

(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
2020 年 12 月 30 日 (30.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/258409 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/755 (2006.01) **C01B 3/32** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/096268

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 17 日 (17.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910563063.0 2019年6月26日 (26.06.2019) CN

(71) 申请人: 北京化工大学(BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人: 何静(HE, Jing); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 张健(ZHANG, Jian); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 安哲(AN, Zhe); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 宋红艳(SONG, Hongyan); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 舒心(SHU, Xin); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 项瑛(XIANG, Xu); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(BEIJING SHTD IP AGENCY LTD.); 中国北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学旧图东配楼302室, Beijing 100124 (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: CATALYST FOR PRODUCING HYDROGEN BY LIQUID PHASE REFORMING OF CELLULOSE, PREPARATION AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种纤维素液相重整产氢催化剂、制备及应用

(57) Abstract: A catalyst for producing hydrogen by liquid phase reforming of cellulose, preparation and use thereof, belonging to the field of biomass conversion technologies, clean energy and related chemical technologies. The catalyst consists of uniformly dispersed nickel nanoparticles and a magnesium aluminum composite oxide. The catalyst is prepared by an in situ topological transformation of nickel-containing hydrotalcite. The advantages thereof are that the interface interaction between Ni nanoparticles and a carrier, the basic site density and the alkali strength of the catalyst can be adjusted by controlling the preparation method of the hydrotalcite precursor. The catalyst is applied to a liquid phase reforming reaction of cellulose at 260 ° C, under autogenous pressure, for 2 h, and the yield of hydrogen could be up to 70%.

(57) 摘要: 一种纤维素液相重整产氢催化剂、制备及应用, 属于生物质转化技术以及清洁能源及相关化学技术领域。该催化剂由均分散镍纳米颗粒和镁铝复合氧化物组成。催化剂由含镍水滑石原位拓扑转变制得, 优点在于通过控制水滑石前体制备方法可调变Ni纳米颗粒与载体之间的界面作用、催化剂碱性位密度、碱强度。将催化剂应用于纤维素液相重整反应, 260℃, 自生压, 反应2h, 产氢收率可高达70%。



WO 2020/258409 A1

一种纤维素液相重整产氢催化剂、制备及应用

技术领域

本发明属于生物质催化转化清洁能源领域，特别是提供了一种纤维素液相重整产氢催化剂、制备及应用。

背景技术

由于氢气燃烧热值高，是汽油的 3 倍，并且其燃烧产物只有水，清洁无污染，因此，氢气被誉为二十一世纪能源，是未来能源发展格局中的关键组成部分。此外，氢气作为一种重要的化工原料，已经大规模应用于合成氨和石油炼制以及燃料电池等行业。然而，目前全球约 96 % 的氢气制备来源于传统化石能源，3.9 % 来源于电解水。随着化石资源的不断消耗与枯竭，发展可再生资源制备氢能的技术逐渐引起关注。生物质作为一种可再生的碳资源，富含氢元素，被誉为理想的产氢来源。然而目前生物质产氢方法如气化，蒸汽重整，超临界水重整等存在着能耗高、条件苛刻等问题。

2002 年，美国 Dumesic 课题组发表报道了一种液相重整生物质平台分子产氢技术 (J. A. Dumesic et al. *Nature*, 2002, 418, 964-967)。该技术实现了在温和液相条件 (230 °C, 1.5-5.0 MPa) 下较高的产氢效果，同时产物中 CO 浓度低 (< 500 ppm)。目前，关于液相重整技术主要集中于生物质平台分子多元醇为原料。而直接以生物质纤维素分子的研究还较少。Jones 课题组首次报道了液相重整纤维素产氢 (C. J. Jones et al. *Energy Fuels*, 2006, 20, 1744-1752)，在外加稀硫酸条件下，225 °C, Pt/Al₂O₃ 催化效果仅为 0.96 mmol/g 纤维素。田志坚教授课题组报道了 5 wt% Pt/C (Z. Tian et al. *Catal. Commun.* 2010, 11, 522-526) 及 CeO₂ 修饰的 Raney Ni (Tian et al. *Catal. Lett.* 2011, 141, 1851-1858) 催化剂催化的液相重整纤维素产氢，260 °C, 自生压条件下产氢效果分别为 20.3 mmol/g 纤维素 (产氢收率为 26.5 %) 和 17.8 mmol/g 纤维素 (产氢收率为 24.0 %)。

发明内容

本发明的目的在于提供一种纤维素液相重整产氢催化剂及其制备方法、应用。

本发明的催化剂由均分散镍纳米颗粒和镁铝复合氧化物载体组成或铝氧化物载体组成。该催化剂由水滑石前体经 H_2 氛围下的拓扑转变制备。

催化剂中的 Ni 金属含量为 5-50 wt%，镍纳米颗粒平均粒径在 3-15nm。Ni 金属颗粒与载体界面相互作用可调，载体碱性可调，催化剂由水滑石前体焙烧还原制得，优点在于 Ni 纳米颗粒与载体之间的界面相互作用，载体碱性位数量及强度可调，从而实现纤维素液相重整高效制氢。

所述催化剂的制备：该催化剂以含 Ni 的水滑石(Layered Double Hydroxides，简称为 LDHs)为前体制得，水滑石层板二价阳离子选择 Ni^{2+} 或 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 、三价阳离子选择 Al^{3+} ，其摩尔比为 $Mg^{2+}/Al^{3+}=(0\sim5):1$ ，然后将水滑石催化剂前体在 H_2 气氛中还原，还原温度控制在 500-900℃，还原保温时间控制在 1min-5 h，升温速率为 2-10℃/min，得到相应的催化剂；

Ni 金属颗粒与载体界面相互作用可调，载体碱性可调，进而得到催化性能不同的催化剂上述所述的可调可通过水滑石催化剂前体的不同制备方法得到。

水滑石催化剂前体的制备方法包括恒定 pH 值法、成核晶化隔离法、尿素法制备、机械搅拌快速成核法制备等。

采用恒定 pH 值法制备和机械搅拌快速成核法制备时，该水滑石前体制备过程中 pH 值为 9-11。

采用成核晶化隔离法制备时；胶体磨狭缝宽度为 100nm-10000 nm。胶体磨转速为 3000r/min-15000 r/min。胶体磨搅拌时间为 1min-10min。

所述的催化剂用于液相重整纤维素产氢，尤其用于水液相重整纤维素产氢。

本发明上述催化剂用于液相重整纤维素产氢的方法，在水溶液中加入底物纤维素和催化剂，催化剂加入量与所加纤维素的质量比为 1:10~1:500，反应温度为 200-280℃，反应压力为自生压，反应时间为 0.5-8h。

本发明的显著优点是 Ni 纳米颗粒与载体之间的界面相互作用，载体碱性位数量及强度可调，液相重整纤维素产氢效果好，产氢收率可高达 70 %。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步说明，但本发明并不限于以下实施例。

实施例 1

步骤 A：恒定 pH 值法制备催化剂前体；

量取定量的去离子水至四口烧瓶。准确称取定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并溶于去离子水中，形成溶液 A；准确称取定量的 Na_2CO_3 ， NaOH 并溶于去离子水中，形成溶液 B，将溶液 A、B 同时滴入四口共沉淀于四口烧瓶内，保持体系 pH 恒定不变，升温至一定温度，磁力搅拌晶化。反应结束后用去离子水抽滤洗涤至滤液呈中性，无水乙醇抽滤洗涤 1 遍，放入烘箱过夜干燥。得到 NiMgAl-LDHs。

步骤 B：将上述 NiMgAl-LDHs 前体在 H_2 中一定温度下还原，即得催化剂。

准确称取定量催化剂、纤维素以及去离子水至不锈钢反应器中，密闭，充氮气置换反应器中空气，重复 10 次，后充一定量氮气作为内标气。自室温升温至反应温度，开始计时反应。反应结束时，冷却至室温，反应气体体积用湿式气体流量计测量，采用气相色谱分析。产氢收率为 30.2 %。

实施例 2

步骤 A：恒定 pH 值法制备催化剂前体；

量取定量的去离子水至四口烧瓶。准确称取定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并溶于去离子水中，形成溶液 A；准确称取定量的 Na_2CO_3 , NaOH 并溶于去离子水中，形成溶液 B，将溶液 A、B 快速加入到高速搅拌的胶体磨中，搅拌一定时间后，将所得浆液倒入水热釜的聚四氟乙烯内衬中，密封后置入一定温度的烘箱中晶化。反应结束后用去离子水抽滤洗涤至滤液呈中性，无水乙醇抽滤洗涤 1 遍，放入烘箱过夜干燥。得到 NiMgAl-LDHs。

步骤 B：将上述 NiMgAl-LDHs 前体在 H_2 中一定温度下还原，即得催化剂。

准确称取定量催化剂、纤维素以及去离子水至不锈钢反应器中，密闭，充氮气置换反应器中空气，重复 10 次，后充一定量氮气作为内标气。自室温升温至反应温度，开始计时反应。反应结束时，冷却至室温，反应气体体积用湿式气体流量计测量，采用气相色谱分析。产氢收率为 70 %。

实施例 3

步骤 A：成核晶化隔离法制备前体

量取定量的去离子水至四口烧瓶。准确称取定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并溶于去离子水中，形成溶液 A；准确称取定量的 Na_2CO_3 , NaOH 并溶于去离子水中，形成溶液 B，将溶液

A、B 快速加入到高速搅拌的胶体磨中，搅拌一定时间后，将所得浆液倒入水热釜的聚四氟乙烯内衬中，所得浆液倒入水热釜的聚四氟乙烯内衬中，密封后置入一定温度的烘箱中晶化。将所得滤饼分散到含定量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中，调节溶液 pH 值，搅拌一定时间，再用去离子水抽滤洗涤至滤液呈中性，放入烘箱过夜干燥。得到 NiMgAl-LDHs。

步骤 B：将上述 NiMgAl-LDHs 前体在 H_2 中一定温度下还原，即得催化剂。

准确称取定量催化剂、纤维素以及去离子水至不锈钢反应器中，密闭，充氮气置换反应器中空气，重复 10 次，后充一定量氮气作为内标气。自室温升温至反应温度，开始计时反应。反应结束时，冷却至室温，反应气体体积用湿式气体流量计测量，采用气相色谱分析。产氢收率为 20.2 %。

实施例 4

步骤 A：恒定 pH 值法制备催化剂前体；

量取定量的去离子水至四口烧瓶。准确称取定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并溶于去离子水中，形成溶液 A；准确称取定量的 Na_2CO_3 ， NaOH 并溶于去离子水中，形成溶液 B，将溶液 A、B 快速加入到高速搅拌的胶体磨中，将溶液 A、B 快速加入到装有机机械搅拌的高速搅拌的四口烧瓶中，搅拌一定时间后，将所得浆液倒入水热釜的聚四氟乙烯内衬中，密封后置入一定温度的烘箱中晶化。。反应结束后用去离子水抽滤洗涤至滤液呈中性，无水乙醇抽滤洗涤 1 遍，放入烘箱过夜干燥。得到 NiMgAl-LDHs。

步骤 B: 将上述 NiMgAl-LDHs 前体在 H_2 中一定温度下还原, 即得催化剂。

准确称取定量催化剂、纤维素以及去离子水至不锈钢反应器中, 密闭, 充氮气置换反应器中空气, 重复 10 次, 后充一定量氮气作为内标气。自室温升温至反应温度, 开始计时反应。反应结束时, 冷却至室温, 反应气体体积用湿式气体流量计测量, 采用气相色谱分析。产氢收率为 65 %。

权利要求书

1、一种纤维素液相重整产氢催化剂，其特征在于，催化剂由均分散镍纳米颗粒和镁铝复合氧化物载体组成或铝氧化物载体组成，该催化剂由水滑石前体经 H_2 氛围下的拓扑转变制备。

2、按照权利要求 1 所述的一种纤维素液相重整产氢催化剂，其特征在于，催化剂中的 Ni 金属含量为 5-50 wt%，镍纳米颗粒平均粒径在 3-15nm。

3、按照权利要求 1 所述的一种纤维素液相重整产氢催化剂，其特征在于，Ni 金属颗粒与载体界面相互作用可调，载体碱性可调，催化剂由水滑石前体焙烧还原制得，在于 Ni 纳米颗粒与载体之间的界面相互作用，载体碱性位数量及强度可调，从而实现纤维素液相重整高效制氢。

4、权利要求 1-3 任一项所述的催化剂得制备方法，其特征在于，该催化剂以含 Ni 的水滑石(Layered Double Hydroxides，简称为 LDHs)为前体制得，水滑石层板二价阳离子选择 Ni^{2+} 或 Ni^{2+} 和 Mg^{2+} 、三价阳离子选择 Al^{3+} ，其摩尔比为 $Mg^{2+}/Al^{3+}=(0\sim5):1$ ，然后将水滑石催化剂前体在 H_2 气氛中还原，还原温度控制在 500-900℃，还原保温时间控制在 1min-5 h，升温速率为 2-10℃/min，得到相应的催化剂。

5、按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于，Ni 金属颗粒与载体界面相互作用可调，载体碱性可调，进而得到催化性能不同的催化剂，上述所述的可调可通过水滑石催化剂前体的不同制备方法得到。

6、按照权利要求 5 所述的方法，其特征在于，水滑石催化剂前体的制备方法包括恒定 pH 值法、成核晶化隔离法、尿素法制备、机械搅拌快速成核法制备。

7、按照权利要求 6 所述的方法，其特征在于，采用恒定 pH 值法制备和机械搅拌快速成核法制备时，该水滑石前体制备过程中 pH 值为 9-11；采用成核晶化隔离法制备时，胶体磨狭缝宽度为 100nm-10000 nm，胶体

磨转速为 3000r/min-15000 r/min，胶体磨搅拌时间为 1min-10min。

8、权利要求 1-3 任一项所述的催化剂的应用，所述的催化剂用于液相重整纤维素产氢。

9、按照权利要求 8 的应用，用于水液相重整纤维素产氢。

10、按照权利要求 8 或 9 的应用，在水溶液中加入底物纤维素和催化剂，催化剂加入量与所加纤维素的质量比为 1:10~1:500，反应温度为 200-280℃，反应压力为自生压，反应时间为 0.5-8h。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/096268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/755(2006.01)i; C01B 3/32(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 23/-, C01B 3/-

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, CNTXT, VEN, WEB OF SCIENCE: 纤维素, 制氢, 氢气, 重整, 水滑石, 镍, 还原, cellulose, hydrogen, reform +, hydrotalcit+, LDH, Ni, reduc+, B01J23, C01B3

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104148075 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 19 November 2014 (2014-11-19) description, paragraphs 5-7, and embodiment 9	1-10
X	CN 106867574 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 20 June 2017 (2017-06-20) description, paragraphs 4-9, and embodiment 2	1-7
A	WO 2012121761 A1 (AIR PROD & CHEM et al.) 13 September 2012 (2012-09-13) entire document	1-10
A	WO 2011142550 A2 (SK INNOVATION CO LTD et al.) 17 November 2011 (2011-11-17) entire document	1-10



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

20 March 2020

Date of mailing of the international search report

03 April 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/096268

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104148075	A	19 November 2014	CN	104148075	B	18 July 2017
CN	106867574	A	20 June 2017	CN	106867574	B	13 August 2019
WO	2012121761	A1	13 September 2012	US	2013225399	A1	29 August 2013
				US	8877673	B2	04 November 2014
				EP	2637783	A1	18 September 2013
WO	2011142550	A2	17 November 2011	WO	2011142550	A3	03 May 2012
				KR	20110124485	A	17 November 2011
				KR	101732120	B1	04 May 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/096268

A. 主题的分类

B01J 23/755(2006.01)i; C01B 3/32(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 23/-, C01B 3/-

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, CNTXT, VEN, WEB OF SCIENCE: 纤维素, 制氢, 氢气, 重整, 水滑石, 镍, 还原, cellulose, hydrogen, reform+, hydrotalcit+, LDH, Ni, reduc+, B01J23, C01B3

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	CN 104148075 A (北京化工大学等) 2014年 11月 19日 (2014 - 11 - 19) 说明书第5-7段, 实施例9	1-10
X	CN 106867574 A (北京化工大学等) 2017年 6月 20日 (2017 - 06 - 20) 说明书第4-9段, 实施例2	1-7
A	WO 2012121761 A1 (AIR PROD & CHEM等) 2012年 9月 13日 (2012 - 09 - 13) 全文	1-10
A	WO 2011142550 A2 (SK INNOVATION CO LTD等) 2011年 11月 17日 (2011 - 11 - 17) 全文	1-10

☐ 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

2020年 3月 20日

国际检索报告邮寄日期

2020年 4月 3日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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/CN2019/096268

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	104148075	A	2014年 11月 19日	CN	104148075	B	2017年 7月 18日		
CN	106867574	A	2017年 6月 20日	CN	106867574	B	2019年 8月 13日		
WO	2012121761	A1	2012年 9月 13日	US	2013225399	A1	2013年 8月 29日		
				US	8877673	B2	2014年 11月 4日		
				EP	2637783	A1	2013年 9月 18日		
WO	2011142550	A2	2011年 11月 17日	WO	2011142550	A3	2012年 5月 3日		
				KR	20110124485	A	2011年 11月 17日		
				KR	101732120	B1	2017年 5月 4日		