

(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
2019年5月9日(09.05.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/085877 A1

(51) 国际专利分类号:
C02F 9/10 (2006.01) *C01D 5/00* (2006.01)
C01C 1/24 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/112590

(22) 国际申请日: 2018年10月30日(30.10.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711044009.2 2017年10月31日(31.10.2017) CN

(71) 申请人: 南通醋酸化工股份有限公司
(NANTONG ACETIC ACID CHEMICAL CO., LTD.)
[CN/CN]; 中国江苏省南通市经济技术开发区江
山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。南通立洋化
学有限公司(NANTONG LIYANG CHEMICAL CO.,
LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南通市如东县洋口
化学工业园区, Jiangsu 226407 (CN)。

(72) 发明人: 庆九(QING, Jiu); 中国江苏省南通市经济
技术开发区江山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。
俞新南(YU, Xinnan); 中国江苏省南通市经济技
术开发区江山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。薛
金全(XUE, Jinquan); 中国江苏省南通市经济技

术开发区江山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。刘
芳(LIU, Fang); 中国江苏省南通市经济技术开
发区江山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。朱小
刚(ZHU, Xiaogang); 中国江苏省南通市经济技
术开发区江山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。张
锦凤(ZHANG, Jinfeng); 中国江苏省南通市经济技
术开发区江山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。朱
爱华(ZHU, Aihua); 中国江苏省南通市经济技
术开发区江山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。石
春明(SHI, Chunming); 中国江苏省南通市经济技
术开发区江山路968号, Jiangsu 226000 (CN)。

(74) 代理人: 上海三和万国知识产权代理事务
所(普通合伙)(SANHE INTERNATIONAL IP
ATTORNEYS (GP)); 中国上海市莘闵高新技术
暨归国留学生科技创业园金都路4299号D
栋578号, Shanghai 201108 (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,

(54) Title: PROCESS FOR TREATING PROCESS WASTEWATER PRODUCED IN PRODUCTION PROCESS OF PYRAZOLONE SERIES PRODUCTS

(54) 发明名称: 一种吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺

(57) Abstract: A process for treating process wastewater produced in a production process of pyrazolone series products. The production process of the pyrazolone series products comprises steps of diazotization, reduction, hydrolysis, and condensation, an acid used in the diazotization process being a sulfuric acid solution. The process comprises: performing pre-treatment on process wastewater produced in the production process of pyrazolone series products using one or both of the following methods of decolorization with activated carbon or continuous extraction with an organic solvent, such that a COD is decreased; heating and evaporating a separated mother liquor obtained after the pre-treatment, cooling the residue to 40-80 °C, and carrying out separation by crystallization to obtain ammonium sulfate meeting agricultural grade standards and a filtrate; adding a basic compound of sodium to the filtrate separated in the previous step, adjusting a pH value of the mixture, heating the mixture, cooling the residue to 0-40°C and carrying out separation by crystallization to give a sodium sulfate by-product. The process uses sulfuric acid instead of hydrochloric acid as a diazotized strong acid medium to treat process wastewater containing sodium sulfate and ammonium sulfate salts, such that the by-product produced after treatment is up to standard. The invention produces no salt-containing solid waste and achieves proper utilization of resources.

(57) 摘要: 一种吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺, 吡唑酮系列产品生产过程包括重氮、还原、水解、缩合步骤, 重氮反应过程中采用的酸为硫酸溶液; 该工艺包括: 将吡唑酮系列产品生产过程中得到的工艺废水经活性炭脱色或有机溶剂连续萃取中的一种或两种方法预处理后, COD下降; 将预处理后得到的分离母液升温, 蒸发, 釜液冷却至40~80°C, 结晶分离, 得到符合农用级标准的硫酸铵和滤液; 在上一步分离后的滤液中加入钠的碱性化合物, 调节pH值, 升温, 釜液冷却至0~40°C, 结晶分离, 得到硫酸钠副产。该方法采用硫酸代替盐酸做重氮化强酸介质, 工艺废水中含硫酸钠、硫酸铵盐, 经处理后得到符合标准的副产, 不产生含盐固废, 资源得到合理利用。



WO 2019/085877 A1

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))。

一种吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺

技术领域

本发明涉及废水处理领域，具体涉及一种吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺。

背景技术

以吡唑酮系列产品为 $C_nH_mN_pO_qCl_rS_t$ ， $n=10\sim 11$ ， $m=9\sim 12$ ， $p=2$ ， $q=1\sim 4$ ， $r=0\sim 2$ ， $t=0\sim$

1。下面以 $C_{10}H_{10}N_2O$ （1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮）为例：

外观性质：浅黄色结晶或粉末。

溶解性：溶于水、微溶于醇和苯，不溶于醚、石油醚及冷水。

分子量：174.20

熔点：127-131 °C

沸点：287°C 265mmHg

密度：1.26

闪点：191°C

相对密度：1.17

水溶解性：3g/L(20°C)

用途：

本品为是一种重要的精细化学品中间体，主要用于合成吡唑酮类解热镇痛药如安乃近、安替比林、氨基比林，也是吡唑酮类酸性染料如酸性媒介枣红 BN、永固黄 G 以及彩色胶片染料、农药及其他一些精细化学品的中间体。

现有技术合成工艺：

目前工业生产上的常规生产方法为：30-70°C，苯胺、盐酸、亚硝酸钠溶液同时加到重氮化反应器中反应，重氮化反应结束后冷却，反应液加入到亚硫酸氢铵溶液中进行还原反应，

还原反应结束后,缓慢滴加硫酸,升温至 80~120℃进行水解反应,冷却至 30~70℃后,通入液氨中和至酸性,加入乙酰基乙酰胺进行缩合反应,得到 1-苯基-3-甲基-5-吡唑酮反应液,过滤后经洗涤、精制得到产品。

该工艺的缺点是:工艺废水中主要存在 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 分别于 Na^+ 、 NH_4^+ 形成 NaCl 、 NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 四种盐,难以分离,蒸发浓缩后,1 吨产品产生 4.5~7 吨的危险固废,危废量大,资源利用率低。

专利 CN101429163A 报道了吡唑酮生产中废料的回收处理方法,向反应釜中加入工艺用水和 H_2SO_4 制得工艺酸,将工艺酸加热至 85℃开始投废料,投料结束后温度控制在 90~95℃保温 20 分钟后过滤,加入氨水中和,离心脱水和气流干燥得到吡唑酮产品。该工艺主要在于回收产品,未提及生产过程中产生的盐组分分离。

发明内容

因此,为了解决工艺废水中含盐组分多、难处理、危废量大等问题,提供一种分级处理吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水的方法。

本发明的技术方案是,一种吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺,所述吡唑酮系列产品生产过程包括重氮、还原、水解、缩合步骤,重氮反应过程中采用的酸为硫酸溶液;该废水处理工艺包括:

预处理:将吡唑酮系列产品生产过程中得到的工艺废水经活性炭脱色或有机溶剂连续萃取中的一种或两种方法处理后,COD 从 10000~20000mg/L, COD 降至 3000~6000 mg/L;

结晶分离 1:将预处理后得到的分离母液升温至 60~100℃,压力为 0.02~0.1 MPa,蒸出总水量的 50~70%,浓缩后的分离母液冷却至 40~80℃,结晶分离,得到符合农用级标准的硫酸铵和滤液;

结晶分离 2:在上一步分离后的滤液中加入钠的碱性化合物,调节 pH 值至 6~8,升温至 50~100℃,压力为 0.012~0.1MPa,蒸发水和氨,浓缩后得到的滤液冷却至 0~40℃,结晶分离,得到硫酸钠副产。

升温至 50~100℃,压力为 0.012~0.1MPa,就是蒸发水和氨的过程。

原有工艺中的重氮化反应是：芳香胺、盐酸、亚硝酸钠溶液加到重氮化反应器中反应，经重氮、还原、水解、缩合得到吡唑酮系列产品的反应液，过滤后经洗涤、精制得到产品。而本发明在生产过程中，重氮化反应采用芳香胺、硫酸、亚硝酸钠溶液加到重氮化反应器中反应，采用硫酸代替盐酸做重氮化强酸介质，有效减少废水中的盐组分，降低废水中盐分的处理难度。

根据本发明的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，优选的是，所述有机溶剂选自苯类，醚类，酯类中的一种或几种。有机溶剂主要萃取废水中的焦油，原理是相似相溶。单独用活性炭，单独用有机溶剂萃取，是脱除焦油的不同方法，各有优缺点。两种方法合用的话，脱除焦油更加彻底。

更优选的是，有机溶剂为酯类。芳香胺的重氮硫酸氢盐易在酸性条件下水解，生成含-OH的副产，用酯类有机溶剂，更有助于萃取出废水中的羟基化合物，提高副产盐的纯度。

苯类溶剂选自苯、甲苯、乙苯等。醚类溶剂可以选用乙醚等，酯类溶剂可以选用乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯类。

优选的是， $m(\text{有机溶剂}):m(\text{工艺废水})=0.1\sim 1:1$ 。

根据本发明的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，优选的是，所述钠的碱性化合物包括氢氧化钠、碳酸钠。

根据本发明的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，优选的是，所述结晶分离1步骤中得到馏出液部分或全部套用至生产系统中。

根据本发明的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，优选的是，所述结晶分离2中，生成的氨回收套用。

根据本发明的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，优选的是，所述农用级硫酸铵的含N量 $\geq 20.5\%$ 。

根据本发明的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，优选的是，所述工艺废水中含硫酸铵20~30%，硫酸钠2~3%。

工艺废水中硫酸铵浓度为20~30%，硫酸钠浓度为2~3%，预处理方法为溶剂连续萃取法或活性炭脱色法中的一种或几种，溶剂为苯、甲苯、乙醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯等有机

溶剂中的一种或几种， $m(\text{溶剂}):m(\text{工艺废水})=0.1\sim 1:1$ ，主要除去其中焦油等有机物。预处理后的母液，利用不同温度下的不同浓度的硫酸铵、硫酸钠溶液之间的溶解度差异，分段梯度冷却、结晶、分离，得到硫酸铵和硫酸钠副产。

吡唑酮系列产品工艺废水中含盐组分，本发明主要针对原有生产工艺的盐组分多且不易分离处理的问题，研制了新的处理方法。

本发明确解决了工艺废水中含盐组分多、难处理、危废量大等问题，并得到符合标准的副产盐。以硫酸代替盐酸作重氮化反应的强酸介质，在产品生产过程中，得到以 Na_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主要盐分的工艺废水，经活性炭或溶剂预处理，除去废水中的焦油等副产物，得到无色澄清母液，分离母液蒸发浓缩，利用不同温度下的不同浓度的硫酸铵、硫酸钠溶液之间的溶解度差异，采用分段梯度结晶的方法，得到硫酸铵、硫酸钠副产，实现清洁生产的目的。

有益效果

采用盐酸作重氮化强酸介质的工艺，工艺废水中含氯化钠、氯化铵、硫酸钠、硫酸铵盐，经处理后，1吨产品生产4.5~7吨的含盐固废。本发明中，采用硫酸代替盐酸做重氮化强酸介质，有效减少废水中的盐组分，减低废水中盐分的处理难度，工艺废水中含硫酸钠、硫酸铵盐，经处理后得到符合标准的副产，不产生含盐固废，资源得到合理利用。

具体实施方式

实施例1:

吡唑酮系列产品母液中盐分的处理方法，包括下列步骤:

以硫酸做重氮化强酸介质，生产吡唑酮系列产品，分离出工艺废水。在1000ml三口烧瓶中加入该工艺废水500g（含117g硫酸铵和13g硫酸钠， $\text{COD}\approx 18500\text{mg/l}$ ），加入1g活性炭，升温至 80°C ，保温30分钟后过滤，得到488.7g的母液，其中含硫酸铵115.3g，硫酸钠12.4g， $\text{COD}\approx 5800\text{mg/l}$ 。母液升温至 100°C ，蒸馏出250.5g的水，冷却至 80°C ，结晶分离，烘干得到58.7g硫酸铵，外观为白色，含N量20.7%，符合农用级标准。分离滤液中加入氢氧化钠，调节pH至7.2，负压升温至 60°C ，蒸馏出水38g和 NH_3 14.4g，釜液冷却至 15°C ，

结晶分离，烘干得到 53.4g 硫酸钠，含量 97.2%。

实施例 2:

实施例 1 中的母液负压升温至 80°C，蒸馏出 197.3g 的水，冷却至 50°C，结晶分离，烘干得到 96.3g 硫酸铵，外观为白色，含 N 量 20.9%，符合农用级标准。分离滤液中加入氢氧化钠，调节 pH 至 6.9，负压升温至 80°C，蒸馏出水 104.9g 和 NH₃4.8g，釜液冷却至 7°C，结晶分离，烘干得到 30.1g 硫酸钠，含量 97.9%。

实施例 3:

以硫酸做重氮化强酸介质，生产吡唑酮系列产品，分离出工艺废水。在 1000ml 三口烧瓶中加入工艺废水 500g（含 117g 硫酸铵和 13g 硫酸钠，COD≈18500mg/l），连续加入 150g 乙酸乙酯进行萃取分离，得到 492.2g 的水相，其中含硫酸铵 117g，硫酸钠 13g，COD≈3000mg/l。母液升温至 100°C，蒸馏出 250.5g 的水，冷却至 40°C，结晶分离，烘干得到 104.1g 硫酸铵，外观为白色，含 N 量 21.1%，符合农用级标准。分离滤液中加入氢氧化钠，调节 pH 至 7.6，负压升温至 90°C，蒸馏出水 78.2g 和 NH₃3.2g，釜液冷却至 0°C，结晶分离，烘干得到 26.4g 硫酸钠，含量 97.6%。

实施例 4:

实施例 3 中的母液负压升温至 60°C，蒸馏出 197.3g 的水，冷却至 40°C，结晶分离，烘干得到 51.5g 硫酸铵，外观为白色，含 N 量 21.3%，符合农用级标准。分离滤液中加入氢氧化钠，调节 pH 至 6.5，负压升温至 50°C，蒸馏出水 104.9g 和 NH₃16.6g，釜液冷却至 40°C，结晶分离，烘干得到 66.8g 硫酸钠，含量 97.7%。

对比实施例 1:

采用盐酸作重氮化强酸介质的生产工艺，工艺废水中含 20.56%硫酸铵、1.86%氯化铵、1.54%氯化钠、0.46%硫酸钠，COD≈26800mg/l。在 1000ml 三口烧瓶中加入生产的工艺废

水 500g，预处理后的母液，升温至 100℃，蒸出 300g 水，匀速冷却至 20℃，结晶、过滤，得到含有氯化钠、氯化铵、硫酸钠、硫酸铵的混合盐。

实施例中，采用硫酸做重氮化强酸介质，产生的工艺废水中的含盐组分可以分离出，并得到符合质量标准的副产。而对比例，采用盐酸做重氮化强酸介质，工艺废水中的含盐组分多，难以分离得到合格的副产，只能作为危险固废处理。

以上已以较佳实施例公开了本发明，然其并非用以限制本发明，凡采用等同替换或者等效变换方式所获得的技术方案，均落在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1、一种吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，所述吡唑酮系列产品生产过程包括重氮、还原、水解、缩合步骤，其特征在于：重氮反应过程中采用的酸为硫酸溶液；该废水处理工艺包括：

预处理：将吡唑酮系列产品生产过程中得到的工艺废水经活性炭脱色或有机溶剂连续萃取中的一种或两种方法处理后，COD 从 10000~20000mg/L，COD 降至 3000~6000 mg/L；

结晶分离 1：将预处理后得到的分离母液升温至 60~100℃，压力为 0.02~0.1 MPa，蒸出总水量的 50~70%，浓缩后的分离母液冷却至 40~80℃，结晶分离，得到符合农用级标准的硫酸铵和滤液；

结晶分离 2：在上一步分离后的滤液中加入钠的碱性化合物，调节 pH 值至 6~8，升温至 50~100℃，压力为 0.012~0.1MPa，蒸发水和氨，浓缩后得到的滤液冷却至 0~40℃，结晶分离，得到硫酸钠副产。

2、根据权利要求 1 所述的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，其特征在于：所述有机溶剂选自苯类，醚类，酯类中的一种或几种。

3、根据权利要求 2 所述的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，其特征在于：有机溶剂为酯类。

4、根据权利要求 1 所述的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，其特征在于： m （有机溶剂）： m （工艺废水）=0.1~1:1。

5、根据权利要求 1 所述的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，其特征在于：所述钠的碱性化合物包括氢氧化钠、碳酸钠。

6、根据权利要求 1 所述的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，其特征在于：所述结晶分离 1 步骤中得到馏出液部分或全部套用至生产系

统中。

7、根据权利要求 1 所述的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，其特征在于：所述结晶分离 2 中，生成的氨回收套用。

8、根据权利要求 1 所述的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，其特征在于：所述农用级硫酸铵的含 N 量 $\geq 20.5\%$ 。

9、根据权利要求 1 所述的吡唑酮系列产品生产过程中的工艺废水处理工艺，其特征在于：所述工艺废水中含硫酸铵 20~30%，硫酸钠 2~3%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/112590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F 9/10(2006.01)i; C01C 1/24(2006.01)i; C01D 5/00(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)

C02F; C01C; C01D

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)

EPODOC; WPI; CNTXT; CNPAT; CNKI; Elsevier: 吡唑酮, 硫酸, 硫酸铵, 硫酸钠, 钠, 萃取, 活性炭, 脱色, 结晶, pyrazolone, vitriol, sulfuric, sulphuric, ammoni+ sul??ate, sodium sul??ate, extract+, activated carbon, deco?lor, crystal+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107915343 A (NANTONG ACETIC ACID CHEMICAL CO., LTD. ET AL.) 17 April 2018 (2018-04-17) claims 1-8	1-9
A	CN 105130079 A (JIANGXI MADE FINE CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 09 December 2015 (2015-12-09) description, paragraph [0005]	1-9
A	CN 103922532 A (NINGXIA SOOCHOW AGROCHEMICAL CO., LTD.) 16 July 2014 (2014-07-16) entire document	1-9
A	CN 102531221 A (PANGANG GROUP STEEL VANADIUM & TITANIUM CO., LTD. ET AL.) 04 July 2012 (2012-07-04) entire document	1-9
A	CN 107188199 A (SHENZHEN SUNEVAP TECH CO., LTD.) 22 September 2017 (2017-09-22) entire document	1-9
A	KR 100216278 B1 (HYOSUNG T & C CO., LTD.) 16 August 1999 (1999-08-16) entire document	1-9

 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

23 January 2019

Date of mailing of the international search report

30 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/112590

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4292043 A (BAYER ANTWERPEN NV) 29 September 1981 (1981-09-29) entire document	1-9
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/112590

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107915343	A	17 April 2018	None			
CN	105130079	A	09 December 2015	None			
CN	103922532	A	16 July 2014	CN	103922532	B	07 October 2015
CN	102531221	A	04 July 2012	CN	102531221	B	24 July 2013
CN	107188199	A	22 September 2017	None			
KR	100216278	B1	16 August 1999	None			
US	4292043	A	29 September 1981	EP	0014884	A1	03 September 1980
				EP	0014884	B1	17 November 1982
				DE	2905779	A1	04 September 1980
				JP	S55127186	A	01 October 1980
				DE	2936153	A1	02 April 1981
				AT	1810	T	15 December 1982

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/112590

<p>A. 主题的分类 C02F 9/10(2006.01)i; C01C 1/24(2006.01)i; C01D 5/00(2006.01)i</p> <p>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</p>																										
<p>B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C02F; C01C; C01D</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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)) EPODOC;WPI;CNTXT;CNPAT;CNKI;Elsevier:吡唑酮, 硫酸, 硫酸铵, 硫酸钠, 钠, 萃取, 活性炭, 脱色, 结晶, pyrazolone, vitriol, sulfuric, sulphuric, ammoni+ sul??ate, sodium sul??ate, extract+, activated carbon, deco?lor, crystal+</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <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>PX</td> <td>CN 107915343 A (南通醋酸化工股份有限公司等) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 权利要求1-8</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105130079 A (江西玛德精细化学工业有限公司) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0005]段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103922532 A (宁夏东吴农化有限公司) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102531221 A (攀钢集团钢铁钒钛股份有限公司等) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107188199 A (深圳市瑞升华科技股份有限公司) 2017年 9月 22日 (2017 - 09 - 22) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 100216278 B1 (HYOSUNG T & C CO., LTD.) 1999年 8月 16日 (1999 - 08 - 16) 全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4292043 A (BAYER ANTWERPEN NV) 1981年 9月 29日 (1981 - 09 - 29) 全文</td> <td>1-9</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	PX	CN 107915343 A (南通醋酸化工股份有限公司等) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 权利要求1-8	1-9	A	CN 105130079 A (江西玛德精细化学工业有限公司) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0005]段	1-9	A	CN 103922532 A (宁夏东吴农化有限公司) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文	1-9	A	CN 102531221 A (攀钢集团钢铁钒钛股份有限公司等) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 全文	1-9	A	CN 107188199 A (深圳市瑞升华科技股份有限公司) 2017年 9月 22日 (2017 - 09 - 22) 全文	1-9	A	KR 100216278 B1 (HYOSUNG T & C CO., LTD.) 1999年 8月 16日 (1999 - 08 - 16) 全文	1-9	A	US 4292043 A (BAYER ANTWERPEN NV) 1981年 9月 29日 (1981 - 09 - 29) 全文	1-9
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 107915343 A (南通醋酸化工股份有限公司等) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 权利要求1-8	1-9																								
A	CN 105130079 A (江西玛德精细化学工业有限公司) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 说明书第[0005]段	1-9																								
A	CN 103922532 A (宁夏东吴农化有限公司) 2014年 7月 16日 (2014 - 07 - 16) 全文	1-9																								
A	CN 102531221 A (攀钢集团钢铁钒钛股份有限公司等) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 全文	1-9																								
A	CN 107188199 A (深圳市瑞升华科技股份有限公司) 2017年 9月 22日 (2017 - 09 - 22) 全文	1-9																								
A	KR 100216278 B1 (HYOSUNG T & C CO., LTD.) 1999年 8月 16日 (1999 - 08 - 16) 全文	1-9																								
A	US 4292043 A (BAYER ANTWERPEN NV) 1981年 9月 29日 (1981 - 09 - 29) 全文	1-9																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 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</p> <p>“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</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期 2019年 1月 23日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2019年 1月 30日</p>																								
<p>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</p>		<p>受权官员 胡俊超 电话号码 86-(010)-62084990</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/112590

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	107915343	A	2018年 4月 17日	无			
CN	105130079	A	2015年 12月 9日	无			
CN	103922532	A	2014年 7月 16日	CN	103922532	B	2015年 10月 7日
CN	102531221	A	2012年 7月 4日	CN	102531221	B	2013年 7月 24日
CN	107188199	A	2017年 9月 22日	无			
KR	100216278	B1	1999年 8月 16日	无			
US	4292043	A	1981年 9月 29日	EP	0014884	A1	1980年 9月 3日
				EP	0014884	B1	1982年 11月 17日
				DE	2905779	A1	1980年 9月 4日
				JP	S55127186	A	1980年 10月 1日
				DE	2936153	A1	1981年 4月 2日
				AT	1810	T	1982年 12月 15日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)