

(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)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/019586 A1



(51) 国际专利分类号:
B01J 29/85 (2006.01) *B01J 37/10* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2007/002350

(22) 国际申请日: 2007 年 8 月 6 日 (06.08.2007)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200610089172.6
2006 年 8 月 8 日 (08.08.2006) CN
200610161072.X
2006 年 12 月 4 日 (04.12.2006) 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)。 刘中民(LIU, Zhongmin) [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)。 桑石云(SANG, Shiyun) [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)。 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)。

(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,

[见续页]

(54) Title: AN INSITU SYNTHESIS METHOD OF A MICROSPHERE CATALYST USED FOR CONVERTING OXY-GEN COMPOUND TO OLEFINE

(54) 发明名称: 一种原位合成含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的方法

(57) Abstract: An insitu synthesis method of a microsphere catalyst used for converting oxygen compound to olefine, wherein fist mixing raw materials containing phosphor, silicon, aluminium, glue milling, then spray drying to prepare a microsphere of Si-P-Al oxides. baking the microsphere under a given temperature, adding a given amount of organic templates and water, SAPO molecular sieve will form in the surface and body of the microsphere by using a hydrothermal synthesis method. The synthetic microsphere containing SAPO molecular sieve has an integrate appearance and a channel structure of multiple stages, may be used for converting oxygen compound to olefine. The synthesis method simplifies the preparation process of the catalyst, and lowers the production cost of the catalyst.

(57) 摘要:

本发明涉及一种原位合成含 SAPO 分子筛微球催化剂的方法。其特征在于首先将含磷硅和铝的原料混合, 胶磨, 然后通过喷雾干燥法制备硅磷铝氧化物的微球。微球经一定温度焙烧后, 加入计量的有机模板剂和水, 采用水热合成的方法, 在微球的表面和体内原位生长出 SAPO 分子筛(如 SAPO-34)。合成的含 SAPO 分子筛的微球催化剂形貌完整, 且具有多级孔道结构, 可以用于含氧化合物转化制烯烃反应。本发明方法简化了催化剂的制备过程, 降低了催化剂的生产成本。

WO 2008/019586 A1



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。

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)。

(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,

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

一种原位合成含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种含 SAPO 分子筛的微球催化剂的制备方法。
本发明还涉及上述催化剂在含氧化合物转化制低碳烯烃反应中的催化应用。

背景技术

- 低碳烯烃中的乙烯和丙烯是现代化学工业的基本有机原料,其需求量将越来越大。
10 制取乙烯、丙烯的传统路线是通过石脑油裂解生产,这种路线的缺点是过分依赖石油。对于石油而言,短时期内有价格上涨、供应不稳定的问题;长时期有资源储藏量有限,从而产生“石油危机”的问题。天然气或煤经由甲醇制乙烯、丙烯等低碳烯烃是最有希望替代石脑油路线制烯烃的工艺。天然气(或煤)制取甲醇的单系列、大规模工业化的技术已十分成熟,所以由甲醇制取烯烃的研究成为非石油路线制取低碳烯烃的关键
15 技术。

- 1984 年,美国联合碳化物公司(UCC)开发了新型磷酸硅铝系列分子筛(SAPO-n) (USP 4440871), SAPO 分子筛是一类结晶硅铝磷酸盐,由 PO_4^{+} 、 AlO_4^{-} 、及 SiO_4 的四面体构成三维骨架结构。随着磷酸硅铝系列分子筛的问世,人们开始将这种小孔且酸性适中的分子筛用于 MTO 反应,如 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44 等
20 (US4499327)。它们的孔径大约为 0.43nm,是一类较好的择形催化剂。其中 SAPO-34 分子筛由于具有适宜的酸性和孔道结构在 MTO 反应中呈现出优异的催化性能,成为当前研究的热点。以 SAPO-34 分子筛为催化剂,1995 年美国 UOP 公司与挪威 Norsk Hydro 公司完成了处理 0.5 t/d 甲醇的 MTO 流化床中试试验,在同一年,中国科学院大连化学物理研究所完成了合成气经由二甲醚制取低碳烯烃的中试试验。

- 25 采用流化床操作模式的 MTO 过程要求催化剂是具有适宜粒度分布和较高磨耗的微球。到目前为止,文献报道均采用喷雾干燥方法制备 MTO 流化床催化剂。这种制备方法是先将活性组分 SAPO-34 分子筛与粘结剂如粘土,硅铝溶胶等混合制成均匀浆料,然后喷雾干燥制得。分析这些催化剂的元素组成,基本上都是由氧化硅,氧化铝和氧化磷构成。如 USP5248647 报道了将 SAPO-34 分子筛,高岭土和硅溶胶制成的浆
30 料喷雾干燥的方法;USP6153552 报道了一种含 SAPO 分子筛的微球催化剂制备方法,

其是将 SAPO 分子筛,无机氧化物溶胶,及含磷化合物混合,喷雾干燥制得;USP6787501 报道了将 SAPO-34 分子筛、粘结剂和基质材料经喷雾干燥制成甲醇转化用催化剂; CN01132533A 报道了用于甲醇转化的耐磨耗催化剂制备,其是通过降低催化剂中分子筛的质量含量起到提高催化剂磨耗的效果。到目前为止,还未见到直接在硅磷铝微球

5 上原位合成 SAPO 分子筛,并用于 MTO 过程的报道。

发明内容

本发明的目的在于提供一种直接合成含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的方法。

为达到上述目的,本发明的技术解决方案是提供一种原位合成含氧化合物转化制

10 烯烃微球催化剂的方法,其特征在于,首先通过喷雾干燥法制备含硅磷铝氧化物的微球,然后采用水热合成的方法,在微球的表面和体内原位生长出 SAPO 分子筛。

所述的方法,其制备过程如下:

- a 将含硅、铝和磷的原料混合,过胶体磨进行胶磨,采用喷雾干燥法制得硅磷铝氧化物微球;
- 15b 硅磷铝氧化物微球经焙烧后,与模板剂和水混合,密闭加热到晶化温度,在自生压力下,进行恒温晶化;待晶化完全后,分离固体产物,洗涤至中性,并干燥;
- c 将步骤 b 得到的样品在 500-700℃空气中焙烧 3-8 小时,得到含 SAPO 分子筛的微球催化剂。

所述方法更具体的制备过程如下:

- 20a 将含硅、铝和磷的原料混合,过胶体磨进行胶磨,采用喷雾干燥法制得硅磷铝氧化物微球;
- b 硅磷铝氧化物微球经焙烧后,与计量的模板剂和水混合,装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中,密闭加热到晶化温度,在自生压力下,进行恒温晶化;待晶化完全后,固体产物经离心分离,用去离子水洗涤至中性,在 120℃空气干燥;
- 25c 将步骤 b 得到的样品在 500-700℃空气中焙烧 3-8 小时,得到含 SAPO 分子筛的微球催化剂。

所述的方法,其喷雾干燥法制备的无定性硅磷铝氧化物微球具有各组分氧化物摩尔比为:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1\sim 10.0;$$

30 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2\sim 2.0。$

所述的方法，其所述步骤 a 中，硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯或高岭土中的一种或几种的混合物；铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝、假勃母石、拟薄水铝石或高岭土中的一种或几种的混合物；磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或几种的混合物。

5 所述的方法，其所述步骤 b 中，晶化前硅磷铝氧化物微球的焙烧温度为 300—700°C。

所述的方法，其所述步骤 b 中，使用的模板剂是所有用于水热合成 SAPO 分子筛的有机含氮化合物：二乙胺、三乙胺、正丙胺、异丙胺、三正丙胺、三异丙胺、二正丙胺、二异丙胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、1, 6-己二胺、环己胺、吗啉、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或 N',N',N,N-四甲基-1,6-己二胺其中的一种或几种的混合物。

所述的方法，其所述步骤 b 中，使用的模板剂量依体积比为：模板剂/硅磷铝氧化物微球=0.3~3。

所述的方法，其所述步骤 b 中，使用的水量依体积比为：水/模板剂=0~2。

15 所述的方法，其所述步骤 b 中，晶化温度为 150~250°C，晶化时间为 2~150h。

所述的方法，其所合成的微球催化剂中的 SAPO 分子筛是 SAPO-5, -11, -17, -18, -31, -34, -35, -37, -40, -41, -42, -44, -56。

所述的方法，其合成的含 SAPO 分子筛的微球催化剂具有多级孔道结构。

20 所述的方法，其合成的含 SAPO 分子筛的微球催化剂用于含氧化合物转化制烯烃反应。

本发明方法由于分子筛是原位生长在微球的表面和体内，此合成方法简化了催化剂的制备过程，降低了催化剂的生产成本。

附图说明

25 图 1：本发明实施例 1, 2,3,4 样品的 SEM 照片；

图 2：本发明实施例 1,2,3 样品的 XRD 谱；

图 3：本发明实施例 4 样品的 XRD 谱图；

图 4：本发明实施例 2 样品的氮气吸附等温线。

30 具体实施方式

本发明方法的特点在于首先采用喷雾干燥法制备硅磷铝氧化物的微球，然后采用原位水热合成的方法，在微球的表面和体内生长出 SAPO 分子筛。

本发明方法的特点在于使用的无定型硅磷铝氧化物微球具有各组分氧化物摩尔比为：

5
$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1\sim 10.0;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2\sim 2.0.$$

本发明方法提供的直接合成含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的制备过程如下：

- a 将含硅、铝和磷的原料混合，过胶体磨进行胶磨，采用喷雾干燥法制得硅磷铝氧化物微球；
- 10b 硅磷铝氧化物微球在 300—700℃焙烧后，与计量的模板剂和水混合（体积比：模板剂/硅磷铝氧化物微球=0.3~3；水/模板剂=0~2），装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢合成釜中，密闭加热到晶化温度（150~250⁰C），在自生压力下，进行恒温晶化（2~150h）。待晶化完全后，固体产物经离心分离，用去离子水洗涤至中性，在 120℃空气干燥；
- c 将步骤 b 得到的样品在 500-700℃空气中焙烧 3-8 小时，得到含 SAPO 分子筛的微球催
- 15 化剂。

上述过程中硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯或高岭土中的一种或几种的混合物；铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝、假勃母石、拟薄水铝石或高岭土中的一种或几种的混合物；磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或几种的混合物；模板剂可以是所有用于水热合成 SAPO 分子筛的有机含氮化合物，如二乙胺、三乙胺、正丙胺、异丙胺、三正丙胺、三异丙胺、二正丙胺、二异丙胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、1, 6-己二胺、环己胺、吗啉、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或 N',N',N,N-四甲基-1,6-己二胺等中的一种或几种的混合物。

采用本发明提供的方法制备的含 SAPO 分子筛的微球催化剂中 SAPO 分子筛可以是 SAPO-5, -11, -17, -18, -31, -34, -35, -37, -40, -41, -42, -44, -56。

下面通过实施例详述本发明。

实施例 1

按氧化物固含量为 30wt%，各原料的摩尔比为 Si : Al : P=0.3:1:1 计算，将计量的磷酸（H₃PO₄ 含量 85wt%）、假勃母石（Al₂O₃ 含量 70wt%）和硅溶胶（SiO₂ 含量 30wt%）顺次加入到去离子水中。搅拌 30min 后过胶体磨进行胶磨，使得最后所得浆

料中固体颗粒直径 70% 小于 $5\mu\text{m}$ 。进行喷雾干燥，制得硅磷铝氧化物微球，记为 MS-1。

实施例 2

将实施例 1 中得到的微球经 400°C 焙烧后放入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢合成釜中，再加入三乙胺和去离子水，体积比为水/三乙胺/微球=0.5/1/1。密封合成釜，放于烘箱中于 453 K 晶化 12 小时。晶化完成后分离，洗涤，干燥，得到合成试样，记为 MS34-1。样品经 600°C 焙烧 4h 后得到微球催化剂。样品 SEM 照片和 XRD 谱图分别示于图 1 和 2。可以看到，在微球表面和体内均生长有四方状小晶粒，此为 SAPO-34 的典型晶貌。XRD 谱图上在 2θ 为 9.6° 左右有一弱的衍射峰，此为 SAPO-34 的特征衍射峰。

实施例 3

将实施例 1 中得到的微球经 600°C 焙烧后放入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢合成釜中，再加入环己胺和去离子水，体积比为水/环己胺/微球=1/1.5/1。密封合成釜，放于烘箱中于 453 K 晶化 12 小时。晶化完成后分离，洗涤，干燥，得到合成试样，记为 MS17-1。样品经 600°C 焙烧 4h 后得到微球催化剂。样品 SEM 照片和 XRD 谱图分别示于图 1 和 2。可以看到，XRD 谱图上在 2θ 为 7.7° 左右有一弱的衍射峰，此为 SAPO-17 的特征衍射峰。

实施例 4

按氧化物固含量为 30wt%，各原料的摩尔比为 Si : Al : P=4:1:1 计算，将计量的磷酸 (H_3PO_4 含量 85wt%)、假勃母石 (Al_2O_3 含量 70wt%) 和硅溶胶 (SiO_2 含量 30wt%) 顺次加入到去离子水中。搅拌 30min 后过胶体磨进行胶磨，使得最后所得浆料中固体颗粒直径 70% 小于 $5\mu\text{m}$ 。进行喷雾干燥，制得硅磷铝氧化物微球，记为 MS-2。微球经 500°C 焙烧后放入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢合成釜中，再加入模板剂二乙胺，体积比为微球/模板剂/水=1/1/0.5。密封合成釜，放于烘箱中于 453 K 晶化 12 小时。晶化完成后分离，洗涤，干燥，得到合成试样，记为 MS34-2。样品经 600°C 焙烧 4h 后得到微球催化剂。样品 SEM 照片和 XRD 谱图分别示于图 1 和 3。可以看到，XRD 谱图上在 2θ 为 9.6° 左右有一弱的衍射峰，此为 SAPO-34 的特征衍射峰。

实施例 5

将实施例 2 中得到的 MS34-1 样品进行 EDX 表征测定微球催化剂中 SAPO-34 分子筛的元素组成, 结果为 Al : Si : P = 1.0 : 0.23 : 1.51 (摩尔比)。将 400⁰C 焙烧的 MS-1 及 MS34-1 的样品进行氮气物理吸附实验, 结果示于表 1 和图 4。MS34-1 的吸附等温线显示, 原位晶化后, 微球中还同时出现了中大孔结构, 说明所合成的含 SAPO-34 分子筛的微球催化剂具有多级孔道结构。

表 1 样品的比表面积

样品	BET 比表面积
MS-1	3.49 m ² /g
MS34-1	68.8 m ² /g

实施例 6

将实施例 2 中得到的 MS34-1 样品进行甲醇转化制烯烃反应, 分别取 2.5 克 20-40 目的颗粒催化剂样品, 装入固定床反应器中, 在 550⁰C 下通氮气活化 1 小时, 然后降温至 450⁰C 进行反应。采用微量泵进料, 40% 的甲醇水溶液, 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, 结果如表 2 所示。可以看到, 反应产物中乙烯加丙烯的选择性可以高达 89%。

表 2 MS34-1 样品的甲醇转化制烯烃反应结果

产物分布	反应时间 (min)					
	4	40	75	110	145	180
CH ₄	1.01	1.27	1.37	1.4	1.42	1.51
C ₂ H ₄	41.23	46.29	47.5	49.7	50.49	50.95
C ₂ H ₆	0.36	0.57	0.58	0.47	0.42	0.41
C ₃ H ₆	39.12	38.99	38.9	38.64	38.93	38.9
C ₃ H ₈	2.31	1.4	1.07	1.1	0.95	0.91
C ₄ +	12.43	9.06	8.35	6.59	6.04	5.65
C ₅ +	2.96	2.42	2.21	2.1	1.75	1.67
C ₆ +	0.59	0	0.04	0	0	0
转化率 (%)	100	100	100	100	100	98.7
ΣC ₂ =-C ₃ =	80.35	85.28	86.4	88.34	89.42	89.85

权 利 要 求

1、一种原位合成含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的方法，其特征在于，首先通过喷雾干燥法制备含硅磷铝氧化物的微球，然后采用水热合成的方法，在微球的表面和体内原位生长出 SAPO 分子筛。

2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，包含以下步骤：

a 将含硅、铝和磷的原料混合，过胶体磨进行胶磨，采用喷雾干燥法制得硅磷铝氧化物微球；

10 b 硅磷铝氧化物微球经焙烧后，与模板剂和水混合，密闭加热到晶化温度，在自生压力下，进行恒温晶化；待晶化完全后，分离固体产物，洗涤至中性，并干燥；

c 将步骤 b 得到的样品在 500-700℃空气中焙烧 3-8 小时，得到含 SAPO 分子筛的微球催化剂。

3、按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于，喷雾干燥法制备的硅磷铝氧化物微球具有各组分氧化物摩尔比为：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 10.0;$$

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2 \sim 2.0.$$

4、按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 a 中，硅源为硅溶胶、活性二氧化硅、正硅酸酯或高岭土中的一种或几种的混合物；铝源为铝盐、活性氧化铝、烷氧基铝、假勃母石、拟薄水铝石或高岭土中的一种或几种的混合物；磷源为正磷酸、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、有机磷化物或磷氧化物中的一种或几种的混合物。

5、按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b 中，晶化前硅磷铝氧化物微球的焙烧温度为 300—700℃。

6、按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b 中，使用的模板剂是所有用于水热合成 SAPO 分子筛的有机含氮化合物：二乙胺、三乙胺、正丙胺、异丙胺、三正丙胺、三异丙胺、二正丙胺、二异丙胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、1,6-己二胺、环己胺、吗啉、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、或 N',N',N,N'-四甲基-1,6-己二胺其中的一种或几种的混合物。

7、按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述步骤 b 中，使用的模板剂量依体积比为：模板剂/硅磷铝氧化物微球=0.3~3。

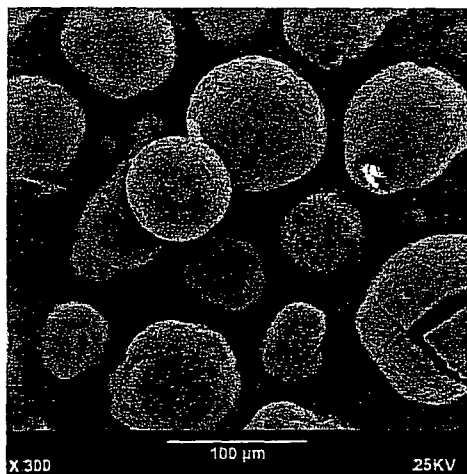
8、按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b 中,使用的水量依体积比为:水/模板剂=0~2。

9、按照权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述步骤 b 中,晶化温度为 150~250⁰C,晶化时间为 2~150h。

5 10、按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所合成的微球催化剂中的 SAPO 分子筛是 SAPO-5, -11, -17, -18, -31, -34, -35, -37, -40, -41, -42, -44, -56。

11、按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,合成的含 SAPO 分子筛的微球催化剂具有多级孔道结构。

12、按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于,合成的含 SAPO 分子筛的微球
10 催化剂用于含氧化合物转化制烯烃反应。



MS-1

图 1a

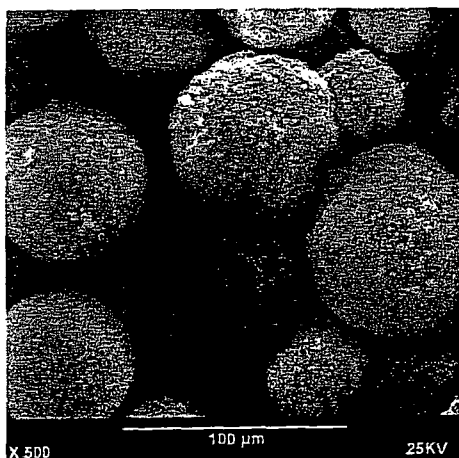


图 1b MS34-1

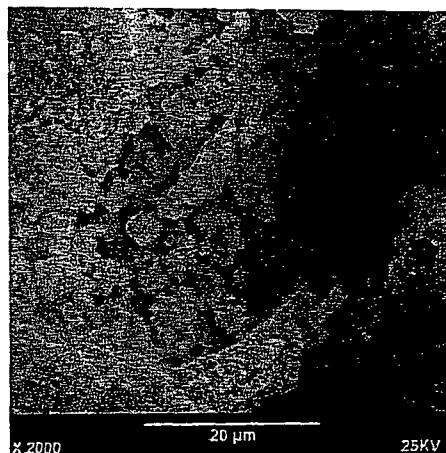


图 1c MS34-1

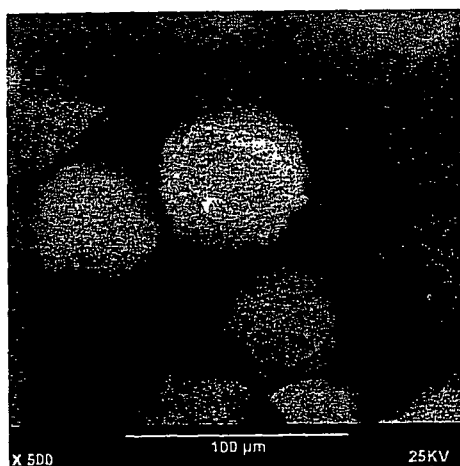
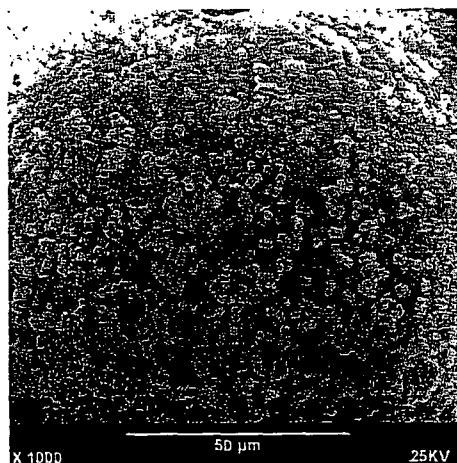
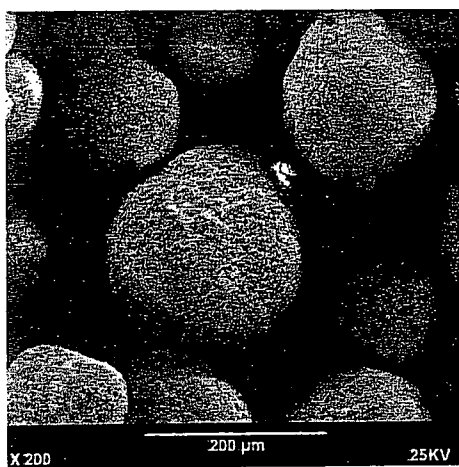


图 1d MS34-2



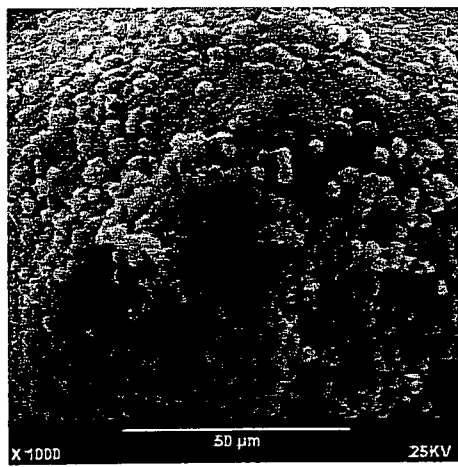
MS34-2

图 1e



MS17-1

图 1f



MS17-1

图 1g

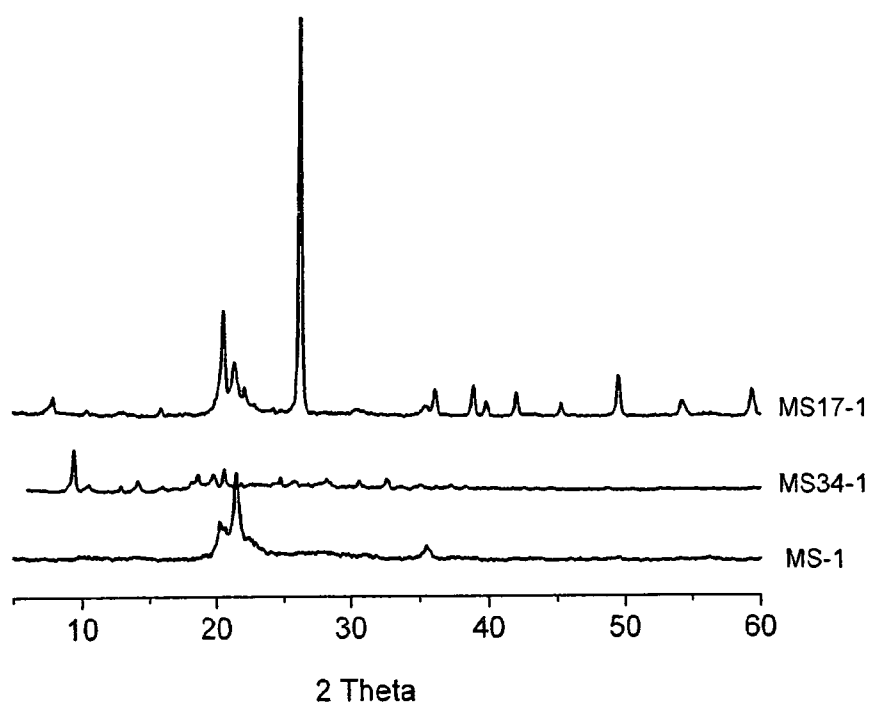


图 2

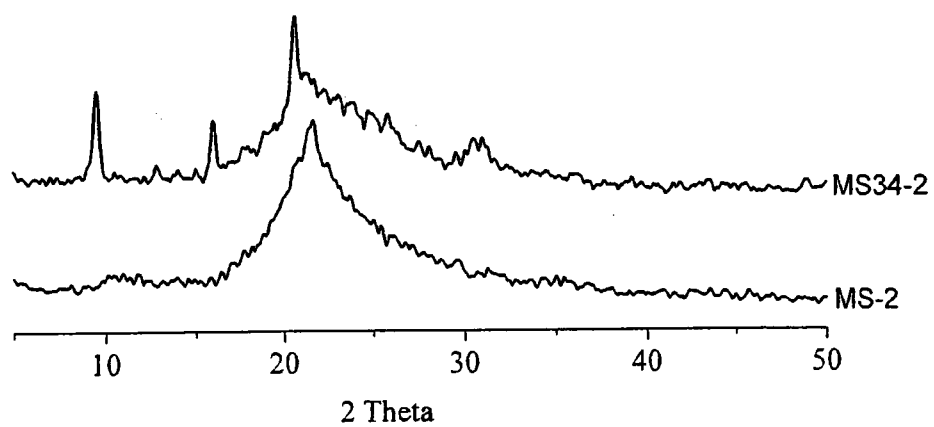


图 3

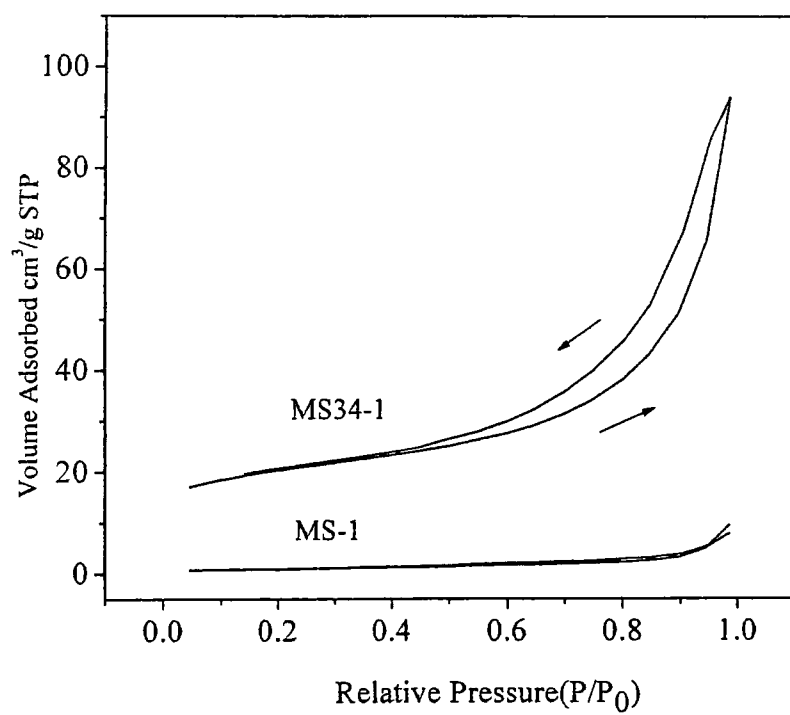


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002350

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

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)

WPI PAJ EPODOC CNPAT: S A P O INSITU OR (IN W SITU) ZEOLITE? OR (MOLECULAR W SIEVE?)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1179734A (ENGELHARD CORP) 22 Apr. 1998 (22.04.1998) Page 6, lines 28-30; page 7, lines 1, 8-10; page9, lines 3-4	1-12
X	CN1398674A (UNIV DALIAN SCI & ENG) 26 Feb. 2003 (26.02.2003) Whole document	1-12

☐ 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
30 Sep. 2007 (30.09.2007)

Date of mailing of the international search report
15 Nov. 2007 (15.11.2007)

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. 86-10-62019451

Authorized officer
XU, Jun
Telephone No. (86-10)62084793

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002350

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1179734A	22.04.1998	US5559067A	24.09.1996
		WO9630120A1	03.10.1996
		AU5023396A	16.10.1996
		EP0817677A1	14.01.1998
		BRPI9607907A	09.06.1998
		JP11502767T	09.03.1999
		KR19987003424A	05.11.1998
		CA2212873A	03.10.1996
		EP19960907050	12.02.1996
CN1398674A	26.02.2003	CN1140348C	03.03.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002350

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J29/85(2006.01) i

B01J37/10 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2007/002350

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

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))

WPI PAJ EPODOC CNPAT: S A P O+硅铝磷酸盐+硅磷铝 原位分子筛+沸石

INSITU OR (IN W SITU) ZEOLITE? OR (MOLECULAR W SIEVE?)

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	CN1179734A (恩格尔哈德公司) 22.4 月 1998 (22.04.1998) 说明书第 6 页 28-30 行; 第 7 页第 1, 8-10 行; 第 9 页 3-4 行	1-12
X	CN1398674A (大连理工大学) 26.2 月 2003 (26.02.2003) 说明书全文	1-12

☐ 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

30.9 月 2007 (30.09.2007)

国际检索报告邮寄日期

15.11 月 2007 (15.11.2007)

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

许俊

电话号码: (86-10) 62084793

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002350

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1179734A	22.05.1998	US5559067A	24.09.1996
		WO9630120A1	03.10.1996
		AU5023396A	16.10.1996
		EP0817677A1	14.01.1998
		BRPI9607907A	09.06.1998
		JP11502767T	09.03.1999
		KR19987003424A	05.11.1998
		CA2212873A	03.10.1996
CN1179734A	26.02.2003	EP19960907050	12.02.1996
		CN1140348C	03.03.2004

续 A. 主题的分类:

B01J29/85(2006.01) i

B01J37/10 (2006.01) i