

(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



(10) 国际公布号

WO 2018/227362 A1

(43) 国际公布日

2018 年 12 月 20 日 (20.12.2018)

WIPO | PCT

(51) 国际专利分类号:

B01J 27/055 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2017/088011

(22) 国际申请日:

2017 年 6 月 13 日 (13.06.2017)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(71) 申请人: 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)。南化集团研究院 (RESEARCH INSTITUTE OF NANJING CHEMICAL INDUSTRIAL GROUP) [CN/CN]; 中国江苏省南京市六合区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。

(72) 发明人: 田先国 (TIAN, Xianguo); 中国江苏省南京市六合区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。魏士新 (WEI, Shixin); 中国江苏省南京市六合区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。董天雷 (DONG, Tianlei); 中国江苏省南京市六合区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。殷惠琴 (YIN, Huiqin); 中国江苏省南京市六合区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。谢天明 (XIE, Tianming); 中国江苏省南京市六合区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。贺健 (HE, Jian); 中国江苏省南京市六合区葛关路 699 号, Jiangsu 210048 (CN)。

(74) 代理人: 北京聿宏知识产权代理有限公司 (YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市西城区宣武门外大街

6 号庄胜广场第一座西翼 713 室吴大建 / 陈伟, Beijing 100052 (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)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格 (细则 4.17 (iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: VANADIUM-BASED CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种钒基催化剂及其制备方法

(57) Abstract: A vanadium-based catalyst comprises an active phase carried on a carrier. The active phase comprises vanadium oxide, potassium sulfate, sodium sulfate, and assistants. The carrier comprises ultra-large-pore silicon dioxide and diatomite, the average pore size of the ultra-large-pore silicon dioxide ranges from 100 nm to 500 nm, and the diatomite is a refined diatomite having a silicon dioxide content of higher than 85% after refinement. The preparation method for the vanadium-based catalyst comprises: 1) mixing potassium vanadium and potassium hydroxide, and allowing a prepared mixed solution and sulfuric acid to carry out a neutralization reaction; and 2) mixing a neutralization reaction product in step 1) with the carrier and sodium sulfate, and carrying out rolling, band extrusion, drying and roasting to prepare the vanadium-based catalyst, assistant compounds being added in step 1) and/or step 2)。

(57) 摘要: 一种钒基催化剂, 包括: 负载在载体上的活性相, 活性相包括氧化钒、硫酸钾、硫酸钠以及助剂, 载体包括超大孔二氧化硅和硅藻土, 超大孔二氧化硅的平均孔径为 100-500nm, 硅藻土为经精制后二氧化硅含量达到 85% 以上的精制硅藻土。该钒基催化剂的制备方法, 包括: 1) 将钒酸钾和氢氧化钾混合, 制成的混合溶液与硫酸发生中和反应; 2) 将步骤 1) 的中和反应产物与载体和硫酸钠混合, 经碾压、挤条、干燥和焙烧后, 制得钒基催化剂; 其中, 在步骤 1) 和/或步骤 2) 中加入助剂化合物。

WO 2018/227362 A1

一种钒基催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及催化剂制备的技术领域，尤其涉及一种钒基催化剂及其制备方法。

背景技术

钒催化剂用于硫酸生产装置中将 SO_2 氧化转化为 SO_3 。传统钒催化剂为钒—钾(钠)—硅体系，以五氧化二钒为活性组分，硫酸钾、硫酸钠为助剂，硅藻土为载体。钒催化剂装填在硫酸生产装置的转化器中，将 SO_2 转化为 SO_3 ，操作温度一般要求高于 410°C ，不超过 600°C ，有利于发挥催化剂的活性，提高 SO_2 的转化率。

目前钒催化剂的制造方法为将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得符合要求的 KVO_3 与 KOH 混合溶液(简称钒水)，然后将钒水用硫酸中和制得 V_2O_5 和 K_2SO_4 胶体沉淀物。然后按规定比例将胶体沉淀物与助剂、精制硅藻土等加入碾子中混合均匀，碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧、过筛和包装等工序制成成品。在上述方法中，活性组分五氧化二钒都是以五氧化二钒或钒酸铵、多钒酸铵的固体或胶体形态加入，与其他组分进行混碾，固固混合很难得到组分分布均匀的物料，影响了活性组分的催化效率。此外，所有的硫酸钒催化剂都是以硅藻土为载体，天然硅藻土质量由于地质成因存在很大的不稳定性，天然硅藻土的孔径分布较宽(参照表 1)，孔径结构不稳定也不均匀，因而将其作为载体制备催化剂时，活性组分的分散性不理想。虽然经过处理后的精制硅藻土能够作为钒催化剂载体，但由于天然的不稳定性影响了催化剂的性能的稳定性。

表 1 天然硅藻土的孔径分布

孔径范围	8-50nm	50-100nm	100-300nm	300-600nm	600-900nm	> 900nm
比例	10-15%	20-25%	25-30%	20-25%	10-15%	5-10%

发明内容

鉴于上述现有技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种钒基催化剂及其制备方法，通过改善活性组分分布的均匀性和提高载体的稳定性，能够制备出具有更高催化活性和热稳定性的催化剂，特别适用于 SO_2 氧化制 SO_3 的反应，可以满足硫酸生产中对 SO_2 总转化率的需要，在硫酸生产中具有很高的应用价值。

本发明一方面提供一种钒基催化剂，包括：负载在载体上的活性相，其中，所述活性相包括氧化钒、硫酸钾、硫酸钠以及助剂，所述载体包括超大孔二氧化硅和硅藻土，所述超大孔二氧化硅的平均孔径为 100-500nm，所述硅藻土为经精制后二氧化硅含量达到 85% 以上的精制硅藻土。

在本发明的一个优选的实施方式中，所述超大孔二氧化硅的平均孔径为 150-400nm。

根据本发明，可采用本领域公知的物理、化学方法对特定地区的硅藻土进行处理以获得精制硅藻土。优选地，所述精制硅藻土是经过物理和/或化学方法处理得到的浙江硅藻土、云南硅藻土、东北硅藻土中的至少一种。

本申请的发明人经研究发现，通过使用超大孔二氧化硅和硅藻土复配的技术方案，能够形成具有优异的成形性和稳定性，孔径大小均匀，孔径结构稳定的载体，进而形成催化性能优异的催化剂。这是由于，一方面具有晶体结构的超大孔二氧化硅能够无定型的硅藻土的空间结构进行校正，得到孔径分布较窄的载体，从而减少了硅藻土的不稳定性对催化剂性能的影响，有利于改善活性相在载体上的负载效果；另一方面，超大孔二氧化硅还能够作为粘结剂改善硅藻土的成形性能、稳定性能和强度。

目前，常用的大孔二氧化硅的技术指标如表 2 所示。可以看出，现有的大孔二氧化硅的粒径在 12-50nm 左右。而本发明所使用的超大孔二氧化硅的平均孔径为 100-500nm，优选为 150-400nm。在该孔径范围内的超大孔二氧化硅，特别适合于负载和分散氧化钒、硫酸钾等组成的活性相，因而能够获得催化性能优异的钒基催化剂。

表 2 大孔二氧化硅技术指标

型号	孔容 (ml/g)	堆积比重 (g/L)	孔径 (Å)	比表面积 (m ² /g)	水份	原始粒度 (目)
I 型	1.0-1.3	350-400	120-150	330-400	≤5%	80 目>80%
II 型	1.3-1.7	300-350	150-300	290-330	≤5%	80 目>80%
III 型	1.7-2.0	250-300	300-400	250-290	≤5%	80 目>80%
IV 型	2.0-2.5	200-250	400-500	200-250	≤5%	80 目>80%
V 型	2.5-3.0	180-220	>500	150-200	≤5%	80 目>80%

备注：1nm=10 Å

在本发明的一个优选的实施方式中，所述活性相的含量为 30-40wt%，所述载体的含

量为 60-70wt%。

在本发明的另一个优选的实施方式中，基于所述钒基催化剂的总重量，所述氧化钒的含量为 6.5wt%-8.5wt%；钾元素与钒元素的摩尔比为 (2.5-4.0) :1；所述助剂的含量为 0.5-2.0wt%。

在本发明的另一个优选的实施方式中，所述硫酸钠的含量为 3.0-6.0wt%。

本申请的发明人经研究发现，通过含有特定含量的硫酸钠，能够提高催化剂的低温活性。若硫酸钠的含量不足 3.0wt%，则低温活性增加不够；若硫酸钠的含量高于 6.0wt%，则低温活性接近峰值，提高不明显。

在本发明的另一个优选的实施方式中，基于所述钒基催化剂的总重量，所述超大孔二氧化硅的含量为 8.0-20.0wt%。

本发明另一方面提供上述钒基催化剂的制备方法，包括：

- 1) 将钒酸钾和氢氧化钾混合，制成的混合溶液与硫酸发生中和反应；
- 2) 将步骤 1) 的中和反应产物与载体和硫酸钠混合，经碾压、挤条、干燥和焙烧后，制得钒基催化剂，所述载体包括超大孔二氧化硅和精制硅藻土；

其中，所述超大孔二氧化硅的平均孔径为 100-500nm，所述硅藻土为经精制后二氧化硅含量达到 85% 以上的精制硅藻土；

其中，在步骤 1) 和/或步骤 2) 中加入助剂化合物。

在本发明的一个优选的实施方式中，在步骤 1) 中，制备混合溶液时加入亚硫酸钾，优选的，所述亚硫酸钾与所述钒酸钾的摩尔比为 1: (0.9-1) 。

根据本发明，在未加入亚硫酸钾的情况下，上述中和反应产物为含有 V_2O_5 和 K_2SO_4 的胶体沉淀物，在加入亚硫酸钾的情况下，五价的钒被还原成四价的钒离子，因而使上述中和反应产物为含有 $VO SO_4$ 和 K_2SO_4 的溶液。以溶液态的反应产物与载体混合，相比于胶体沉淀物与载体混合的方式，混合更为充分，负载效果更好。另外，作为还原剂的亚硫酸钾，不仅没有引入其他的组分，还能够提供作为活性组分的钾元素，相对于采用其他还原剂，如气体 SO_2 、草酸等，避免了使用气体 SO_2 还原产生二次污染以及草酸还原的高成本，具有环保、低污染、低成本的优势。

在本发明的一个优选的实施方式中，在所述载体中，所述超大孔二氧化硅和所述硅藻土的重量比为 (5-40) : (60-95)，优选为 (12-35) : (65-88) 。

本申请的发明人经研究发现，通过将超大孔二氧化硅和硅藻土的重量比限定在上述特定范围内，有利于获得超大孔二氧化硅对硅藻土的较为理想的校正效果。若超大孔二氧化硅的比例小于 5%，则不能确实地起到对硅藻土的粒径结构和粒径分布的校正作用。另一

方面，若超大孔二氧化硅的比例大于 40%，则恐会影响催化剂的成形性和稳定性。

在本发明的另一个优选的实施方式中，所述超大孔二氧化硅的制备包括在二氧化硅溶胶中使用粒径在 120nm-550nm 的聚苯乙烯胶体微球的工序。根据本发明，在二氧化硅溶胶中使用的粒径在 120nm-550nm 的聚苯乙烯胶体微球在后续的焙烧工序中分解，由此形成孔径在 100-500nm 的超大孔二氧化硅。

在本发明的另一个优选的实施方式中，所述助剂化合物选自含磷化合物和含铯化合物中的至少一种，优选自磷酸、氢氧化铯和硫酸铯中的至少一种。

本申请的发明人经研究发现，通过使用特定含量的含磷化合物和/或含铯化合物作为助剂化合物，能够进一步提高催化剂的低温活性。

根据本发明，所述助剂化合物呈碱性，优选在步骤 1) 中加入；所述助剂化合物呈酸性，可任选地在步骤 1) 或步骤 2) 中加入。

本发明再一方面提供一种 SO_2 氧化制 SO_3 的方法，包括：将包含 SO_2 的气流与上述钒基催化剂接触，得到包含 SO_3 的气体产物。

根据本发明，可将上述钒基催化剂应用于硫酸生产装置的转化器中，用于 SO_2 到 SO_3 的转化。

本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述，并且部分地从说明书中变得显而易见，或者通过实施本发明而了解。本发明的目的和其他优点可通过在说明书、权利要求书以及附图中所特别指出的结构来实现和获得。

具体实施方式

以下将结合实施例来详细说明本发明的实施方式，借此对本发明如何应用技术手段来解决技术问题，并达成技术效果的实现过程能充分理解并据以实施。需要说明的是，只要不构成冲突，本发明中的各个实施例以及各实施例中的各个特征可以相互结合，所形成的技术方案均在本发明的保护范围之内。

在以下实施方式中，所使用的实验原料包括：

东北硅藻土：吉林省长白硅藻土有限责任公司生产的 CB05；

云南硅藻土：云南硅藻土制品厂生产的 YX04；

浙江硅藻土：嵊州市华力硅藻土制品有限公司生产的 CD02。

为了达到硅藻土作为载体的要求，必须对天然硅藻土进行必要的加工处理，减少粘土矿物和碎屑矿物的含量，提高硅藻壳体的比例。一般将原料硅藻土经打浆、旋流分离，再经硫酸处理，制得精制硅藻土。

其他未列出的实验材料均为市售产品。

根据本发明，所述平均孔径为按照压汞法（GB/T 21650.1 压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 1 部分：压汞法的规定）进行测定与计算得到的平均孔径。

预备例 1

在装有搅拌器及回流冷凝管的 250mL 三口瓶中，加入 75g 正硅酸甲酯（TMOS）和 65g 甲醇，搅拌均匀。把一定浓度的盐酸加入到反应瓶中，通入 N_2 ，升温至回流温度反应 2h。最后自然冷却至室温，得到无色透明的 SiO_2 溶胶。

将粒径为 260nm-280nm 的聚苯乙烯胶体微球浸泡在 SiO_2 溶胶中 10min，抽滤后，将抽滤后的固体在 70℃ 下干燥 60min。上述浸泡、抽滤及干燥过程重复 3 次。将处理后的干燥产物置于管式炉中，在通空气的条件下，以 3℃/min 的速度升温至 300℃，恒温 4h，再升温至 600℃，恒温 3h，自然冷却后即制得超大孔二氧化硅，平均孔径为 240nm。

预备例 2

按照与预备例 1 相同的方式制备超大孔二氧化硅，不同之处在于聚苯乙烯胶体微球的粒径为 170nm-180nm，制得的超大孔二氧化硅的平均孔径为 150nm。

预备例 3

以正硅酸乙酯为硅源，按 $n(Si(OEt)_4) : n(EtOH) : n(HCl) : n(H_2O) = 1 : 3.9 : 0.3 : 1.8$ 的比例制成透明 SiO_2 溶胶。将 SiO_2 溶胶滴加到粒径为 320nm-340nm 的聚苯乙烯胶体微球中，抽滤后，将抽滤后的固体在 60~70℃ 干燥 60min，重复多次，采用程序升温控制，在通空气的条件下，缓慢升温(<5℃ / min)至 300℃，恒温 5 h，再升温至 570℃，恒温 5 h，冷却后即制得超大孔二氧化硅，孔径为 300nm。

预备例 4

按照与预备例 3 相同的方式制备超大孔二氧化硅，不同之处在于聚苯乙烯胶体微球的粒径为 420nm-445nm，制得的超大孔二氧化硅的平均孔径为 400nm。

实施例 1

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)。制得的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L， K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 3.7。然后将 30.1ml 的

钒水用 17.9ml 硫酸（采用硫酸与水按照 1：1 的体积混合的硫酸溶液）的中和制得 V_2O_5 和 K_2SO_4 的胶体沉淀物，将胶体沉淀物与 3.7 g Na_2SO_4 、1ml 磷酸、8.0g 预备例 1 制备的超大孔二氧化硅和 59.8g 经过提纯的精制东北硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒基催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 8.0wt%， K_2O/V_2O_5 为 3.7（摩尔比）， Na_2SO_4 为 3.7wt%， P_2O_5 为 1%，超大孔二氧化硅为 8.0wt%，余量为精制东北硅藻土。

实施例 2

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)，制得的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L， K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 4.0。然后将 28.2ml 的钒水用 18.2ml 的硫酸（采用硫酸与水按照 1：1 的体积混合的硫酸溶液）中和制得 V_2O_5 和 K_2SO_4 的胶体沉淀物，将胶体沉淀物与 4.1 g Na_2SO_4 、0.9g 硫酸铯、13.0g 预备例 2 制备的超大孔二氧化硅、52.7g 精制云南硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 7.5%， K_2O/V_2O_5 为 4.0（摩尔比）， Na_2SO_4 为 4.1%，硫酸铯为 0.9%，超大孔二氧化硅为 13.0%，余量为精制云南硅藻土。

实施例 3

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)，制得的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L， K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 3.5。然后将 30.8ml 的钒水用 17.4ml 的硫酸（采用硫酸与水按照 1：1 的体积混合的硫酸溶液）中和制得 V_2O_5 和 K_2SO_4 胶体沉淀物，将胶体沉淀物与 5.5 g Na_2SO_4 、1ml 磷酸、18.0g 预备例 3 制备的超大孔二氧化硅、47.0g 精制浙江硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 8.2wt%， K_2O/V_2O_5 为 3.5（摩尔比）， Na_2SO_4 为 5.5wt%， P_2O_5 为 1wt%，超大孔二氧化硅为 18.0%、余量为精制浙江硅藻土。

实施例 4

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)，制得的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L， K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 3.8。然后将 29.3ml 的钒水和 1.5 g 氢氧化铯混合均匀，用 19.1ml 的硫酸（采用硫酸与水按照 1：1 的体积混合

的硫酸溶液)中和制得 V_2O_5 和 K_2SO_4 胶体沉淀物,将胶体沉淀物与 3.1 g Na_2SO_4 、10.6g 预备例 4 制备的超大孔二氧化硅、55.5g 精制东北硅藻土加入碾子中混合均匀,加水碾压紧密,成为可塑性物料,再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒基催化剂。

该钒基催化剂中, V_2O_5 为 7.8wt%, K_2O/V_2O_5 为 3.8 (摩尔比), Na_2SO_4 为 3.1wt%, 硫酸铯为 1.8wt%, 超大孔二氧化硅为 10.6wt%、余量为精制东北硅藻土。

实施例 5

将 KOH 用蒸汽溶化,并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水),加入 71.2 g 亚硫酸钾,溶解后得到的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L, K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 3.5。然后将 30.8ml 的钒水用 22.4ml 的硫酸(采用硫酸与水按照 1:1 的体积混合的硫酸溶液)中和制得 $VOSO_4$ 和 K_2SO_4 混合液,将该混合液与 5.5 g Na_2SO_4 、1ml 磷酸、18.0g 预备例 1 制备的超大孔二氧化硅、47.0g 精制浙江硅藻土加入碾子中混合均匀,加水碾压紧密,成为可塑性物料,再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒基催化剂。

该钒基催化剂中, V_2O_5 为 8.2wt%, K_2O/V_2O_5 为 3.5 (摩尔比), Na_2SO_4 为 5.5wt%, P_2O_5 为 1wt%, 超大孔二氧化硅为 18.0wt%、余量为精制浙江硅藻土。

实施例 6

将 KOH 用蒸汽溶化,并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水),加入 67.7 g 亚硫酸钾,溶解后得到的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L, K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 3.2。然后将 29.3ml 的钒水用 19.9ml 的硫酸(采用硫酸与水按照 1:1 的体积混合的硫酸溶液)中和制得 $VOSO_4$ 和 K_2SO_4 混合液,将该混合液与 6.0 g Na_2SO_4 、1ml 磷酸、11.2g 预备例 2 制备的超大孔二氧化硅、58.8g 精制东北硅藻土加入碾子中混合均匀,加水碾压紧密,成为可塑性物料,再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒基催化剂。

该钒基催化剂中, V_2O_5 为 7.8wt%, K_2O/V_2O_5 为 3.2 (摩尔比), Na_2SO_4 为 6.0wt%, P_2O_5 为 1wt%, 超大孔二氧化硅为 11.2wt%、余量为精制东北硅藻土。

实施例 7

将 KOH 用蒸汽溶化,并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水),加入 69.5 g 亚硫酸钾,溶解后得到的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L, K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 3.7。然后将 30.1ml 的钒水用 22.8ml 的硫酸(采用硫酸与水按照 1:1 的体积混合的硫酸溶液)中和制得 $VOSO_4$ 和 K_2SO_4 混合液,将该混合液与 3.7 g Na_2SO_4 、1.6g 硫酸

铯、8.0g 预备例 1 制备的超大孔二氧化硅、57.9g 精制东北硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 8.0wt%， K_2O/V_2O_5 为 3.7（摩尔比）， Na_2SO_4 为 3.7wt%，硫酸铯为 1.6%，超大孔二氧化硅为 8.0wt%，余量为精制东北硅藻土。

对比例 1

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)，制备的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L， K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 2.7。然后将 30.1ml 的钒水用 13.1ml 1:1 (vol) 的硫酸中和制得 V_2O_5 和 K_2SO_4 胶体沉淀物，将胶体沉淀物与 82.0g 精制东北硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 8.0wt%， K_2O/V_2O_5 为 2.7（摩尔比），余量为精制东北硅藻土。

对比例 2

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 混合溶液(简称钒水)，加入的 69.5 g 亚硫酸钾，溶解后得到的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L， K_2O/V_2O_5 为 2.7。然后将 30.1ml 的钒水用 18.0ml 的硫酸（采用硫酸与水按照 1:1 的体积混合的硫酸溶液）中和制得 $VOSO_4$ 和 K_2SO_4 混合液，将该混合液与 82.0g 精制东北硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 8.0wt%， K_2O/V_2O_5 为 2.7（摩尔比），余量为精制东北硅藻土。

对比例 3

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 混合溶液(简称钒水)，加入 65.1 g 亚硫酸钾，溶解后得到的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L， K_2O/V_2O_5 为 3.5。然后将 28.2ml 的钒水用 20.5ml 的硫酸（采用硫酸与水按照 1:1 的体积混合的硫酸溶液）中和制得 $VOSO_4$ 和 K_2SO_4 混合液，将该混合液与 3.5 g Na_2SO_4 、1ml 磷酸、73.5g 精制云南硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 7.5wt%， K_2O/V_2O_5 为 3.5（摩尔比）， Na_2SO_4 为 3.5wt%，

P₂O₅ 为 1wt%，余量为精制云南硅藻土。

对比例 4

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V₂O₅ 在热煮条件下制得 KVO₃ 与 KOH 混合溶液(简称钒水)，溶解后得到的钒水的 V₂O₅ 浓度为 266g/L，K₂O/V₂O₅ 为 2.7。然后将 30.1ml 的钒水用 13.1ml 的硫酸（采用硫酸与水按照 1：1 的体积混合的硫酸溶液）中和制得 VOSO₄ 和 K₂SO₄ 混合液，将该混合液与 1.5 g Na₂SO₄、80.3g 精制浙江硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒催化剂。

该钒基催化剂中，V₂O₅ 为 8.0wt%，K₂O/V₂O₅ 为 2.7（摩尔比），Na₂SO₄ 为 1.5wt%、余量为精制浙江硅藻土。

对比例 5

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V₂O₅ 在热煮条件下制得 KVO₃ 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)，加入 67.7 g 亚硫酸钾，溶解后得到的钒水的 V₂O₅ 浓度为 266g/L，K₂O/V₂O₅ 的摩尔比为 3.2。然后将 29.3ml 的钒水用 19.9ml 的硫酸（采用硫酸与水按照 1：1 的体积混合的硫酸溶液）中和制得 VOSO₄ 和 K₂SO₄ 混合液，将该混合液与 6.0 g Na₂SO₄、1ml 磷酸、5.0g 预备例 1 制备的超大孔二氧化硅、65.9g 精制东北硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒基催化剂。

该钒基催化剂中，V₂O₅ 为 7.8wt%，K₂O/V₂O₅ 为 3.2（摩尔比），Na₂SO₄ 为 6.0wt%，P₂O₅ 为 1wt%，超大孔二氧化硅为 5.0wt%，余量为精制东北硅藻土。

对比例 6

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V₂O₅ 在热煮条件下制得 KVO₃ 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)，加入 67.7 g 亚硫酸钾，溶解后得到的钒水的 V₂O₅ 浓度为 266g/L，K₂O/V₂O₅ 的摩尔比为 3.2。然后将 29.3ml 的钒水用 19.9ml 的硫酸（采用硫酸与水按照 1：1 的体积混合的硫酸溶液）中和制得 VOSO₄ 和 K₂SO₄ 混合液，将该混合液与 6.0 g Na₂SO₄、1ml 磷酸、11.2g 大孔二氧化硅（型号：IV型、孔径：40-50nm）、58.8g 精制东北硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒基催化剂。

该钒基催化剂中，V₂O₅ 为 7.8wt%，K₂O/V₂O₅ 为 3.2（摩尔比），Na₂SO₄ 为 6.0wt%，P₂O₅ 为 1wt%，大孔二氧化硅为 11.2wt%，余量为精制东北硅藻土。

对比例 7

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)，溶解后得到的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L, K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 3.2。然后将 30.1ml 的钒水用 15.5ml 的硫酸(采用硫酸与水按照 1:1 的体积混合的硫酸溶液)中和制得 V_2O_5 和 K_2SO_4 胶体沉淀物，将该胶体沉淀物与 1ml 磷酸、67.5g 预备例 1 制备的超大孔二氧化硅加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒基催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 8.0wt%， K_2O/V_2O_5 为 3.2（摩尔比）， P_2O_5 为 1wt%，余量为超大孔二氧化硅。

对比例 8

将 KOH 用蒸汽溶化，并与 V_2O_5 在热煮条件下制得 KVO_3 与 KOH 的混合溶液(简称钒水)，溶解后得到的钒水的 V_2O_5 浓度为 266g/L, K_2O/V_2O_5 的摩尔比为 3.2。然后将 28.2ml 的钒水用 14.6ml 的硫酸(采用硫酸与水按照 1:1 的体积混合的硫酸溶液)中和制得 V_2O_5 和 K_2SO_4 胶体沉淀物，将该胶体沉淀物与 6.0 g Na_2SO_4 、1ml 磷酸、30.0g 预备例 1 制备的超大孔二氧化硅、38.6g 精制云南硅藻土加入碾子中混合均匀，加水碾压紧密，成为可塑性物料，再经挤条、干燥、焙烧工序制成 100g 钒基催化剂。

该钒基催化剂中， V_2O_5 为 7.5wt%， K_2O/V_2O_5 为 3.2（摩尔比）， Na_2SO_4 为 6.0wt%， P_2O_5 为 1wt%，超大孔二氧化硅为 30.0wt%，余量为精制云南硅藻土。

试验例 1

将上述实施例和对比例的催化剂制成粒度为 $\phi 5 \times 5 \sim 8\text{mm}$ 的催化剂样品，并采用下述条件进行活性测试，以 SO_2 的转化率表示活性的高低，测试结果如表 1 所示。

SO_2 转化率 E，数值以%表示，按下面公式计算：

$$E = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1(1 - 0.015\varphi_2)} \times 100$$

式中：

φ_1 ——反应器进口气体中二氧化硫体积分数的数值，以%表示；

φ_2 ——反应器出口气体中二氧化硫体积分数的数值，以%表示。

转化器：采用夹套式单管反应器，其管径为 $\phi 36 \times 2\text{mm}$ ，测温热电偶套管位于转化器的中心，其管径为 $\phi 8 \times 1.5\text{mm}$ ；

催化剂装量：30ml；
空间速度：3600 h；
进气 SO₂ 的体积百分数：10%、余量为空气；
系统压力：常压；
活性检测温度：440℃。

试验例 2

强度按 HG/T 2782 化肥催化剂颗粒抗压碎力的测定的规定进行测定。

表 2 活性测试结果

样品	活性 (SO ₂ 转化率) %	强度 (N/cm)
实施例 1	67.8	75
实施例 2	64.2	70
实施例 3	63.6	68
实施例 4	64.5	66
实施例 5	65.0	69
实施例 6	65.5	71
实施例 7	67.5	72
对比例 1	55.0	52
对比例 2	58.8	57
对比例 3	60.4	60
对比例 4	56.4	54
对比例 5	60.6	64
对比例 6	59.8	61
对比例 7	51.2	35
对比例 8	56.1	48

由表 1 可知，采用本发明方法制备的钒催化剂的活性明显高于传统的钒基催化剂，将其应用于硫酸生产装置的转化器中，能提高 SO₂ 转化率，满足硫酸生产对 SO₂ 总转化率的需

虽然本发明所公开的实施方式如上,但所述的内容只是为了便于理解本发明而采用的实施方式,并非用以限定本发明。任何本发明所属技术领域内的技术人员,在不脱离本发明所公开的精神和范围的前提下,可以在实施的形式上及细节上作任何的修改与变化,但本发明的保护范围,仍须以所附的权利要求书所界定的范围为准。

权利要求书

1. 一种钒基催化剂，包括：负载在载体上的活性相，其中，所述活性相包括氧化钒、硫酸钾、硫酸钠以及助剂，所述载体包括超大孔二氧化硅和硅藻土，所述超大孔二氧化硅的平均孔径为 100-500nm，所述硅藻土为经精制后二氧化硅含量达到 85% 以上的精制硅藻土。

2. 根据权利要求 1 所述的钒基催化剂，其特征在于，所述超大孔二氧化硅的平均孔径为 150-400nm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的钒基催化剂，其特征在于，所述活性相的含量为 30-40wt%，所述载体的含量为 60-70wt%。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的钒基催化剂，其特征在于，基于所述钒基催化剂的总重量，所述氧化钒的含量为 6.5wt%-8.5wt%；钾元素与钒元素的摩尔比为 (2.5-4.0):1；所述助剂的含量为 0.5-2.0wt%；所述硫酸钠的含量为 3.0-6.0wt%。

5. 根据权利要求 1-4 中任意一项所述的钒基催化剂，其特征在于，基于所述钒基催化剂的总重量，所述超大孔二氧化硅的含量为 8.0-20.0wt%。

6. 一种根据权利要求 1-5 中任意一项所述钒基催化剂的制备方法，包括：

1) 将钒酸钾和氢氧化钾混合，制成的混合溶液与硫酸发生中和反应；

2) 将步骤 1) 的中和反应产物与载体和硫酸钠混合，经碾压、挤条、干燥和焙烧后，制得钒基催化剂，所述载体包括超大孔二氧化硅和硅藻土；

其中，所述超大孔二氧化硅的平均孔径为 100-500nm，所述硅藻土为经精制后二氧化硅含量达到 85% 以上的精制硅藻土；

其中，在步骤 1) 和/或步骤 2) 中加入助剂化合物。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，在步骤 1) 中，制备混合溶液时加入亚硫酸钾，优选的，所述亚硫酸钾与所述钒酸钾的摩尔比为 1: (0.9-1)。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法，其特征在于，在所述载体中，所述超大孔二氧化硅和所述硅藻土的重量比为 (6-20): (40-55)，优选为 (8-18): (40-52)。

9. 根据权利要求 6-8 中任意一项所述的制备方法，其特征在于，所述超大孔二氧化硅的制备包括在二氧化硅溶胶中使用粒径在 120nm-550nm 的聚苯乙烯胶体微球的工序。

10. 根据权利要求 6-9 中任意一项所述的制备方法，其特征在于，所述助剂化合物选自含磷化合物和含铯化合物中的至少一种，优选自磷酸、氢氧化铯和硫酸铯中的至少一种。

11. 一种 SO_2 氧化制 SO_3 的方法，包括：将包含 SO_2 的气流与权利要求 1-5 中任意一项所述的催化剂或根据权利要求 6-10 中任意一项的制备方法所制备的催化剂接触，得到

包含 SO₃ 的气体产物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/088011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/055 (2006.01) i; B01J 32/00 (2006.01) i; B01J 37/00 (2006.01) i; B01D 53/86 (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 27/-; B01J 32/-; B01J 37/-; B01D 53/-

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, CNTXT, CNKI, WANFANG, VEN: 催化, SO₂, 氧化, 钒, 硅藻土, 五氧化二钒, 钾, 硫酸, 钠, 氧化硅, Na₂SO₄, K₂SO₄, V₂O₅, SiO₂, 大孔, cataly+, sulfur dioxide, oxidi+, vanadium, diatomite, potassium sulfate, sodium sulfate, silicon oxide, silica, pore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102716756 A (JIANGSU LONGYUAN CATALYST CO., LTD.) 10 October 2012 (10.10.2012), description, paragraphs [0007]-[0013]	1-11
A	CN 1478597 A (XIANGFAN JINGXIN CATALYST CO., LTD.) 03 March 2004 (03.03.2004), entire document	1-11
A	CN 105792927 A (HALDOR TOPSOE AS) 20 July 2016 (20.07.2016), entire document	1-11
A	CN 101648107 A (SHANDONG XUNDA CHEMICAL INDUSTRIAL GROUP CO., LTD.) 17 February 2010 (17.02.2010), entire document	1-11
A	JP 2007014960 A (BABCOCK HITACHI K.K.) 25 January 2007 (25.01.2007), entire document	1-11

☐ 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 02 March 2018	Date of mailing of the international search report 21 March 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 YANG, Xiujuan Telephone No. (86-10) 62085013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/088011

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102716756 A	10 October 2012	None	
CN 1478597 A	03 March 2004	None	
CN 105792927 A	20 July 2016	EA 201691024 A1	30 November 2016
		US 2016296889 A1	13 October 2016
		WO 2015082352 A1	11 June 2015
		WO 2015082351 A1	11 June 2015
		CA 2932289 A1	11 June 2015
		EP 3077105 A1	12 October 2016
		EP 3077082 A1	12 October 2016
		CN 105992633 A	05 October 2016
		US 9776133 B2	03 October 2017
CN 101648107 A	17 February 2010	None	
JP 2007014960 A	25 January 2007	JP 4824516 B2	30 November 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/088011

A. 主题的分类 B01J 27/055(2006.01)i; B01J 32/00(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; B01D 53/86(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) B01J27/-;B01J32/-;B01J37/-; B01D53/- 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、CNTXT、CNKI、万方、VEN; 催化, SO2, 氧化, 钒, 硅藻土, 五氧化二钒, 钾, 硫酸, 钠, 氧化硅, Na2SO4, K2SO4, V2O5, SiO2, 大孔, cataly+, sulfur dioxide, oxidi+, vanadium, diatomite, potassium sulfate, sodium sulfate, silicon oxide, silica, pore																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 102716756 A (江苏龙源催化剂有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 说明书第7-13段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1478597 A (襄樊市精信催化剂有限责任公司) 2004年 3月 3日 (2004 - 03 - 03) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105792927 A (托普索公司) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101648107 A (山东迅达化工集团有限公司) 2010年 2月 17日 (2010 - 02 - 17) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007014960 A (BABCOCK HITACHI KK) 2007年 1月 25日 (2007 - 01 - 25) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 102716756 A (江苏龙源催化剂有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 说明书第7-13段	1-11	A	CN 1478597 A (襄樊市精信催化剂有限责任公司) 2004年 3月 3日 (2004 - 03 - 03) 全文	1-11	A	CN 105792927 A (托普索公司) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-11	A	CN 101648107 A (山东迅达化工集团有限公司) 2010年 2月 17日 (2010 - 02 - 17) 全文	1-11	A	JP 2007014960 A (BABCOCK HITACHI KK) 2007年 1月 25日 (2007 - 01 - 25) 全文	1-11
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 102716756 A (江苏龙源催化剂有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 说明书第7-13段	1-11																		
A	CN 1478597 A (襄樊市精信催化剂有限责任公司) 2004年 3月 3日 (2004 - 03 - 03) 全文	1-11																		
A	CN 105792927 A (托普索公司) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 全文	1-11																		
A	CN 101648107 A (山东迅达化工集团有限公司) 2010年 2月 17日 (2010 - 02 - 17) 全文	1-11																		
A	JP 2007014960 A (BABCOCK HITACHI KK) 2007年 1月 25日 (2007 - 01 - 25) 全文	1-11																		
☐ 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 3月 2日		国际检索报告邮寄日期 2018年 3月 21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 杨秀娟 电话号码 (86-10)62085013																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/088011

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	102716756	A	2012年 10月 10日	无			
CN	1478597	A	2004年 3月 3日	无			
CN	105792927	A	2016年 7月 20日	EA	201691024	A1	2016年 11月 30日
				US	2016296889	A1	2016年 10月 13日
				WO	2015082352	A1	2015年 6月 11日
				WO	2015082351	A1	2015年 6月 11日
				CA	2932289	A1	2015年 6月 11日
				EP	3077105	A1	2016年 10月 12日
				EP	3077082	A1	2016年 10月 12日
				CN	105992633	A	2016年 10月 5日
				US	9776133	B2	2017年 10月 3日
CN	101648107	A	2010年 2月 17日	无			
JP	2007014960	A	2007年 1月 25日	JP	4824516	B2	2011年 11月 30日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)