

(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
2011 年 10 月 20 日 (20.10.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/127737 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 20/18 (2006.01) C02F 1/58 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) C02F 101/16 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2010/079878

(22) 国际申请日: 2010 年 12 月 16 日 (16.12.2010)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201010149981.8 2010 年 4 月 16 日 (16.04.2010) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 南京大学
(NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 任洪强 (REN, Hongqiang) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。张涛 (ZHANG, Tao) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。丁丽丽 (DING, Lili) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 南京知识律师事务所 (ZHISHI LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTY); 中国江苏省南京市新模范马路 5 号南京科技广场 B 座 9 楼, Jiangsu 210009 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: MODIFIED MOLECULAR SIEVE WITH HIGH SELECTIVITY TO AMMONIA NITROGEN IN WASTE WATER AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛及其制备方法

(57) Abstract: A modified molecular sieve with high selectivity to ammonia nitrogen in waste water is provided. The main structure of the modified molecular sieve comprises: (1) a molecular sieve as a basic skeleton, and (2) functional materials loaded on the inner surface of the skeleton, wherein the functional materials are magnesium compound and phosphorus compound. The method for preparing the modified molecular sieve comprises the following steps: (1) dissolving magnesium salt into water to form a magnesium salt solution; (2) dissolving phosphoric acid into water to form a phosphoric acid solution; (3) adding the molecular sieve into the magnesium salt solution, followed by stirring, standing, drying, and baking; and (4) adding the baked modified molecular sieve loaded with magnesium compound into the phosphoric acid solution, followed by stirring, standing, drying, and baking. The modified molecular sieve can effectively solve the problem of generating large pressure drop when a fixed bed reactor is utilized as the way to treat waste water containing ammonia nitrogen, and can remove ammonia nitrogen in waste water with high selectivity.

(57) 摘要:

提供了一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛, 其主要结构包括: (1) 作为基本骨架的分子筛; (2) 固载在骨架内表面上的功能性材料, 该功能性材料为镁的化合物和磷的化合物。该改性分子筛的制备方法包括以下步骤: (1) 将镁盐溶解于水中形成镁盐溶液; (2) 将磷酸溶解于水中形成磷酸溶液; (3) 将分子筛加入到镁盐溶液中, 进行搅拌、静置、干燥和焙烧; (4) 将焙烧后的固载镁的化合物的改性分子筛加入到磷酸溶液中, 进行搅拌、静置、干燥和焙烧。该改性分子筛可以有效解决采用固定床反应器的方式处理含氨氮废水时产生巨大压力降的问题, 并且高选择性地去除废水中的氨氮。

WO 2011/127737 A1

一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛及其制备方法

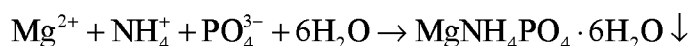
技术领域

本发明涉及到一种处理废水的改性分子筛及其制备方法，具体的说是一种高选择性去除废水中氨氮的改性分子筛及其制备方法。

背景技术

随着我国经济社会的高速发展，各种污染物的排放量急剧增加。其中，氨氮废水污染已经成为我国地表水的主要污染来源。氨氮废水污染源多，排放量大，并且排放的浓度千变万化。目前，我国的氨氮废水排放量已经远远超过了环境所能承受的能力，如果不加强对氨氮废水处理技术的理论研究与技术应用，我国的环境保护形势将更加严峻。

现有技术中，去除废水中氨氮的方法有生物技术，空气吹脱技术，膜吸收技术，磷酸铵镁沉淀技术等。目前，磷酸铵镁沉淀技术处理氨氮废水是国内外研究的热点技术。该方法是向废水中投加镁盐和磷酸盐，与废水中的氨氮发生化学反应，生成磷酸铵镁沉淀（ $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）而被去除。



该方法工艺流程简单，易于操作管理，但是由于在实际处理过程中，废水的水质水量波动大，影响镁盐和磷酸盐的定量投加。如果镁盐和磷酸盐的投加量高于废水中氨氮的含量，容易造成化学沉淀药剂的浪费；如果镁盐和磷酸盐的投加量低于废水中氨氮的含量，会影响氨氮废水的处理效果。采用固定床反应器的应用方式处理氨氮废水，可以有效解决废水水质水量波动大造成的镁盐和磷酸盐难以定量投加的问题。但是固定床反应器的应用方式处理废水量大时，会产生巨大的压力降，难以实际应用。上述技术困难，影响了磷酸铵镁法的进一步研究和应用。

分子筛是一种具有立方晶格的硅铝酸盐化合物，主要由硅铝通过氧桥连接组成空旷的骨架结构，在结构中有很多孔径均匀的孔道和排列整齐、内表面积很大的空穴。分子筛具有低流体阻力，高吸附速度，吸附容量大，选择性强，高机械强度等优点。但是单纯的分子筛并不能对氨氮具有高选择性的去除效果，因此如何有效的利用分子筛的结构特性，使得既可以保留分子筛低流体阻力、性能稳定等优点，又可以高选择

性的去除氨氮，成为现在一个难以解决的课题。目前，使用镁的化合物和磷的化合物改性分子筛去除废水中氨氮的研究和应用未见文献报道和专利公开。

发明内容

1. 发明要解决的技术问题

针对磷酸铵镁沉淀技术去除废水中氨氮所存在的难题，本发明公开了一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛及其制备方法，采用了一种低流体阻力、高稳定性的固载镁的化合物和磷的化合物的改性分子筛去除废水中的氨氮，可以有效解决使用固定床反应器的应用方式处理氨氮废水时，产生巨大压力降的问题，该改性分子筛可以广泛应用于受污染水体中氨氮的高选择性去除。

2. 本发明的技术方案

本发明的技术方案如下：

一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛，其主要结构组成包括：

(1) 基本骨架为分子筛；

(2) 骨架内表面固载的功能性材料为镁的化合物和磷的化合物。

组成(1)中所述的基本骨架的分子筛为常见的各种结构的介孔分子筛，其孔径在 1.5~10nm 之间，BET 比表面积大于 600m²/g，相对结晶度大于 90%，分子筛的 Si/Al 并无特定要求，大于 1 即可。优选的分子筛为 MCM-41 或 SBA-15，最优选使用 MCM-41。

组成(2)中所述的固载的功能性材料中镁的化合物为氧化镁，碳酸镁，磷酸镁，硝酸镁等，磷的化合物为五氧化二磷，磷酸镁等。该改性分子筛中镁的重量百分比含量为 5~25%，磷的重量百分比含量为 5~20%。

一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛的制备方法，其主要包括以下步骤：

(1) 将镁盐溶解于水中得到 1~5mol/L 的镁盐溶液；

(2) 将磷酸溶解于水中得到 1~4mol/L 的磷酸溶液；

(3) 将分子筛加入到步骤(1)配制好的镁盐溶液中搅拌 10~30min，静置 1~6h，干燥脱水，之后在 300~600℃ 的温度下焙烧 2~6h；

(4) 将步骤(3)焙烧后得到的固载镁的化合物的改性分子筛加入到步骤(2)配制好的磷酸溶液中搅拌 10~30min，静置 1~6h，干燥脱水，之后在 300~600℃ 的温度下焙烧 2~6h，即得到对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛。

步骤(1)中使用的镁盐为硝酸镁、碳酸镁、氧化镁。

步骤(3)中干燥脱水的温度为 100~200℃, 时间为 4~8h。

步骤(4)中干燥脱水的温度为 100~200℃, 时间为 4~8h。

3. 有益效果

本发明提供了一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛及其制备方法, 制备得到的改性分子筛可以有效解决采用固定床反应器的应用方式处理氨氮废水时, 产生巨大压力降的问题, 高选择性的去除废水中的氨氮。本发明制备工艺步骤简单, 材料易购, 便于生产。

具体实施方式

实施例 1

使用硝酸镁配制 2mol/L 的镁盐溶液, 使用磷酸配制 2mol/L 的磷酸溶液。将分子筛 MCM-41 加入到等体积的镁盐溶液中搅拌 10min, 静置 6h, 之后进行干燥脱水, 控制干燥脱水的温度为 100℃, 时间为 8h, 然后进行焙烧, 调节焙烧的温度为 500℃, 时间为 6h, 即得到固载镁的化合物的改性分子筛。然后将固载镁的化合物的改性分子筛加入到等体积的磷酸溶液中搅拌 20min, 静置 1h, 之后干燥脱水, 控制干燥脱水的温度为 100℃, 时间为 6h, 然后进行焙烧, 调节焙烧的温度为 400℃, 时间为 4h, 得到固载镁的化合物和磷的化合物的改性分子筛, 其中镁的化合物为氧化镁, 磷的化合物为五氧化二磷。改性分子筛的孔径在 2~5nm 之间, BET 比表面积大于 850m²/g, 相对结晶度大于 90%, 分子筛的 Si/Al 大于 1。该改性分子筛中镁的重量百分比含量为 10%, 磷的重量百分比含量为 10%, 可以高选择性的去除废水中的氨氮, 对氨氮的吸附量达到 180mg/g 分子筛。

实施例 2

使用碳酸镁配制 4mol/L 的镁盐溶液, 使用磷酸配制 4mol/L 的磷酸溶液。将分子筛 MCM-41 加入到等体积的镁盐溶液中搅拌 30min, 静置 5h, 之后进行干燥脱水, 控制干燥脱水的温度为 200℃, 时间为 4h, 然后进行焙烧, 调节焙烧的温度为 600℃, 时间为 5h, 即得到固载镁的化合物的改性分子筛。然后将固载镁的化合物的改性分子筛加入到等体积的磷酸溶液中搅拌 10min, 静置 6h, 之后干燥脱水, 控制干燥脱水的温度为 150℃, 时间为 8h, 然后进行焙烧, 调节焙烧的温度为 500℃, 时间为 3h, 得到固载镁的化合物和磷的化合物的改性分子筛, 其中镁的化合物为碳酸镁, 磷的化合

物为五氧化二磷。改性分子筛的孔径在 1.5~6nm 之间, BET 比表面积大于 800m²/g, 相对结晶度大于 90%, 分子筛的 Si/Al 大于 1。该改性分子筛中镁的重量百分比含量为 20%, 磷的重量百分比含量为 20%, 可以高选择性的去除废水中的氨氮, 对氨氮的吸附量达到 275mg/g 分子筛。

实施例 3

使用氧化镁配制 5mol/L 的镁盐溶液, 使用磷酸配制 4mol/L 的磷酸溶液。将分子筛 SBA-15 加入到等体积的镁盐溶液中搅拌 20min, 静置 3h, 之后进行干燥脱水, 控制干燥脱水的温度为 150℃, 时间为 6h, 然后进行焙烧, 调节焙烧的温度为 400℃, 时间为 2h, 即得到固载镁的化合物的改性分子筛。然后将固载镁的化合物的改性分子筛加入到等体积的磷酸溶液中搅拌 30min, 静置 2h, 之后干燥脱水, 控制干燥脱水的温度为 200℃, 时间为 4h, 然后进行焙烧, 调节焙烧的温度为 600℃, 时间为 2h, 得到固载镁的化合物和磷的化合物的改性分子筛, 其中镁的化合物为硝酸镁和磷酸镁的混合物, 磷的化合物为磷酸镁。改性分子筛的孔径在 5~10nm 之间, BET 比表面积大于 600m²/g, 相对结晶度大于 90%, 分子筛的 Si/Al 大于 1。该改性分子筛中镁的重量百分比含量为 25%, 磷的重量百分比含量为 20%, 可以高选择性的去除废水中的氨氮, 对氨氮的吸附量达到 290mg/g 分子筛。

实施例 4

使用硝酸镁配制 3mol/L 的镁盐溶液, 使用磷酸配制 3mol/L 的磷酸溶液。将分子筛 SBA-15 加入到等体积的镁盐溶液中搅拌 10min, 静置 4h, 之后进行干燥脱水, 控制干燥脱水的温度为 200℃, 时间为 6h, 然后进行焙烧, 调节焙烧的温度为 300℃, 时间为 3h, 即得到固载镁的化合物的改性分子筛。然后将固载镁的化合物的改性分子筛加入到等体积的磷酸溶液中搅拌 30min, 静置 5h, 之后干燥脱水, 控制干燥脱水的温度为 200℃, 时间为 8h, 然后进行焙烧, 调节焙烧的温度为 500℃, 时间为 5h, 得到固载镁的化合物和磷的化合物的改性分子筛, 其中镁的化合物为磷酸镁, 磷的化合物为五氧化二磷和磷酸镁的混合物。改性分子筛的孔径在 6~10nm 之间, BET 比表面积大于 650m²/g, 相对结晶度大于 90%, 分子筛的 Si/Al 大于 1。该改性分子筛中镁的重量百分比含量为 15%, 磷的重量百分比含量为 15%, 可以高选择性的去除废水中的氨氮, 对氨氮的吸附量达到 235mg/g 分子筛。

实施例 5

使用氧化镁配制 1mol/L 的镁盐溶液，使用磷酸配制 1mol/L 的磷酸溶液。将分子筛 MCM-48 加入到等体积的镁盐溶液中搅拌 20min，静置 1h，之后进行干燥脱水，控制干燥脱水的温度为 100℃，时间为 4h，然后进行焙烧，调节焙烧的温度为 500℃，时间为 4h，即得到固载镁的化合物的改性分子筛。然后将固载镁的化合物的改性分子筛加入到等体积的磷酸溶液中搅拌 20min，静置 4h，之后干燥脱水，控制干燥脱水的温度为 150℃，时间为 4h，然后进行焙烧，调节焙烧的温度为 300℃，时间为 2h，得到固载镁的化合物和磷的化合物的改性分子筛，其中镁的化合物为碳酸镁，磷的化合物为五氧化二磷。改性分子筛的孔径在 1.5~5nm 之间，BET 比表面积大于 750m²/g，相对结晶度大于 90%，分子筛的 Si/Al 大于 1。该改性分子筛中镁的重量百分比含量为 5%，磷的重量百分比含量为 5%，可以高选择性的去除废水中的氨氮，对氨氮的吸附量达到 140mg/g 分子筛。

实施例 6

使用碳酸镁配制 2mol/L 的镁盐溶液，使用磷酸配制 2mol/L 的磷酸溶液。将分子筛 SBA-3 加入到等体积的镁盐溶液中搅拌 30min，静置 2h，之后进行干燥脱水，控制干燥脱水的温度为 150℃，时间为 8h，然后进行焙烧，调节焙烧的温度为 600℃，时间为 4h，即得到固载镁的化合物的改性分子筛。然后将固载镁的化合物的改性分子筛加入到等体积的磷酸溶液中搅拌 10min，静置 3h，之后干燥脱水，控制干燥脱水的温度为 100℃，时间为 6h，然后进行焙烧，调节焙烧的温度为 400℃，时间为 6h，得到固载镁的化合物和磷的化合物的改性分子筛，其中镁的化合物为氧化镁，磷的化合物为五氧化二磷。改性分子筛的孔径在 1.5~4nm 之间，BET 比表面积大于 1000m²/g，相对结晶度大于 90%，分子筛的 Si/Al 大于 1。该改性分子筛中镁的重量百分比含量为 10%，磷的重量百分比含量为 10%，可以高选择性的去除废水中的氨氮，对氨氮的吸附量达到 190mg/g 分子筛。

1. 一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛，其主要结构组成包括：
 - (A) 基本骨架为分子筛；
 - (B) 骨架内表面固载的功能性材料为镁的化合物和磷的化合物。
2. 根据权利要求 1 所述的一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛，其特征在于 (A) 中所述的基本骨架的分子筛为常见的介孔分子筛，其孔径在 1.5~10nm 之间，BET 比表面积大于 600m²/g，相对结晶度大于 90%。
3. 根据权利要求 1 所述的一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛，其特征在于 (B) 中所述的固载的功能性材料中镁的化合物为氧化镁、碳酸镁、磷酸镁或硝酸镁，磷的化合物为五氧化二磷或磷酸镁，其中改性分子筛中镁的重量百分比含量为 5~25%，磷的重量百分比含量为 5~20%。
4. 一种对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛的制备方法，其步骤为：
 - (1) 将镁盐溶解于水中得到 1~5mol/L 的镁盐溶液；
 - (2) 将磷酸溶解于水中得到 1~4mol/L 的磷酸溶液；
 - (3) 将分子筛加入到步骤 (1) 配制好的镁盐溶液中搅拌 10~30min，静置 1~6h，干燥脱水，之后在 300~600℃ 的温度下焙烧 2~6h；
 - (4) 将步骤 (3) 焙烧后得到的固载镁的化合物的分子筛加入到步骤 (2) 配制好的磷酸溶液中搅拌 10~30min，静置 1~6h，干燥脱水，之后在 300~600℃ 的温度下焙烧 2~6h，即得到对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛。
5. 根据权利要求 4 所述的对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛的制备方法，其特征在于步骤 (1) 中使用的镁盐为硝酸镁、碳酸镁、氧化镁。
6. 根据权利要求 4 或 5 所述的对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛的制备方法，其特征在于步骤 (3) 中干燥脱水的温度为 100~200℃，时间为 4~8h。
7. 根据权利要求 4 或 5 所述的对废水中氨氮具有高选择性的改性分子筛的制备方法，其特征在于步骤 (4) 中干燥脱水的温度为 100~200℃，时间为 4~8h。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/079878

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, C02F

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: molecular sieve?, zeolite?, modif+, ammonia, ammonium, nitrogen, magnesium, phosphorus, Mg, P, ammonium nitrogen, impregnat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US4011276A (MOBIL OIL CORP) 08 Mar. 1977 (08.03.1977) description, column 1, lines 26-49, column 8, line 31-column 12, line 26; example 7	1-7
A	CN1644500A (SHANGHAI WATERWORKS SHIBEI CO LTD) 27 Jul. 2005 (27.07.2005) whole document	1-7
A	CN1485281A (UNIV SHANGHAI SCIENCE & TECH) 31Mar. 2004 (31.03.2004) whole document	1-7
A	US5622632A (UNION OIL CO) 22 Apr. 1997 (22.04.1997) whole document	1-7

☒ 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
10 Feb. 2011 (10.02.2011)Date of mailing of the international search report
24 Mar. 2011 (24.03.2011)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 Xutao

Telephone No. (86-10)62084761

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/079878

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP55054086A (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES) 21 Apr. 1980 (21.04.1980) whole document	1-7
P, X	CN101804324A (UNIV NANJING) 18 Aug. 2010 (18.08.2010) claims 1-7	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/079878

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US4011276A	08.03.1977	BE852865A1	26.09.1977
		SE7703593A	01.10.1977
		SE7703593L	01.10.1977
		NO771085A	03.10.1977
		NO149492B	23.01.1984
		NO149492C	09.05.1984
		NL7703484A	04.10.1977
		NL187424B	01.05.1991
		NL187424C	01.10.1991
		JP52120292A	08.10.1977
		JP62047854B	09.10.1987
		JP1591395C	30.11.1990
		FR2357303A1	03.02.1978
		FR2357303B1	01.06.1984
		US4098837A	04.07.1978
		AU2378277A	05.10.1978
		NZ183608A	18.12.1978
		CA1084954A1	02.09.1980
		GB1574523A	10.09.1980
		PL115528B1	30.04.1981
		CS218565B2	25.02.1983
		IT1075368B	22.04.1985
		SE438606B	29.04.1985
		SE438606C	26.09.1985
		JP1199920A	11.08.1989
		DE2760481C2	15.07.1993
		DE2760479C2	12.08.1993
		JP5067613B	27.09.1993
		DE2714239A1	20.10.1977

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/079878

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		DE2714239C2	22.07.1993
CN1644500A	27.07.2005	CN1330583C	08.08.2007
CN1485281A	31.03.2004	None	
US5622632A	22.04.1997	WO9322032A1	11.11.1993
		AU3976093A	29.11.1993
		US5364439A	15.11.1994
JP55054086A	21.04.1980	JP61050676B	05.11.1986
		JP1402697C	28.09.1987
CN101804324A	18.08.2010	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/079878

CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J20/18 (2006.01)i

B01J20/30 (2006.01)i

C02F1/28 (2006.01)i

C02F1/58 (2006.01)i

C02F101/16 (2006.01)i

A. 主题的分类

见附加页

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)

IPC: B01J, C02F

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))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 分子筛, 沸石, 改性, 氨, 铵, 氮, 镁, 磷, 氮氮, 浸渍, molecular sieve?, zeolite?, modif+, ammonia, ammonium, nitrogen, magnesium, phosphorus, Mg, P, ammonium nitrogen, impregnat+

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	US4011276A (MOBIL OIL CORP) 8.3 月 1977 (08.03.1977) 说明书第 1 栏第 26-49 行, 第 8 栏第 31 行到第 12 栏第 26 行; 实施例 7	1-7
A	CN1644500A (上海自来水市北科技有限公司) 27.7 月 2005 (27.07.2005) 全文	1-7
A	CN1485281A (上海理工大学) 31.3 月 2004 (31.03.2004) 全文	1-7
A	US5622632A (UNION OIL CO) 22.4 月 1997 (22.04.1997) 全文	1-7
A	JP55054086A (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES) 21.4 月 1980 (21.04.1980) 全文	1-7
P, X	CN101804324A (南京大学) 18. 8 月 2010 (18.08.2010) 权利要求 1-7	1-7



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

10. 2 月 2011 (10.02.2011)

国际检索报告邮寄日期

24.3 月 2011 (24.03.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

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

王旭涛

电话号码: (86-10) 62084761

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/079878

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US4011276A	08.03.1977	BE852865A1	26.09.1977
		SE7703593A	01.10.1977
		SE7703593L	01.10.1977
		NO771085A	03.10.1977
		NO149492B	23.01.1984
		NO149492C	09.05.1984
		NL7703484A	04.10.1977
		NL187424B	01.05.1991
		NL187424C	01.10.1991
		JP52120292A	08.10.1977
		JP62047854B	09.10.1987
		JP1591395C	30.11.1990
		FR2357303A1	03.02.1978
		FR2357303B1	01.06.1984
		US4098837A	04.07.1978
		AU2378277A	05.10.1978
		NZ183608A	18.12.1978
		CA1084954A1	02.09.1980
		GB1574523A	10.09.1980
		PL115528B1	30.04.1981
		CS218565B2	25.02.1983
		IT1075368B	22.04.1985
		SE438606B	29.04.1985
		SE438606C	26.09.1985
		JP1199920A	11.08.1989
		DE2760481C2	15.07.1993
		DE2760479C2	12.08.1993
		JP5067613B	27.09.1993
		DE2714239A1	20.10.1977
		DE2714239C2	22.07.1993
CN1644500A	27.07.2005	CN1330583C	08.08.2007
CN1485281A	31.03.2004	无	
US5622632A	22.04.1997	WO9322032A1	11.11.1993
		AU3976093A	29.11.1993
		US5364439A	15.11.1994
JP55054086A	21.04.1980	JP61050676B	05.11.1986
		JP1402697C	28.09.1987

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/079878

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101804324A	18.08.2010	无	

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01J20/18 (2006.01)i

B01J20/30 (2006.01)i

C02F1/28 (2006.01)i

C02F1/58 (2006.01)i

C02F101/16 (2006.01)i