

(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



PCT



(43) 国际公布日
2008 年 2 月 21 日 (21.02.2008)

(10) 国际公布号
WO 2008/019585 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/54 (2006.01) *B01J 27/14* (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)
457 号, Liaoning 116023 (CN)。 杨越(YANG, Yue)
[CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning
116023 (CN)。
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/002349 (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)。
- (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:
200610089170.7
2006 年 8 月 8 日 (08.08.2006) CN
200610160685.1
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)。 杨立新
(YANG, Lixin) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路
- (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。

(54) Title: A METHOD FOR MODIFYING MICROPORE MOLECULAR SIEVE OF SILICOALUMINUM PHOSPHATE
BY USING METAL

(54) 发明名称: 一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法

(57) Abstract: A method for modifying micropore molecular sieves of silicoaluminum phosphate by using metals is provided. The said method comprises mixing the powder of molecular sieves of silicoaluminum phosphate, such as SAPO-34, with a compound of alkaline earth (Ca, Sr or Ba) and/or transition metal (Cu or Zn), by using immersion method or mechanical grinding method. The modified molecular sieve can be used as catalyst for converting oxygenate feeds into olefins, which has a higher initial selectivity for low carbon olefins than unmodified molecular sieves.

(57) 摘要:

提供一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法, 其采用浸渍法或机械研磨的方法将碱金属(钙、锶或钡)和/或过渡金属(铜或锌)的化合物与小孔磷硅铝分子筛原粉如 SAPO-34 混合, 制备改性分子筛。改性分子筛用作含氧化合物转化制烯烃反应的催化剂, 显示了比未改性分子筛高的低碳烯烃初始选择性。

WO 2008/019585 A1

一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法，及金属改性分子筛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

10 低碳烯烃是石油化工的基础原料。随着世界经济的发展,其需求呈逐年增加的趋势。目前制取乙烯、丙烯的主要路线是通过石脑油裂解。由于石油是不可再生的资源且储藏量有限,因此研究和开发新的低碳烯烃生产技术具有重要的意义。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技术。

15 1984年,美国联合碳化物公司(UCC)开发了新型磷硅铝系列分子筛(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,人们开始将小孔且酸性适中的SAPO分子筛用于MTO反应,如SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44等(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

20 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。

在以分子筛作为催化剂的反应中,对分子筛改性以提高催化反应的活性、选择性

25 是一种常用的手段。如CN1167654A公布了使用Cu、Co、Ni、Ca、Ba或Sr对SAPO-34进行改性,同时加入粘结剂和造孔剂制备甲醇或二甲醚转化为低碳烯烃的催化剂。金属通过直接原位合成或浸渍的方法引入到SAPO-34分子筛中,金属在分子筛中的质量含量为0.01-0.15%。CN1216941A报道了使用钙、锶和钡及其混合物对小孔分子筛进行改性的方法及它们在含氧化合物转化中的应用。该专利对分子筛的改性方法分为两

30 种,一为直接原位合成,二为采用浸渍法对合成后的分子筛原粉进行改性。US4752651

报道了用碱土金属铍和镁对非沸石的小孔分子筛进行改性。JP94074134 公布了碱土金属改性分子筛的方法,其所指的分子筛孔径介于大孔沸石如 X 和 Y 型沸石和小孔分子筛如毛沸石和菱沸石之间。US2004224839 报道了采用有机金属试剂修饰焙烧型 SAPO 分子筛如 SAPO-34 的方法。

5

发明内容

本发明的目的在于提供一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法。

为达到上述目的,本发明的技术解决方案是提供一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法,其采用浸渍法或机械研磨的方法将含碱金属和/或过渡金属的化合物与小孔磷硅铝分子筛原粉混合,制备改性分子筛。

10

所述的方法,其所述小孔磷硅铝分子筛为 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-35, SAPO-56 其中的一种或任意几种的混合物。

所述的方法,其所述含碱金属的来源为钙、锶或钡的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物;过渡金属的来源为铜或锌的氧化物、无机盐类或有

15

机盐类中的一种或任意几种的混合物。

所述的方法,其制备的改性分子筛经高温焙烧除模板剂后,其中所含金属的质量含量为 0.1-5%。

所述的方法,其制备的改性分子筛经高温焙烧除模板剂后,其中所含金属的质量含量为 0.5-3%。

20

所述的方法,其制备过程如下:

a) 水热合成小孔 SAPO 分子筛, 100-120℃ 烘干, 得分子筛原粉;

b) 引入改性金属:

1) 采用浸渍法,将含有改性金属离子的可溶性盐溶液浸渍分子筛原粉,常温下浸渍 1-24h;

25

2) 或采用机械研磨的方法,将含有改性金属的化合物与分子筛原粉混合,研磨至均匀为止;

c) 将步骤 b) 中得到的改性小孔 SAPO 分子筛在 120℃ 烘干, 500-700℃ 空气中焙烧 3-8 小时, 得改性 SAPO 分子筛催化剂。

本发明方法得到的改性分子筛催化剂可以应用于含氧化合物转化制烯烃反应, 改性分子筛显示了比未改性分子筛高的低碳烯烃初始选择性。

30

具体实施方式

本发明方法是采用浸渍法或机械研磨的方法，将含碱金属（钙、锶或钡）和/或过渡金属（铜或锌）的化合物与小孔磷硅铝分子筛原粉（如 SAPO-34）混合，制备改性分子筛。

本发明的特点在于使用的小孔磷硅铝分子筛为 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-35, SAPO-56 中的一种或任意几种的混合物。

本发明的特点在于制备过程如下：

a) 水热合成小孔 SAPO 分子筛，100-120℃烘干，得分子筛原粉；

10 b) 引入改性金属

i. 采用浸渍法，将含有改性金属离子的可溶性盐溶液浸渍分子筛原粉，浸渍时间 1-24h；

ii. 采用机械研磨的方法，将含有改性金属的化合物与分子筛原粉混合，研磨至均匀为止；

15 c) 将步骤 b) 中得到的改性小孔 SAPO 分子筛在 120℃烘干，500-700℃空气中焙烧 3-8 小时，得改性 SAPO 分子筛催化剂。

本发明的特点在于所使用金属的来源为钙、锶、钡、铜或锌等的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物。改性分子筛经高温焙烧除模板剂后，其中所含金属的质量含量为 0.1-5%。

20

下面通过实施例详述本发明。

实施例 1

25 将 0.5gSr(NO₃)₂ 溶于适量去离子水，然后将含锶的水溶液与 12.5g SAPO-34 分子筛原粉(合成方法见专利 CN1131845)混合均匀，室温浸渍 2h，然后 120℃烘干，600℃空气中焙烧 3-8 小时，得到锶改性的 SAPO-34 分子筛催化剂，记为 GSP34-1。

实施例 2

30 将 0.68gZn(NO₃)₂·6H₂O 溶于适量去离子水，然后将含锌的水溶液与 12.5g

SAPO-34 分子筛原粉（同实施例 1）混合均匀，室温浸渍 2h，然后 120℃烘干，500℃空气中焙烧 3-8 小时，得到锌改性的 SAPO-34 分子筛催化剂，记为 GSP34-2。

实施例 3

5 将 0.25gSr(NO₃)₂ 和 0.24gCu(C₂H₃O₂)₂ 溶于适量去离子水，然后将含金属的水溶液与 12.5g SAPO-34 分子筛原粉（同实施例 1）混合均匀，室温浸渍 2h，然后 120℃烘干，500℃空气中焙烧 3-8 小时，得到锶和铜同时改性的 SAPO-34 分子筛催化剂，记为 GSP34-3。

10 实施例 4

将 0.68gZn(NO₃)₂·6H₂O 与 12.5g SAPO-34 分子筛原粉（同实施例 1）混合均匀，机械研磨使得两相混合均匀，然后 600℃空气中焙烧 3-8 小时，得到锌改性的 SAPO-34 分子筛催化剂，记为 GSP34-4。

15 实施例 5

将实施例 1-4 得到的改性 SAPO-34 分子筛催化剂用于甲醇制烯烃催化反应，同时未改性的 SAPO-34 分子筛原粉焙烧除模板剂后也进行了反应评价。反应条件：2.5 克 20-40 目的颗粒催化剂样品，装入反应器中，在 550℃下通氮气活化 1 小时，然后降温至 500℃进行反应。以氮气为稀释气携带原料甲醇，氮气流速为 40ml/min，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 1 所示。

20

25

30

表 1 甲醇转化制烯烃反应结果*

编 号	SAPO-34	GSP34-1	GSP34-2	GSP34-3	GSP34-4
产物分布					
CH ₄	2.05	1.93	2.18	2.06	1.83
C ₂ H ₄	41.94	44.82	45.45	45.03	45.80
C ₂ H ₆	0.28	0.32	0.24	0.39	0.30
C ₃ H ₆	38.89	38.95	38.63	38.33	38.46
C ₃ H ₈	1.58	1.18	1.10	1.48	1.19
C ₄ +	11.16	9.66	9.06	9.40	9.47
C ₅ +	3.52	3.14	3.10	3.04	2.93
C ₆ +	0.59	-	0.25	0.27	-
$\Sigma C_2=C_3$	80.83	83.77	84.05	83.36	84.26

* 反应时间 2min, 转化率均为 100%。

权 利 要 求

- 1、一种小孔磷硅铝分子筛的金属改性方法，其特征在于，采用浸渍法或机械研磨的方法将含碱金属和/或过渡金属的化合物与小孔磷硅铝分子筛原粉混合，制备改性分子筛。
5
- 2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述小孔磷硅铝分子筛为 SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-35, SAPO-56 其中的一种或几种的混合物。
- 3、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含碱金属的来源为钙、锶或钡的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或任意几种的混合物；过渡金属的来源为铜或
10 锌的氧化物、无机盐类或有机盐类中的一种或几种的混合物。
- 4、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，制备的改性分子筛经高温焙烧除模板剂后，其中所含金属的质量含量为 0.1-5%。
- 5、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，制备的改性分子筛经高温焙烧除模板剂后，其中所含金属的质量含量为 0.5-3%。
- 15 6、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，包括以下步骤：
 - a) 水热合成小孔 SAPO 分子筛，100-120℃烘干，得分子筛原粉；
 - b) 引入改性金属：
 - 1) 采用浸渍法，将含有改性金属离子的可溶性盐溶液浸渍分子筛原粉，常
温下浸渍 1-24h；
 - 20 2) 采用机械研磨的方法，将含有改性金属的化合物与分子筛原粉混合，研磨至均匀为止；
 - c) 将步骤 b) 中得到的改性小孔 SAPO 分子筛在 120℃烘干，500-700℃空气中焙烧 3-8 小时，得改性 SAPO 分子筛催化剂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the 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: C01B39/-, B01J29/-, B01J27/-, C07C1/-

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 EPODOC PAJ CNPAT CNKI SAPO zeolite molecular sieve micropore metal modif+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1167654A(DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 Dec.1997(17.12.1997) See claims 1-4 and examples 1-7	1-6
X	CN1216941A(EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 19 May 1999(19.05.1999) See examples I-III and claims 16-17	1-6
X	CN1754624A(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL et al) 05 Apr.2006(05.04.2006) See examples 1-10 and claims 1-5	1-6
X	CN1207722A(EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 10 Feb.1999(10.02.1999) See examples I-II	1-6

☐ 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
08 Oct.2007(08.10.2007)

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

Shi Weiliang

Telephone No. (86-10)62084685

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002349

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1167654A	17 Dec.1997(17.12.1997)	CN1067603C	27 Jun.2001(27.06.2001)
CN1216941A	19 May 1999(19.05.1999)	ID16528A	09 Oct.1997(9.10.1997)
		WO9737763A	16 Oct.1997(16.10.1997)
		CA2249328A	16 Oct.1997(16.10.1997)
		AU2660597A	29 Oct.1997(29.10.1997)
		NO984613A	16 Nov.1998(16.11.1998)
		NO317189B	13 Sep.2004(13.09.2004)
		EP0891227AB	20 Jan.1999(20.01.1999)
		EP19970918518	04 Apr.1997(04.04.1997)
		CN1114491C	16 Jul.2003(16.07.2003)
		BR9708508A	03 Aug.1999(03.08.1999)
		AU711290B	07 Oct.1999(07.10.1999)
		US6004898A	21 Dec.1999(21.12.1999)
		KR20000005237A	25 Jan.2000(25.01.2000)
		US6040264A	21 Mar.2000(21.03.2000)
		JP2000508235T	04 Jul.2000(04.07.2000)
		ID29217A	16 Aug.2001(16.08.2001)
		DE69717267D	02 Jan.2003(02.01.2003)
		ES2185930T	01 May 2003(01.05.2003)
		DE69717267T	28 Aug.2003(28.08.2003)
CN1754624A	05 Apr.2006(05.04.2006)	None	
CN1207722A	10 Feb.1999(10.02.1999)	WO9721652A	19 Jun.1997(19.06.1997)
		CA2239017A	19 Jun.1997(19.06.1997)
		AU1285697A	03 Jul.1997(03.07.1997)
		NO982662 A	10 Jun.1998(10.06.1998)
		NO982662B	05 Jun.2001(05.06.2001)
		TR9801084T	21 Sep.1998(21.09.1998)
		EP0876313AB	11 Nov.1998(11.11.1998)
		EP19960943680	13 Dec.1996(13.12.1996)
		CN1068574C	18 Jul.2001(18.07.2001)
		BR9612017A	17 Feb.1999(17.02.1999)
		US5962762A	05 Oct.1999(05.10.1999)
		JP2000501735T	15 Feb.2000(15.02.2000)
		AU717902B	06 Apr.2000(06.04.2000)
		EP1004562A	31 May 2000(31.05.2000)
		EP20000102345	13 Dec.1996(13.12.1996)
		DE69610645D	16 Nov.2000(16.11.2000)
		ES2153135T	16 Feb.2001(16.02.2001)
		DE69610645T	07 Jun.2001(07.06.2001)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002349

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C01B 39/54 (2006.01)i

B01J 29/85 (2006.01)i

B01J 27/14 (2006.01)i

C07C 1/20 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2007/002349

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: C01B39/-, B01J29/-, B01J27/-, C07C1/-

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 EPODOC PAJ CNPAT CNKI 小孔 微孔 分子筛 沸石 SAPO 金属 zeolite
molecular sieve micropore metal modif+ Ca Sr Ba Cu Zn

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	CN1167654A(中国科学院大连化学物理研究所) 17.12 月 1997(17.12.1997) 见权利要求 1-4 和实施例 1-7	1-6
X	CN1216941A(埃克森化学专利公司) 19.5 月 1999(19.05.1999) 见实施例 I-III 和权利要求 16-17	1-6
X	CN1754624A(中国石油化工股份有限公司等) 05.4 月 2006(05.04.2006) 实施例 1-10 和权利要求 1-5	1-6
X	CN1207722A(埃克森化学专利公司) 10.2 月 1999(10.02.1999) 实施例 I-II	1-6

☐ 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
08.10 月 2007(08.10.2007)

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
史卫良
电话号码: (86-10) 62084685

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002349

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1167654A	17.12 月 1997(17.12.1997)	CN1067603C	27.6 月 2001(27.06.2001)
CN1216941A	19.5 月 1999(19.05.1999)	ID16528A	09.10 月 1997(9.10.1997)
		WO9737763A	16.10 月 1997(16.10.1997)
		CA2249328A	16.10 月 1997(16.10.1997)
		AU2660597A	29.10 月 1997(29.10.1997)
		NO984613A	16.11 月 1998(16.11.1998)
		NO317189B	13.9 月 2004(13.09.2004)
		EP0891227AB	20.1 月 1999(20.01.1999)
		EP19970918518	04.4 月 1997(04.04.1997)
		CN1114491C	16.7 月 2003(16.07.2003)
		BR9708508A	03.8 月 1999(03.08.1999)
		AU711290B	07.10.1999(07.10.1999)
		US6004898A	21.12 月 1999(21.12.1999)
		KR20000005237A	25.1 月 2000(25.01.2000)
		US6040264A	21.3 月 2000(21.03.2000)
		JP2000508235T	04.7 月 2000(04.07.2000)
		ID29217A	16.8 月 2001(16.08.2001)
		DE69717267D	02.1 月 2003(02.01.2003)
		ES2185930T	01.5 月 2003(01.05.2003)
		DE69717267T	28.8 月 2003(28.08.2003)
CN1754624A	05.4 月 2006(05.04.2006)	无	
CN1207722A	10.2 月 1999(10.02.1999)	WO9721652A	19.6 月 1997(19.06.1997)
		CA2239017A	19.6 月 1997(19.06.1997)
		AU1285697A	03.7 月 1997(03.07.1997)
		NO982662 A	10.6 月 1998(10.06.1998)
		NO982662B	05.6 月 2001(05.06.2001)
		TR9801084T	21.9 月 1998(21.09.1998)
		EP0876313AB	11.11 月 1998(11.11.1998)
		EP19960943680	13.12 月 1996(13.12.1996)
		CN1068574C	18.7 月 2001(18.07.2001)
		BR9612017A	17.2 月 1999(17.02.1999)
		US5962762A	05.10 月 1999(05.10.1999)
		JP2000501735T	15.2 月 2000(15.02.2000)
		AU717902B	06.4 月 2000(06.04.2000)
		EP1004562A	31.5 月 2000(31.05.2000)
		EP20000102345	13.12 月 1996(13.12.1996)
		DE69610645D	16.11 月 2000(16.11.2000)
		ES2153135T	16.2 月 2001(16.02.2001)
		DE69610645T	07.6 月 2001(07.06.2001)

主题的分类:

C01B 39/54 (2006.01)i

B01J 29/85 (2006.01)i

B01J 27/14 (2006.01)i

C07C 1/20 (2006.01) i