

(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 10 月 25 日 (25.10.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/192530 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/70 (2006.01) **C07C 5/22** (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/083583
- (22) 国际申请日: 2018 年 4 月 18 日 (18.04.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710266276.8 2017年4月21日 (21.04.2017) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 张香文 (ZHANG, Xiangwen); 中国天津市南开区卫津路 92 号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。李国柱 (LI, Guozhu); 中国天津市南开区卫津路 92 号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。刘林林 (LIU, Linlin); 中国天津市南开区卫津路 92 号邹吉军, Tianjin 300072 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市领专知识产权代理有限公司 (BEIJING LINGZHUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国北京市海淀区花园东路 30 号花园饭店 5 号楼 5418 室杨兵, 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, 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: COMPOUND STRUCTURE MOLECULAR SIEVE AND PREPARATION METHOD AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种复合结构分子筛及其制备方法与应用

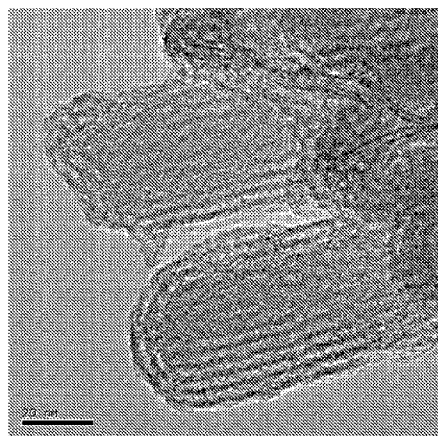


图 4

(57) Abstract: The invention discloses a compound molecular sieve and preparation method thereof. The compound molecular sieve takes an MTT micropore molecular sieve as a core and takes an MCM-41 mesopore molecular sieve as a shell. The catalyst supported on the composite molecular sieve can be used in a hydroisomerization reaction.

(57) 摘要: 一种复合分子筛及其制备方法, 其中复合分子筛以 MTT 微孔分子筛为核, 以 MCM-41 介孔分子筛为壳。以该复合分子筛为载体的催化剂可用于加氢异构化反应中。



WO 2018/192530 A1

一种复合结构分子筛及其制备方法与应用

技术领域

本发明属于催化剂技术领域，具体涉及一种复合结构分子筛及其制备方法与应用。

背景技术

石油产品，如润滑油、喷气燃料的凝点、冰点、倾点等是人们关注的重点。近年来，利用煤通过费托合成法得到的产品更加洁净，具有无硫、无氮、低芳烃的特点，作为制造喷气燃料、润滑油等的原料油而受到瞩目。然而，由于高含量正构烷烃的存在，费托合成的产品具有较高的凝点和低温流动性差等缺点。为了降低倾点和凝点，可采用加氢异构化的方法，使直链烷烃重排产生支链产物来达到所希望的效果。

催化剂在加氢异构化反应中起到重要作用。加氢异构化所使用催化剂多以分子筛为催化剂载体来提供酸性位，并通过负载贵金属实现加氢脱氢功能。

专利 CN 104334271 A 公开了一种氢化异构化催化剂的制造方法和润滑油基础油的制造方法，该催化剂选自 ZSM-22 沸石(TON 结构)、ZSM-23 沸石(MTT 结构)、SSZ-32 沸石(MTT 结构)和 ZSM-48 沸石中的至少一种，对其进行特定的敛缝处理，最后得到氢化异构化催化剂；专利 CN 104220169 A 公开了一种 ZSM-22 沸石氢化异构化催化剂及其制造方法，该氢化异构化催化剂的沸石载体为由 ZSM-22 沸石、ZSM-23 沸石、SSZ-32 沸石、以及 ZSM-48 沸石中的至少一种；专利 CN200680036697.1 公开了一种使用沸石 MTT 和 MTW 的异构脱蜡方法，其中所述的催化剂优选为氢型的沸石 MTT 与 MTW 的组合，且所述 MTT 和 MTW 沸石的晶体尺寸小于 0.1 微米；专利 US7390763 B2 公开了一种小晶粒 MTT 结构分子筛的制备方法及其在 C₁₀+正构烷烃的异构降凝中的应用，使用小晶粒 MTT 结构分子筛可以使目标产物收率提高 7.14%。

MTT 结构分子筛由于其独特的孔结构和酸碱性，非常适合催化烷烃的加氢异构反应。MTT 结构分子筛中规则的十元环孔道结构和可调节的酸性质，为临氢异构降凝反应提供了先决条件，其晶粒尺寸和形貌结构的变化可以进一步调控其催化性能；专利 CN 103153860 A 提出了一种不存在胺组分的情况下制备小晶粒分

子筛的方法。MTT 结构分子筛的孔道尺寸为 $0.52\text{nm} \times 0.45\text{nm}$ ，由于其独特的孔道结构和适宜的酸性，能够优化多孔催化剂的孔性质和活性位的合理配置，对正构烷烃的异构降凝反应具有优异的催化性能。但是 MTT 结构分子筛的孔道结构对多支链异构产物的生成和扩散有限制作用，会导致异构产物发生二次反应，即裂解反应，裂解产物促进积碳的生成，易堵塞催化剂孔道。因此临氢异构反应中使用的 MTT 分子筛催化剂的活性、选择性和稳定性还不够理想，有待进一步提高。

发明内容

为了解决上述问题，本发明提供了一种具有微介孔复合结构、高外比表面积 of 的核壳结构分子筛其制备方法及其制备的临氢异构化催化剂。微孔-介孔复合分子筛具有微孔和介孔双模型孔分布，结合了介孔材料的孔道可调与微孔分子筛酸性较强和高水热稳定性的优势，可使两种材料优势互补、起到协同作用；分子筛的孔口数量与其外表面积的大小密切相关，复合分子筛因其较高的比表面积和较大的孔道结构，加氢异构反应中表现出更高的活性、选择性和稳定性，减少了积碳的生成，提高正构烷烃的异构率和目标产品收率，从而降低产物的凝点，提高产品的性能。

本发明第一方面提供一种复合分子筛催化剂，所述催化剂以 MTT 微孔分子筛为核，以 MCM-41 介孔分子筛为壳，可简称为 MCM-41@MTT 分子筛。

其中所述 MTT 微孔分子筛和 MCM-41 介孔分子筛均是分子筛领域中已知类型的分子筛，其孔径大小和孔结构类型以及分子筛晶型早已经是公知信息，本领域技术人员可查阅本领域专利和论文来知晓。

本发明第二方面提供所述复合分子筛的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将 MTT 分子筛粉末、碱液和表面活性剂混合均匀，升温至 $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 反应 $12 \sim 48\text{h}$ 后降温，滴加酸液使 pH 为 $8 \sim 9$ ，再升温至 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 反应 $12 \sim 72\text{h}$ 后降温，分离出固体，用去离子水洗至中性，在 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 下干燥得到固体物；

(2) 将步骤 (1) 得到的固体物在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 下煅烧 $3 \sim 5\text{h}$ 后降温，得到所述复合分子筛。

优选地，步骤 (1) 所述的碱液为无机碱液，如 NaOH、KOH 溶液等；或有

机碱液，如四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵溶液等，所述碱液的浓度为 0.2～1.0 mol/L，所述碱液与所述 MTT 分子筛的质量比为 5:1～25:1；

优选地，步骤（1）所述的表面活性剂为碳原子个数为三个以上的长链烷基三甲基溴化铵（CTAB）：如十烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵等，其加入量为所述 MTT 分子筛的质量的 1～4 倍。

本发明第三方面提供一种加氢异构化催化剂，其包括载体和加氢-脱氢活性组分，其中所述载体为 MCM-41@MTT 复合分子筛，所述加氢-脱氢活性组分为 Pt 或 Pd，加氢-脱氢活性组分负载量为该加氢异构化催化剂总质量的 0.5 wt %。

本发明第四方面提供所述的加氢异构化催化剂用于将正构烷烃临氢异构化为异构烷烃（如异构降凝和异构脱蜡）、加氢裂化和加氢脱氧的用途，其用于增加催化活性和/或提高选择性和/或减少积碳和/或延长催化剂寿命。

本发明的有益效果：本发明提供了一种具有微介孔复合结构、高比表面积的核壳分子筛催化剂 MCM-41@MTT，具有适宜的酸性、较多的孔口数量、较高的比表面积和孔容、较大的活性位。较适宜的酸性位浓度和酸强度有利于减少二次反应-裂解反应的发生，在提高异构选择性的同时降低裂解产物的生成，减少积碳生成，提高了催化剂的异构化率和稳定性；同时，催化剂的孔口数量增多，孔道扩散性增强，有利于反应物和生成物扩散出分子筛孔道；在增加了异构选择性，减少了积碳的生成，延长了催化剂寿命。

附图说明

图 1 为对比例和实施例 1 制得的分子筛的粉末 XRD 图；

图 2 为对比例和实施例 1 制得的分子筛的 N₂ 吸附-脱附等温曲线；

图 3 为对比例制得的分子筛的 TEM 图；

图 4 为实施例 1 制得的分子筛的 TEM 图；

图 5 为对比例和实施例对脂肪酸的加氢脱氧转化率的对比图。

图 6 为对比例和实施例对脂肪酸的加氢脱氧选择性的对比图。

具体实施方式

为了对本发明的技术特征、目的和有益效果更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，下面的实施例体现了本发明描述的过程，但本发明

并不局限于这些实例。

对比例 1:

本对比例提供了一种 MTT 结构分子筛负载贵金属 Pt 催化剂的制备方法，具体的步骤如下：

称取 1.53 g 的 1,3-二异丙基咪唑氯 (1mol/L) 于聚四氟釜衬中，再向其中加入 22.52 g 高纯水，摇匀；然后加入 12.03 g 氢氧化钾溶液 (1mol/L)，室温下搅拌 30min；向上述的碱性溶液中加入 7.62 g 的硅溶胶、2.5 g 硅铝溶胶、0.9 g 异丁胺，搅拌均匀。然后反应物凝胶装入带聚四氟乙烯内衬水热合成釜中，密封，在自生压力下 175 °C，晶化 8 天；取出晶化产物，冷却，离心分离，并用去离子水洗至中性，在 120 °C 烘箱中干燥；然后将其置于马弗炉中，600 °C 煅烧 6h，得到目标产物。负载贵金属 Pt，负载量为 0.5 wt %。

该类分子筛的粉末 XRD 衍射图谱如图 1 中的曲线所示，N₂ 吸附-脱附等温曲线如图 2 中的曲线所示，TEM 图如图 3 所示。

实施例 1

本实施例提供了一种具有微介孔复合结构的核壳 MCM-41@MTT 分子筛，其制备方法如下：

将 2 g MTT 分子筛核、20ml 0.3mol/L 的碱液加入到反应釜中，搅拌 30min，然后再加入 4 g 表面活性剂，继续搅拌 30min，在 150°C 均相反应器中搅拌反应 24h；降温，通过滴加 3 mol/L 的盐酸溶液，调节混合液的 pH 为 8~9 之间，再在 120°C 下，晶化 48h；取出晶化产物，水冷后取出其中的混合物进行离心分离，并用去离子水洗至中性，在 120 °C 烘箱中干燥。

然后将分子筛置于马弗炉中，550 °C 煅烧 4h，得到 MCM-41@MTT 分子筛。然后采用等体积浸渍法负载贵金属 Pt，负载量为 0.5 wt %。

实施例 2

将 2g MTT 分子筛核、20 ml 的 0.2 mol/L 无机碱 (NaOH 或 KOH) 溶液加入到反应釜中，搅拌 30 min，然后再加入 3 g 表面活性剂，其他操作类同于实施例 1，得到 MCM-41@MTT 分子筛。负载贵金属 Pt，负载量为 0.5 wt %。

实施例 3

将 2g MTT 结构分子筛粉末及 4g 表面活性剂加入到 20mL、0.5mol/L 的有机

碱 TAAOH (四甲基氢氧化铵或四乙基氢氧化铵) 溶液中, 充分混合后在室温下搅拌 30 min, 然后转移到晶化釜中, 于 180 °C 搅拌反应 24h。降温, 通过逐滴加入 3 mol/L 的 HCl 溶液, 将混合体系的 pH 值调至 8.5, 之后于 120°C 晶化 24 h; 将晶化釜取出, 水冷后取出其中的混合物进行离心分离、将固体水洗至中性。最后将固体粉末于 120°C 烘箱中干燥, 然后将分子筛置于马弗炉中, 550°C 煅烧 4h, 得到 MCM-41@MTT 分子筛。用乙醇作溶剂的过量浸渍法负载贵金属 Pd, 负载量为 0.5 wt %。

该类分子筛的粉末 XRD 衍射图谱如图 1 中的曲线所示, N₂ 吸附-脱附等温曲线如图 2 中的曲线所示, TEM 图如图 4 所示。

实施例 4: 正构烷烃加氢异构反应

将对比例和实施例 1 中制得的催化剂应用到 n-C₁₂~n-C₂₃ 混合正构烷烃的加氢异构降凝反应中; 对比可得, 在不同的反应温度下, Pt/MCM-41@MTT 催化剂的转化率和异构量比 Pt/MTT 催化剂的转化率和异构量均大幅提升, 说明本发明制得的具有核壳结构的微介孔复合分子筛 MCM-41@MTT 催化剂应用到正构烷烃的异构反应中, 可以高活性、高选择性地制得异构烷烃混合物, 如表 1 所示。并且本发明制得的具有核壳结构的微介孔复合分子筛 MCM-41@MTT 催化剂连续运行 7 天异构化收率稳定, 如表 2 所示。说明本发明的具有核壳结构的微介孔复合分子筛 MCM-41@MTT 催化剂具有良好的稳定性能, 积碳生成的很少, 催化剂连续运行 7 天异构化收率稳定。

表 1 催化性能评价结果

温度 /°C	压力 /MPa	取样时间	转化率/%	C ₅ -C ₁₁ /%	C ₁₂ -C ₂₃ 异 构量/%	异构选 择性/%	原料冰 点/°C	产物冰 点/°C
Pt/MCM-41@MTT 催化剂								
260	5	24h	57.572	3.958	53.614	93.13	21	0
270	5	24h	84.911	8.959	75.952	89.45	21	-20
Pt/MTT 催化剂								
260	5	24h	49.23	2.70	46.53	94.52	21	10
270	5	24h	64.69	3.67	61.02	94.33	21	-1

表 2 Pt/MCM-41@MTT 催化剂的稳定性评价

运行时间	270°C, 异构产物液相收率, %
1d	96.0%
2d	96.2%
3d	95.7%
4d	95.8%
5d	96.4%
6d	95.5%
7d	96.1%

实施例 5：正构烷烃的异构脱蜡

将实施例中制得的 Pt/MCM-41@MTT 催化剂应用到 $n\text{-C}_{20}\sim n\text{-C}_{40}$ 混合正构烷烃的异构脱蜡制备润滑油基础油中, 得到 III 类+润滑油基础油的收率在 50% 以上。说明本发明制得的具有核壳结构的微介孔复合分子筛 MCM-41@MTT 催化剂应用到正构烷烃的异构脱蜡反应中, 可以高活性、高选择性地制得润滑油基础油。

实施例 6：脂肪酸的加氢脱氧

将对比例和实施例（实施例 1 和实施例 3）制得的催化剂应用到棕榈酸和硬脂酸的加氢脱氧制备高品质柴油反应中, 如图 5 所示, 在低温时实施例的脂肪酸总转化率高于对比例（实施例 1 和实施例 3 的转化率相同）, 且 MCM-41@MTT 催化剂的目标碳数 $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{18}$ 的选择性明显高于 MTT 催化剂, 如图 6 所示。说明本发明制得的具有核壳结构的微介孔复合分子筛 MCM-41@MTT 催化剂应用到脂肪酸的加氢脱氧反应中, 可以高活性、高选择性地制得高品质柴油。

1、一种复合分子筛，其特征在于，所述复合分子筛以 MTT 微孔分子筛为核，以 MCM-41 介孔分子筛为壳。

2、一种根据权利要求 1 所述复合分子筛的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将 MTT 分子筛粉末、碱液和表面活性剂混合均匀，升温至 150~180 °C 反应 12~48h 后降温，滴加酸液使 pH 为 8~9，再升温至 110~130 °C 反应 12~72h 后降温，分离出固体，用去离子水洗至中性，在 110~130 °C 下干燥得到固体物；

(2) 将步骤 (1) 得到的固体物在 500~600 °C 下煅烧 3~5h 后降温，得到所述复合分子筛。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 所述的碱液为无机碱液或有机碱液，所述碱液的浓度为 0.2~1.0 mol/L，所述碱液与所述 MTT 分子筛的质量比为 5:1~25:1。

4、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 所述的表面活性剂为碳原子个数为三个以上的长链烷基三甲基溴化铵，其加入量为所述 MTT 分子筛的质量的 1~4 倍。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述长链烷基三甲基溴化铵为十烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基溴化铵。

6、一种加氢异构化催化剂，其特征在于，其包括载体和加氢-脱氢活性组分，其中所述载体为权利要求 1 所述的复合分子筛，所述加氢-脱氢活性组分为 Pt 或 Pd，加氢-脱氢活性组分负载量为该加氢异构化催化剂总质量的 0.5 %。

7、根据权利要求 6 所述的加氢异构化催化剂用于将正构烷烃加氢异构化为异构烷烃的用途，其用于增加催化活性和/或提高选择性和/或减少积碳和/或延长催化剂寿命。

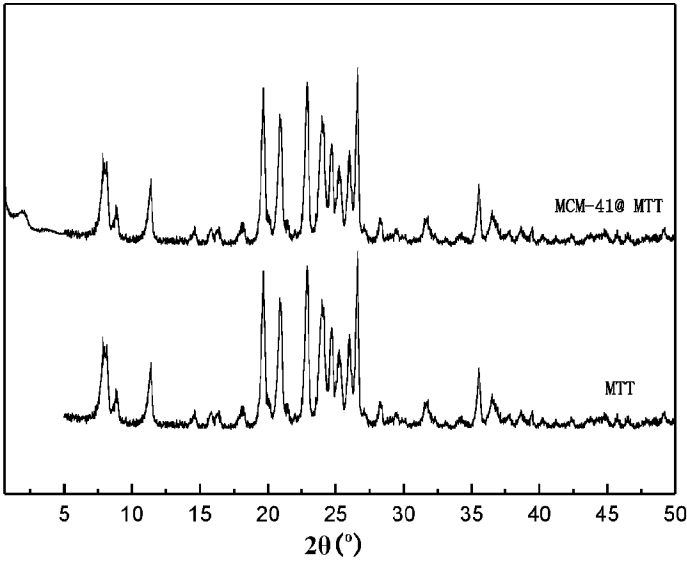


图 1

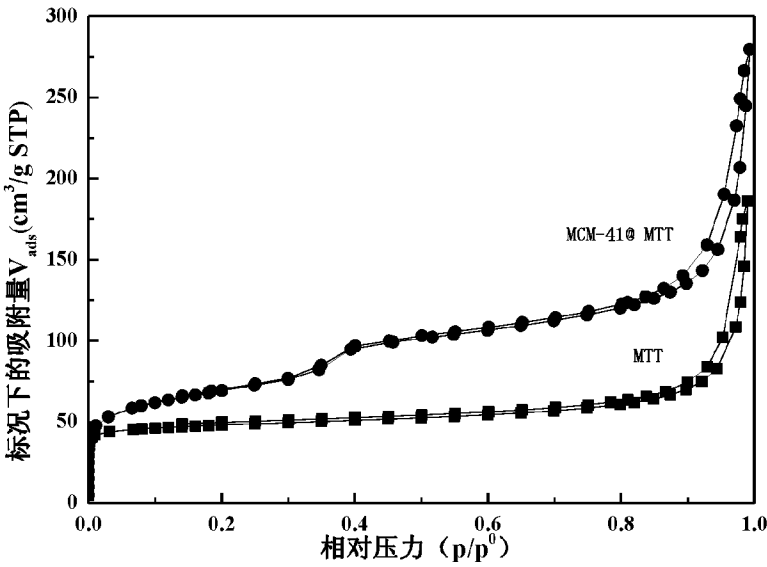


图 2

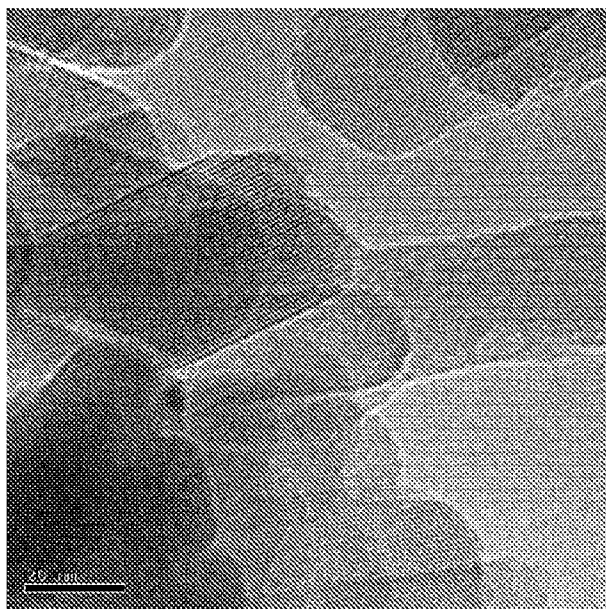


图 3

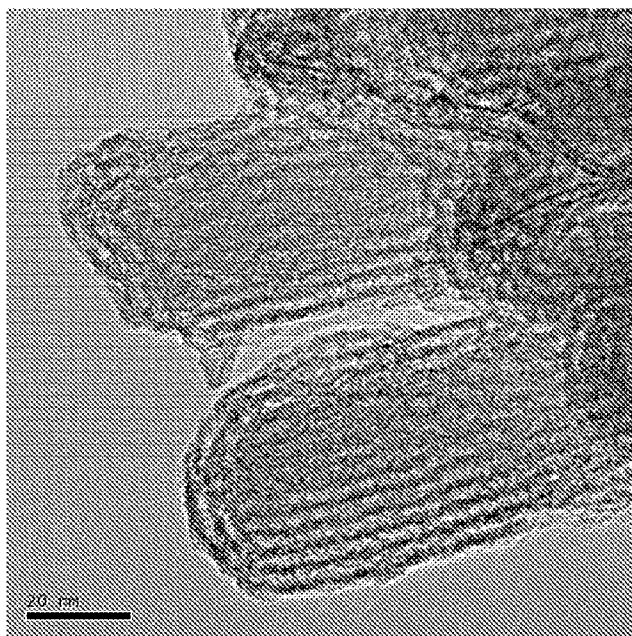


图 4

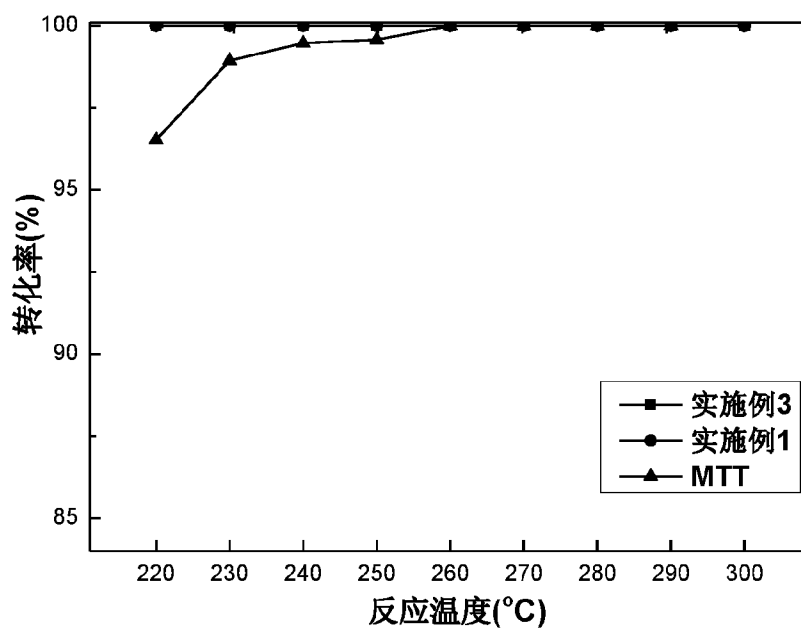


图 5

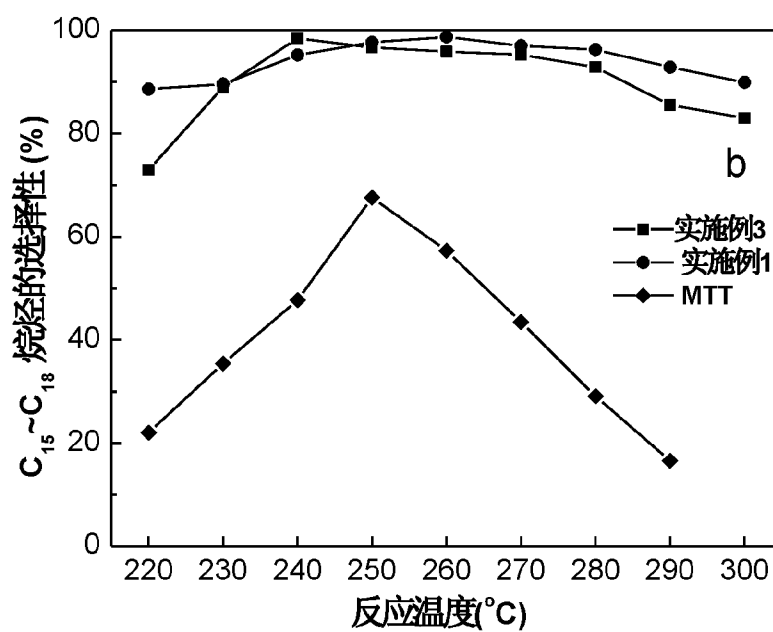


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/083583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/70 (2006.01) i; B01J 29/74 (2006.01) i; C07C 5/22 (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/-, C07C 5/-

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, VEN, GOOGLESCHOLAR: MTT, MCM-41, ZSM-23, 介孔, 微孔, 分子筛, 沸石, 核, 壳, 包裹, 包覆, 芯, 加氢, 异构化, meso, micro, molecular sieve, zeolite, core, shell, yolk, coat+, encapsul+, hydrogen+, isomeriz+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106955734 A (TIANJIN UNIVERSITY), 18 July 2017 (18.07.2017), claims 1-7	1-7
X	CN 106513035 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORPORATION et al.), 22 March 2017 (22.03.2017), embodiment 5, and description, paragraph 42	1, 6, 7
Y	CN 106513035 A (CHINA NATIONAL OFFSHORE OIL CORPORATION et al.), 22 March 2017 (22.03.2017), embodiment 5, and description, paragraph 42	2-5
Y	CN 1597516 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 23 March 2005 (23.03.2005), description, page 3, paragraph 2 to page 4, paragraph 10, and embodiment 1	2-5
Y	CN 105032478 A (CHINA SYNFUELS TECHNOLOGY CO., LTD.), 11 November 2015 (11.11.2015), description, paragraphs 4-7 and 18-38	2-5
X	CN 101094719 A (NESTE OIL OYJ), 26 December 2007 (26.12.2007), claims 1, 3 and 4, and embodiment 46	1, 6, 7
A	GB 2451863 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC.), 18 February 2009 (18.02.2009), entire document	1-7

☐ 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 25 June 2018	Date of mailing of the international search report 02 July 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 PAN, Hui Telephone No. 86-(010)-62084769

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/083583

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106955734 A	18 July 2017	None	
CN 106513035 A	22 March 2017	None	
CN 1597516 A	23 March 2005	CN 1282607 C	01 November 2006
CN 105032478 A	11 November 2015	None	
CN 101094719 A	26 December 2007	FI 20041675 A	29 June 2006
		FI 20041675 A0	28 December 2004
		FI 119801 B	31 March 2009
		CN 101094719 B	22 August 2012
		ZA 200705086 A	27 August 2008
		ZA 200705086 B	27 August 2008
GB 2451863 A	18 February 2009	GB 0715893 D0	26 September 2007

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/083583

A. 主题的分类

B01J 29/70(2006.01)i; B01J 29/74(2006.01)i; C07C 5/22(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)

B01J 29/-, C07C 5/-

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, VEN, GOOGLESCHOLAR; MTT, MCM-41, ZSM-23, 介孔, 微孔, 分子筛, 沸石, 核, 壳, 包裹, 包覆, 芯, 加氢, 异构化, meso, micro, molecular sieve, zeolite, core, shell, yolk, coat+, encapsul+, hydro-gen+, isomeriz+

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
PX	CN 106955734 A (天津大学) 2017年 7月 18日 (2017 - 07 - 18) 权利要求1-7	1-7
X	CN 106513035 A (中国海洋石油总公司等) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 实施例5, 说明书第42段	1, 6, 7
Y	CN 106513035 A (中国海洋石油总公司等) 2017年 3月 22日 (2017 - 03 - 22) 实施例5, 说明书第42段	2-5
Y	CN 1597516 A (太原理工大学) 2005年 3月 23日 (2005 - 03 - 23) 说明书第3页第2段-第4页第10段, 实施例1	2-5
Y	CN 105032478 A (中科合成油技术有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第4-7段, 18-38段	2-5
X	CN 101094719 A (耐思特石油公司) 2007年 12月 26日 (2007 - 12 - 26) 权利要求1, 3, 4, 实施例46	1, 6, 7
A	GB 2451863 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC) 2009年 2月 18日 (2009 - 02 - 18) 全文	1-7

☐ 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 6月 25日

国际检索报告邮寄日期

2018年 7月 2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

潘慧

电话号码 86-(010)-62084769

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/083583

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	106955734	A	2017年 7月 18日	无			
CN	106513035	A	2017年 3月 22日	无			
CN	1597516	A	2005年 3月 23日	CN	1282607	C	2006年 11月 1日
CN	105032478	A	2015年 11月 11日	无			
CN	101094719	A	2007年 12月 26日	FI	20041675	A	2006年 6月 29日
				FI	20041675	A0	2004年 12月 28日
				FI	119801	B	2009年 3月 31日
				CN	101094719	B	2012年 8月 22日
				ZA	200705086	A	2008年 8月 27日
				ZA	200705086	B	2008年 8月 27日
GB	2451863	A	2009年 2月 18日	GB	0715893	D0	2007年 9月 26日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)