

# (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  
2010年6月3日 (03.06.2010)

PCT

(10) 国际公布号  
WO 2010/060279 A1

- (51) 国际专利分类号:  
C07C 27/06 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/001325
- (22) 国际申请日: 2009年11月26日 (26.11.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
200810227830.2 2008年11月28日 (28.11.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街22号, Beijing 100728 (CN)。中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院 (RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING, SINOPEC) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 付强 (FU, Qiang) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。张晓昕 (ZHANG, Xiaoxin) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。罗一斌 (LUO, Yibin) [CN/CN]; 中国北京
- 市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。慕旭宏 (MU, Xuhong) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。宗保宁 (ZONG, Baoning) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。
- (74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道23号鹰君中心22字楼, Hong Kong (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, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METHANOL, DIMETHYL ETHER AND LIGHT OLEFINS FROM SYNTHESIS GAS

(54) 发明名称: 一种由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的方法

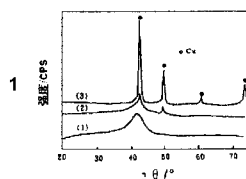


图1 XRD 谱图 ((1)实施例1 催化剂, (2)比较例1 催化剂, (3)比较例2 催化剂)

2

1 INTENSITY  
2 XRD SPECTRA ((1) EXAMPLE 1 CATALYST, (2) COMPARATIVE EXAMPLE 1 CATALYST, (3) COMPARATIVE EXAMPLE 2 CATALYST)

(57) Abstract: A method for producing methanol, dimethyl ether and light olefins from synthesis gas is provided. In the process of the preparation, synthesis gas is in contact with a catalyst. The catalyst contains amorphous alloy which is composed of the first component Al and the second component. The second component is one or more elements selected from IA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII and lanthanide and their oxides, moreover, the second component is not Al. The characteristics of the preparation method are that the conversion ratio of CO is high, selectivity of objective product is high and the utilization ratio of carbon is high.

[见续页]



WO 2010/060279 A1

SE, SI, SK, SM, 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(条约第 21 条(3))。

---

**(57) 摘要:**

一种由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的方法。制备过程中,将合成气与催化剂接触。这种催化剂含有非晶态合金,这种非晶态合金由第一成分 Al 和第二成分组成,第二成分选自元素周期表中 I A、III A、IV A、V A、I B、II B、IV B、V B、VI B、VII B、VIII、镧系元素以及它们的氧化物中的一种或几种,且第二成分不为铝。这种制备方法的特点是 CO 转化率高,目标产物的选择性高,碳利用率高。

## 一种由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的方法

### 技术领域

本发明涉及一种由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的方法。

5

### 背景技术

甲醇合成是一个极为重要的化工过程，目前铜锌铝催化剂是工业上广泛应用的低压合成甲醇催化剂的主要成分，通常由共沉淀法制备，得到的催化剂为铜锌铝氧化物的混合物。如美国专利 US4,436,833 提出的共沉淀法是以碳酸钠作为沉淀剂，使铜、锌、铝的硝酸盐混合液形成碳酸盐沉淀物，用蒸馏水洗净钠离子，经烘干焙烧后成为铜锌铝氧化物混合物用于催化合成甲醇的反应。该催化剂的缺点为，钠离子洗涤困难，还原过程温度难于控制，导致催化剂活性迅速显著下降。

US4,366,260 公开了一种用于制备甲醇、或甲醇和二甲醚的方法，该方法采用的催化剂为 Raney 铜催化剂，即通过形成含有 35-60% 重量的 Al、0.1-25% 重量的 Zn、其余基本上为铜的合金而制备的。本领域的技术人员已知，该 Raney 铜催化剂的合金为晶态的合金。该催化剂在由合成气制备甲醇的反应条件下，甲醇收率较低，仅为 10.9%。

二甲醚 (DME) 是一种环境友好、超清洁的民用燃料和汽车燃料的替代产品，具有广阔的发展前景。二甲醚的生产方法主要有一步法和二步法。二步法是由合成气合成甲醇，然后再脱水制取二甲醚。一步法是指由原料合成气一次合成二甲醚，包含相互关联、接续进行的三个主要反应步骤：



尽管三个反应都为可逆反应，由于每个反应步骤的产品均被下一反应所消耗，使得整个反应过程得以在偏离热力学平衡状态下进行。所以与单纯甲醇合成反应相比，合成气直接合成二甲醚过程的反应条件温和得多，且 CO 单程转化率也高得多。与两步法相比，一步法合成二甲醚没有甲醇合成的中间过程，工艺流程简单、设备少、投资小、操作费用低，从而使二甲醚生产成本降低，经济效益得到提高。因此，

30

一步法合成二甲醚是国内外研究开发的热点。一步法合成二甲醚的催化体系通常是甲醇合成催化剂和甲醇脱水催化剂的物理混合物。用于甲醇合成的工业催化剂通常含有铜、锌、铝和铬中的一种或几种，而且本领域的技术人员已知该催化剂是晶态合金，而甲醇脱水催化剂通常选自固体酸性材料。

US 5,389,689 公开了一种用于一步法生产二甲醚的催化剂的制备方法。该方法包括先将氧化锌、氧化铜或氧化铬、和氧化铝的混合物粉碎成约 0.1-20 微米的颗粒大小，在 100-500kg/cm<sup>3</sup> 的压力下挤压将所述氧化物结合在一起，然后将其悬浮在溶剂中并对所形成的浆液进一步粉碎，最终制成催化剂。在 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比为 1、反应温度为 280℃、反应压力 3MPa 的反应条件下，CO 的转化率为 60.1%，二甲醚的收率为 42.8%，CO<sub>2</sub> 的收率为 14.4%。上述用于制备二甲醚的催化剂的活性较低，所需要的反应温度较高，CO 的转化率较低。另外该催化剂的低加氢活性还造成反应中约有 1/3 的 CO 转变为无用的 CO<sub>2</sub>，加上在反应过程中还发生其它副反应，使得该过程的碳利用率通常低于 60%，降低了该过程的经济性。

低碳烯烃主要指乙烯和丙烯，是极为重要的化工原料。目前 90% 以上的低碳烯烃主要来自轻油裂解，市场一直供不应求。随着经济的不断增长以及石油资源的日益缺乏，由替代资源生产低碳烯烃显得十分必要。合成气直接制烯烃的技术起源于传统的 F-T 合成，由于 F-T 合成的催化剂得到的产物碳数服从 S-T 分布规律，低碳烯烃选择性低，制备高活性和高选择性的催化剂成为目前研究领域的一个热点。

CN1065026A 公开了一种合成气制备乙烯的催化剂，该催化剂含有 Si、Al、Ti、Nb、Hf 中任意一种的氧化物，Nb、Y、Ga、Ge、In、Tl 中任意一种或两种元素的氧化物，Sn、Pb、Sc、La、Pr、Ce、Nd 中任意一种或一种以上元素的氧化物，采用浸渍法、共沉淀法、机械混合法、混浆法、以及共沉淀和浸渍混合法或机械和浸渍混合法来制备。采用该催化剂由合成气来制备乙烯时，虽然乙烯的选择性可达到 94%，但 CO 的转化率仅有 15%。

CN1537674A 公开了一种用于合成气制乙烯、丙烯、丁烯反应的铁/活性炭催化剂，该催化剂的化学组成主要包括， $\alpha$ -Fe、Fe<sub>x</sub>Cy、(Fe, Mn)O、CuO、ZnO、K<sub>2</sub>O，比表面积为 350-400m<sup>2</sup>/g。采用真空浸渍法

将铁负载在活性炭上，使铁及助剂高度分散在活性炭上，在 500-800℃ 的温度下煅烧制成合成气制备低碳烯烃的催化剂。该催化剂在 300℃ 时，CO 转化率达 97.3%，在有机产物中， $C_2^- - C_4^-$  选择性为 43%。该方法的缺点是产物中甲烷（占总有机产物的 15%）、乙烷的含量（占  
5 总有机产物的 12%）偏高，因此碳利用率较低。

### 发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术中存在的由合成气直接制备甲醇、二甲醚和/或低碳烯烃的过程中 CO 转化率、目的产物选择性和  
10 碳利用率较低的缺陷，提供一种 CO 转化率、目的产物选择性和碳利用率均较高的由合成气制备甲醇、二甲醚和/或低碳烯烃的方法。

本发明提供了一种由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的方法，该方法包括在使合成气转化为甲醇、二甲醚和低碳烯烃的条件下，将合成气与催化剂接触，其特征在于，所述催化剂含有非晶态合金，所  
15 述非晶态合金由第一成分 Al 和第二成分组成，该第二成分选自元素周期表中 IA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII、镧系元素以及它们的氧化物中的一种或几种，且所述第二成分不为铝。

本发明提供的由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的方法，由于使用了含有由第一成分 Al 和选自元素周期表中 IA、IIIA、IVA、VA、  
20 IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII、镧系元素以及它们的氧化物中的一种或几种的第二成分组成的非晶态合金的催化剂，因此本发明的方法具有很高的 CO 转化率、目的产物的选择性、以及很高的碳利用率。

### 附图说明

附图 1-3 是本发明实施例以及对比例中制备的合金的 XRD 图。

### 具体实施方式

本文所述的“合成气”为以 CO 和  $H_2$  为主要成分的混合原料气。  
30 合成气通常从固体原料（如煤、焦炭）、液体原料（如轻油、重油）、和气体原料（如天然气、油田气）中得到，例如可以选自焦炉煤气、液化气、水煤气、半水煤气、天然气和油田气中的一种或几种。

本发明提供一种由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的方法，该方法包括在使合成气转化为甲醇、二甲醚和低碳烯烃的条件下，将合成气与催化剂接触，其特征在于，所述催化剂含有非晶态合金，所述非晶态合金由第一成分 Al 和第二成分组成，该第二成分选自元素周期表中 IA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII、镧系元素以及它们的氧化物中的一种或几种，且所述第二成分不为铝。

根据本发明提供的方法，在优选情况下，基于所述非晶态合金的总重量，第一成分铝的含量为 0.5-60 重量%，优选 20-55 重量%，所述第二成分的含量为 40-99.5 重量%，优选 45-80 重量%。另一方面，若在非晶态合金的制备中进行了针对 Al 的碱洗步骤，则铝含量优选为 0.5-20 重量%，更优选 5-15 重量%，所述第二成分的含量优选为 80-99.5 重量%，更优选 85-95 重量%。

根据本发明提供的方法，在优选情况下，所述第二成分进一步优选选自镧系元素、元素周期表中 IA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 的第 3-5 周期的元素以及它们的氧化物中的一种或几种，更优选选自铜、锌、钒、铬、锰、铁、钴、镍、钾、锆、钼、锡、碳、硅、镧、磷和它们的氧化物中的一种或几种。在一些实施方案中，所述第二成分包含铜或其氧化物。在另一些实施方案中，所述第二成分包含铜和锌或其氧化物或由其组成。在另一些实施方案中，当所述非晶态合金含铜时并且当 VIII 族元素或其氧化物存在于该合金中时，VIII 族元素或其氧化物的含量，基于所述非晶态合金的总重量，低于 30 重量%，优选低于 20 重量%。在另一些实施方案中，当所述非晶态合金含铜时，该合金中可以不含 VIII 族元素或其氧化物。

根据本发明提供的方法，所述非晶态合金中的各组分可以以纯的非晶态合金的形式存在，也可以以非晶态合金与微晶态合金和/或晶态合金共存的状态存在，即以部分非晶态合金形式存在，并且所述非晶态合金中微晶态合金和晶态合金的总含量优选小于 30 重量%。可以通过 XRD 方法来验证上述部分存在的非晶态合金。当 XRD 图中显示出宽化的衍射峰，则可证明该合金具有非晶态合金形式。优选所述非晶态合金为尺寸  $\leq 500$  目的粉末。

根据本发明提供的方法，所述催化剂还含有基质，所述非晶态合金分散在所述基质中。在优选情况下，基于所述催化剂的重量，所述

非晶态合金的含量为 20-90 重量%，更优选 20-60 重量%，所述基质的含量为 10-80 重量%，更优选 40-80 重量%。

根据本发明提供的方法，所述基质可以选用本领域中常用于催化剂中的各种基质，例如所述基质可以选自无氧化性多孔无机氧化物、  
5 分子筛、活性炭、粘土、磷酸盐（例如磷酸铝）、硫酸盐（例如硫酸镁）和金属卤化物（例如  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$  和  $\text{ZnCl}_2$ ）中的一种或几种。

所述无氧化性多孔无机氧化物为本领域技术人员所公知，如氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化锌、氧化镓、氧化硼和碱土金属氧化物中的一种或几种，可以通过本领域技术人员公  
10 知的共沉淀法来制备，或者通过商购得到。

所述分子筛为本领域技术人员所公知，如硅铝分子筛、杂原子分子筛等。

所述粘土为本领域技术人员所公知，如高岭土、多水高岭土、蒙脱土、硅藻土、埃洛石、皂石、累托土、海泡石、凹凸棒石、水滑石、  
15 膨润土中的一种或几种，更优选的粘土为高岭土、蒙脱土。

如本领域技术人员所公知的，在所述基质中/上还可负载杂多酸，如负载磷钨酸和/或磷钼酸的上述基质。

根据本发明提供的方法，在优选情况下，所述基质含有助剂，所述助剂负载在基质中/上并选自元素周期表中 IA、IIA、IIIA、IVA、VA、  
20 IB、IIB、IVB、VIII、镧系元素和它们的氧化物中的一种或几种。所述助剂进一步优选为镧系元素、元素周期表中第 IA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族的第 3-5 周期的元素以及它们的氧化物中的一种或几种，更优选为 K、Ca、Mg、Ga、Sn、P、Cu、Zn、Zr、Fe、La 和它们的氧化物中的一种或几种。在基质中/上负  
25 载有助剂可以提高反应的活性和选择性。

根据本发明提供的方法，在优选情况下，基于所述基质的重量，所述助剂的含量为 0.5-40 重量%。

上述由非晶态合金和基质复合而成的催化剂，具有优良的催化活性、很高的目的产物的选择性、很高的抗中毒能力以及催化性能重复  
30 性好的优点，同时，其稳定性好，其再生周期可以长达 3 个月或更长的时间。而且，该催化剂在反应前不需要现有技术中的复杂、实施困难且耗时长久的还原活化过程，使用非常简单。并且催化剂制备方法

简单，易于操作，容易实现工业放大。

在优选情况下，上述催化剂的制备方法如下，

### (1) 制备非晶态合金

将含有上述含量范围的铝以及所述第二成分的混合物在真空中以及高于它们的熔点的温度下合金化，再用真空急冷法快淬该合金，快淬条件为铜辊线速度 20-40 米/秒，喷射压力 0.05-0.1MPa，喷射温度为 1100-2000℃。然后将得到的合金粉化至尺寸  $\leq 500$  目（即  $\geq 25$  微米），得到合金粉末。

### (2) 基质的制备

采用本领域技术人员公知的离子交换法、浸渍法或沉积法将 0.5-40 重量%的上述提到的助剂负载在部分或全部基质中/上。

例如，其中的离子交换法可以为将表面附着有  $H^+$  和/或  $Na^+$  离子的基质与含有助剂元素的离子的水溶液混合均匀，升温至 80℃ 后搅拌 1 小时，然后过滤，将过滤产物用蒸馏水反复洗涤，在 110℃ 下干燥。

例如，其中的浸渍法可以为将基质浸渍在含有助剂元素的离子的水溶液中，在 60℃ 下浸渍 8 小时，在 110℃ 下干燥，然后在 550℃ 下焙烧 2 小时。

例如，其中的沉积法可以为将基质与含有助剂元素的离子的水溶液混合均匀，再加入沉淀剂如碳酸钠生成沉淀，将所得的沉淀过滤、并用蒸馏水反复洗涤，在 110℃ 下干燥后在 550℃ 下焙烧 2 小时。

### (3) 非晶态合金与基质的复合

如本领域技术人员所公知的，可以采用不加任何其它组分的机械混合法，也可以采用加入粘结剂后再进行机械混合的方法将非晶态合金和基质复合。所述粘结剂可以为硅溶胶、铝溶胶或它们的混合物。

在催化剂的上述制备方法中，还可以包括用碱溶液对所述非晶态合金或所述催化剂进行碱洗以抽提非晶态合金中的部分铝的步骤。例如，用碱溶液，例如浓度为 10-25 重量%的氢氧化钠溶液，与所得到的非晶态合金粉末或非晶态合金与基质复合所得到的催化剂接触，进行碱洗以抽提非晶态合金中的部分铝。碱洗的条件，例如时间、温度、碱溶液浓度等可以根据非晶态合金或催化剂组成以及催化剂所应用的反应工艺而定。优选方案为，碱洗后该合金中的铝含量不低于 0.5 重量%，更优选不低于 5 重量%，但不高于 60 重量%，更优选不高于 55



重量%，更优选不高于 20 重量%，更优选不高于 15 重量%，以合金重量计。所述接触的温度为 0-50℃，接触的时间为 0.5-5 小时。相对于合金中铝含量的化学计量，碱（例如氢氧化钠）的用量为过量 10-30 重量%为宜。通过上述优选的碱抽铝的过程，可以增加反应物料的扩散速度，从而达到增加催化活性的目的。

5 催化剂的化学组成由 X 射线荧光光谱法 (XRFS) 测定。实验仪器为日本理学电机工业株式会社 3271E 型 X 射线荧光光谱仪。测试过程为：铈靶，激发电压 50kV，激发电流 50mA，以闪烁计数器和正比计数器探测各元素谱线强度，进行定量或半定量分析。

10 根据本发明提供的方法，在优选情况下，所述使合成气转化为甲醇、二甲醚和低碳烯烃的条件包括反应的温度为 200-400℃，反应的压力为 0.5-6MPa，合成气的进料空速为 1000-10000mL/g·h，且合成气中氢碳比（即 H<sub>2</sub> 与 CO 的摩尔比）为 1-3。

当上述方法为以甲醇、二甲醚为主要产品，低碳烯烃为副产品的反应过程时，反应的温度优选为 200-270℃，反应的压力优选为 1-6MPa。当上述方法为以低碳烯烃为主要产品，甲醇、二甲醚为副产品的反应过程时，反应的温度优选为 270-400℃，反应的压力优选为 0.5-2MPa。

反应器可以采用流动床反应器或固定床反应器，操作过程可间歇进行，也可连续进行。

20 根据本发明提供的方法，优选情况下，该方法还包括在与合成气接触前，对所用催化剂进行还原，还原的方法包括在反应器内装入 1-5 克催化剂，在反应前先用还原气将容纳有催化剂的反应器在 130-600℃ 的吹扫温度下吹扫 0.5-1 小时，对该催化剂进行还原活化。还原气的组成可以为氢气和惰性气体的混合物，惰性气体可以为氮气、氦气和氩气中的一种或几种，还原气中氢气的含量为 1-10 重量%。

25 还原完毕后将温度调整至 200-400℃ 的反应温度，在操作压力为 0.5-6MPa 的条件下，以 1000-10000 mL/g·h 的进料空速将合成气通入反应器内。合成气可以为选自焦炉煤气、液化气、水煤气、半水煤气、天然气或油田气中的一种或多种含有 CO 与 H<sub>2</sub> 的气体，H<sub>2</sub>/CO 摩尔比为 1-3。

下列实施例进一步描述和验证本发明范围内的示例性实施方案。这些实施例仅用于举例说明而不应被视为本发明的限制，因为可以在

不背离其精神和范围的情况下作出许多变动。除本文所示和所述的那些外，本发明的各种修改是本领域技术人员显而易见的且旨在落在所附权利要求范围内。

## 5 实施例 1

### 1、非晶态合金的制备

将 20 克的铝粉（工业纯，下同）、60 克的铜粉（工业纯，下同）和 20 克 ZnO（工业纯，下同）混合后置于真空度为  $10^{-2}$  Pa、温度为 1200 °C 的真空纽扣炉中加热，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常压，得到熔融的 Cu、Al 与 ZnO 的混合物。

用真空急冷法快淬该熔融的 Cu、Al 与 ZnO 的混合物，得到 Al-Cu-ZnO 合金产物。快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温度 1300 °C。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目（即  $\leq$  48 微米）。采用 X 射线粉末衍射仪（日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪，Cu K $\alpha$  射线，电流为 100mA，下同）对所得到的粉末进行 XRD 分析，所得到的 XRD 图显示出仅在  $2\theta = 42^\circ$  处有一宽化的弥散峰（图 1(1)），是非晶态合金的典型特征，说明所得到的 Al-Cu-ZnO 合金产物为非晶态形式的合金。

### 2、混合氧化物基质的制备

将 112 克 ZnO 与 200 克蒸馏水混合，在强烈的搅拌下向其中滴加 63.32 重量%的 ZrOCl<sub>2</sub>（分析纯，兴化市松鹤化学试剂厂）水溶液 100 克、15 重量%的 CaCl<sub>2</sub>（工业纯）水溶液 50 克和 1 重量%的 HCl（分析纯，北京化工厂生产，下同）水溶液 50 克的混合溶液，然后滴加 5 重量%的碳酸钠（分析纯，北京化工厂生产，下同）水溶液至混合液的 pH 为 9，滴加完毕后，继续搅拌 1 小时，将所得的沉淀过滤后用蒸馏水反复洗涤至无 Cl<sup>-</sup> 存在，在 110 °C 下干燥后在 550 °C 下焙烧 2 小时，得到基质 160 克，其中含有 ZrO<sub>2</sub> 27.5 重量%、ZnO 70 重量% 以及 CaO 助剂 2.5 重量%。

### 3、催化剂的复合制备

将上述非晶态合金和基质以 2/3 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂，该催化剂的组成见表 1。

## 实施例 2

### 1、非晶态合金的制备

采用类似于实施例 1 中描述的方法来制备非晶态合金，将 55 克的  
5 铝粉和 45 克的铜粉混合后置于真空度为  $10^{-2}$ Pa、温度为  $1200^{\circ}\text{C}$  的真空  
纽扣炉中加热，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常  
压，得到熔融的 Cu 与 Al 的混合物。

用真空急冷法快淬该熔融的 Cu 与 Al 的混合物，得到 Al-Cu 合金  
产物。快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温  
10 度  $1300^{\circ}\text{C}$ 。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目（即小  
于等于 48 微米）。采用 X 射线粉末衍射仪对所得到的粉末进行 XRD 分  
析，（所得到的 XRD 图与图 1 中的曲线（1）形式类似），是非晶态合  
金的典型特征，说明所得到的 Cu-Al 合金产物为非晶态形式的合金。

### 15 2、含有活性炭和金属氯化物的基质的制备

将 5 克  $\text{FeCl}_3$ （分析纯，江阴市恒业化工有限公司，下同）、5 克  
 $\text{SnCl}_4$ （分析纯，辽阳鼎鑫化工有限公司）、30 克  $\text{ZnCl}_2$ （工业纯）以  
及 60 克活性炭粉（福建省邵武市鑫森碳业有限公司）充分捏合，得到  
基质 100 克。该基质的组成为  $\text{FeCl}_3$  5 重量%、 $\text{SnCl}_4$  5 重量%、 $\text{ZnCl}_2$  30  
20 重量%、活性炭 60 重量%。

### 3、催化剂的复合制备

将 33 克非晶态合金、100 克基质、12.5 克硅溶胶（40 重量%，催  
化剂齐鲁分公司生产）和 25 克铝溶胶（20 重量%，催化齐鲁分公司  
生产）混合均匀后在挤条机上挤条、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，在  
25  $120^{\circ}\text{C}$  下、真空度为  $10^{-1}$ Pa 条件下真空干燥 4 小时，得到催化剂。催化  
剂中非晶态合金占 23 重量%，该催化剂的组成见表 1。

## 实施例 3

### 1、非晶态合金的制备

30 将 10 克的磷（工业纯）、5 克  $\text{La}_2\text{O}_3$ （分析纯，淄博市荣瑞达粉  
体材料厂，下同）和 10 克  $\text{ZnO}$  放置在坩锅内混合均匀后压实，将 45  
克的铜粉熔融后加入上述装有磷和  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZnO}$  的坩锅中，冷却后再

加入 30 克的铝粉，混合后置于真空度为  $10^{-2}$  Pa，温度为  $1200^{\circ}\text{C}$  的真空纽扣炉中，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常压，得到熔融的混合物。

用真空急冷法快淬该熔融的混合物，得到 Al-Cu-P-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 合金产物，快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温度  $1300^{\circ}\text{C}$ 。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目。采用 X 射线粉末衍射仪对所得到的粉末进行 XRD 分析，所得到的 XRD 图显示出仅在  $2\theta=42^{\circ}$  处有一宽化的弥散峰（所得到的 XRD 图与图 1 中的曲线（1）形式类似），是非晶态合金的典型特征，说明所得到的 Cu-Al-P-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 合金产物为非晶态形式的合金。

### 2、ZSM-5 分子筛基质的制备

将 233 克 ZSM-5 分子筛（催化剂建长分公司中试样品，MFI 结构，Na<sub>2</sub>O<0.2 重量%，硅铝比为 40）与 3000 克 0.1mol/L 的 KOH（KOH 分析纯，北京化工厂生产，下同）混合，升温至  $80^{\circ}\text{C}$  后搅拌 1 小时，将所得的沉淀过滤后用蒸馏水反复洗涤至滤液为中性，在  $110^{\circ}\text{C}$  下干燥后在  $550^{\circ}\text{C}$  下焙烧 2 小时，得到基质 234 克，该基质中含 ZSM-5 分子筛 99.5 重量%，含助剂 K<sub>2</sub>O 0.5 重量%。

### 3、催化剂的复合制备

将上述非晶态合金和基质按 3:7 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂，该催化剂的组成见表 1。

## 实施例 4

### 1、非晶态合金的制备

将 40 克的铝粉、10 克 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 50 克的铜粉混合后置于真空度为  $10^{-2}$  Pa、温度为  $1200^{\circ}\text{C}$  的真空纽扣炉中，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常压，得到熔融的混合物。

用真空急冷法快淬该熔融的混合物，得到 Al-Cu-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金产物，快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温度  $1300^{\circ}\text{C}$ 。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目。采用 X 射线粉末衍射仪对所得到的粉末进行 XRD 分析，所得到的 XRD 图

显示出仅在  $2\theta=42^\circ$  处有一宽化的弥散峰（所得到的 XRD 图与图 1 中的曲线（1）形式类似），是非晶态合金的典型特征，说明所得到的 Cu-Al-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金产物为非晶态形式的合金。

### 2、添加助剂的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质的制备

5 将 86 克  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（催化剂建长分公司样品，下同）与 40 克 52.5 重量%的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>（分析纯，北京化工厂生产，下同）水溶液混合，将 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 浸渍在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上，升温至 60℃ 老化 8 小时，在 110℃ 下干燥，然后在 550℃ 下焙烧 2 小时，制备出负载了 ZnO 的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

10 将 5 克 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 配制成 22 重量%的溶液 23 克，将 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 浸渍在所得到的负载了 ZnO 的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上，升温至 60℃ 老化 8 小时，在 110℃ 下干燥，然后在 550℃ 下焙烧 2 小时，制得添加了助剂的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质，该基质中  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 86 重量%，助剂 ZnO 的含量为 9 重量%，助剂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 5 重量%。

### 3、催化剂的复合制备

15 将上述非晶态合金和基质以 1/1 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂，该催化剂的组成见表 1。

## 实施例 5

### 1、非晶态合金的制备

20 将 30 克的铝粉、10 克 ZnO、10 克钒（工业纯）、5 克铬（工业纯）和 45 克的铜混合后置于真空度为 10<sup>-2</sup>Pa、温度为 1900℃ 的真空纽扣炉中，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常压，得到熔融的混合物。

25 用真空急冷法快淬该熔融的混合物，得到 Al-Cu-V-Cr-ZnO 合金产物，快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温度 1500℃。

30 将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目。采用 X 射线粉末衍射仪对所得到的粉末进行 XRD 分析，所得到的 XRD 图显示出仅在  $2\theta=42^\circ$  处有一宽化的弥散峰（所得到的 XRD 图与图 1 中的曲线（1）形式类似），是非晶态合金的典型特征，说明所得到的 Cu-V-Cr-Al-ZnO 合金产物为非晶态形式的合金。

### 2、含有硫酸镁和氧化硅的基质的制备

将 40 克硫酸镁(分析纯,北京五洲世纪红星化工厂)、10 克  $\text{FeCl}_3$ 、11.8 克 85 重量%的磷酸(分析纯,北京化工厂生产)和 40 克氧化硅(无锡市金鼎隆华化工有限公司,下同)充分混合均匀后,在  $120^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 小时,得到基质 100 克。

### 5 3、催化剂的复合制备

将上述非晶态合金和基质以 3/2 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒,得到催化剂,该催化剂的组成见表 1。

## 实施例 6

### 10 1、非晶态合金的制备

将 13 克活性炭粉、15 克  $\text{MnO}_2$ (工业纯)和 2 克  $\text{SiO}_2$  混合均匀后,迅速加入 5 克钾(工业纯)、20 克铝和 45 克 Cu,将它们快速混合后置于真空度为  $10^{-2}\text{Pa}$ 、温度为  $1200^\circ\text{C}$  的真空纽扣炉中,待混合物熔融后保持 10 分钟,将氩气充入该炉中至常压,得到熔融的混合物。

15 用真空急冷法快淬该熔融的混合物,得到 Al-Cu-K-C- $\text{MnO}_2$ - $\text{SiO}_2$  合金产物,快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒,喷射压力 0.08 兆帕,喷射温度  $1500^\circ\text{C}$ 。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目。采用 X 射线粉末衍射仪对所得到的粉末进行 XRD 分析,所得到的 XRD 图  
20 显示出仅存在宽化的弥散峰(所得到的 XRD 图与图 1 中的曲线(1)形式类似),是非晶态合金的典型特征,说明所得到的 Cu-K-Al-C- $\text{MnO}_2$ - $\text{SiO}_2$  合金产物为非晶态形式的合金。

### 2、催化剂的复合制备

25 将上述非晶态合金和 SAPO-34 分子筛(催化剂建长分公司中试样品,CHA 结构,  $\text{Na}_2\text{O}<0.2$  重量%,硅铝比为 13)基质以 7/3 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒,得到催化剂,该催化剂的组成见表 1。

## 实施例 7

### 30 1、非晶态合金的制备

制备方法与实施例 6 相同。(所得到的 XRD 图与图 1 中的曲线(1)形式类似)。

## 2、复合催化剂的制备

将上述非晶态合金和活性炭粉基质以 9/1 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂，该催化剂的组成见表 1。

5

### 实施例 8

#### 1、非晶态合金的制备

将 20 克  $\text{MnO}_2$  和 5 克  $\text{ZrO}_2$  放置在坩锅内混合均匀后压实，将 5 克镍（工业纯）熔融后倒入该坩锅中，冷却后再加入 50 克铁（工业纯，下同）和 20 克铝，将它们混合后置于真空度为  $10^{-2}$  Pa、温度为 1200  $^{\circ}\text{C}$  的真空纽扣炉中，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常压，得到熔融的混合物。

用真空急冷法快淬该熔融的混合物，得到 Al-Ni-Fe- $\text{MnO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  合金产物，快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温度 1300  $^{\circ}\text{C}$ 。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目。采用 X 射线粉末衍射仪对所得到的粉末进行 XRD 分析，所得到的 XRD 图显示出仅存在宽化的弥散峰（见图 2 中曲线（1）），是非晶态合金的典型特征，说明所得到的 Ni-Fe-Al- $\text{MnO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  合金产物为非晶态形式的合金。

#### 2、催化剂的复合制备

将上述非晶态合金和粘土（江苏省盱眙县玉智粘土厂）以 1/1 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂，该催化剂的组成见表 1。

25

### 实施例 9

#### 1、非晶态合金的制备

将 20 克  $\text{ZrO}_2$  放置在坩锅内，再加入 40 克钼（工业纯）和 40 克的铝，将它们混合后置于真空度为  $10^{-2}$  Pa、温度为 1200  $^{\circ}\text{C}$  的真空纽扣炉中，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常压，得到熔融的混合物。

用真空急冷法快淬该熔融的混合物，得到 Al-Mo- $\text{ZrO}_2$  合金产物，

快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温度 1300 °C。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目。采用 X 射线粉末衍射仪对所得到的粉末进行 XRD 分析，所得到的 XRD 图  
5 显示出仅存在宽化的弥散峰（见图 2 中曲线（2）），是非晶态合金的典型特征，说明所得到的 Mo-Al-ZrO<sub>2</sub> 合金产物为非晶态形式的合金。

### 2、含有负载杂多酸和助剂的基质的制备

用 40 克 62.5 重量%的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>（分析纯，淄博市荣瑞达粉体材料厂）水溶液浸渍 70 克 SiO<sub>2</sub>，接着在 80°C 在干燥 6 小时、在 120°C 下  
10 干燥 4 小时，然后在 550°C 下焙烧 2 小时，得 CuO-SiO<sub>2</sub> 复合物。

再用 40 克 12.5 重量%的 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>（分析纯，湖南怀化银环冶炼有限公司）水溶液浸渍所得到的 CuO-SiO<sub>2</sub> 复合物，接着在 80°C 下干燥  
6 小时、在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 550°C 下焙烧 2 小时，得到  
Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-SiO<sub>2</sub> 复合物。

最后用 32 克 50 重量%的作为杂多酸的磷钨酸（HPW）（分析纯，  
15 昆山兴邦钨钼科技有限公司）浸渍上述得到的 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO-SiO<sub>2</sub> 复合物，  
在 80°C 下干燥 6 小时、再在 120°C 下干燥 4 小时，然后在 550°C 下焙烧  
2 小时，得到含有负载杂多酸和助剂的基质，其中杂多酸即磷钨酸的含  
量为 15.8 重量%，助剂 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量为 3.7% 重量，助剂 CuO 的含量  
20 为 10.5 重量%。

### 3、复合催化剂的制备

将上述非晶态合金和基质以 3/2 的重量比进行机械混合、压片、  
粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂，催化剂的组成见表 1。

## 25 实施例 10

### 1、非晶态合金的制备

将 5 克 ZnO、15 克 CoO（工业纯）和 16 克的铜粉混合均匀后，  
加入 20 克铝和 30 克铁，快速混合后置于真空度为 10<sup>-2</sup> Pa、温度为 1200  
°C 的真空纽扣炉中，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中  
30 至常压，得到熔融的混合物。

用真空急冷法快淬该熔融的混合物，得到 Al-Fe-ZnO-CoO-Cu 合金  
产物，快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温



度 1300℃。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目。采用 X 射线粉末衍射仪对所得到的粉末进行 XRD 分析，所得到的 XRD 图显示出只有宽化的弥散峰（所得到的 XRD 图与图 1 中的曲线（1）形式类似），是非晶态合金的典型特征，说明所得到 Al-Fe-ZnO-CoO-Cu 合金产物为非晶态形式的合金。

## 2、磷酸铝基质的制备

将 10%  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  与 10 重量%的磷酸溶液按照铝与磷的摩尔比为 3: 1 混合，再将 4N 的氨水（分析纯，北京化工厂生产）缓慢加入到上述混合液中，至 pH 值为 9，然后抽滤，用乙醇洗涤 3 次后，在 120℃ 下真空干燥 4 小时，再在 650℃ 下焙烧 3 小时，得到 100 克的磷酸铝基质。

## 3、催化剂的复合制备

将上述非晶态合金和基质以 2/3 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂，催化剂的组成见表 1。

### 实施例 11

1、含有非晶态合金与氧化基质的复合催化剂的制备  
制备方法与实施例 1 相同。

#### 20 2、非晶态合金的碱洗步骤

取上述 20-40 目，含有非晶态合金与氧化基质的复合催化剂颗粒 100 克与 400 克浓度为 10 重量%的氢氧化钠溶液接触，进行碱洗以抽提非晶态合金中的部分铝。所述接触的温度为 5℃，接触的时间为 0.5 小时。反应完毕后过滤该催化剂，用蒸馏水反复洗至洗涤水的 pH 值为 7。XRFS 结果表明，催化剂中 Al 与 Cu 的重量比为 0.23，经换算后可知洗脱后 Al 在非晶态合金中的含量为 15 重量%（以合金重量计）。催化剂保存在无水乙醇中备用。

### 实施例 12

30 1、含有非晶态合金与氧化基质的复合催化剂的制备  
制备方法与实施例 1 相同。

#### 2、非晶态合金的碱洗步骤

取上述 20-40 目，含有非晶态合金与氧化基质的复合催化剂颗粒 100 克与 400 克浓度为 10 重量%的氢氧化钠溶液接触，进行碱洗以抽提非晶态合金中的部分铝。所述接触的温度为 20℃，接触的时间为 1.0 小时。反应完毕后过滤该催化剂，用蒸馏水反复洗至洗涤水的 pH 值为 7。XRFS 结果表明，催化剂中 Al 与 Cu 的重量比为 0.07，经换算后可知洗脱后 Al 在非晶态合金中的含量为 5 重量%(以合金重量计)。催化剂保存在无水乙醇中备用。

### 实施例 13

10        1、含有非晶态合金与氧化基质的复合催化剂的制备  
      制备方法与实施例 1 相同。

#### 2、非晶态合金的碱洗步骤

      取上述 20-40 目，含有非晶态合金与氧化基质的复合催化剂颗粒 100 克与 400 克浓度为 10 重量%的氢氧化钠溶液接触，与所得到的复合催化剂接触，进行碱洗以抽提非晶态合金中的部分铝。所述接触的温度为 50℃，接触的时间为 5 小时。反应完毕后过滤该催化剂，用蒸馏水反复洗至洗涤水的 pH 值为 7。XRFS 结果表明，催化剂中 Al 与 Cu 的重量比为 0.0067，经换算后可知洗脱后 Al 在非晶态合金中的含量为 0.5 重量%(以合金重量计)。催化剂保存在无水乙醇中备用。

20

表 1

实施例	非晶态合金组成 (重量)	基质组成 (重量)	引入助剂的方法	催化剂中非晶态合金重量%
1	铝(20%)、铜(60%)、ZnO(20%)	ZnO(70%)、ZrO <sub>2</sub> (27.5%) CaO(2.5%)	沉积法	40%
2	铝(55%)、铜(45%)	FeCl <sub>3</sub> (5%)、SnCl <sub>4</sub> (5%)、 ZnCl <sub>2</sub> (30%)、活性炭(60%)	未引入	23%
3	铝(30%)、铜(45%)、ZnO(10%)、 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)、磷(10%)	ZSM-5 分子筛(99.5%)、 K <sub>2</sub> O(0.5%)	离子交换法	30%
4	铝(40%)、铜(50%)、Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 86 % ) 、 ZnO(9%)、La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)	浸渍法	50%
5	铝(30%)、铜(45%)、ZnO(10%)、 钒(10%)、铬(5%)	硫酸镁 ( 40 % ) 、氧化硅(40%)、 磷酸(10 % )、FeCl <sub>3</sub> (10%)	未引入	60%
6	铝(20%)、铜(45%)、碳(13%)、 钾(5%)、MnO <sub>2</sub> (15%)、SiO <sub>2</sub> (2%)	杂原子分子筛	未引入	70%
7	同上	活性炭	未引入	90%
8	铝(20%)、铁(50%)、MnO <sub>2</sub> (20%)、 镍(5%)、ZrO <sub>2</sub> (5%)	粘土	未引入	50%
9	铝(40%)、钼(40%)、 ZrO <sub>2</sub> (20%)	SiO <sub>2</sub> (70%)、磷钨酸(15.8%)、 CuO(10.5%)、Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.7%)	沉积法	60%
10	铝(20%)、铁(30%)、Cu(16%)、 ZnO(5%)、CoO(15%)	磷酸铝	未引入	40%
11	铝(15%)、铜(63.7%)、 ZnO(21.3%)	ZnO(70%)、ZrO <sub>2</sub> (27.5%) CaO(2.5%)	沉积法	38.5%
12	铝(5%)、铜(71.3%)、 ZnO(23.7%)	ZnO(70%)、ZrO <sub>2</sub> (27.5%) CaO(2.5%)	沉积法	35.95%
13	铝(0.5%)、铜(74.6%)、 ZnO(24.9%)	ZnO(70%)、ZrO <sub>2</sub> (27.5%) CaO(2.5%)	沉积法	34.9%

比较例 1

采用在 550℃ 焙烧 4 小时得到的 40 克  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为甲醇脱水组份，与 20 克作为甲醇合成组分的工业甲醇合成催化剂 QC308 (南京青山化工有限公司，该催化剂为经过碱洗除去铝以后的含有铜和锌的晶态合金 (见 XRD 图 1 曲线 (2)) 进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 5 目的颗粒，得到催化剂，甲醇合成组分和甲醇脱水组分的比例为 2/1(重量)。

## 比较例 2

### 1、晶态合金的制备

10 将 20 克的铝粉 (工业纯，下同)、60 克的铜粉 (工业纯，下同) 和 20 克  $\text{ZnO}$  (工业纯，下同) 混合后置于真空度为  $10^{-2}$  Pa、温度为 1200℃ 的真空纽扣炉中加热，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常压，得到熔融的 Cu、Al 与  $\text{ZnO}$  的混合物。

用真空急冷法冷却熔融的 Cu、Al 与  $\text{ZnO}$  的混合物，得到 15 Al-Cu-ZnO 合金产物。冷却条件为铜辊线速度 10 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温度 1100℃。得到的 Al-Cu-ZnO 合金产物在氮气保护下 600℃ 焙烧 4 小时，得到晶态合金粉末。

采用 X 射线粉末衍射仪 (日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪，Cu  $\text{K}\alpha$  射线，电流为 100mA，下同) 对所得到的粉末进行 XRD 分析， 20 所得到的 XRD 图显示出在  $2\theta = 42^\circ$  处有尖锐的峰 (见图 1 曲线 (3))，说明所得到的 Al-Cu-ZnO 合金产物为晶态形式的合金。

### 2、混合氧化物基质的制备

将 112 克  $\text{ZnO}$  与 200 克蒸馏水混合，在强烈的搅拌下向其中滴加 63.32 重量%的  $\text{ZrOCl}_2$  (分析纯，兴化市松鹤化学试剂厂) 水溶液 100 25 克、15 重量%的  $\text{CaCl}_2$  (工业纯) 水溶液 50 克和 1 重量%的  $\text{HCl}$  (分析纯，北京化工厂生产，下同) 水溶液 50 克的混合溶液，然后滴加 5 重量%的碳酸钠 (分析纯，北京化工厂生产，下同) 水溶液至混合液的 pH 为 9，滴加完毕后，继续搅拌 1 小时，将所得的沉淀过滤后用蒸馏水反复洗涤至无  $\text{Cl}^-$  存在，在 110℃ 下干燥后在 550℃ 下焙烧 2 小时， 30 得到基质 160 克，其中含有  $\text{ZrO}_2$  27.5 重量%、 $\text{ZnO}$  70 重量% 以及  $\text{CaO}$  助剂 2.5 重量%。

### 3、催化剂的复合制备

将上述晶态合金和基质以 2/3 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂。

### 对比例 3

#### 5 1、非晶态合金的制备

将 73.3 克的铜粉（工业纯，下同）和 26.7 克 ZnO（工业纯，下同）混合后置于真空度为  $10^{-2}$ Pa、温度为 1200℃ 的真空纽扣炉中加热，待混合物熔融后保持 10 分钟，将氩气充入该炉中至常压，得到熔融的 Cu 与 ZnO 的混合物。

10 用真空急冷法快淬该熔融的 Cu 与 ZnO 的混合物，得到 Cu-ZnO 合金产物。快淬条件为铜辊线速度 30 米/秒，喷射压力 0.08 兆帕，喷射温度 1300℃。

将制得的合金产物在通风环境中粉化至最大颗粒为 300 目（即  $\leq 48$  微米）。采用 X 射线粉末衍射仪（日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪，Cu K $\alpha$  射线，电流为 100mA，下同）对所得到的粉末进行 XRD 分析，所得到的 XRD 图与图 1 中的曲线（1）形式类似，是非晶态合金的典型特征，说明所得到的 Cu-ZnO 合金产物为非晶态形式的合金。

#### 15 2、混合氧化物基质的制备

将 112 克 ZnO 与 200 克蒸馏水混合，在强烈的搅拌下向其中滴加 20 63.32 重量%的 ZrOCl<sub>2</sub>（分析纯，兴化市松鹤化学试剂厂）水溶液 100 克、15 重量%的 CaCl<sub>2</sub>（工业纯）水溶液 50 克和 1 重量%的 HCl（分析纯，北京化工厂生产，下同）水溶液 50 克的混合溶液，然后滴加 5 重量%的碳酸钠（分析纯，北京化工厂生产，下同）水溶液至混合液的 pH 为 9，滴加完毕后，继续搅拌 1 小时，将所得的沉淀过滤后用蒸馏 25 水反复洗涤至无 Cl<sup>-</sup>存在，在 110℃ 下干燥后在 550℃ 下焙烧 2 小时，得到基质 160 克，其中含有 ZrO<sub>2</sub> 27.5 重量%、ZnO 70 重量% 以及 CaO 助剂 2.5 重量%。

#### 3、催化剂的复合制备

30 将上述非晶态合金和基质以 2/3 的重量比进行机械混合、压片、粉碎并筛取 20-40 目的颗粒，得到催化剂。

### 比较例 4

采用以下方法制备催化剂：

用 40 克 62.5 重量%的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (分析纯, 淄博市荣瑞达粉体材料厂) 水溶液浸渍 70 克  $\text{SiO}_2$ , 接着在  $80^\circ\text{C}$  在干燥 6 小时、在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时, 然后在  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时, 得  $\text{CuO-SiO}_2$  复合物。

5 再用 40 克 12.5 重量%的  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  (分析纯, 湖南怀化银环冶炼有限公司) 水溶液浸渍所得到的  $\text{CuO-SiO}_2$  复合物, 接着在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 6 小时、在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时, 然后在  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时, 得到  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-CuO-SiO}_2$  复合物 (见图 3)。

最后用 32 克 50 重量%的作为杂多酸的磷钨酸 (HPW) (分析纯, 10 昆山兴邦钨钼科技有限公司) 浸渍上述得到的  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-CuO-SiO}_2$  复合物, 在  $80^\circ\text{C}$  下干燥 6 小时、再在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时, 然后在  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时, 得到含有负载杂多酸和助剂的基质, 其中杂多酸即磷钨酸的含量为 15.8 重量%, 助剂  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  的含量为 3.7% 重量, 助剂  $\text{CuO}$  的含量为 10.5 重量%。

15

#### 实施例 14

分别采用实施例 1-13 和比较例 1-4 中所得到的催化剂进行由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的过程。

在连续流动固定床反应器加压反应评价装置中进行气相反应。

20 向反应器中装填 1.5 克的催化剂后, 在反应前先用还原气吹扫容纳有催化剂的反应器 0.5 小时。还原完毕后调整至反应温度, 在一定的进料空速下将合成气通入反应器, 还原气具体组成、吹扫温度、具体操作条件和原料合成气的组成见表 2。反应进行 3 小时后取样分析。用 HP 6890 型气相色谱仪在线分析一氧化碳; 用 PORAPAK-N 色谱柱分  
25 析甲醇、二甲醚及低碳烯烃产物。

为了将实施例 1 与比较例 1-3 进行对比、以及将实施例 7 与比较例 4 对比, 使实施例 1 与比较例 1-3、实施例 7 与比较例 4 的操作条件及原料合成气的组成基本相同。

表 2

催化剂	还原气组成 (重量百分比)	吹扫 温度 /°C	进料 空速 /mL/g.h	反应 压力 /MPa	反应 温度 /°C	原料气组成 (重量百分比)
实施例 1	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	130	1000	4	230	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
比较例 1	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	130	1000	4	230	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
比较例 2	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	130	1000	4	230	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
比较例 3	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	130	1000	4	230	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
实施例 2	1 % H <sub>2</sub> , 99 % N <sub>2</sub>	600	1500	4	250	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
实施例 3	5 % H <sub>2</sub> , 95 % He	300	1500	4	270	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
实施例 4	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	240	1000	6	200	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
实施例 5	5 % H <sub>2</sub> , 95 % Ar	400	5000	4	270	42%CO,8%CO <sub>2</sub> ,50%H <sub>2</sub>
实施例 6	5%H <sub>2</sub> , 80%N <sub>2</sub> , 15%Ar	300	1500	1	290	42%CO,8%CO <sub>2</sub> ,50%H <sub>2</sub>
实施例 7	10 % H <sub>2</sub> , 90 % N <sub>2</sub>	280	2700	2	270	26%CO,2%CO <sub>2</sub> ,72%H <sub>2</sub>
比较例 4	10 % H <sub>2</sub> , 90 % N <sub>2</sub>	280	2700	2	270	26%CO,2%CO <sub>2</sub> ,72%H <sub>2</sub>
实施例 8	5%H <sub>2</sub> , 75%He, 20 % N <sub>2</sub>	400	9000	1	400	26%CO,2%CO <sub>2</sub> ,72%H <sub>2</sub>
实施例 9	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	300	1500	0.5	350	26%CO,2%CO <sub>2</sub> ,72%H <sub>2</sub>
实施例 10	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	400	1500	0.5	300	42%CO,8%CO <sub>2</sub> ,50%H <sub>2</sub>
实施例 11	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	130	1000	4	230	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
实施例 12	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	130	1000	4	230	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>
实施例 13	5 % H <sub>2</sub> , 95 % N <sub>2</sub>	130	1000	4	230	31%CO,6%CO <sub>2</sub> ,63%H <sub>2</sub>

由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的过程中 CO 转化率、甲醇及二甲醚的相对选择性、乙烯和丙烯的选择性以及碳利用率采用以下式子计算，计算结果见表 3。

CO 转化率(%) = 反应消耗的 CO 摩尔数 / 投入反应的 CO 摩尔数

二甲醚选择性(%) = 反应生成的二甲醚摩尔数 / 反应消耗的 CO 摩尔数

甲醇选择性(%) = 反应生成的甲醇摩尔数 / 反应消耗的 CO 摩尔数

10 乙烯选择性(%) = (反应生成的乙烯摩尔数 × 2) / 反应消耗的 CO 摩尔数

丙烯选择性(%) = (反应生成的丙烯摩尔数 × 3) / 反应消耗的 CO 摩尔数

碳利用率(%) = (反应消耗的 CO 摩尔数 - 反应生成的 CO<sub>2</sub> 摩尔数) / 投入反应的 CO 摩尔数

5

表 3

催化剂	CO 转化率(%)	二甲醚 选择性(%)	甲醇 选择性(%)	乙烯 选择性(%)	丙烯 选择性(%)	碳利用率(%)
实施例 1	80	93	3	1.9	1.5	64
比较例 1	70	72	23	1.4	1	59
比较例 2	75	80	16	1.5	1.2	61
比较例 3	76	64	30	1.0	1.2	65
实施例 2	85	90	2	1.3	1.1	65
实施例 3	84	90	2	1.5	1.2	65
实施例 4	87	91	4	2.7	1.9	66
实施例 5	91	92	2	2.3	1.7	65
实施例 6	93	1	-	19	18	66
实施例 7	94	5	-	23	17	67
比较例 4	30	12	5	5	14	20
实施例 8	95	21	0.6	26	20	70
实施例 9	93	23	-	34	26	71
实施例 10	92	18	0.1	25	20	64
实施例 11	85	92	4	1.8	1.4	66
实施例 12	88	93	3	1.9	1.5	64
实施例 13	87	92	4.2	1.8	1.5	65

从上述表 3 可以看出，在由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的过程中，本发明提供的催化剂具有优良的催化活性、很高的目的产物的选择性、以及很高的碳利用率。



## 权 利 要 求

- 1、一种由合成气制备甲醇、二甲醚和低碳烯烃的方法，该方法包括在使合成气转化为甲醇、二甲醚和低碳烯烃的条件下，将合成气与  
5 催化剂接触，其特征在于，所述催化剂含有非晶态合金，所述非晶态合金由第一成分 Al 和第二成分组成，该第二成分选自元素周期表中 IA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII、镧系元素以及它们的氧化物中的一种或几种，且所述第二成分不为铝。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，其中，基于所述非晶态合金的总  
10 重量，铝的含量为 0.5-60 重量%，第二成分的含量为 40-99.5 重量%。
- 3、根据权利要求 1 所述的方法，其中，基于所述非晶态合金的总重量，铝的含量为 20-55 重量%，第二成分的含量为 45-80 重量%。
- 4、根据权利要求 1 所述的方法，其中，基于所述非晶态合金的总重量，铝的含量为 0.5-20 重量%，第二成分的含量为 80-99.5 重量%。
- 15 5、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述第二成分选自镧系元素、元素周期表第 IA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族的第 3-5 周期的元素以及它们的氧化物中的一种或几种。
- 6、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述第二成分选自铜、锌、钒、铬、锰、铁、钴、镍、钾、锆、钼、锡、碳、硅、镧、磷和它们的  
20 氧化物中的一种或几种。
- 7、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第二成分包含铜或其氧化物。
- 8、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第二成分包含铜和锌或其氧化物。
- 25 9、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第二成分由铜和锌或其氧化物组成。
- 10、根据权利要求 7 所述的方法，其中当所述非晶态合金中存在 VIII 族元素或其氧化物时，其含量低于 30 重量%，基于所述非晶态合金的总重量。
- 30 11、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述催化剂还含有基质，所述非晶态合金分散在所述基质中，且基于所述催化剂的总重量，所述非晶态合金的含量为 20-90 重量%，所述基质的含量为 10-80 重量%。

12、根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述基质选自无氧化性多孔无机氧化物、分子筛、活性炭、粘土、磷酸盐、硫酸盐和金属卤化物中的一种或几种。

13、根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述基质含有助剂，所述助剂负载在基质中/上并选自元素周期表中 IA、IIA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IVB、VIII、镧系元素和它们的氧化物中的一种或几种。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述助剂为镧系元素、元素周期表第 IA、IIIA、IVA、VA、IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族的第 3-5 周期的元素以及它们的氧化物中的一种或几种。

15、根据权利要求 13 所述的方法，其中，所述助剂为 K、Ca、Mg、Ga、Sn、P、Cu、Zn、Zr、Fe、La 和它们的氧化物中的一种或几种。

16、根据权利要求 13 所述的方法，其中，基于所述基质的重量，所述助剂的含量为 0.5-40 重量%。

17、根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述使合成气转化为甲醇、二甲醚和低碳烯烃的条件包括反应的温度为 200-400℃，反应的压力为 0.5-6MPa，合成气的进料空速为 1000-10000mL/g·h，且合成气中 H<sub>2</sub> 与 CO 的摩尔比为 1-3。

18、根据权利要求 17 所述的方法，其中反应的温度为 200-270℃、反应的压力为 1-6MPa 时，反应以甲醇和二甲醚为主要产品，低碳烯烃为副产品。

19、根据权利要求 17 所述的方法，其中反应的温度为 270-400℃、反应的压力为 0.5-2MPa 时，反应以低碳烯烃为主要产品，甲醇和二甲醚为副产品。

20、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述非晶态合金的制备步骤包括：将第一成分铝以及所述第二成分的混合物在真空中以及高于它们的熔点的温度下合金化，再用真空急冷法快淬，然后将所得合金粉化。

21、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述催化剂的制备包括用碱溶液对所述非晶态合金或所述催化剂进行碱洗以抽提非晶态合金中的部分铝的步骤。

22、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述非晶态合金为尺寸 ≤ 500 目的粉末。

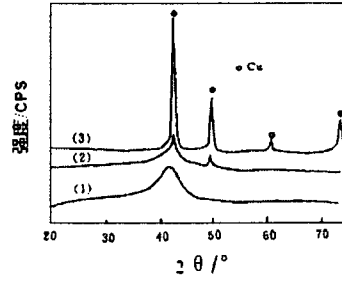


图 1 XRD 谱图 ((1)实施例 1 催化剂, (2)比较例 1 催化剂, (3)比较例 2 催化剂)

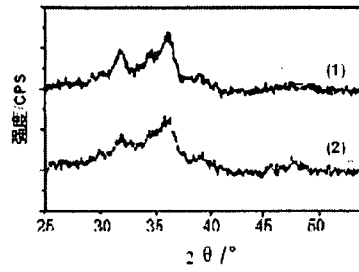


图 2 XRD 谱图 ((1)实施例 8 催化剂, (2)实施例 9 催化剂)

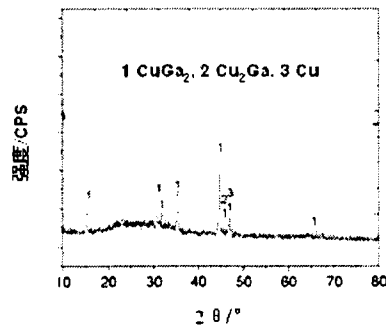


图 3 比较例 4 催化剂 XRD 谱图

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/001325

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C27/06 (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)

IPC: C07C27/-, C07C41/-, C07C43/-, B01J23/-, B01J21/-

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA: synthesis gas, syngas, transform, methanol, dimethyl ether, alkene, olefin, alloy, amorphous, catalyst, aluminium, aluminum, copper

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US4349464A (UNISEARCH LTD.) 14 Sep.1982 (14.09.1982) description, columns 2-3	1-22
Y	CN1073726A (RES. INST. PETROLEUM PROCESSING SINOPEC et al.) 30 Jun.1993 (30.06.1993) description, page 1, paragraph 2	1-22
Y	CN1683076A (CHINA PETRO. CHEM. CORP. et al.)19 Oct.2005 (19.10.2005) claim 8	4
A	WANG Li, Researching Progress for Catalyst of Methanol Synthesis, Chemical Fertilizer Design, June 2007, vol.45, No.3, pages 55-58	1-22

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  
08 Feb.2010 (08.02.2010)

Date of mailing of the international search report  
**11 Mar. 2010 (11.03.2010)**

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  
**WANG Jing**  
Telephone No. (86-10)62414446

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

International application No.  
PCT/CN2009/001325

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US4349464A	14.09.1982	AU6509880A	25.06.1981
		FR2471963A	26.06.1981
		GB2066856A	15.07.1981
		GB2066856B	17.08.1983
		DE3046840A	03.09.1981
		DE3046840C	17.11.1988
		JP56124443A	30.09.1981
		JP59014254B	03.04.1984
		JP1239022C	13.11.1984
		US4366260A	28.12.1982
		CA1153354A	06.09.1983
		AU535073B	01.03.1984
		CN1073726A	30.06.1993
CN1683076A	19.10.2005	CN100336589C	12.09.2007

国际检索报告

国际申请号  
PCT/CN2009/001325

<b>A. 主题的分类</b>		
C07C27/06 (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>B. 检索领域</b>		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C07C27/-, C07C41/-, C07C43/-, B01J23/-, B01J21/-		
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))		
CNPAT、中国期刊网全文数据库: 合成气, 转化, 甲醇, 二甲醚, 烯烃, 合金, 非晶态, 催化剂, 铝, 铜, WPI、EPODOC、CA: synthesis gas, syngas, transform, methanol, dimethyl ether, alkene, olefin, alloy, amorphous, catalyst, aluminium, aluminum, copper		
<b>C. 相关文件</b>		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	US4349464A(UNISEARCH LTD.) 14.9 月 1982 (14.09.1982)说明书第 2-3 栏	1-22
Y	CN1073726A (中国石油化工总公司石油化工科学研究院等) 30.6 月 1993 (30.06.1993) 说明书第 1 页第 2 段	1-22
Y	CN1683076A(中国石油化工股份有限公司等)19.10 月 2005 (19.10.2005) 权利要求 8	4
A	王莉, 合成甲醇催化剂的研究进展, 化肥设计, 2007 年 6 月, 第 45 卷, 第 3 期, 第 55-58 页	1-22
<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。		
* 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 08.2 月 2010(08.02.2010)		国际检索报告邮寄日期 11.3 月 2010 (11.03.2010)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 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  王静  电话号码: (86-10) 62414446

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2009/001325**

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US4349464A	14.09.1982	AU6509880A	25.06.1981
		FR2471963A	26.06.1981
		GB2066856A	15.07.1981
		GB2066856B	17.08.1983
		DE3046840A	03.09.1981
		DE3046840C	17.11.1988
		JP56124443A	30.09.1981
		JP59014254B	03.04.1984
		JP1239022C	13.11.1984
		US4366260A	28.12.1982
		CA1153354A	06.09.1983
		AU535073B	01.03.1984
		CN1073726A	30.06.1993
CN1683076A	19.10.2005	CN100336589C	12.09.2007