

(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
2008 年 2 月 21 日 (21.02.2008)



(10) 国际公布号
WO 2008/019591 A1



- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/00 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
C01B 37/00 (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)
C01B 39/00 (2006.01) *C07C 11/02* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/002373
- (22) 国际申请日: 2007 年 8 月 8 日 (08.08.2007)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200610089173.0 2006 年 8 月 8 日 (08.08.2006) CN
200610138508.3 2006 年 11 月 2 日 (02.11.2006) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 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; 及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 田鹏(TIAN, Peng) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 许磊(XU, Lei) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民(LIU, Zhongmin) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 杨立新(YANG, Lixin) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 袁翠峪(YUAN, Cuiyu) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 齐越(QI, Yue) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王贤高(WANG, Xiangao) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 何长青(HE, Changqing) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 孟霜鹤(MENG, Shuanghe) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 张今令(ZHANG, Jinling) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

[见续页]

(54) Title: A DIRECTLY SHAPING METHOD OF A FLUID REACTION CATALYST CONTAINING MOLECULAR SIEVE

(54) 发明名称: 一种含分子筛的流化反应催化剂直接成型方法

(57) Abstract: A directly shaping method of a fluid reaction catalyst containing molecular sieve, which comprises: directly adding binder and matrix component to the slurry of molecular sieve crystalline without separating the solid product of molecular sieve crystallization, colloid milling, spray drying, and obtaining the microsphere molecular sieve catalyst. The method omits the step of separating, washing and drying of the molecular sieve crystalline, and therefore simplifies the operation, and lowers the pollution. For the same time, the components have not reacted in the slurry can act as the matrix of the shaped catalyst, by which the raw material consumption can be reduced, and the cost of preparation of the molecular sieve catalyst can be lowered greatly.

(57) 摘要:

本发明提供一种含分子筛的流化反应催化剂直接成型方法。该方法是将分子筛晶化后的固体产物不进行分离,而是直接在分子筛浆液中加入粘结剂、基质组分,经胶磨后进行喷雾干燥,得到成型微球分子筛催化剂。该方法省略了分子筛晶化产物的分离、洗涤和烘干步骤,简化了操作步骤,降低了污染,同时,由于浆液中存在有未反应的组分可以作为成型催化剂的基质使用,降低了原料消耗,从而大大降低分子筛催化剂的制备成本。

WO 2008/019591 A1



号, Liaoning 116023 (CN)。李铭芝(LI, Mingzhi) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。吕志辉(LV, Zhihui) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。魏迎旭(WEI, Yingxu) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司(CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD); 中国北京市海淀区王庄路1号清华同方科技大厦B座25层, Beijing 100083 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE,

KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

一种含分子筛的流化反应催化剂直接成型方法

技术领域

5 本发明涉及一种含分子筛的流化反应催化剂直接成型方法，该方法是将分子筛晶化后的浆液不进行分离，直接加入粘结剂、基质组分，经胶磨后进行喷雾干燥，得到成型微球分子筛催化剂。

背景技术

10 流化床催化剂的成型均采用喷雾干燥方法，将活性组分、粘结剂、基质和水打浆胶磨后进行喷雾干燥得到微球催化剂，活性组分多采用分子筛固体粉末。

中国专利 ZL 00103386 公开了一种催化裂化催化剂的制备方法，该方法包括将分子筛浆液、铝溶胶、拟薄水铝石、粘土以及无机酸打浆混合均匀制成催化剂浆液，然后喷雾干燥。其特征在于控制无机酸的加入顺序，并在催化剂浆液中加入一种碱金属
15 硅酸盐，可以提高浆液的固含量。中国专利 ZL 01100019 公开了一种催化裂化催化剂的制备方法，该方法包括将分子筛浆液、拟薄水铝石、粘土以及无机酸打浆混合均匀制成催化剂浆液，然后喷雾干燥。其特征在于以催化剂浆液的粘度控制拟薄水铝石胶溶所加入的无机酸量，从而避免催化剂强度和孔体积的波动。中国专利 ZL 98117896 公开了一种催化裂化催化剂的制备方法，该方法包括将分子筛浆液、铝溶胶、拟薄水
20 铝石、粘土以及无机酸打浆混合均匀制成催化剂浆液，然后喷雾干燥。其特征在于控制分子筛和无机酸的加料顺序，从而提高催化剂浆液的固含量。中国专利 ZL 98119914 公开了一种石油裂化催化剂的制备方法，该方法包括将分子筛浆液、铝溶胶、拟薄水铝石、粘土以及无机酸打浆混合均匀制成催化剂浆液，然后喷雾干燥。其特征也在于控制分子筛和无机酸的加料顺序，从而提高催化剂浆液的固含量。上述专利中，均是
25 以控制各物料的加料顺序或加入添加剂来提高催化剂浆液的固含量为目的，而且其所指分子筛浆液为分子筛固体粉末与水打浆制备的分子筛浆液，不是分子筛合成本身的浆液。中国专利 ZL 00137233 公开了一种沸石催化剂的制备方法，该方法包括快速干燥含有结晶沸石、低聚二氧化硅和氢氧化四羟基铵的水质分散液，其特征在于直接将合成沸石时形成的悬浮液与低聚硅溶胶混合制备水质分散液，然后进行喷雾干燥。虽然该专利使用了沸石合成形成的悬浮液，但其目的不是分子筛合成浆液的直接利用，
30

而是利用浆液中存在的模板剂，制备具有特征结构的微球催化剂。

发明内容

本发明的目的是提供一种含分子筛的流化反应催化剂直接喷雾干燥成型方法。该方法是5 将分子筛晶化后的浆液不进行分离，而是直接加入粘结剂、基质组分，经胶磨后进行喷雾干燥，得到成型分子筛催化剂。

在本发明方法中，所述分子筛为磷硅铝分子筛，如 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44, 或 SAPO-56 分子筛。

对本发明方法中所用的粘结剂和基质。具体而言，所述粘结剂可为硅溶胶或硅的10 氧化物，或铝溶胶或铝的氧化物等，所述基质可为无定型硅铝氧化物、无定性磷硅铝氧化物、高岭土、偏高岭土或白土等。

在采用本发明方法制得的催化剂中，分子筛的重量百分含量为 10-50%，优选为 20-40%。粘结剂的重量百分含量为 10-80%，优选为 15-50%；基质的重量百分含量为 10-80%，优选为 20-60%。

15 具体而言，本发明的含分子筛的流化反应催化剂直接成型方法包括如下步骤：

- a) 按分子筛合成凝胶比例配制合成初始凝胶，在一定条件下进行晶化，得到分子筛晶化后浆液；
- b) 将步骤 a) 得到的分子筛晶化后浆液取出少量进行离心分离，分析固体产物晶相结构和滤液的组成；
- 20 c) 根据步骤 b) 得到的分子筛浆液组成数据，在步骤 a) 得到的分子筛浆液中按比例补加粘结剂、基质和水，配制成喷雾干燥用催化剂浆料；
- d) 将在步骤 c) 中得到的催化剂浆料进行喷雾干燥，得到流化床微球催化剂。
- e) 将步骤 d) 得到的微球催化剂在 400-600℃ 条件下焙烧 3-6 小时，得到去除模板剂的流化床微球催化剂。

25 本发明制备微球催化剂的方法，简单易行，既可以充分利用分子筛浆液中未反应的有用组分，又简化了催化剂的成型步骤。

本发明的特点是：将分子筛晶化后的浆液不进行分离，而直接在浆液中加入粘结剂、基质组分，经胶磨后进行喷雾干燥，得到成型分子筛催化剂，可以省去分子筛晶化产物的分离、洗涤和烘干过程，简化了催化剂的制备步骤，降低了污染。同时，由于浆液中存在许多未反应组分可以作为成型催化剂的基质使用，降低了原料消耗，从30

而大大降低分子筛催化剂的制备成本。

本发明制备的磷硅铝分子筛流化床微球催化剂可以应用于甲醇或二甲醚制低碳烯烃反应，反应温度为 300-600℃，较佳反应温度为 400-500℃，原料甲醇或二甲醚重量空速为 1~40h⁻¹，产物中 C₂-C₃ 低碳烯烃选择性可以达到 90%。

5

附图说明

图 1：本发明实施例 6 中制备的流化床微球催化剂 SEM 图；

图 2：本发明实施例 7 中制备的流化床微球催化剂 SEM 图；

图 3：本发明实施例 8 中制备的流化床微球催化剂 SEM 图；

10 图 4：本发明实施例 9 中制备的流化床微球催化剂 SEM 图。

具体实施方式

下面通过实施例详述本发明。

实施例 1 （SAPO-17 分子筛合成）

15 以摩尔计，将初始凝胶比例为 1.5C₆H₁₁NH₂：0.1SiO₂：P₂O₅：Al₂O₃：40H₂O (C₆H₁₁NH₂ 为环己胺模板剂)的计量原料混合，充分搅拌成凝胶，然后装入不锈钢高压釜中，于 120℃老化 6 小时，然后于 200℃恒温晶化 24 小时，得到分子筛浆液。

取少量分子筛浆液进行离心分离，固体产物经洗涤烘干后进行 XRD 分析，结果如表 1 所示，合成产物为 SAPO-17 分子筛。

20

表 1 实施例 1 合成样品 X 射线衍射分析结果

2θ	D(Å)	100×I/I ₀
7.57	11.67	100
9.62	9.18	39
13.24	6.64	84
15.30	5.76	47
16.44	5.34	32
19.45	4.53	42
20.35	4.33	98

21.20	4.16	52
23.13	3.79	37
23.65	3.73	35
25.19	3.51	32
26.78	3.30	42
27.26	3.21	16
28.59	3.11	19
31.05	2.84	36
31.63	2.77	53
33.36	2.64	20

实施例 2（催化剂制备）

取适量实施例 1 得到的 SAPO-17 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、硅溶胶、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 30%。以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：40%分子筛，45% SiO₂，10% Al₂O₃，4.5% P₂O₅，0.5% 田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂。

10 实施例 3（SAPO-18 分子筛合成）

以摩尔计，将初始凝胶比例为 1.75N，N-二异丙基乙胺：0.2SiO₂：0.95P₂O₅：Al₂O₃：50H₂O（N，N-二异丙基乙胺为模板剂）的计量原料混合，充分搅拌成凝胶，然后装入不锈钢高压釜中，于 170℃恒温晶化 24 小时，得到分子筛浆液。

取少量分子筛浆液进行离心分离，固体产物经洗涤烘干后进行 XRD 分析，结果如表 2 所示，合成产物为 SAPO-18 分子筛。

表 2 实施例 3 合成样品 X 射线衍射分析结果

2 θ	D(Å)	100×I/I ₀
9.48	9.33	100
10.51	8.43	12
12.82	6.92	11
14.75	6.02	9
15.94	5.55	41
16.95	5.24	52
19.57	4.55	21
20.51	4.33	28
21.23	4.19	26
23.90	3.74	22
26.22	3.41	24
27.75	3.23	16
30.33	2.97	18
30.93	2.90	25

实施例 4 （催化剂制备）

取适量实施例 3 得到的 SAPO-18 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、硅溶胶、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 35%。以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：30%分子筛，40% SiO₂，25%Al₂O₃，4.5%P₂O₅，0.5%田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂。

10 实施例 5 （SAPO-34 分子筛合成）

以摩尔计，将初始凝胶比例为 3.0TEA: 0.2SiO₂: P₂O₅: Al₂O₃: 50H₂O(TEA 为三乙胺模板剂)的计量原料混合，充分搅拌成凝胶，然后装入不锈钢高压釜中，于 200℃恒温晶化 24 小时，得到晶化后分子筛浆液。

取少量分子筛浆液进行离心分离，固体产物经洗涤烘干后进行 XRD 分析，结果如表 3 所示，合成产物为 SAPO-34 分子筛。

表 3 实施例 5 合成样品 X 射线衍射分析结果

2θ	$D(\text{\AA})$	$100 \times I/I_0$
9.51	9.30	100.00
12.84	6.89	16.54
14.05	6.30	4.56
16.01	5.54	41.62
17.96	4.94	9.26
20.57	4.32	66.58
23.09	3.85	5.39
25.18	3.54	12.97
25.86	3.45	14.13
30.54	2.93	17.10
31.22	2.86	13.65

实施例 6（催化剂制备）

- 5 取适量实施例 5 得到的 SAPO-34 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、硅溶胶、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 30%。以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：40%分子筛，38% SiO_2 ，21% Al_2O_3 ，0.5% P_2O_5 ，0.5%田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂，其表面形貌用扫描电镜分析，结果如图 1 所示。
- 10 将分子筛微球催化剂在 350℃焙烧 2 小时，450℃焙烧 1 小时，550℃焙烧 4 小时，得到 SAPO-34 分子筛微球催化剂，编号为 FRC-01。

实施例 7（催化剂制备）

- 15 取适量实施例 5 得到的 SAPO-34 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、铝溶胶、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 30%。以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：40%分子筛，23% SiO_2 ，36% Al_2O_3 ，0.5% P_2O_5 ，0.5%田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂，其表面形貌用扫描电镜分析，结果如图 2 所示。

将分子筛微球催化剂在 350℃焙烧 2 小时，450℃焙烧 1 小时，550℃焙烧 4 小时，得到 SAPO-34 分子筛微球催化剂，编号为 FRC-02。

实施例 8 （催化剂制备）

5 取适量实施例 5 得到的 SAPO-34 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、铝溶胶、硅溶胶、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 30%。以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：40%分子筛，30%SiO₂，29%Al₂O₃，0.5%P₂O₅，0.5%田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂，其表面形貌用扫描电镜分析，结果如图 3
10 所示。

将分子筛微球催化剂在 350℃焙烧 2 小时，450℃焙烧 1 小时，550℃焙烧 4 小时，得到 SAPO-34 分子筛微球催化剂，编号为 FRC-03。

实施例 9 （催化剂制备）

15 取适量实施例 5 得到的 SAPO-34 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、铝溶胶、硅溶胶、磷酸、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 30%。以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：40%分子筛，28%SiO₂，26%Al₂O₃，5.5%P₂O₅，0.5%田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂，其表面形貌用扫描电镜分析，结果
20 如图 4 所示。

将分子筛微球催化剂在 350℃焙烧 2 小时，450℃焙烧 1 小时，550℃焙烧 4 小时，得到 SAPO-34 分子筛微球催化剂，编号为 FRC-04。

实施例 10 （催化剂评价）

25 将实施例 6、7、8、9 得到的 FRC-01，FRC-02，FRC-03 和 FRC-04 催化剂进行甲醇制低碳烯烃催化反应。取 10 克催化剂样品，装入固定流化床反应器中，用于甲醇制烯烃反应。在 550℃下通氮气活化 1 小时，然后降温至 500℃进行反应。以 60wt% 甲醇进料，甲醇重量空速 2.0h⁻¹。反应产物组成采用在线气相色谱分析，四种催化剂的反应结果如表 4 所示。

表 4 固定流化床甲醇转化反应结果

催化剂编号	FRC-01	FRC-02	FRC-03	FRC-04
进料时间 (min)	30	30	30	30
甲醇转化率(%)	100	100	100	100
CH ₄	2.18	2.69	2.63	2.91
C ₂ H ₄	54.80	55.17	54.59	56.18
C ₂ H ₆	0.54	0.8	0.65	0.64
C ₃ H ₆	34.81	34.56	34.05	33.29
C ₃ H ₈	1.00	0.97	0.8	0.69
C ₄ ⁺	5.37	4.74	5.36	5.16
C ₅ ⁺	1.30	1.07	1.92	1.13
$\Sigma C_2^- - C_3^-$	89.61	89.73	88.64	89.47

实施例 11 (催化剂评价)

5 将实施例 6、7、8、9 得到的 FRC-01, FRC-02, FRC-03 和 FRC-04 催化剂进行二甲醚制低碳烯烃催化反应。取 10 克催化剂样品, 装入固定流化床反应器中, 用于二甲醚制烯烃反应。在 550℃ 下通氮气活化 1 小时, 然后降温至 500℃ 进行反应。以二甲醚气体进料, 二甲醚重量空速 2.0h⁻¹。反应产物组成采用在线气相色谱分析, 四种催化剂的反应结果如表 5 所示。

10

表 5 固定流化床二甲醚转化反应结果

催化剂编号	FRC-01	FRC-02	FRC-03	FRC-04
进料时间 (min)	30	30	30	30
二甲醚转化率(%)	100	100	100	100
CH ₄	2.86	2.71	2.83	2.63
C ₂ H ₄	55.20	56.23	55.94	55.89
C ₂ H ₆	0.68	0.72	0.74	0.58
C ₃ H ₆	33.07	33.57	33.64	34.31
C ₃ H ₈	0.76	0.90	1.00	0.63
C ₄ ⁺	6.15	4.84	4.81	4.67

C_5^+	1.28	1.03	1.04	1.29
$\Sigma C_2^- - C_3^-$	88.27	89.80	89.58	90.20

实施例 12 (SAPO-35 分子筛合成)

以摩尔计,将初始凝胶比例为 $1.5\text{HN}(\text{CH}_2)_6:0.3\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3:55\text{H}_2\text{O}(\text{HN}(\text{CH}_2)_6$ 为六次甲基次胺模板剂)的计量原料混合,充分搅拌成凝胶,然后装入不锈钢高压釜中,于 200℃ 恒温晶化 24 小时,得到分子筛浆液。

取少量分子筛浆液进行离心分离,固体产物经洗涤烘干后进行 XRD 分析,结果如表 6 所示,合成产物为 SAPO-35 分子筛。

表 6 实施例 12 合成样品 X 射线衍射分析结果

2θ	$D(\text{\AA})$	$100 \times I/I_0$
8.52	10.36	14
10.84	8.17	42
13.20	6.72	33
15.77	5.64	8
17.19	5.14	55
17.67	5.01	8
20.92	4.27	34
21.72	4.11	100
23.07	3.87	19
24.82	3.61	9
26.73	3.36	21
28.31	3.13	33
28.95	3.10	12
32.01	2.81	52
34.37	2.64	8

实施例 13 （催化剂制备）

- 5 取适量实施例 12 得到的 SAPO-35 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、硅溶胶、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 30%。以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：30% 分子筛，45% SiO_2 ，23% Al_2O_3 ，1.5% P_2O_5 ，0.5% 田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂。

10

实施例 14 （SAPO-44 分子筛合成）

以摩尔计，将初始凝胶比例为 $2.5\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$: 0.6SiO_2 : P_2O_5 : Al_2O_3 : $40\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ 为环己胺模板剂)的计量原料混合，充分搅拌成凝胶，然后装入不锈钢高压釜中，于 200°C 恒温晶化 24 小时，得到分子筛浆液。

取少量分子筛浆液进行离心分离，固体产物经洗涤烘干后进行 XRD 分析，结果如表 7 所示，合成产物为 SAPO-44 分子筛。

表 7 实施例 14 合成样品 X 射线衍射分析结果

2θ	$D(\text{\AA})$	$100 \times I/I_0$
9.38	9.42	81
12.93	6.84	20
16.05	5.52	57
17.21	5.15	7
18.93	4.68	13
20.70	4.29	100
21.64	4.10	34
23.03	3.86	15
24.30	3.66	92
26.14	3.41	22
27.88	3.20	10
29.97	2.98	25
30.83	2.90	47
35.43	2.53	15

5

实施例 15 （催化剂制备）

取适量实施例 14 得到的 SAPO-44 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、铝溶胶、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 35%。以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：20% 分子筛，38%
 10 SiO_2 ，40% Al_2O_3 ，1.5% P_2O_5 ，0.5% 田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂。

实施例 16 （SAPO-56 分子筛合成）

以摩尔计，将初始凝胶比例为 1.5N',N',N,N-四甲基-1,6-己二胺：0.75 SiO_2 ：
 15 1.25 P_2O_5 ： Al_2O_3 ：55 H_2O (N',N',N,N-四甲基-1,6-己二胺为模板剂)的计量原料混合，充

分搅拌成凝胶，然后装入不锈钢高压釜中，于 200℃恒温晶化 24 小时，得到分子筛浆液。

取少量分子筛浆液进行离心分离，固体产物经洗涤烘干后进行 XRD 分析，结果如表 8 所示，合成产物为 SAPO-56 分子筛。。

5

表 8 实施例 16 合成样品 X 射线衍射分析结果

2 θ	D(Å)	100×I/I ₀
7.40	11.93	18
8.62	10.22	65
11.54	7.68	59
12.84	6.91	36
15.51	5.69	38
17.34	5.10	52
17.72	4.98	68
20.21	4.37	74
21.65	4.07	100
23.46	3.77	36
25.86	3.47	36
27.78	3.24	67
30.31	2.97	43
31.30	2.88	38
33.41	2.65	29
34.46	2.63	22

实施例 17 （催化剂制备）

取适量实施例 16 得到的 SAPO-56 分子筛浆液，再分别加入相应量的高岭土、硅溶胶、磷酸、田菁粉和水，打浆、胶磨后制备成喷雾干燥用浆液，浆液固含量为 30%。
以干基计，浆液中各组分（含分子筛浆液中组分）的重量百分含量为：40%分子筛，32.5%SiO₂，21.5%Al₂O₃，5.5%P₂O₅，0.5%田菁粉。将喷雾干燥用浆液在一定条件下喷雾干燥成型，得到流化床微球催化剂。

权 利 要 求

1. 一种含分子筛的流化反应催化剂直接成型方法，其特征在于，在分子筛晶化
5 后的浆液中直接加入粘结剂、基质组分，经胶磨后进行喷雾干燥，得到成型微球分子筛催化剂。
2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述分子筛为磷硅铝分子筛。
3. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述磷硅铝分子筛为 SAPO-17，
SAPO-18，SAPO-34，SAPO-35，SAPO-44，或 SAPO-56 分子筛。
- 10 4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，催化剂中分子筛的重量百分含量为 10-50%。
5. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述粘结剂为硅溶胶或硅的氧化物，催化剂中 SiO_2 的重量百分含量为 10-80%。
6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述粘结剂为铝溶胶或铝的氧化
15 物，催化剂中 Al_2O_3 的重量百分含量为 10-80%。
7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述基质为无定型硅铝氧化物、无定型磷硅铝氧化物、高岭土、偏高岭土或白土，其在催化剂中的重量百分含量为 10-80%。
8. 按照权利要求 1-7 中任何一项所述的方法制备的成型催化剂经 400-600℃空气
20 中焙烧后在甲醇或二甲醚制低碳烯烃中的应用。

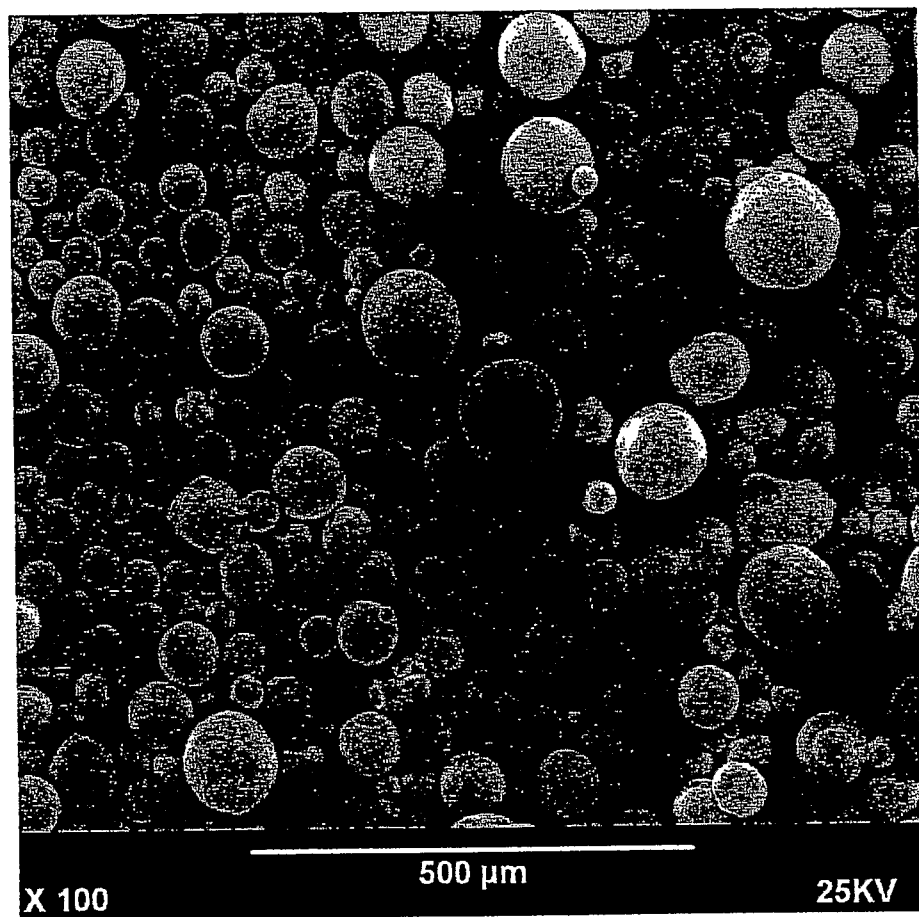


图 1

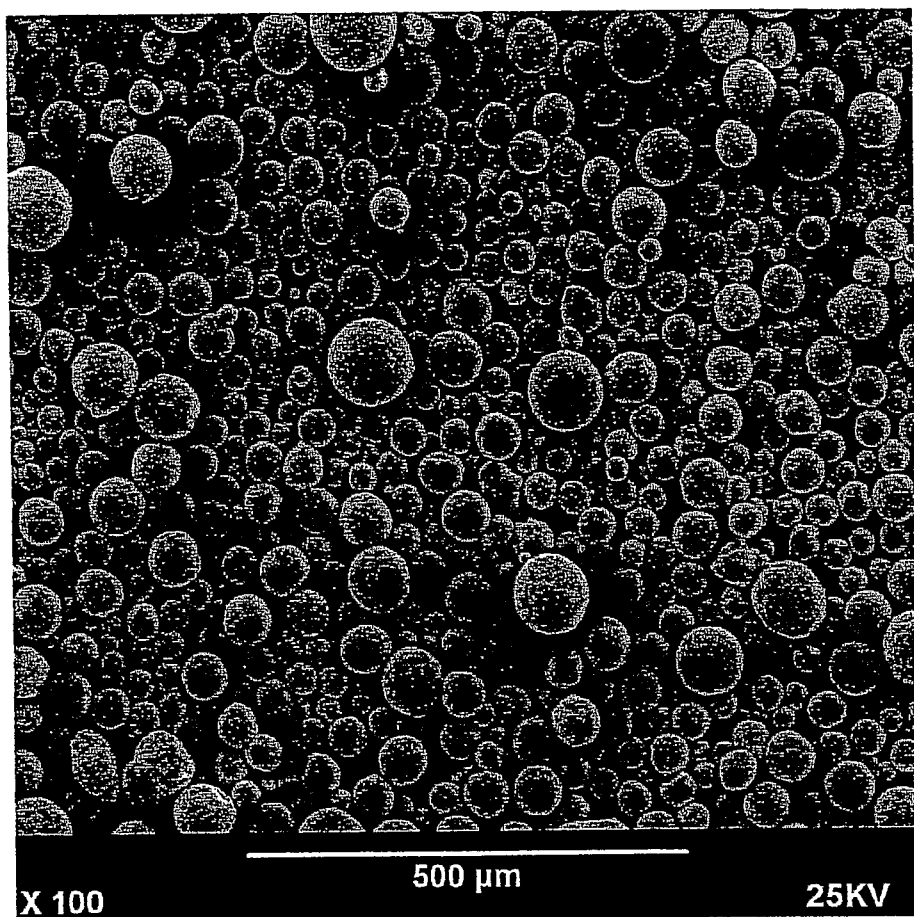


图 2

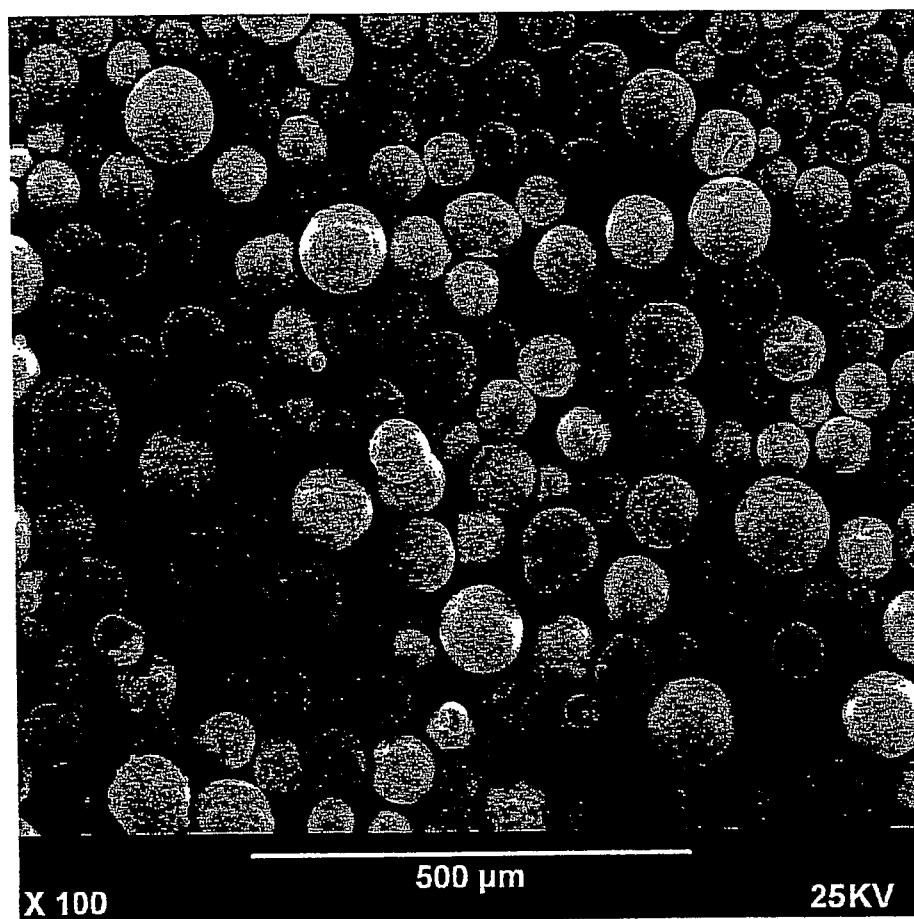


图 3

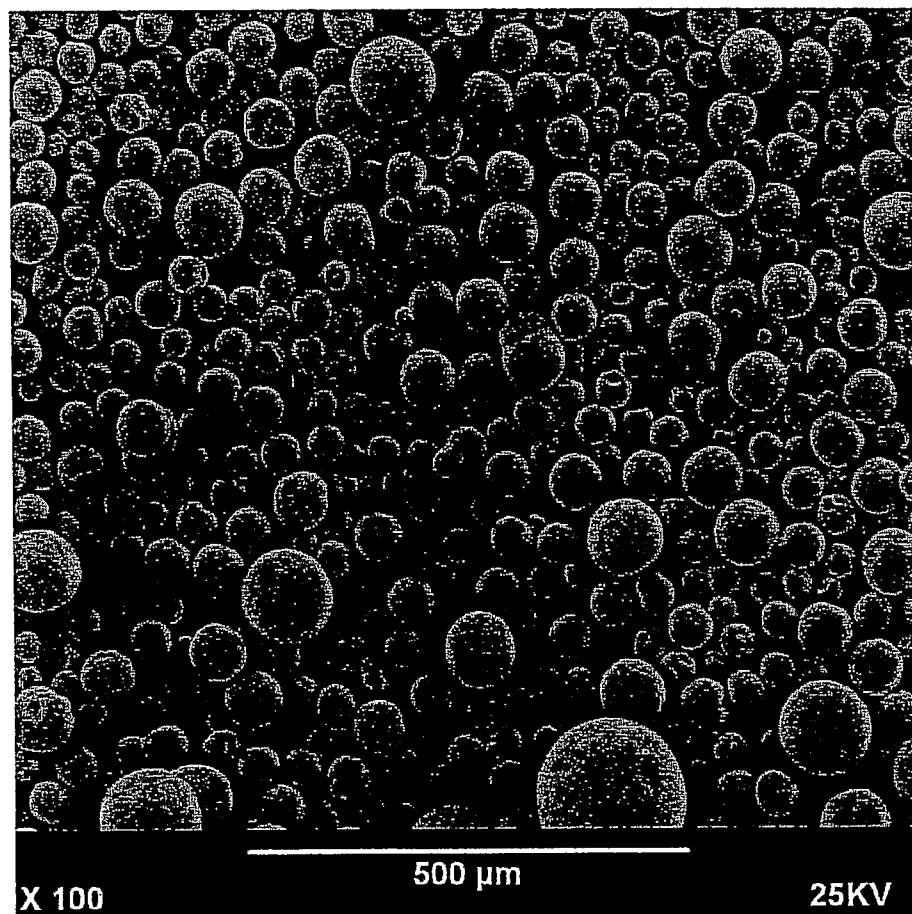


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See Extra Sheet

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)

IPC B01J C01B C07C

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)

CNKI,CNPAT,WPI,PAJ,EPODOC(molecular w sieve, zeolite, shap+,form+, mould+)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1316301A(ENICHEM S.P.A. et al.)10 Oct. 2001 (10.10.2001) examples 1-6	1-7
X	CN1341584A(UOP Inc)27 Mar. 2002 (27.03.2002) claims 1-10, page 8, lines 3-4	8
X	CN1467155A(CHINA PETRO-CHEM CORP et al.)14 Jan. 2004 (14.01.2004) Page 4, lines 11-27	8
X	CN1590295A(CHINA PETRO-CHEM CORP et al.)09 Mar. 2005 (09.03.2005) Page 4, line 4 - Page 5, line 4	8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&”document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 Sep. 2007 (29.09.2007)Date of mailing of the international search report
08 Nov. 2007 (08.11.2007)Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer
MA, Yu
Telephone No. (86-10)62084797

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1683078A(CHINA PETRO-CHEM CORP et al.)19 Oct. 2005 (19. 10.2005) Page 5, lines 5-9	8
X	CN1683079A(CHINA PETRO-CHEM CORP et al.)19 Oct. 2005 (19. 10.2005) Page 5, lines 1-9	8
X	CN1704390A(CHINA PETRO-CHEM CORP et al.)07 Dec. 2005 (07. 12.2005) Page 4, lines 7-29	8
X	CN1704334A(CHINA PETRO-CHEM CORP et al.)07 Dec. 2005 (07. 12.2005) Page 5, lines 7-15	8
A	US4716136A(MOBIL OIL CORPORATION) 29 Dec. 1987(29.12.1987) the whole document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2007/002373

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1316301A	10.10.2001	ITMI992538A	04.06.2001
		IT1314263B	06.12.2002
		US2001002991A	07.06.2001
		US6734323B	11.05.2004
		EP1106576A1	13.06.2001
		EP1106576B1	23.04.2003
		KR20010062071 A	07.07.2001
		JP2001212463A	07.08.2001
		CN1150061C	19.05.2004
		SG93913A	21.01.2003
		AT238237T	15.05.2003
		DE60002285D	28.05.2003
		DK1106576T	30.06.2003
		TW548135B	21.08.2003
		DE60002285T	01.04.2004
CN1341584A	27.03.2002	KR100373898B	26.02.2003
		WO0205952 A	24.01.2002
		AU7590101A	30.01.2002
CN1467155A	14.01.2004	ZA200105793A	08.02.2002
		CN1182034C	29.12.2004
CN1590295A	09.03.2005	CN1246223C	22.03.2006
CN1683078A	19. 10.2005	None	
CN1683079A	19. 10.2005	None	
CN1704390A	07. 12.2005	CN1268591C	09.08.2006
CN1704334A	07. 12.2005	CN1274596C	13.09.2006
US4716136A	29.12.1987	EP0308558A	29.03.1989
		JP1115813A	09.05.1989
		CA1291980C	12.11.1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002373

CONTINUATION OF A: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J29/00(2006.01)i
C01B37/00(2006.01)i
C01B39/00(2006.01)i
B01J37/00(2006.01)i
C07C1/20(2006.01)i
C07C11/02(2006.01)i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2007/002373

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类表(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)

IPC B01J C01B C07C

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))

CNKI,CNPAT,WPI,PAJ,EPODOC(分子筛, 沸石, 成型, 成形, molecular w sieve, zeolite, shap+,form+, mould+)

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	CN1316301A(恩尼彻姆公司等)10.10 月 2001 (10.10.2001) 实施例 1-6	1-7
X	CN1341584A(环球油品公司)27.3 月 2002 (27.03.2002) 权利要求 1-10, 第 8 页, 第 3-4 行	8
X	CN1467155A(中国石油化工股份有限公司等)14.1 月 2004 (14.01.2004) 第 4 页, 第 11-27 行	8
X	CN1590295A(中国石油化工股份有限公司等)09.3 月 2005 (09.03.2005) 第 4 页第 4 行至第 5 页第 4 行	8
X	CN1683078A(中国石油化工股份有限公司等)19.10 月 2005 (19.10.2005) 第 5 页, 第 5-9 行	8
X	CN1683079A(中国石油化工股份有限公司等)19.10 月 2005 (19.10.2005) 第 5 页, 第 1-9 行	8

☒ 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

“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

29.9 月 2007 (29.09.2007)

国际检索报告邮寄日期

08.11 月 2007 (08.11.2007)

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

马玉

电话号码: (86-10) 62084797

C(续). 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	CN1704390A(中国石油化工股份有限公司等)07.12月2005 (07.12.2005) 第4页, 第7-29行	8
X	CN1704334A(中国石油化工股份有限公司等)07.12月2005 (07.12.2005) 第5页, 第7-15行	8
A	US4716136A(MOBIL OIL CORPORATION) 29.12月1987(29.12.1987)全文	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002373

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1316301A	10.10.2001	ITMI992538A	04.06.2001
		IT1314263B	06.12.2002
		US2001002991A	07.06.2001
		US6734323B	11.05.2004
		EP1106576A1	13.06.2001
		EP1106576B1	23.04.2003
		KR20010062071 A	07.07.2001
		JP2001212463A	07.08.2001
		CN1150061C	19.05.2004
		SG93913A	21.01.2003
		AT238237T	15.05.2003
		DE60002285D	28.05.2003
		DK1106576T	30.06.2003
		TW548135B	21.08.2003
		DE60002285T	01.04.2004
		KR100373898B	26.02.2003
CN1341584A	27.03.2002	WO0205952 A	24.01.2002
		AU7590101A	30.01.2002
		ZA200105793A	08.02.2002
CN1467155A	14.01.2004	CN1182034C	29.12.2004
CN1590295A	09.03.2005	CN1246223C	22.03.2006
CN1683078A	19. 10.2005	无	
CN1683079A	19. 10.2005	无	
CN1704390A	07. 12.2005	CN1268591C	09.08.2006
CN1704334A	07. 12.2005	CN1274596C	13.09.2006
US4716136A	29.12.1987	EP0308558A	29.03.1989
		JP1115813A	09.05.1989
		CA1291980C	12.11.1991

续 A. 主题的分类:

B01J29/00(2006.01)i

C01B37/00(2006.01)i

C01B39/00(2006.01)i

B01J37/00(2006.01)i

C07C1/20(2006.01)i

C07C11/02(2006.01)i