₂ 氛围中以 5℃/min 升温至 380℃，常压下，空速 1000h⁻¹ 还原 10h。随后降温引入反应气体进行反应，反应压力 1.0MPa，反应空速 20000h⁻¹，反应温度 340℃，CO 转化率和烯烃选择性结果见表 1。该结果用于比较催化剂在不同反应器中反应结果。

对比例 1

分别取 3.88g 三氧化二铁粉体和 0.176g 碳酸钾 40℃ 下先后溶解于水溶液中，并不断搅拌 12h；然后 85℃ 下进行旋转蒸发至干，并在 105℃ 干燥 24h。随后在氮气氛围中 400℃ 焙烧 5h，得三氧化二铁含量为 97% 和氧化钾含量为 3% 的催化剂 E。将该催化剂置于加压固定床反应器中，在 H₂ 氛围中以 5℃/min 升温至 380℃，常压下，空速 1000h⁻¹ 还原 10h。随后降温引入反应气体进行反应，反应压力 1.0MPa，反应空速 20000h⁻¹，反应温度为 300 和 340℃，考察反应温度的影响。CO 转化率和烯烃选择性结果见表 2。

对比例 2

分别取 0.506g 活性炭，4.948 四氧化三铁粉体和 0.248g 碳酸钾 40℃ 下先后溶解于水溶液中，并不断搅拌 12h；然后 85℃ 下进行旋转蒸发至干，并在 105℃ 干燥 24h。随后在氮气氛围中 400℃ 焙烧 5h，得活性炭含量为 9%，四氧化三铁含量为 89% 和氧化钾含量为 3% 的催化剂 F。将该催化剂置于加压固定床和流化床反应器中，在 H₂ 氛围中以 5℃/min 升温至 380℃，常压下，空速 1000h⁻¹ 还原 10h。随后降温引入反应气体进行反应，反应压力 1.0MPa，反应空速 20000h⁻¹，反应温度为 340℃。CO 转化率和烯烃选择性结果见表 2。

表 1 不同催化剂的合成气转化制低碳烯烃的反应性能

催 化 剂	反应温 度(°C)	反 应 空 速 (h ⁻¹)	CO 转 化 率 (%)	烃类产物分布 (C-mol%)			烯 烷 比 (O/P)
				CH ₄	C ₂₊ ⁼	C ₂₊ ⁰	
A	300	20000	65.2	9.7	83.4	6.9	12.1
A	320	20000	78.5	11.2	81.0	7.8	10.4
A	340	20000	90.2	13.8	79.0	7.2	10.9
B	320	10000	85.1	12.1	81.9	6.0	13.6
B	320	20000	79.2	11.2	82.7	6.1	13.5
B	320	40000	70.4	11.7	82.0	6.3	13.0
C	340	20000	92.1	14.2	80.0	5.8	13.7
D	340	20000	93.2	12.7	80.8	6.5	12.4
D*	340	20000	92.9	10.5	83.5	6.0	14.0
D**	340	20000	90.8	9.8	83.7	6.5	12.9

反应条件：固定床反应器，1.0MPa，反应 100-500h 内的平均数据。

*流化床反应器；**浆态床反应器；

表 2 对比例实验结果

催 化 剂	反 应 温 度 (°C)	反 应 空 速 (h ⁻¹)	CO 转 化 率 (%)	烃类产物分布 (C-mol%)			烯 烷 比 (O/P)
				CH ₄	C ₂₊ ⁼	C ₂₊ ⁰	
E	300	20000	12.3	34.5	24.6	40.9	0.6
E	340	20000	5.6	41.2	19.6	39.2	0.5
F	320	20000	8.9	37.7	25.7	36.6	0.7
F*	320	20000	11.1	32.9	25.2	41.9	0.6

反应条件：固定床反应器，1.0MPa，5-10h 内的平均数据。

* 流化床反应器。

对比表1和表2中实验结果，可清晰地看出石墨烯修饰的铁基催化剂表现出优异的催化性能，在反应500小时内保持活性稳定；在很高的反应空速仍然表现出很高的CO转化率。即使在没有助剂添加的情况下，产物中烯烃选择性就已接近50%，烯烷比可达13。而没有石墨烯

修饰或采用其它碳材料修饰的铁基催化剂，在反应数小时内就快速失去活性，且产物中以烷烃为主。该结果表明石墨烯修饰的铁基催化剂具有极好的工业应用价值。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

权 利 要 求 书

1、一种制备石墨烯修饰的铁基催化剂的方法，其特征在于，原料按质量份计，含有 0.01~30 份的石墨烯、0~20 份的助剂和 60~99.99 份的铁氧化物粉体；

制备过程包括以下步骤：

(1) 10~80℃条件下，将石墨烯分散于水溶液中形成悬浊液，超声分散 0.5~5h 后搅拌 1~24h；

(2) 根据计量比将铁氧化物前驱体加入步骤(1)形成的悬浊液中，并不断搅拌 0.5~24h；

(3) 根据计量比将助剂前驱体加入到步骤(2)形成的悬浊液中，并不断搅拌 1~24h；

(4) 对步骤(3)所得到的溶液旋转蒸发至干，所得固体 80~120℃下干燥 1~24h，随后在氮气或氩气或氙气中的一种气体中 250~800℃焙烧 1~24h，即得石墨烯修饰的铁基催化剂。

2、根据权利要求 1 所述的一种制备石墨烯修饰的铁基催化剂的方法，其特征在于，铁氧化物前驱体包括可溶性铁盐，优选氯化物、硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐、柠檬酸铁铵、亚铁氰酸铵和铁氰酸铵中一种或两种以上。

3、根据权利要求 1 所述的一种制备石墨烯修饰的铁基催化剂的方法，其特征在于，助剂前驱体选取含助剂元素的可溶性化合物，优选硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐、钼酸盐、硫化物中的一种或两种以上。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的一种制备石墨烯修饰的铁基催化剂的方法，其特征在于，所述铁氧化物为四氧化三铁、三氧化二铁、氧化亚铁中的一种或任意几种组合，铁氧化物颗粒尺寸为 50~1000 nm。

5、根据权利要求 4 所述的一种制备石墨烯修饰的铁基催化剂的方法，其特征在于，铁氧化物颗粒尺寸为 100~500 nm。

6、根据权利要求 1 或 3 所述的一种制备石墨烯修饰的铁基催化剂的方法，其特征在于，所述助剂为 K、Na、Mn、Cu、Zn、Mo、Co、S 中的一种或任意几种组合。

7、根据权利要求 1~6 任一所述方法制备得到的石墨烯修饰的铁基催化剂。

8、权利要求 7 所述石墨烯修饰的铁基催化剂在费托反应中的应用。

9、根据权利要求 8 所述的应用，其特征在于，应用所述石墨烯修饰的铁基催化剂催化合成气的费托反应，在反应前将催化剂采用 H₂ 预还原一定时间，然后降温至反应温度再进行催化反应。

10、根据权利要求 9 所述的应用，其特征在于，石墨烯修饰的铁基催化剂在 5.5MPa 压力下成型、破碎、过 40~60 目筛后用于费托反应。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的应用，其特征在于，石墨烯修饰的铁基催化剂置于连续流动的反应器中，催化连续反应。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/119418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/745 (2006.01) i; B01J 23/78 (2006.01) i; B01J 23/80 (2006.01) i; B01J 23/88 (2006.01) i; B01J 23/889 (2006.01) i; B01J 21/18 (2006.01) i; C10G 2/00 (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 23/-; 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, CNTXT, CNKI, WANFANG, VEN: 催化, 石墨烯, 铁, 费托, 氢气, 一氧化碳, cata+, fe, iron, graphene, Fischer Tropsch, F-T, H₂, CO, hydrogen, carbon monoxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104403682 A (INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 11 March 2015 (11.03.2015), embodiment 6	1-11
Y	CN 103934040 A (SHENYANG UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 23 July 2014 (23.07.2014), description, paragraph 7	1-11
PX	CN 107051461 A (JIANGNAN UNIVERSITY), 18 August 2017 (18.08.2017), description, paragraphs 5-9 and 24	1-11
A	CN 105964263 A (FUDAN UNIVERSITY), 28 September 2016 (28.09.2016), entire document	1-11
A	US 2013085189 A1 (JANGBARWALA, J.), 04 April 2013 (04.04.2013), entire document	1-11

☐ 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 09 March 2018	Date of mailing of the international search report 08 April 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 application No.
PCT/CN2017/119418

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/119418

A. 主题的分类

B01J 23/745(2006.01)i; B01J 23/78(2006.01)i; B01J 23/80(2006.01)i; B01J 23/88(2006.01)i; B01J 23/889(2006.01)i; B01J 21/18(2006.01)i; C10G 2/00(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)

B01J23/-;B01J21/-;C10G2/-

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、万方、VEN; 催化, 石墨烯, 铁, 费托, 氢气, 一氧化碳, cata+, fe, iron, graphene, Fischer Tropsch, F-T, H2, CO, hydrogen, carbon monoxide

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
Y	CN 104403682 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 实施例6	1-11
Y	CN 103934040 A (沈阳化工大学) 2014年 7月 23日 (2014 - 07 - 23) 说明书第7段	1-11
PX	CN 107051461 A (江南大学) 2017年 8月 18日 (2017 - 08 - 18) 说明书第5-9, 24段	1-11
A	CN 105964263 A (复旦大学) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 全文	1-11
A	US 2013085189 A1 (JANGBARWALA JUZER) 2013年 4月 4日 (2013 - 04 - 04) 全文	1-11

☐ 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 3月 9日

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 8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/CN2017/119418

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	104403682	A	2015年 3月 11日	CN	104403682	B	2016年 1月 20日
CN	103934040	A	2014年 7月 23日	CN	103934040	B	2016年 4月 20日
CN	107051461	A	2017年 8月 18日	无			
CN	105964263	A	2016年 9月 28日	无			
US	2013085189	A1	2013年 4月 4日	US	8598240	B2	2013年 12月 3日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)