

(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
2006 年 8 月 3 日 (03.08.2006)



PCT



(10) 国际公布号
WO 2006/079287 A1

(51) 国际专利分类号:
C10G 31/06 (2006.01)

PROCESSING, SINOPEC) [CN/CN]; 中国北京市
海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2006/000147

(72) 发明人; 及

(22) 国际申请日: 2006 年 1 月 25 日 (25.01.2006)

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 申海平 (SHEN, Haiping) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。龙军 (LONG, Jun) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。祖德光 (ZU, Deguang) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。刘自宾 (LIU, Zibin) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。王玉章 (WANG, Yuzhang) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。施昌智 (SHI, Changzhi) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
200510004964.4
2005 年 1 月 31 日 (31.01.2005) CN

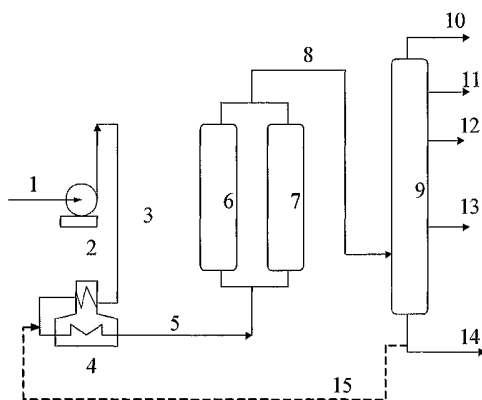
(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院 (RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM

(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)。

[见续页]

(54) Title: A METHOD FOR REMOVING PETROLEUM ACID FROM ACID-CONTAINING HYDROCARBON OIL

(54) 发明名称: 一种脱除含酸烃油中石油酸的方法



(57) Abstract: A method for removing petroleum acid from acid-containing hydrocarbon oils involves heating the acid-containing hydrocarbon oil to 470-580 degree C, feeding the acid-containing hydrocarbon oil into a reactor, retention for sufficient time under the reactor's pressure, then feeding the oil and gas from the reactor into the fractionating tower and fractionating them to gas, naphtha, diesel, wax and recycled fraction. The method can make use of the delayed coking equipment to dispose of the acid-containing crude oil and other materials, therefore is simple, economical and continually deeply remove the petroleum acid from acid-containing hydrocarbon oil.

(57) 摘要:

一种脱除含酸烃油中石油酸的方法, 将含酸烃油加热至 470-580 °C, 然后送入反应器中, 在反应器中的压力和含酸烃油的停留时间应使得石油酸分解, 从反应器出来的油气进入分馏塔进行分馏。分馏成气体、石脑油、柴油、蜡油和循环油馏分。该方法可以利用延迟焦化装置加工含酸原油等原料, 该方法简单、经济, 能连续深度脱除含酸烃油中石油酸。

WO 2006/079287 A1



(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

一种脱除含酸烃油中石油酸的方法

技术领域

本发明属于一种在不存在氢的情况下烃油的非催化热裂化方法，更具体地说，是一种脱除含酸烃油中石油酸的方法。

背景技术

某些原油中常含有大量石油酸，这些石油酸会在原油加工过程中腐蚀炼油设备，使炼油装置不得不经常停工检修，甚至引发事故。

原油中石油酸（主要指环烷酸）含量通常用酸值表示，油品酸值是中和每克油样中的石油酸所用的 KOH 的毫克数，一般认为原油酸值在 0.5mgKOH/g 以下为低酸原油，不会给炼油设备带来严重腐蚀。

为了从原油或其馏分中除去石油酸，US3806437、US4199440 等提出，用 NaOH 或 KOH 溶液处理原油及其馏分的方法，此类方法的缺点是：在处理过程中容易产生乳化，使碱液无法与油品分离。

为了避免在处理过程中产生乳化，US4634419 提出，采用氨-乙醇溶液抽提分离油品中的石油酸，但是，由于氨的碱性较弱，因而无法用此种方法得到酸值低的原油。

由于用苛性碱处理容易产生乳化，而氨-乙醇溶液抽提又无法得到酸值低的原油，因此 US5985137、US6022494 提出用 CaO 或氢氧化钙溶液除去原油中的石油酸，将原油在 150℃-350℃ 下处理，然后闪蒸分离水分及某些轻质油，脱水后的重质油则用离心机或旋风分离器以除去其中的固体石油酸钙，其缺点是：从重质油中使固体石油酸钙完全分离比较困难。

US5914031、US5897769 提出，采用催化加氢的方法脱除原油中的石油酸，此种方法技术成熟，但加氢装置建设投资及操作费用都较高。

US5891325、US6086751 提出，用热处理的方法以除去原油中的石油酸。原油闪蒸脱水后，在温度 340-425℃ 的范围内使石油酸分解，该方法由于处理温度较低，因此难于得到酸值低的原油。

综上所述，虽然上述现有技术的方法在某种程度上可以中和或破坏石油酸，但有的副产物分离困难，有的投资及操作费用都较高，有的脱酸率低，有的难以连续操作。因此，目前尚没有一种简单、经济、

能连续深度脱除含酸烃油中石油酸的方法。

发明内容

本发明的目的是要提出一种能以简单的工艺来连续深度脱除含酸烃油中石油酸，并且较经济的含酸烃油加工方法。

本发明提供的方法包括下列步骤：

将含酸烃油加热至 470℃-580℃，然后送入反应器中，在反应器中含酸烃油的停留时间和压力应使得石油酸分解，从反应器出来的焦化油气进入分馏塔进行分馏。

加热温度优选 480℃-540℃，更优选 480℃-510℃。

所述反应器优选为绝热反应器，更优选焦炭塔。

含酸烃油在反应器、绝热反应器或焦炭塔中优选的停留时间为 3-120min，更优选 20min-80min，最优选 30min-60min。

反应器、绝热反应器或焦炭塔的压力维持在 0.10-1.0MPa，优选 0.10-0.50MPa，更优选 0.1-0.3MPa。

所述反应器、绝热反应器的数量为一个或一个以上，所述焦炭塔的数量为两个或两个以上。

所述的含酸烃油选自含酸原油、含酸馏分油、含酸常压渣油、含酸减压渣油之中的一种或一种以上的混合物。

从分馏塔出来的产品被分馏成气体、石脑油、柴油、蜡油或循环油馏分中的一种或多种。

本发明提供的方法可以利用延迟焦化装置加工含酸烃油等原料，该方法简单、经济，能连续深度脱除含酸烃油中石油酸。

附图说明

图 1 是本发明提供的深度脱除含酸烃油中石油酸的方法示意图。

具体实施方式

发明人经研究发现，将含酸烃油加热至 470℃以上，可以使其中的石油酸分解为 CO_2 及 H_2O ，因此本发明采用类似延迟焦化的工艺来加工含酸原料油。

本发明提供的方法是这样具体实施的：

将含酸烃油加热至 470℃-580℃，然后送入反应器中，在反应器中含酸烃油的停留时间和压力应使得含酸烃油中的石油酸分解，并使含酸烃油中的有害物质如沥青质热缩合变成焦炭。从焦炭塔顶出来的焦化油气进入分馏塔进行分馏，分馏成焦化气体、石脑油、柴油、蜡油和循环油馏分。

本发明的进料可以是含酸原油的全馏分，也可以是含酸原油的常压渣油、含酸原油的减压渣油、或含酸原油的馏分油，还可以是它们的混合物，优选含酸原油的全馏分，以避免含酸原油的轻馏分不经分解进入下游的加工装置。

本发明的方法与常规延迟焦化的不同之处在于：含酸烃油直接经加热炉加热至 470℃以上，以分解含酸烃油中所有石油酸，而不像常规延迟焦化那样，原料先进入分馏塔与焦化油气换热，然后再进入加热炉。以避免原料油与焦化油气换热后，某些轻质石油酸蒸发而混入焦化馏分油中而腐蚀焦化分馏塔以及下游的各种加工设备。

与其它脱酸现有技术相比，本发明工艺简单，必要的操作步骤少，因此成本低，而又取得了与上述对比文件相似的技术效果。

另外本发明的方法操作温度较高，同时又解决了高温下除焦的问题，使得该方法可以连续长周期运转。本发明克服了本领域普通技术人员的技术偏见。

利用该方法处理含酸原油可以直接将含酸重质原油转化为低酸值馏分油；该方法既是一种脱酸工艺，也是一种重油转化工艺。

下面结合附图对本发明所提供的优选实施方案进行进一步的说明。

图 1 是本发明提供的高酸值烃油的延迟焦化示意图。

本发明一个优选实施方案的简要流程如下：

含酸烃油依次经管线 1、泵 2、管线 3 进入加热炉 4 加热至 480℃-510℃后，经管线 5 进入焦炭塔 6 或 7，为了使含酸烃油中的石油酸分解，并使含酸烃油中的有害物质，例如胶质及沥青质热缩变成焦炭，含酸烃油应在焦炭塔中停留 30min-120min，焦炭塔压力维持在 0.10-0.30MPa 的范围内，以便反应产物能顺利进入分馏塔。反应油气从焦炭塔 7 顶部流出，焦炭聚结在焦炭塔 6 或 7 内，待一个操作周期结束后切换焦炭塔，冷却和除焦；焦化油气经管线 8 进入分馏塔 9 进行分

馏，分馏出焦化气体、石脑油、柴油、蜡油和循环油，其中气体、石脑油、柴油和蜡油分别经管线 10、11、12 和 13 引出装置，其中循环油可以经管线 14 引出装置，也可以经管线 15 循环回加热炉 4。

在此本领域技术人员应当理解到，本发明提供的方法可以利用常规延迟焦化装置，同时可根据原料油的不同性质以及对产品的需求而相应地采用常规延迟焦化工艺焦炭塔中的各种工艺参数，从而加工含酸烃油，该方法简单经济，能深度脱除含酸烃油中石油酸，

下面的实施例将对本方法予以进一步的说明，但并不因此限制本方法。

本发明所用的一种含酸烃油其性质见表 1。

表 1 含酸烃油性质

	含酸原油	含酸馏分油
密度 (20℃), g/cm ³	0.9404	0.9045
运动粘度, mm ² /s		
100℃	84.35	4.2
80℃	218.0	6.5
残炭, m%	7.39	1.2
酸值, mgKOH/g	12.09	8.9

实施例 1

表 1 的含酸原油经加热炉加热到 480℃后，进入焦炭塔，焦炭塔压力为 0.2MPa，含酸原油在焦炭塔中停留时间为 60min，焦炭塔顶物料取样分析其酸值仅为 0.3mgKOH/g，焦化塔顶油气进一步分馏为气体、石脑油、柴油和蜡油。整体焦化产品分布为 6%（重）的 C4 以下气体、14%（重）石脑油馏分、34%（重）柴油馏分、30%（重）蜡油馏分以及 16%（重）石油焦。

实施例 2

表 1 的含酸原油经加热炉加热到 500℃后，进入焦炭塔，焦炭塔压力为 0.3MPa，含酸原油在焦炭塔中停留时间为 120min，焦炭塔顶

物料取样分析其酸值仅为 0.15mgKOH/g, 焦化塔顶油气进一步分馏为气体、石脑油、柴油和蜡油。整体焦化产品分布 5% (重) C4 以下气体、13% (重) 石脑油馏分、36% (重) 柴油馏分、31% (重) 蜡油馏分以及 15% (重) 石油焦。

实施例 3

表 1 的含酸原油经加热炉加热到 520℃后, 进入焦炭塔, 焦炭塔压力为 0.5MPa, 含酸原油在焦炭塔中停留时间为 60min, 焦炭塔顶物料取样分析其酸值仅为 0.10mgKOH/g, 焦化塔顶油气进一步分馏为气体、石脑油、柴油和蜡油。整体焦化产品分布 4% (重) C4 以下气体、12% (重) 石脑油馏分、37% (重) 柴油馏分、33% (重) 蜡油馏分以及 14% (重) 石油焦。

实施例 4

表 1 的含酸馏分油经加热炉加热到 580℃后, 进入反应器, 反应器压力为 1.0MPa, 含酸馏分油在反应器中停留时间为 3 min, 反应器塔顶物料取样分析其酸值仅为 0.10mgKOH/g, 反应器顶油气进一步分馏为气体、石脑油、柴油和蜡油, 整体反应产品分布 7% (重) C4 以下气体、16% (重) 石脑油馏分、38% (重) 柴油馏分、34% (重) 蜡油馏分以及 5% (重) 石油焦。

对比例 1

表 1 的含酸原油经加热炉加热到 430℃后, 进入焦炭塔, 焦炭塔压力为 0.2MPa, 含酸原油在焦炭塔中停留时间为 30min, 焦炭塔顶物料取样分析其酸值仍高达 1.5mgKOH/g。

本领域技术人员应当认识到, 根据本发明公开内容, 可以在不背离本发明精神和范围的情况下作出各种改变和改进。

权 利 要 求

1、一种脱除含酸烃油中石油酸的方法，其特征在于，将含酸烃油加热至 470℃-580℃，然后送入反应器中，在反应器中的压力和含酸烃油的停留时间应使得石油酸分解，从反应器出来的油气进入分馏塔进行分馏。

2、按照权利要求 1 的方法，其特征在于加热温度为 480℃-540℃。

3、按照权利要求 1 的方法，其特征在于加热温度为 480℃-510℃。

4、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述反应器为绝热反应器。

5、按照权利要求 4 的方法，其特征在于所述反应器为焦炭塔。

6、按照权利要求 1、4 或 5 的方法，其特征在于所述反应器压力为 0.10 MPa -1.0 MPa，含酸烃油在反应器中停留 3 min-120 min。

7、按照权利要求 1、4 或 5 的方法，其特征在于所述反应器压力为 0.10 MPa -0.5 MPa，含酸烃油在反应器中停留 20 min-80 min。

8、按照权利要求 1、4 或 5 的方法，其特征在于所述反应器压力为 0.10 MPa -0.3 MPa，含酸烃油在反应器中停留 30 min-60 min。

9、按照权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于所述反应器的数量为一个或一个以上。

10、按照权利要求 5 的方法，其特征在于所述焦炭塔的数量为两个或两个以上。

11、按照权利要求 1 的方法，其特征在于所述的含酸烃油选自含酸原油、含酸馏分油、含酸常压渣油、含酸减压渣油中的一种或一种以上的混合物。

12、按照权利要求 1 的方法，其特征在于从分馏塔出来的产品被分馏成气体、石脑油、柴油、蜡油或循环油馏分中的一种或多种。

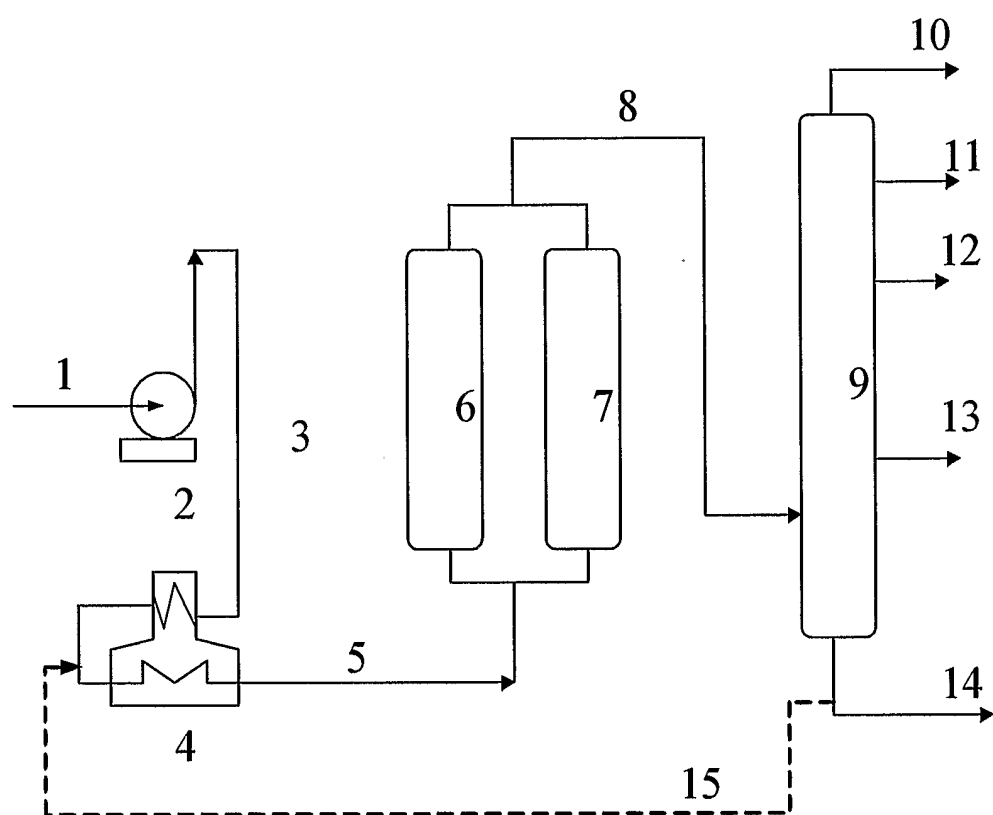


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/000147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G31/06(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)

C10G9/00-9/24(2006.01), C10G17/00-31/06(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNPAT, CNKI

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT, CNKI: petroleum acid, naphthenic acid, thermal+, TAN, total acid number, coker

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1465657 A(CHINA PETRO-CHEM CORP) 07.Jan.2004(07.01.2004) Claim 1-4, Page 3, Line 29-31	1-4,6-9,11-12
X	CN1125868 C(EXXON RES & ENG CO) 29.Oct.2003(29.10.2003) Claim 1-16	1-3, 6-9,11
X	PETROLEUM REFINING AND CHEMICAL ENGINEERING, VOL.35, NO.2, Published In Feb.2004, SHEN Haiping ET-AL "Investigation on Thermal Treatment for Decreasing the Acidity of Sour Crude", Fig.1, Page33-34	1-3,9,11
A	US6086751 A(EXXON RES & ENG CO) 11.Jul.2000(11.07.2000)	1-12
A	GB428526 A(SCOTTISH GAS UTILITIES CORP LT ET-AL) 13.May.1935(13.05.1935)	1-12
A	US1953353 A(ASSOCIATED OIL COMPANY) 03.Apr.1934(03.04.1934)	1-12

☐ 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

06. Apr.2006(06.04.2006)

Date of mailing of the international search report

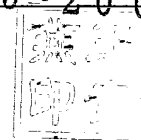
04 · MAY 2006 (04 · 05 · 2006)

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 Suyan

Telephone No. 86-10-62084834



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2006/000147

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1465657 A	07-01-2004	NONE	
CN1125868 C	29-10-2003	KR451614 B	20-11-2004
		WO9625471 A1	22-08-1996
		NO9703684 A	11-08-1997
		EP0809683 A1	03-12-1997
		KR97021261 A	28-05-1997
		US5820750 A	13-10-1998
		JP11500164 T	06-01-1999
		SG68588 A1	16-11-1999
		RU2152975 C1	20-07-2000
		TW390904 A	21-05-2000
		MX196585 B	23-05-2000
		EP0809683 B1	14-11-2001
		DE69616985 E	20-11-2000
		CN1175972 A	11-03-1998
		NO317557B B1	15-11-2004
US6086751 A	11-07-2000	CA2294952 C	14-06-2005
		WO9910452 A1	04-03-1999
		AU9040698 A	16-03-1999
		EP1062298 A1	27-12-2000
		AU735810 B	19-07-2000
		EP1062298 B1	27-02-2000
		DE69804025 E	04-04-2002
		ES2172912T T3	01-10-2002
GB428526 A	13-05-1935	NONE	
US1953353 A	03-04-1934	NONE	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2006/000147

A. 主题的分类

C10G31/06(2006.01)i

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)

C10G9/00-9/24(2006.01), C10G17/00-31/06(2006.01)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

CNPAT, CNKI

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: 石油酸, 环烷酸, 热, 酸值, 焦化器, petroleum acid, naphthenic acid, ,thermal+, TAN, total acid number, coker

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	CN1465657 A(中国石油化工股份有限公司等) 07.1 月 2004 (07.01.2004) 权利要求 1-4, 说明书第 3 页 29-31 行	1-4, 6-9, 11-12
X	CN1125868 C(埃克森研究工程公司) 29.10 月 2003(29.10.2003) 权利要求 1-16	1-3, 6-9, 11
X	石油炼制与化工, 第 35 卷第 2 期, 2004 年 2 月出版, 申海平等”高酸原油热处理脱酸的研究” 图 1, 第 33-34 行	1-3, 9, 11
A	US6086751 A(EXXON RES & ENG CO) 11.7 月 2000 (11.07.2000)	1-12
A	GB428526 A(SCOTTISH GAS UTILITIES CORP LT 等) 13.5 月 1935 (13.05.1935)	1-12
A	US1953353 A(ASSOCIATED OIL COMPANY) 03.4 月 1934 (03.04.1934)	1-12

☐ 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

06.4 月 2006 (06.04.2006)

国际检索报告邮寄日期

04 · 5月 2006 (04 · 05 · 2006)

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

授权官员

王素燕

电话号码: (86-10)62084834



国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2006/000147

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1465657 A	07-01-2004	无	
CN1125868 C	29-10-2003	KR451614 B	20-11-2004
		WO9625471 A1	22-08-1996
		NO9703684 A	11-08-1997
		EP0809683 A1	03-12-1997
		KR97021261 A	28-05-1997
		US5820750 A	13-10-1998
		JP11500164 T	06-01-1999
		SG68588 A1	16-11-1999
		RU2152975 C1	20-07-2000
		TW390904 A	21-05-2000
		MX196585 B	23-05-2000
		EP0809683 B1	14-11-2001
		DE69616985 E	20-11-2000
		CN1175972 A	11-03-1998
		NO317557B B1	15-11-2004
US6086751 A	11-07-2000	CA2294952 C	14-06-2005
		WO9910452 A1	04-03-1999
		AU9040698 A	16-03-1999
		EP1062298 A1	27-12-2000
		AU735810 B	19-07-2000
		EP1062298 B1	27-02-2000
		DE69804025 E	04-04-2002
		ES2172912T T3	01-10-2002
GB428526 A	13-05-1935	无	
US1953353 A	03-04-1934	无	