

(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
2008 年 2 月 21 日 (21.02.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/019578 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 33/00 (2006.01) *B01J 29/85* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2007/002308
- (22) 国际申请日: 2007 年 7 月 31 日 (31.07.2007)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200610089168.X
2006 年 8 月 8 日 (08.08.2006) CN
200610160683.2
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
- (73) 发明人/申请人 (仅对美国): 田鹏(TIAN, Peng)
- (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)。
- (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,

[见续页]

(54) Title: A PRESERVATION METHOD FOR A MICROSPHERE CATALYST USED FOR CONVERTING OXYGEN COMPOUND TO OLEFINE

(54) 发明名称: 一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的保存方法

(57) Abstract: A preservation method for a microsphere catalyst used in converting oxygen compound to olefine comprises the following steps: baking the microsphere catalyst in inert atmosphere having no oxygen or a little oxygen under a specific temperature, decomposing the organic substances in the catalyst, leaving compound having a given amount of remnant carbon or lean hydrogen compound, preserving the carbon containing catalyst under room temperature. The carbon can be removed by baking in air or oxygen containing atmosphere before being used in catalytic reaction. The catalyst obtained by the preservation method has same activity for converting oxygen compound to olefine and selectivity as the fresh baked catalyst.

(57) 摘要:

本发明提供一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的保存方法, 其方法是将微球催化剂在不含氧气或仅含少量氧气的惰性气氛中于一定温度焙烧, 使得其中所含的有机物分解, 同时使催化剂带一定量的残碳或贫氢化合物。含碳催化剂置于室温保存, 用于催化反应前在空气或含氧气的气氛中焙烧除碳。采用本发明的保存方法获得的催化剂, 具有与新鲜焙烧催化剂相似的含氧化合物转化制烯烃反应活性和选择性。

WO 2008/019578 A1



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。

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)。

(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,

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的保存方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的保存方法，及利用上述方法保存的催化剂在含氧化合物转化制烯烃反应中的应用。

背景技术

- 工业上制取乙烯、丙烯的路线主要是通过石脑油裂解，随着其需求量的逐渐增大和石油资源的日益枯竭，开发新的生产路线具有十分重要的意义。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。

- 小孔磷硅铝分子筛如 SAPO-34 对 MTO 反应具有良好的催化活性和选择性，是目前公认的用于 MTO 反应的最佳分子筛。但是，我们的实验工作和一些文献报道均已发现，焙烧型 SAPO 分子筛存放在空气气氛中或湿度较大的环境中一般会引起催化活性的下降。为了使分子筛能保持原有的催化活性，需要采用一些特别的技术手段对其进行处理，如 CN1354688A 报道了一种对磷硅铝分子筛催化活性的保护方法，即提供一种保护屏来防止其在甲醇转化制烯烃反应中的催化活性降低，该保护屏可以是非水的液体或气体，也可以是合成过程中留在分子筛孔道内的有机模板剂。US4681864 报道了 SAPO-37 的稳定性较差，为了保护其在裂化反应中的催化性能，在 SAPO-37 即将接触反应原料之前，从分子筛中除去有机模板剂。US6916965 公布了一种保护 SAPO 分子筛酸性位的方法，即使用一种或多种含氮的有机化合物吸附在分子筛的外表面，使用前将这些化合物脱附即可。

- 25 工业化规模的甲醇转化制烯烃反应可采用循环流化床，适用于此类装置的是具有一定粒度分布和强度的微球状催化剂。单纯的分子筛很难形成具有一定强度的微球，需要加入助剂、粘结剂如粘土等才可以成型。另外，从反应的热效应上考虑也应该对催化剂的活性组分进行稀释，以避免剧烈的放热现象。从目前公开的专利来看，甲醇转化制烯烃催化剂的活性成分为 20—50wt% 小孔磷硅铝分子筛(如 SAPO-17, -18, -34 等)，其余成分为粘结剂，助剂等。

在实验室进行的研究中，催化剂从焙烧到使用一般不存在时间延误问题，可以保证催化剂发挥其本身的最佳催化活性。但真正的工业生产中，催化剂从焙烧，存储，运输到最后装入反应器使用一般会消耗较长的时间，并且在储运过程中为了保证产品的品质，也需要进行较为严格的操作和管理。一旦中间某个环节出现问题，将有可能
5 耽误工厂生产的进程，引起不必要的损失。因此，寻找有效的保护催化活性的方法，降低催化剂的在储运过程中的风险是十分有必要的。

发明内容

本发明的目的在于提供一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的保存方法，可以
10 长期保存含氧化合物转化制烯烃微球催化剂，且在含氧化合物转化制烯烃反应中，具有与新鲜焙烧催化剂相似的反应活性和选择性。

为达到上述目的，本发明的技术解决方案是：将微球催化剂在不含氧气或氧气含量小于 5% 的惰性气氛中于 250-800°C，优选 350-550°C 焙烧，使有机物分解，并使催化剂含 1-5wt% 的残碳或贫氢化合物。含碳催化剂置于室温空气气氛中保存，使用前
15 用空气或含 5-80% 氧气的惰性气氛中于 500-800°C 焙烧除碳即可。

所述微球催化剂是将小孔 SAPO 分子筛原粉、造孔剂、粘结剂及助剂等混合，胶磨，经喷雾干燥方法制备的。小孔 SAPO 分子筛是指孔径小于 0.5nm 的磷酸硅铝分子筛以及它们相应的含过渡金属分子筛，造孔剂是指有机化合物，优选天然产物如田菁粉，淀粉等。

20 所述使用的惰性气氛为氮气，水蒸气、二氧化碳、氦气，氩气及它们的混合气体。

所述含碳催化剂可以原位在含氧化合物转化的循环流化床装置的再生器中焙烧，也可以非原位焙烧除去残碳或贫氢化合物。

本发明的保存方法，所述焙烧除去残碳的微球催化剂，用于含氧化合物转化制烯烃反应，具有与新鲜焙烧催化剂相似的反应活性和选择性。

25 具体实施方式

下面通过实施例详述本发明。

微球催化剂的合成实施例

将 0.67kg 的硅溶胶 (SiO₂ 含量为 30wt%)、0.71kg 的高岭土 (水分含量为 15wt
30 %，灼烧后固体中 SiO₂ 含量 53wt%，Al₂O₃ 含量为 45wt%) 和 0.72kg 的 SAPO-34 分

子筛原粉及 2.5kg 铝溶胶 (Al_2O_3 含量为 20wt%) 顺次混合, 搅拌。将 0.2kg 的硝酸锶 (SrO 含量 49wt%) 加入到 0.2kg 去离子水中, 搅拌溶解, 然后将硝酸锶溶液加入到前面的混合料浆中, 最后加入 10g 的田菁粉 (用少量乙醇浸润), 搅拌 30min。料液过胶体磨进行胶磨, 使得最后所得浆料中颗粒直径 70% 小于 $5\mu\text{m}$ (粒度分布测试采用丹东市百特仪器有限公司生产的 BT-9300 型激光粒度分布仪)。浆料进行喷雾干燥(离心式喷雾干燥装置)。得到的喷雾干燥产品于 650°C 空气中焙烧 4h 即得到含氧化合物转化制烯烃微球催化剂。

实施例 1

将由合成实施例获得的微球催化剂在 15ml/min 氮气气氛下从室温升至 500°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), 并在此温度保持 1h, 然后在氮气气氛下降温至室温。含碳催化剂表观呈灰黑色, 热分析显示所得的含碳催化剂焙烧失重为 2.1wt%。含碳催化剂放置在敞口容器中室温保存。

对比例 1

将由合成实施例获得的微球催化剂在空气气氛下从室温升至 600°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), 并在此温度保持 3h, 完全焙烧除去所含的有机物。催化剂表观呈白色。将完全焙烧催化剂放置在敞口容器中保存。

实施例 2

将由合成实施例获得的微球催化剂在 15ml/min 氮气气氛下以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率从室温升至 400°C , 并在此温度保持 2h, 然后催化剂在氮气气氛下降温至室温。催化剂表观呈灰黑色, 热分析显示所得的含碳催化剂焙烧失重为 2.9wt%。含碳催化剂放置在敞口容器中室温保存。

实施例 3 (甲醇转化制烯烃反应)

反应条件: 固定床反应器, 2.5 克 20-40 目的颗粒催化剂样品, 首先在 550°C 下通氮气活化 1 小时, 然后降温至 500°C 进行反应。采用微量泵进料, 40% 的甲醇水溶液, 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。

将实施例 1 中保存 30 天及 300 天的样品于空气气氛下 600°C 焙烧完全除去催化剂所含的残碳或贫氢化合物, 得到白色的催化剂样品, 分别记为 CMT01-30 和 CMT01-300。对比例 1 中新鲜焙烧的催化剂及保存 30 天的样品, 分别记为 WMT0-0 和 WMT0-30。实施例 2 中保存 30 天及 500 天的样品于含氧气 10% 的氮气气氛下 600°C 焙烧完全除去催化剂所含的残碳或贫氢化合物, 得到白色的催化剂样品, 分别记为

CMTO2-30 和 CMTO2-300。

将上面的六个样品进行 MTO 反应评价，结果如表 1 所示。可以看到，采用本专利方法保存的催化剂具有与新鲜焙烧催化剂相近的催化性能，而完全焙烧并于室温空气气氛中存放 30 天的样品催化性能明显下降。

5

表 1 微球催化剂的甲醇转化反应结果*

编 号 产物分布	WMT0- 0	WMT0-3 0	CMTO1-30	CMTO1-3 00	CMTO2- 30	CMTO2- 300
CH ₄	2.51	4.17	2.47	2.21	2.14	2.28
C ₂ H ₄	53.96	52.02	53.88	55.05	54.69	55.12
C ₂ H ₆	0.77	0.64	0.45	0.55	0.56	0.60
C ₃ H ₆	34.99	31.18	35.68	34.12	34.18	33.56
C ₃ H ₈	0.73	0.77	0.81	0.85	1.04	0.70
C ₄ +	5.50	7.08	5.21	5.35	5.50	5.75
C ₅ +	1.54	1.86	1.45	1.87	1.88	2.00
C ₆ +	-	0.19	-	-	-	-
ΣC ₂ =-C ₃ =	88.95	83.20	89.56	89.17	88.87	88.68
反应寿命 (min)	60-80	20-40	60-80	60-80	60-80	60-80

* 100% 甲醇转化率时最高（乙烯+丙烯）选择性

权 利 要 求

- 1、一种含氧化合物转化制烯烃微球催化剂的保存方法，其特征在于，将微球催化剂
5 在不含氧气或含量小于 5%的氧气的惰性气氛中焙烧，使得其中所含的有机物分解，同时使催化剂带有残碳或贫氢化合物，然后将含碳催化剂置于室温保存，用于催化反应前在空气或含氧气的惰性气氛中焙烧除碳后即可使用。
- 2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述微球催化剂，是将小孔 SAPO 分子筛原粉、造孔剂、粘结剂及助剂混合，胶磨，经喷雾干燥方法制备的。
- 10 3、按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述小孔 SAPO 分子筛，是指孔径小于 0.5nm 的磷酸硅铝分子筛以及它们相应的含过渡金属分子筛。
- 4、按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述造孔剂，是指有机化合物。
- 5、按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述有机化合物，是天然产物田菁粉或淀粉。
- 15 6、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所使用的惰性气氛为氮气，水蒸气、二氧化碳、氩气，氙气或它们的混合气体。
- 7、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含有氧气的惰性气氛中氧气含量小于 1%。
- 8、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述焙烧分解有机物温度为 250-800⁰C。
- 20 9、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述焙烧分解有机物的温度为 350-550⁰C。
- 10、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述含碳催化剂中残碳或贫氢化合物的含量为 1-5wt%。
- 11、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述催化反应前在空气或含氧气的惰性气氛中焙烧除碳，是将含碳催化剂在空气或含 5-80 %氧气的氮气中于
25 500-800⁰C 温度焙烧，除去所含的残碳或贫氢化合物。
- 12、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将所述含碳催化剂，在用于含氧化合物转化的循环流化床装置的再生器中原位焙烧，或非原位焙烧除去残碳或贫氢化合物。
- 30 13、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，焙烧除去残碳或贫氢化合物后的

微球催化剂，用于含氧化合物转化制烯烃反应时，具有与新鲜焙烧催化剂相似的反应活性和选择性。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See 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: B01J

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 PAJ EPODOC CNPAT: SAPO silicoaluminophosphate? INERT W GAS?? N2 OR NITROGEN OR HELIUM OR HE OR AR OR ARGON OR NE OR NEON SAVE OR HOLD OR CONSER???? OR KEEP OR PRESERV????? OR PROTECT OR SHIELD ORGANIC??? OR HYDROCARBON? OR CARBON? FIR??? OR BURN??? OR CALCINAT???? OR BAK????

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1493403A (EXXON CHEM PATENTS INC) 05 May 2004 (05.05.2004) The last line of page 3 to the 3rd line of page 4 of the description	1-13
A	US2004260140A1 (PETER N. Loezos, et al.) 23 Dec. 2004 (23.12.2004) Whole document	1-13

☐ 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

30 Sep. 2007 (30.09.2007)

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

XU, Jun

Telephone No. (86-10)62084793

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002308

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1493403A	05.05.2004	WO0074848 A1	14.12.2000
		AU5464500A	28.02.2000
		US2001020119A1	06.09.2001
		US6316683B1	13.11.2001
		NO20015937A	04.12.2001
		BRPI0011682A	05.03.2002
		EP1192003A1	03.04.2002
		KR20020010700A	04.02.2002
		CN1354688A	19.06.2002
		US6455748B2	24.09.2002
		US2002198427A1	26.12.2002
		JP2003501406T	14.01.2003
		ZA200110056A	29.01.2003
		MXPA01012626A	21.06.2002
		EP1369177A1	10.12.2003
		US2004015030A1	22.01.2004
		EP1441022A1	28.07.2004
		AU2004200665A1	08.04.2004
		AU772744B2	06.05.2004
		US6797852B2	28.09.2004
		EP1192003B1	15.12.2004
		DE60016749E	20.01.2005
		ES2233397T3	16.06.2005
		CN1131109C	17.12.2003
		DE60016749T2	08.12.2005
		INMUMNP200101482E	06.01.2006
		MX228540B	16.06.2005
		CN1239263C	01.02.2006
		AU2004200665B2	16.02.2006
		CA2371102A	14.12.2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002308

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1493403A	05.05.2004	EP20000939575	05.06.2000
		EP20030020750	05.06.2000
		EP20040007379	05.06.2000
		AT284755T	15.01.2005
		GC0000193A	29.03.2006
		TW264328B	21.10.2006
US2004260140A1	23.12.2004	WO2005000468A1	06.01.2005
		US7015174B2	21.03.2006
		EP1644116A1	12.04.2006
		CN1826178A	30.08.2006
		EP20040754259	04.06.2004
		US2006079724A	04.13.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002308

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J33/00 (2006.01) i

B01J29/85(2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2007/002308

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: B01J

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 PAJ EPODOC CNPAT: 磷硅铝酸盐 惰性气体保存+保护+防护 有机物 碳 焙烧 SAPO silicoaluminophosphate? INERT W GAS?? N2 OR NITROGEN OR HELIUM OR HE OR AR OR ARGON OR NE OR NEON SAVE OR HOLD OR CONSER????? OR KEEP OR PRESERV?????? OR PROTECT OR SHIELD ORGANIC??? OR HYDROCARBON? OR CARBON? FIR??? OR BURN??? OR CALCINAT???? OR BAK????

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	CN1493403A (埃克森化学专利公司) 05.5 月 2004 (05.05.2004) 说明书第 3 页倒数第 1 行至第 4 页第 3 行	1-13
A	US2004260140A1 (PETER N. Loezos 等) 23.12 月 2004 (23.12.2004) 说明书全文	1-13

☐ 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

30.9 月 2007 (30.09.2007)

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

许俊

电话号码: (86-10) 62084793

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002308

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1493403A	05.05.2004	WO0074848 A1	14.12.2000
		AU5464500A	28.02.2000
		US2001020119A1	06.09.2001
		US6316683B1	13.11.2001
		NO20015937A	04.12.2001
		BRPI0011682A	05.03.2002
		EP1192003A1	03.04.2002
		KR20020010700A	04.02.2002
		CN1354688A	19.06.2002
		US6455748B2	24.09.2002
		US2002198427A1	26.12.2002
		JP2003501406T	14.01.2003
		ZA200110056A	29.01.2003
		MXPA01012626A	21.06.2002
		EP1369177A1	10.12.2003
		US2004015030A1	22.01.2004
		EP1441022A1	28.07.2004
		AU2004200665A1	08.04.2004
		AU772744B2	06.05.2004
		US6797852B2	28.09.2004
		EP1192003B1	15.12.2004
		DE60016749E	20.01.2005
		ES2233397T3	16.06.2005
		CN1131109C	17.12.2003
		DE60016749T2	08.12.2005
		INMUMNP200101482E	06.01.2006
		MX228540B	16.06.2005
		CN1239263C	01.02.2006
		AU2004200665B2	16.02.2006
		CA2371102A	14.12.2000
		EP20000939575	05.06.2000
		EP20030020750	05.06.2000
		EP20040007379	05.06.2000
		AT284755T	15.01.2005
		GC0000193A	29.03.2006
		TW264328B	21.10.2006
US2004260140A1	23.12.2004	WO2005000468A1	06.01.2005
		US7015174B2	21.03.2006

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002308

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US2004260140A1	23.12.2004	EP1644116A1	12.04.2006
		CN1826178A	30.08.2006
		EP20040754259	04.06.2004
		US2006079724A	04.13.2006

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2007/002308

续 A. 主题的分类:

B01J33/00 (2006.01) i

B01J29/85(2006.01) i