

(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 11 月 14 日 (14.11.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/214022 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/02 (2006.01) *B01J 20/18* (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01) *B01J 39/14* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/093555
- (22) 国际申请日: 2018 年 6 月 29 日 (29.06.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810427798.6 2018年5月7日 (07.05.2018) CN
- (71) 申请人: 北京大学深圳研究生院(PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。
- (72) 发明人: 洪梅(HONG, Mei); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 陈超(CHEN, Chao); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong

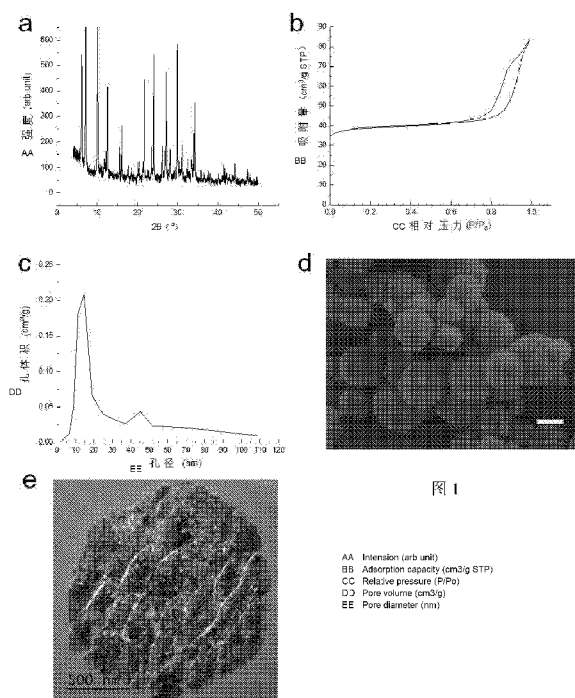
518055 (CN)。 董磊(DONG, Lei); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 王彦顶(WANG, Yanding); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 张健(ZHANG, Jian); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 陈柱文(CHEN, Zhuwen); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。 钱微(QIAN, Wei); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳鼎合诚知识产权代理有限公司(DHC IP ATTORNEYS); 中国广东省深圳市福田区金田路与福华路交汇处现代国际大厦2201, Guangdong 518048 (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,

(54) Title: MICROPOROUS-MESOPOROUS LEVEL ZEOLITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种微孔-介孔层级沸石材料及其制备方法和用途



(57) Abstract: Disclosed are a microporous-mesoporous level zeolite material and a preparation method therefor and a use thereof, and the preparation method therefor comprises: introducing an anion precursor as an organic mesoporous-forming agent into a zeolite synthetic fluid which comprises a silicon source and an aluminum source, and the anion precursor can form a stable organic anion in the zeolite synthetic fluid; the organic anion attacks, acting as a nucleophilic reagent, a Si-O/AL-O site in a zeolite framework, such that part of the framework dissolves to form intracrystalline mesoporous and obtain a microporous-mesoporous level zeolite material which comprises a zeolite structure and an optionally dispersing anion precursor lodged in a channel of the zeolite structure; the zeolite structure includes a microporous structure and a mesoporous structure, and at least part of the mesoporous structure is located inside a crystal. A brand-new mechanism is proposed, which avoids the problems of phase separation, complex synthetic steps and high cost. Moreover, during the post-processing, a calcination is not required for the removal of a template, and the hierarchical pore zeolite can be obtained only by washing with deionized water.

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))。

(57) 摘要: 一种微孔-介孔层级沸石材料及其制备方法和用途, 其制备方法包括: 在包括硅源和铝源的沸石合成液中引入负离子前驱体作为有机致介孔剂, 负离子前驱体能够在沸石合成液中形成稳定的有机负离子, 有机负离子作为亲核试剂进攻沸石骨架中的Si-O/Al-O位点, 使骨架部分溶解形成晶内介孔, 得到微孔-介孔层级沸石材料, 其包括沸石结构以及任选存在的寄居在沸石结构的孔道中的分散负离子前驱体, 沸石结构包括微孔结构和介孔结构, 并且至少部分介孔结构位于晶体内部。提出了一种全新的机理, 避免了产生相分离、合成步骤复杂及成本昂贵等问题, 而且后处理不需要通过煅烧除去模板, 仅仅通过去离子水水洗即可获得多级孔沸石。

一种微孔-介孔层级沸石材料及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及沸石材料技术领域，尤其涉及一种微孔-介孔层级沸石材料及其制备方法和用途。

背景技术

沸石（Zeolite）是由 $[\text{TO}_4]$ （ $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 或 $[\text{PO}_4]$ 等）四面体之间通过共用顶点形成三维四连接骨架具有周期性孔道的硅铝酸盐晶体。由于其具有均匀的孔道结构，内在可调的酸性位点，优良的择形选择性以及拥有高的比表面积、热稳定性、化学稳定性和机械稳定性，沸石在催化、吸附和离子交换等领域具有广泛的应用。大部分的沸石都是需要在有机胺或季铵作为结构导向剂下合成，但是传统的微孔沸石孔径较小，通常小于 1nm，在催化反应中会严重阻碍大分子在沸石孔道内部的扩散，容易造成沸石孔道的堵塞和积碳效应，使催化剂寿命大大降低。近十年来，为了解决上述扩散限制问题，人们在微孔沸石的基础上引入介孔结构，从而形成同时具有微孔和介孔的新型沸石体系。这种多级孔结构沸石不仅保留了传统沸石的优良特性，而且存在的介孔结构克服了孔径较大的分子的扩散限制，大大扩展了沸石材料的应用范围，可以在传统沸石材料无法实现的领域，如蛋白吸附、大分子催化、过渡金属离子交换等应用实现突破。

正是由于具有层级结构的微孔-介孔分子筛的极大优势，近十年来对于该类结构的合成方法也得到了极大的发展。制备方法主要分为两大类，即自上而下的合成策略和自下而上的后处理策略。自上而下合成法又称为后处理法，通常是使用强酸或强碱，甚至是辐射的极端条件，将沸石骨架中的 T 原子强行溶出脱除，通过牺牲部分结晶度和固体质量来产生层级结构。这种方法操作简单，

便于工业化，但是通过溶解使 T 原子脱离骨架势必会对沸石框架的结晶度和机械性能造成极大的破坏，得到的孔道结构也不易控制，因此后处理法具有很大的局限性。

自下而上合成法包括硬模板法和软模板法。硬模板法主要使用一些碳材料，包括珍珠炭黑、碳纳米管等，通过占据沸石内部的空间，最后通过煅烧除去模板而产生介孔结构。专利 US 6998104 B2 中利用碳气溶胶作为制孔剂得到了介孔范围在 6-10 nm 的微孔-介孔沸石；专利 CN 103265050 A 中利用水热碳化处理碳源（蔗糖、果糖、糠醛）和硅源的混合溶液得到多级孔沸石分子筛微球。这种方法使用的模板生产成本较高，并且需要最后通过煅烧除去模板，会消耗大量的能量，不符合绿色化学和工业化的要求，因此该方法也具有很大的缺陷。软模板法主要使用表面活性剂和高分子材料。对于表面活性剂作为致孔剂来说，通常表面活性剂在沸石合成液中的自组装会与沸石成核生长产生竞争，从而容易导致相分离得到微孔沸石和无定形氧化硅混合物。对传统表面活性剂进行结构修饰，如引入有机硅烷基团，多个季胺基团等，可以增强表面活性剂与沸石骨架的相互作用力，避免了相分离的产生，疏水的长链烷烃占据沸石内部空间，通过煅烧即可得到多级孔沸石。专利 CN103214003B 将 N,N-二甲基-N-[3-(三甲氧基)丙基]氯化十八烷基铵 (TPOAC)引入到 Y 型沸石分子筛的合成中，从而得到介孔 Y 型沸石分子筛；专利 CN104402020A 也是通过特殊设计的八铵基头 Bola 型表面活性剂合成中微双孔 beta 分子筛。高分子材料也可以作为致介孔剂来产生层级结构的沸石，专利 CN1749162B 中以高分子聚季铵为模板成功合成了微孔介孔复合孔道结构沸石。不管是表面活性剂还是高分子，都是介观模板，通过物理位阻作用封装在介孔孔道中，由于模板结构特殊，合成成本比较大，合成工艺难以放大。因此，目前的合成方法均具有一定的局限性。

发明内容

本发明利用有机小分子（负离子前驱体）作为致介孔剂，可以在沸石合成

液中形成稳定的负离子从而化学致介孔，本发明的方法简单节能、模板剂成本廉价易得，并且制得的微孔-介孔沸石用途广泛。

根据本发明的第一方面，本发明提供一种微孔-介孔层级沸石材料的制备方法，在包括硅源和铝源的沸石合成液中引入负离子前驱体作为有机致介孔剂，上述负离子前驱体能够在上述沸石合成液中形成稳定的有机负离子，上述有机负离子作为亲核试剂进攻沸石骨架中的 Si-O/Al-O 位点，使骨架部分溶解形成晶内介孔，得到微孔-介孔层级沸石材料，其包括沸石结构以及任选存在的寄居在上述沸石结构的孔道中的分散负离子前驱体，上述沸石结构包括微孔结构和介孔结构，并且至少部分上述介孔结构位于晶体内部。

优选地，上述有机负离子选自氧负离子、氮负离子和碳负离子中的一种或多种。

优选地，上述氧负离子来自作为负离子前驱体的有机酸或羟基化合物；更优选地，上述有机酸选自异丙酸、三氟乙酸、苯磺酸中的一种或多种，上述羟基化合物选自苯酚、六氟异丙醇、羟基苯丙三唑中的一种或多种。

优选地，上述氮负离子来自作为负离子前驱体的氮杂化合物；更优选地，上述氮杂化合物选自 1*H*-1,2,3-三氮唑、4*H*-1,2,4-三氮唑中的一种或多种。

优选地，上述碳负离子来自作为负离子前驱体的碳杂化合物；更优选地，上述碳杂化合物为硝基甲烷。

优选地，上述介孔结构全部位于晶体内部。

优选地，上述介孔结构的孔径介于 2~50 nm。

优选地，上述方法包括以下步骤：

a) 将负离子前驱体作为有机致介孔剂引入包括硅源和铝源的沸石合成液中，在温度为 0-300°C 之间，压力为常压至 20 bar 之间进行合成反应；

b) 对步骤 a) 的混合物进行固液分离，并干燥固体产物得到上述微孔-介孔

层级沸石材料。

根据本发明的第二方面，本发明提供一种微孔-介孔层级沸石材料，包括沸石结构以及任选存在的寄居在上述沸石结构的孔道中的分散负离子前驱体，上述沸石结构包括微孔结构和介孔结构，并且至少部分上述介孔结构位于晶体内部，上述微孔-介孔层级沸石材料通过如下方法制备得到：

在包括硅源和铝源的沸石合成液中引入负离子前驱体作为有机致介孔剂，上述负离子前驱体能够在上述沸石合成液中形成稳定的有机负离子，上述有机负离子作为亲核试剂进攻沸石骨架中的 Si-O/Al-O 位点，使骨架部分溶解形成晶内介孔，得到上述微孔-介孔层级沸石材料。

优选地，上述有机负离子选自氧负离子、氮负离子和碳负离子中的一种或多种。

优选地，上述氧负离子来自作为负离子前驱体的有机酸或羟基化合物；更优选地，上述有机酸选自异丙酸、三氟乙酸、苯磺酸中的一种或多种，上述羟基化合物选自苯酚、六氟异丙醇、羟基苯丙三唑中的一种或多种。

优选地，上述氮负离子来自作为负离子前驱体的氮杂化合物；更优选地，上述氮杂化合物选自 1*H*-1,2,3-三氮唑、4*H*-1,2,4-三氮唑中的一种或多种。

优选地，上述碳负离子来自作为负离子前驱体的碳杂化合物；更优选地，上述碳杂化合物为硝基甲烷。

优选地，上述介孔结构全部位于晶体内部。

优选地，上述介孔结构的孔径介于 2~50 nm。

根据本发明的第三方面，本发明提供上述第二方面的微孔-介孔层级沸石材料作为催化剂、吸附剂或离子交换剂的用途。

本发明的方法与现有技术中合成多级孔沸石的方法相比，利用有机小分子（负离子前驱体）作为致介孔剂合成微孔-介孔层级沸石，提出了一种全新的机

理。该方法避免了现有技术中硬模板和软模板法容易产生相分离、合成步骤复杂及成本昂贵等问题，而且后处理不需要通过煅烧除去模板，仅仅通过去离子水水洗即可获得多级孔沸石。通过对水洗液进行回收处理，有机小分子可以进行多次循环使用，节约了成本，同时也符合绿色化学的要求。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备的微孔-介孔层级沸石材料的(a)XRD 衍射图；(b)氮气吸附-脱附等温线；(c)介孔孔径分布曲线；(d)扫描电镜照片；和(e)透射电镜照片；

图 2 为实施例 2 制备的微孔-介孔层级沸石材料的(a)XRD 衍射图；(b)氮气吸附-脱附等温线；(c)介孔孔径分布曲线；(d)扫描电镜照片；和(e)透射电镜照片；

图 3 为实施例 3 制备的微孔-介孔层级沸石材料的(a)XRD 衍射图；(b)氮气吸附-脱附等温线；(c) 介孔孔径分布曲线；和(d)扫描电镜照片；

图 4 为实施例 4 制备的微孔-介孔层级沸石材料的(a)XRD 衍射图；(b)氮气吸附-脱附等温线；(c) 介孔孔径分布曲线；和(d)扫描电镜照片；

图 5 为实施例 5 制备的微孔-介孔层级沸石材料的(a)XRD 衍射图；(b)氮气吸附-脱附等温线；(c) 介孔孔径分布曲线；和(d)扫描电镜照片；

图 6 为实施例 6 制备的微孔-介孔层级沸石材料的(a)XRD 衍射图；(b)氮气吸附-脱附等温线；(c) 介孔孔径分布曲线；和(d)扫描电镜照片；

图 7 为实施例 7 制备的微孔-介孔层级沸石材料的(a)XRD 衍射图；(b)氮气吸附-脱附等温线；(c) 介孔孔径分布曲线；和(d) 透射电镜照片；

图 8 为实施例 8 制备的微孔-介孔层级沸石材料的(a)XRD 衍射图；(b)氮气吸附-脱附等温线；(c) 介孔孔径分布曲线；和(d) 透射电镜照片；

图 9 为实施例 1 中的样品 1，实施例 2 中的样品 2，实施例 4 中的样品 4，实施例 6 中的样品 6 微孔-介孔层级 LTA 型沸石材料对于胰蛋白酶的吸附动力学

曲线;

图 10 为实施例 7 中样品 7 和实施例 8 中的样品 8 的糠醛转化率对比图。

具体实施方式

下面将更详细地描述本发明的微孔-介孔层级沸石材料及其制备方法和用途。除非另外定义，否则详述中使用的技术和科学术语具有与本发明领域的技术人员理解相同的含义。

本发明开发出一种全新的策略来合成具有层级结构的微孔-介孔沸石晶体，本发明利用有机小分子（负离子前驱体）作为致介孔剂，可以在沸石合成液中形成稳定的负离子从而化学致介孔，负离子前驱体包括但不限于氧负离子、氮负离子和碳负离子前驱体，它们形成的负离子能够作为亲核试剂通过 SN_2 过程进攻沸石骨架中的 Si-O/Al-O 位点，从而在线刻蚀使骨架部分溶解形成晶内介孔。本发明的制备方法简单节能、模板剂成本廉价易得，并且制得的微孔-介孔沸石用途广泛。

具体而言，本发明的微孔-介孔层级沸石材料的制备方法是，在包括硅源和铝源的沸石合成液中引入负离子前驱体作为有机致介孔剂，上述负离子前驱体能够在上述沸石合成液中形成稳定的有机负离子，上述有机负离子作为亲核试剂进攻沸石骨架中的 Si-O/Al-O 位点，使骨架部分溶解形成晶内介孔，得到微孔-介孔层级沸石材料，其包括沸石结构以及任选存在的寄居在上述沸石结构的孔道中的分散负离子前驱体，上述沸石结构包括微孔结构和介孔结构，并且至少部分上述介孔结构位于晶体内部。

需要说明的是，通过水洗可以除去有机小分子（负离子前驱体），因此，根据水洗程度不同，本发明制备的微孔-介孔层级沸石材料可能存在寄居在上述沸石结构的孔道中的分散负离子前驱体，也可能不存在这样的寄居在上述沸石结构的孔道中的分散负离子前驱体，这就是所谓“任选存在的”的含义。

本发明中，有机负离子包括但不限于氧负离子、氮负离子和碳负离子。其中，氧负离子可以来自作为负离子前驱体的有机酸或羟基化合物；例如，有机酸可以选自异丙酸、三氟乙酸、苯磺酸中的一种或多种，羟基化合物可以选自苯酚、六氟异丙醇、羟基苯丙三唑中的一种或多种。氮负离子可以来自作为负离子前驱体的氮杂化合物；例如，氮杂化合物可以选自 1*H*-1,2,3-三氮唑、4*H*-1,2,4-三氮唑中的一种或多种。碳负离子可以来自作为负离子前驱体的碳杂化合物；例如，碳杂化合物可以为硝基甲烷。这样的有机小分子（负离子前驱体）的 $pK_a < \sim 13.5$ ，可以在沸石合成液中形成稳定的负离子，通过 SN_2 亲核反应进攻沸石骨架中的 Si-O/Al-O 位点形成沸石晶体内介孔结构。

本发明的微孔-介孔层级沸石材料中，至少部分介孔结构位于晶体内部，然而，作为优选实施方式，介孔结构全部位于晶体内部。介孔结构的孔径一般介于 2~50 nm，例如，2-10nm、2-20nm、5-30nm、10-30nm、15-40nm、20-45nm、25-50nm 等。

在一个优选的实施例中，本发明的方法包括以下步骤：

- a) 将负离子前驱体作为有机致介孔剂引入包括硅源和铝源的沸石合成液中，在温度为 0-300°C 之间，压力为常压至 20 bar 之间进行合成反应；
- b) 对步骤 a) 的混合物进行固液分离，并干燥固体产物得到上述微孔-介孔层级沸石材料。

在本发明中，沸石结构可以选自目前所知的任何沸石结构。根据国际沸石协会的结构专业委员会在其网站 <http://www.iza-online.org/> 公布的内容，迄今已确认了两百多种沸石骨架结构。为了避免后续的煅烧过程，优选的沸石结构可在无有机物存在的条件下合成，即可在无微孔制孔剂存在下结晶，包括但不限于如 LTA、FAU、SOD、CAN、BEA、CHA、RTH、EMT、MFI、MEL、MOR、EON 等。

本发明的微孔-介孔层级沸石材料的合成原料（存在于沸石合成液中）包括

硅源、铝源、碱等，硅源可以是但不限于硅溶胶、氧化硅、原硅酸四乙酯、偏硅酸钠、硅酸正丁酯、碳化硅等，铝源可以是但不限于铝箔、铝粉、氯化铝、偏铝酸钠、硫酸铝、硝酸铝、异丙醇铝、拟薄水铝石、氢氧化铝等，碱可以是但不限于氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化银、氢氧化铅、氢氧化锌、氢氧化铯、碳酸钾、碳酸钠、氨水、联氨、羟氨、液氨等。

以下通过具体实施例详细说明本发明的技术方案和效果，应当理解，实施例仅是示例性的，不能理解为对本发明保护范围的限制。

实施例 1 三氟乙酸作致介孔剂合成微孔-介孔层级 LTA 沸石

将 12.54 ml 硅溶胶(25%)溶解于 10 ml 去离子水中，机械搅拌 15 分钟以上使其分散均匀，标记为硅源；将 2.0 g 氢氧化钠以及 4.1 g 偏铝酸钠溶解于 35ml 去离子水中，搅拌 10 分钟至澄清，随后将 2.85 g 三氟乙酸加入。最后将上述溶液加入到硅源中，持续搅拌，室温老化 3 小时后开始加热，100℃下反应 18 小时。反应结束后收集反应液离心处理，水洗收集白色固体，60℃烘干，得到多级孔 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC X-射线衍射仪进行 XRD 测量，谱图列于图 1a，所得粉末衍射图上均可清晰地看到 LTA 型沸石结构所有特征峰，证实所得固体为结晶态的 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Micromeritics 公司的 Tristar II 3020 进行 77 K 温度下的氮气吸附脱附测量，吸附脱附等温线列于图 1b，所得吸附等温线为 IV 型，与所得脱附等温线形成 H3 型滞后回线，在高的 P/P_0 压力下，未达到饱和，证明介孔的存在。对所得氮气吸附脱附等温线进行 BJH 方法计算，所得 $dV/d\log(D)$ 孔体积与平均孔直径 D_p 的关联图列于图 1c，可见所得微孔-介孔层级沸石材料的介孔范围在 9-20 nm 之间。对图 1b 得到的吸附数据进行 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积计算，得到上述微孔-介孔层级沸石材料的 BET

比表面积为 $113 \text{ m}^2/\text{g}$ ，介孔孔容 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。采用 HORIBA JobinYvon 公司的电感耦合等离子体原子发射光谱 JY 2000-2 对微孔-介孔层级沸石材料的元素含量进行测得，得到其 Si/Al 比为 1.15。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 JEOL 公司的 JSM-7800F 进行未涂金样品的扫描电子显微镜 (SEM) 观察，列于图 1d，可见明显 LTA 晶型和介孔结构。对上述微孔-介孔层级沸石材料进行透射电子显微镜观察，结果列于图 1e，可见明显介孔结构。

实施例 2 对甲苯磺酸作致介孔剂合成微孔-介孔层级 LTA 沸石

将 12.54 ml 硅溶胶(25%)溶解于 10 ml 去离子水中，机械搅拌 15 分钟以上使其分散均匀，标记为硅源；将 2.0 g 氢氧化钠以及 4.1 g 偏铝酸钠溶解于 35ml 去离子水中，搅拌 10 分钟至澄清，随后将 2.353 g 对甲苯磺酸加入。最后将上述溶液加入到硅源中，持续搅拌，室温老化 3 小时后开始加热， 100°C 下反应 18 小时。反应结束后收集反应液离心处理，水洗收集白色固体， 60°C 烘干，得到多级孔 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC X-射线衍射仪进行 XRD 测量，谱图列于图 2a，所得粉末衍射图上均可清晰地看到 LTA 型沸石结构所有特征峰，证实所得固体为结晶态的 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料进行 77 K 温度下的氮气吸附脱附测量，吸附脱附等温线列于图 2b，所得吸附等温线为 IV 型，与所得脱附等温线形成 H3 型滞后回线，对所得氮气吸附脱附等温线进行 BJH 方法计算，所得 $dV/d\log(D)$ 孔体积与平均孔直径 D_p 的关联图列于图 2c，可见所得微孔-介孔层级沸石材料的介孔峰在 18 nm 左右。对图 2b 得到的吸附数据进行 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积计算，得到上述微孔-介孔层级沸石材料的介孔 BET 比表面积为 $89 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 JEOL 公司的 JSM-7800F 进行未涂金样品的扫描电子显微镜 (SEM) 观察，列于图 2d，可见明显 LTA 晶型和介孔结构。

对上述微孔-介孔层级沸石材料进行透射电子显微镜观察，结果列于图 2e，可见明显介孔结构。

实施例 3 六氟异丙醇作致介孔剂合成微孔-介孔层级 LTA 沸石

将 12.54 ml 硅溶胶(25%)溶解于 10 ml 去离子水中，机械搅拌 15 分钟以上使其分散均匀，标记为硅源；将 2.0g 氢氧化钠以及 4.1g 偏铝酸钠溶解于 35ml 去离子水中，搅拌 10 分钟至澄清，随后将 4.2 g 六氟异丙醇加入。最后将上述溶液加入到硅源中，持续搅拌，室温老化 3 小时后开始加热，100℃下反应 18 小时。反应结束后收集反应液离心处理，水洗收集白色固体，60℃烘干，得到多级孔 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC X-射线衍射仪进行 XRD 测量，谱图列于图 3a，所得粉末衍射图上均可清晰地看到 LTA 型沸石结构所有特征峰，证实所得固体为结晶态的 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料进行 77 K 温度下的氮气吸附脱附测量，吸附脱附等温线列于图 3b，所得吸附等温线为 IV 型，与所得脱附等温线形成 H3 型滞后回线，对所得氮气吸附脱附等温线进行 BJH 方法计算，所得 $dV/d\log(D)$ 孔体积与平均孔直径 D_p 的关联图列于图 3c，可见所得微孔-介孔层级沸石材料的介孔在 14 nm 左右。对图 3b 得到的吸附数据进行 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积计算，得到上述微孔-介孔层级沸石材料的介孔 BET 比表面积为 $132 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 JEOL 公司的 JSM-7800F 进行未涂金样品的扫描电子显微镜 (SEM) 观察，列于图 3d，可见明显 LTA 晶型和介孔结构。

实施例 4 1,2,3-三氮唑作致介孔剂合成微孔-介孔层级 LTA 沸石

将 12.54 ml 硅溶胶(25%)溶解于 10 ml 去离子水中，机械搅拌 15 分钟以上使其分散均匀，标记为硅源；将 2.0 g 氢氧化钠以及 4.1 g 偏铝酸钠溶解于 35ml 去离子水中，搅拌 10 分钟至澄清，随后将 1.73 g 1,2,3-三氮唑加入。最后将上述溶液加入到硅源中，持续搅拌，室温老化 3 小时后开始加热，100℃下反应 18 小

时。反应结束后收集反应液离心处理，水洗收集白色固体，60℃烘干，得到多级孔 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC X-射线衍射仪进行 XRD 测量，谱图列于图 4a，所得粉末衍射图上均可清晰地看到 LTA 型沸石结构所有特征峰，证实所得固体为结晶态的 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料进行 77 K 温度下的氮气吸附脱附测量，吸附脱附等温线列于图 4b，所得吸附等温线为 IV 型，与所得脱附等温线形成 H3 型滞后回线，对所得氮气吸附脱附等温线进行 BJH 方法计算，所得 $dV/d\log(D)$ 孔体积与平均孔直径 D_p 的关联图列于图 4c，可见所得微孔-介孔层级沸石材料的介孔在 14 nm 左右。对图 4b 得到的吸附数据进行 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积计算，得到上述微孔-介孔层级沸石材料的介孔 BET 比表面积为 $103 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 JEOL 公司的 JSM-7800F 进行未涂金样品的扫描电子显微镜 (SEM) 观察，列于图 4d，可见明显 LTA 晶型和介孔结构。

实施例 5 1,2,4-三氮唑作致介孔剂合成微孔-介孔层级 LTA 沸石

将 12.54 ml 硅溶胶(25%)溶解于 10 ml 去离子水中，机械搅拌 15 分钟以上使其分散均匀，标记为硅源；将 2.0g 氢氧化钠以及 4.1 g 偏铝酸钠溶解于 35 ml 去离子水中，搅拌 10 分钟至澄清，随后将 1.73 g 1,2,4-三氮唑加入。最后将上述溶液加入到硅源中，持续搅拌，室温老化 3 小时后开始加热，100℃下反应 18 小时。反应结束后收集反应液离心处理，水洗收集白色固体，60℃烘干，得到多级孔 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC X-射线衍射仪进行 XRD 测量，谱图列于图 5a，所得粉末衍射图上均可清晰地看到 LTA 型沸石结构所有特征峰，证实所得固体为结晶态的 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料进行 77 K 温度下的氮气吸附脱附测量，吸附脱附等温线列于图 5b，所得吸附等温线为 IV 型，与所得脱附等温线形成 H3 型

滞后回线，对所得氮气吸附脱附等温线进行 BJH 方法计算，所得 $dV/d\log(D)$ 孔体积与平均孔直径 D_p 的关联图列于图 5c，可见所得微孔-介孔层级沸石材料的介孔峰在 18 nm 左右。对图 5b 得到的吸附数据进行 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积计算，得到上述微孔-介孔层级沸石材料的介孔 BET 比表面积为 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 JEOL 公司的 JSM-7800F 进行未涂金样品的扫描电子显微镜 (SEM) 观察，列于图 5d，可见明显 LTA 晶型和介孔结构。

实施例 6 硝基甲烷作致介孔剂合成微孔-介孔层级 LTA 沸石

将 12.54 ml 硅溶胶(25%)溶解于 10 ml 去离子水中，机械搅拌 15 分钟以上使其分散均匀，标记为硅源；将 2.0 g 氢氧化钠以及 4.1 g 偏铝酸钠溶解于 35 ml 去离子水中，搅拌 10 分钟至澄清，随后将 1.526g 硝基甲烷加入。最后将上述溶液加入到硅源中，持续搅拌，室温老化 3 小时后开始加热， 100°C 下反应 18 小时。反应结束后收集反应液离心处理，水洗收集白色固体， 60°C 烘干，得到多级孔 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC X-射线衍射仪进行 XRD 测量，谱图列于图 6a，所得粉末衍射图上均可清晰地看到 LTA 型沸石结构所有特征峰，证实所得固体为结晶态的 LTA 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料进行 77 K 温度下的氮气吸附脱附测量，吸附脱附等温线列于图 6b，所得吸附等温线为 IV 型，与所得脱附等温线形成 H3 型滞后回线，对所得氮气吸附脱附等温线进行 BJH 方法计算，所得 $dV/d\log(D)$ 孔体积与平均孔直径 D_p 的关联图列于图 6c，可见所得微孔-介孔层级沸石材料的介孔范围在 14 nm 左右。对图 6b 得到的吸附数据进行 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积计算，得到上述微孔-介孔层级沸石材料的介孔 BET 比表面积为 $105 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 JEOL 公司的 JSM-7800F 进行未涂金样品的扫描电子显微镜 (SEM) 观察，列于图 6d，可见明显 LTA 晶型和介孔结构。

实施例 7 苯酚作为致介孔剂合成微孔-介孔层级 FAU 沸石

将 1.9g 氢氧化钠以及 4.1 g 偏铝酸钠溶解于 30ml 去离子水中, 搅拌至澄清, 标记为铝源; 将 2.35 g 苯酚溶解于 6 ml 去离子水中, 超声分散, 标记为添加物。将铝源和添加物溶液滴加到硅源中, 持续搅拌, 室温老化 24 小时后开始加热, 设定温度为 90 °C。待温度升至 90°C 开始计时, 48 小时后, 离心处理, 收集白色固体, 60°C 烘干。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC X-射线衍射仪进行 XRD 测量, 谱图列于图 7a, 所得粉末衍射图上均可清晰地看到 FAU 型沸石结构所有特征峰, 证实所得固体为结晶态的 FAU 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料进行 77 K 温度下的氮气吸附脱附测量, 吸附脱附等温线列于图 7b, 所得吸附等温线为 IV 型, 与所得脱附等温线形成 H3 型滞后回线, 对所得氮气吸附脱附等温线进行 BJH 方法计算, 所得 $dV/d\log(D)$ 孔体积与平均孔直径 D_p 的关联图列于图 7c, 可见所得微孔-介孔层级沸石材料的介孔在 31 nm 左右。对图 7b 得到的吸附数据进行 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积计算, 得到上述微孔-介孔层级沸石材料的介孔 BET 比表面积为 600 m²/g。对上述微孔-介孔层级沸石材料进行透射电子显微镜进行观察, 列于图 7d, 可见明显 FAU 晶型和介孔结构。

实施例 8 1,2,4-三氮唑作为致介孔剂合成微孔-介孔层级 FAU 沸石

将 1.9g 氢氧化钠以及 4.1g 偏铝酸钠溶解于 30 ml 去离子水中, 搅拌至澄清, 标记为铝源; 将 1.73 g 1,2,4-三氮唑溶解于 6 ml 去离子水中, 超声分散, 标记为添加物。将铝源和添加物溶液滴加到硅源中, 持续搅拌, 室温老化 24 小时后开始加热, 设定温度为 90 °C。待温度升至 90°C 开始计时, 48 小时后, 离心处理, 收集白色固体, 60°C 烘干。

对上述微孔-介孔层级沸石材料采用 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC X-射线衍射仪进行 XRD 测量, 谱图列于图 8a, 所得粉末衍射图上均可清晰地看到 FAU

型沸石结构所有特征峰，证实所得固体为结晶态的 FAU 沸石。

对上述微孔-介孔层级沸石材料进行 77 K 温度下的氮气吸附脱附测量，吸附脱附等温线列于图 8b，所得吸附等温线为 IV 型，与所得脱附等温线形成 H3 型滞后回线，对所得氮气吸附脱附等温线进行 BJH 方法计算，所得 $dV/d\log(D)$ 孔体积与平均孔直径 D_p 的关联图列于图 8c，可见所得微孔-介孔层级沸石材料的介孔在 24 nm 左右。对图 8b 得到的吸附数据进行 Brunauer-Emmett-Teller 比表面积计算，得到上述微孔-介孔层级沸石材料的介孔 BET 比表面积为 $610 \text{ m}^2/\text{g}$ 。对上述微孔-介孔层级沸石材料进行透射电子显微镜进行观察，列于图 8d，可见明显 FAU 晶型和介孔结构。

应用例 1 微孔-介孔层级 LTA 沸石用于酶吸附

将 80 mg 新鲜的胰蛋白酶溶解于 10 ml pH=6.0 的磷酸盐(PBS)缓冲液中，冰水浴保存。用 $0.22 \mu\text{m}$ PTFE 膜对上清液进行过滤，加入 100 mg 的微孔-介孔层级 LTA 沸石材料，在 4°C ，600 rpm 磁力搅拌中进行胰蛋白酶吸附实验。在吸附过程中，不同时间段取 300 μl 样品离心并取上清液在 NanoDrop 2000c (Thermo Scientific)仪器上进行胰蛋白酶浓度的测量，通过减除法计算此时介孔沸石吸附的胰蛋白酶的负载量。

图 9 给出了实施例 1 中的样品 1，实施例 2 中的样品 2，实施例 4 中的样品 4，实施例 6 中的样品 6 微孔-介孔层级 LTA 型沸石材料对于胰蛋白酶的吸附动力学曲线，其平衡固载量分别为 246、243、242、236 mg/g，并对比了传统微孔 LTA 沸石 CLTA 样品对胰蛋白酶的吸附动力学曲线，其平衡固载量仅为 83 mg/g。

应用例 2 微孔-介孔层级 FAU 沸石用于糠醛与丙酮的缩合反应催化剂

将实施例 7 和实施例 8 中制得的微孔-介孔层级 FAU 沸石用 0.7 M KNO_3 溶液在 80 摄氏度磁力搅拌下离子交换 2 小时，水洗三次离心分离并干燥。取 2 g 催化剂在搅拌下加入到 39.5 g 丙酮和 6.5 g 糠醛中，以每分钟 1.5 摄氏度的加热速度升温至 100 摄氏度，保持该温度反应 2 小时，产物通过配有离子火焰检测器的岛津 GC-2010 和 HPLC 进行分析。图 10 为实施例 7 中样品 7 和实施例 8 中

的样品 8 丙酮和糠醛转化率与传统 FAU 催化剂 CFAU 的对比图，通过本发明方法制得的层级 FAU 沸石具有超过 8%的转化率。

以上内容是结合具体的实施方式对本发明所作的进一步详细说明，不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干简单推演或替换，都应当视为属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种微孔-介孔层级沸石材料的制备方法，其特征在于，在包括硅源和铝源的沸石合成液中引入负离子前驱体作为有机致介孔剂，所述负离子前驱体能够在所述沸石合成液中形成稳定的有机负离子，所述有机负离子作为亲核试剂进攻沸石骨架中的 Si-O/Al-O 位点，使骨架部分溶解形成晶内介孔，得到微孔-介孔层级沸石材料，其包括沸石结构以及任选存在的寄居在所述沸石结构的孔道中的分散负离子前驱体，所述沸石结构包括微孔结构和介孔结构，并且至少部分所述介孔结构位于晶体内部。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述有机负离子选自氧负离子、氮负离子和碳负离子中的一种或多种。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述氧负离子来自作为负离子前驱体的有机酸或羟基化合物。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述有机酸选自异丙酸、三氟乙酸、苯磺酸中的一种或多种，所述羟基化合物选自苯酚、六氟异丙醇、羟基苯丙三唑中的一种或多种。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述氮负离子来自作为负离子前驱体的氮杂化合物。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述氮杂化合物选自 1H-1,2,3-三氮唑、4H-1,2,4-三氮唑中的一种或多种。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述碳负离子来自作为负离子前驱体的碳杂化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述碳杂化合物为硝基甲烷。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述介孔结构全部位于晶体内部。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述介孔结构的孔径介于 2~50 nm。

11. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

a) 将负离子前驱体作为有机致介孔剂引入包括硅源和铝源的沸石合成液中，在温度为 0-300°C 之间，压力为常压至 20 bar 之间进行合成反应；

b) 对步骤 a) 的混合物进行固液分离，并干燥固体产物得到所述微孔-介孔层级沸石材料。

12. 一种微孔-介孔层级沸石材料，其特征在于，所述微孔-介孔层级沸石材料包括沸石结构以及任选存在的寄居在所述沸石结构的孔道中的分散负离子前驱体，所述沸石结构包括微孔结构和介孔结构，并且至少部分所述介孔结构位于晶体内部，所述微孔-介孔层级沸石材料通过如下方法制备得到：

在包括硅源和铝源的沸石合成液中引入负离子前驱体作为有机致介孔剂，所述负离子前驱体能够在所述沸石合成液中形成稳定的有机负离子，所述有机负离子作为亲核试剂进攻沸石骨架中的 Si-O/Al-O 位点，使骨架部分溶解形成晶内介孔，得到所述微孔-介孔层级沸石材料。

13. 根据权利要求 12 所述的微孔-介孔层级沸石材料，其特征在于，所述有机负离子选自氧负离子、氮负离子和碳负离子中的一种或多种。

14. 根据权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，所述氧负离子来自作为负离子前驱体的有机酸或羟基化合物。

15. 根据权利要求 14 所述的制备方法，其特征在于，所述有机酸选自异丙酸、三氟乙酸、苯磺酸中的一种或多种，所述羟基化合物选自苯酚、六氟异丙醇、羟基苯丙三唑中的一种或多种。

16. 根据权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，所述氮负离子来自作为负离子前驱体的氮杂化合物。

17. 根据权利要求 16 所述的制备方法，其特征在于，所述氮杂化合物选自 1*H*-1,2,3-三氮唑、4*H*-1,2,4-三氮唑中的一种或多种。

18. 根据权利要求 13 所述的制备方法，其特征在于，所述碳负离子来自作为负离子前驱体的碳杂化合物。

19. 根据权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于，所述碳杂化合物为硝基甲烷。

20. 根据权利要求 12 所述的微孔-介孔层级沸石材料，其特征在于，所述介孔结构全部位于晶体内部。

21. 根据权利要求 12 所述的微孔-介孔层级沸石材料，其特征在于，所述介孔结构的孔径介于 2~50 nm。

22. 如权利要求 12 所述的微孔-介孔层级沸石材料作为催化剂、吸附剂或离子交换剂的用途。

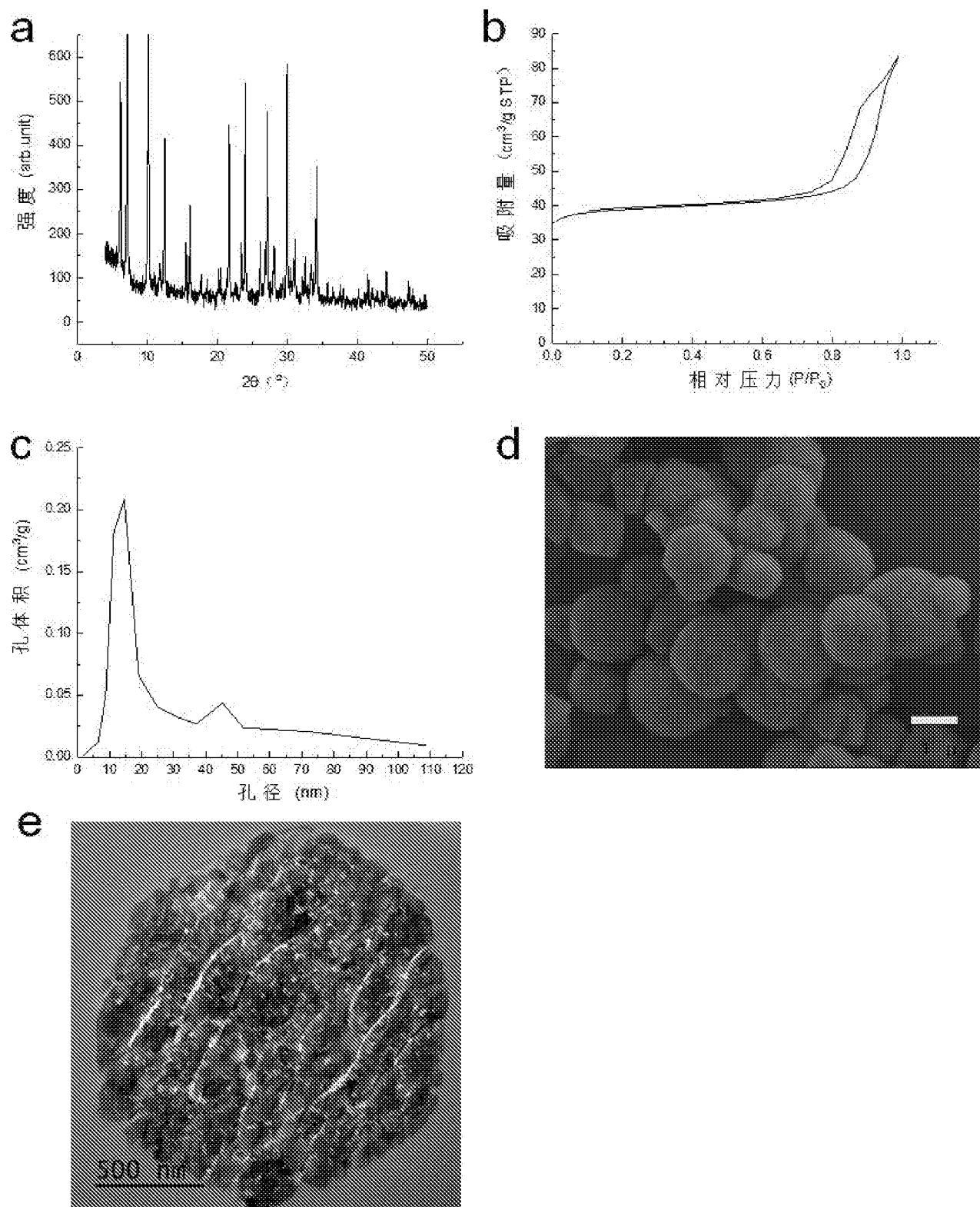


图 1

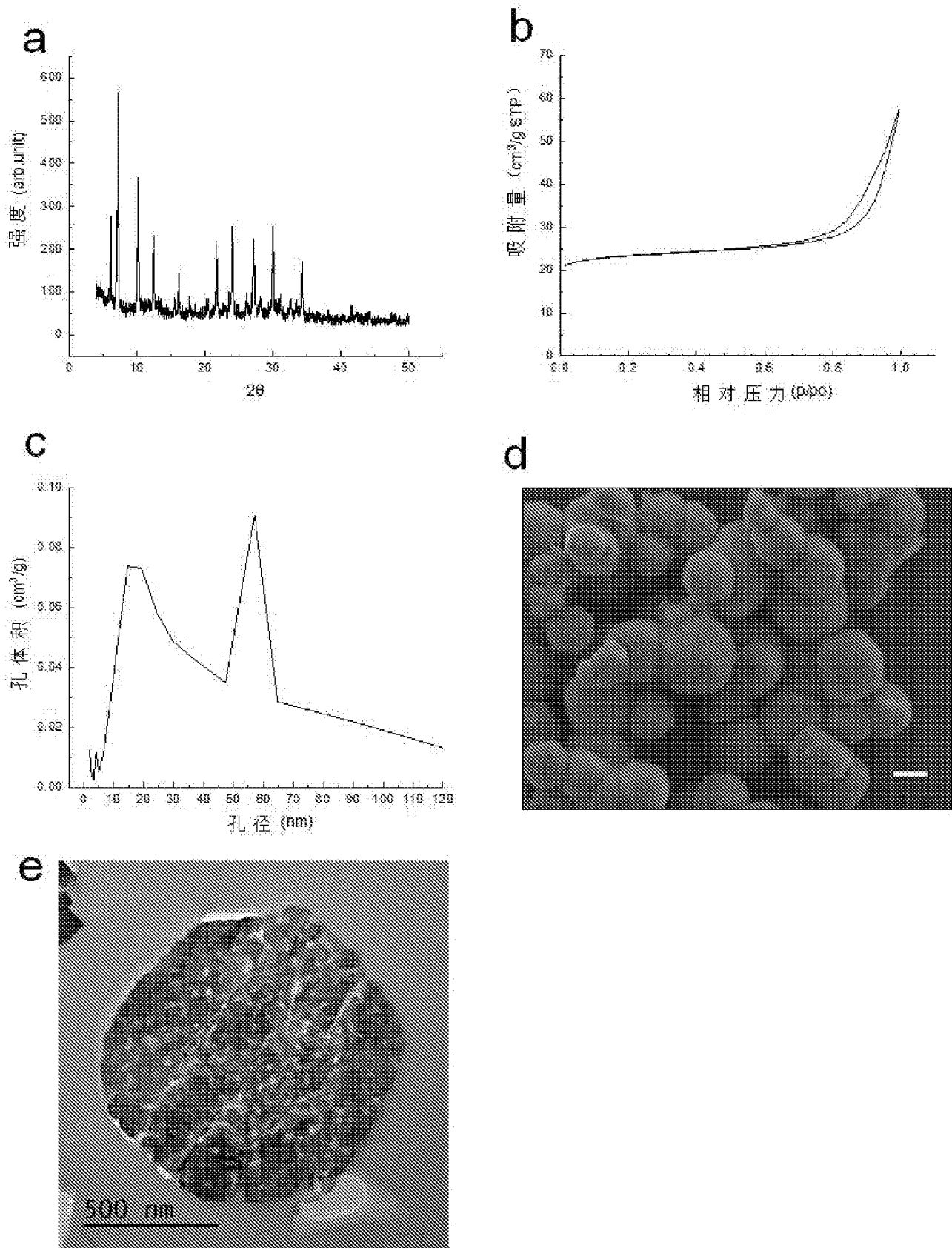


图 2

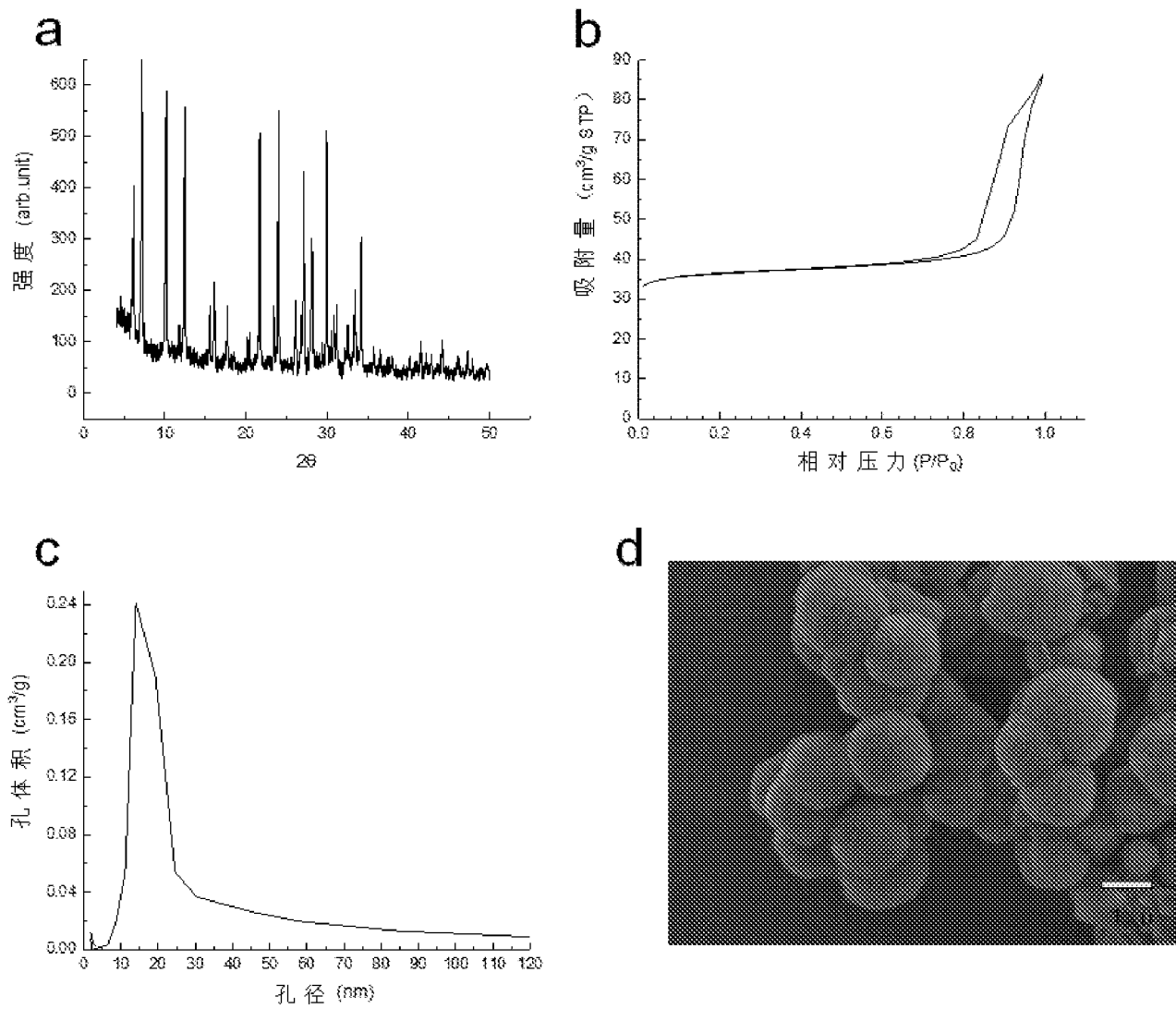


图 3

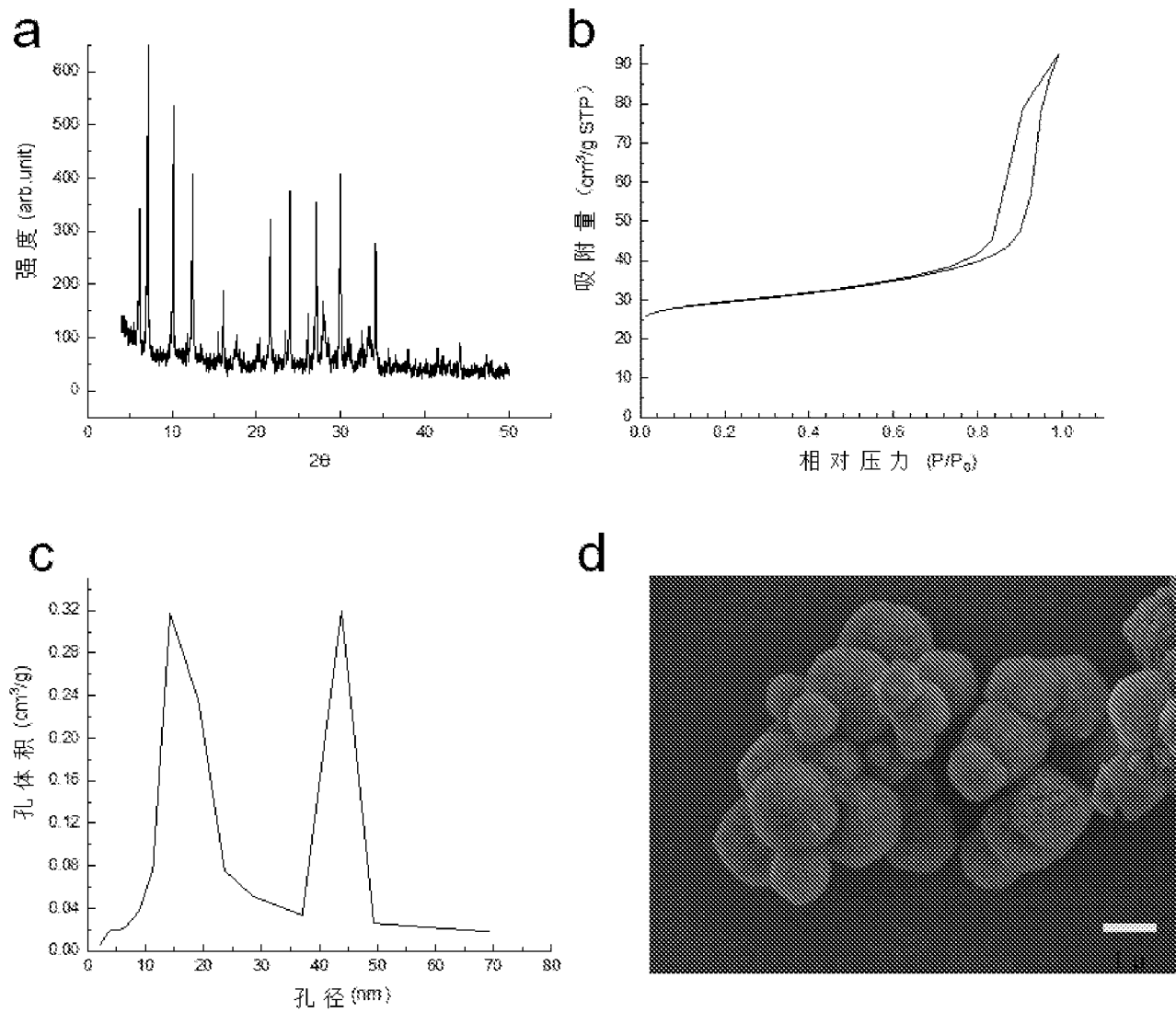


图 4

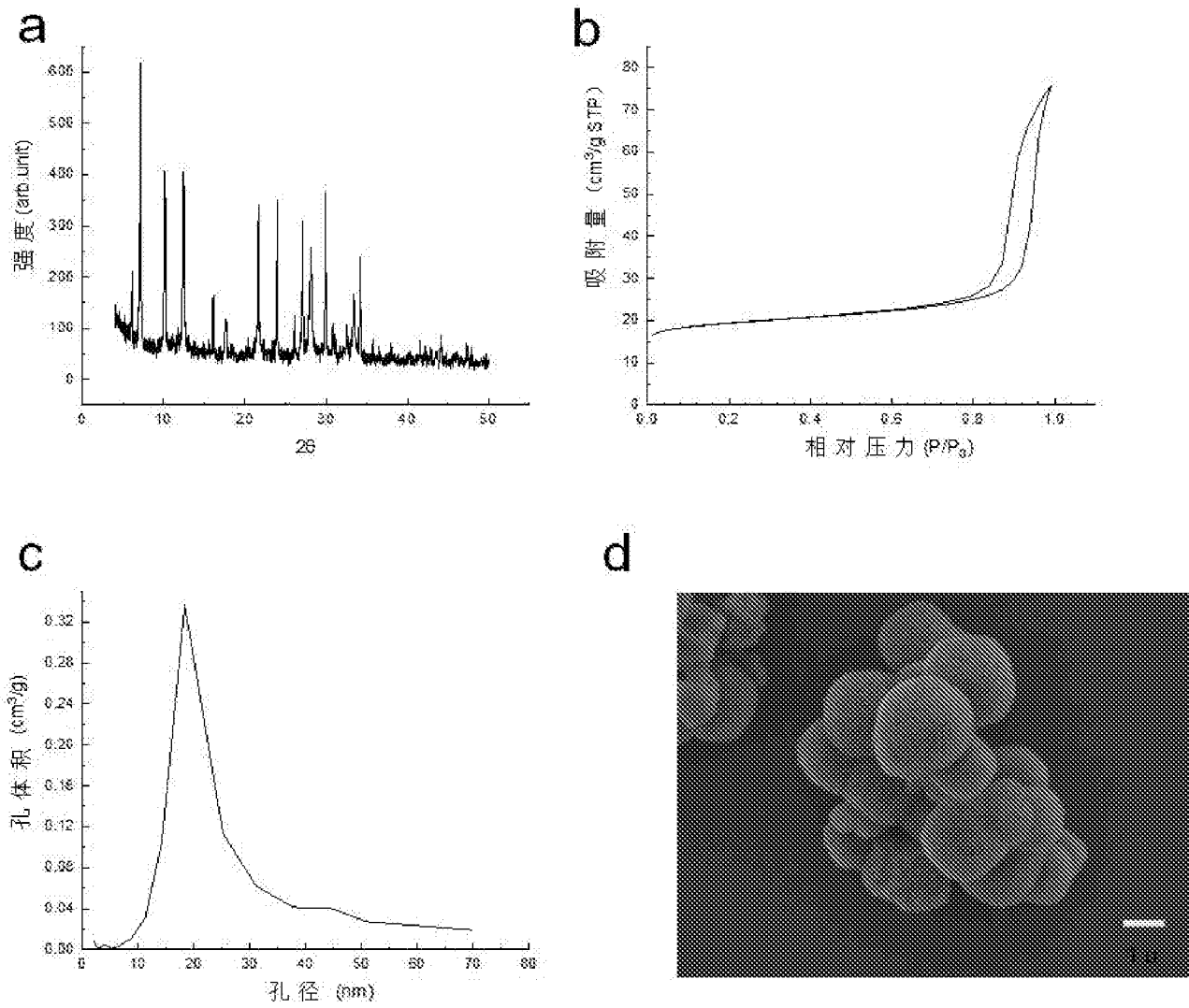


图 5

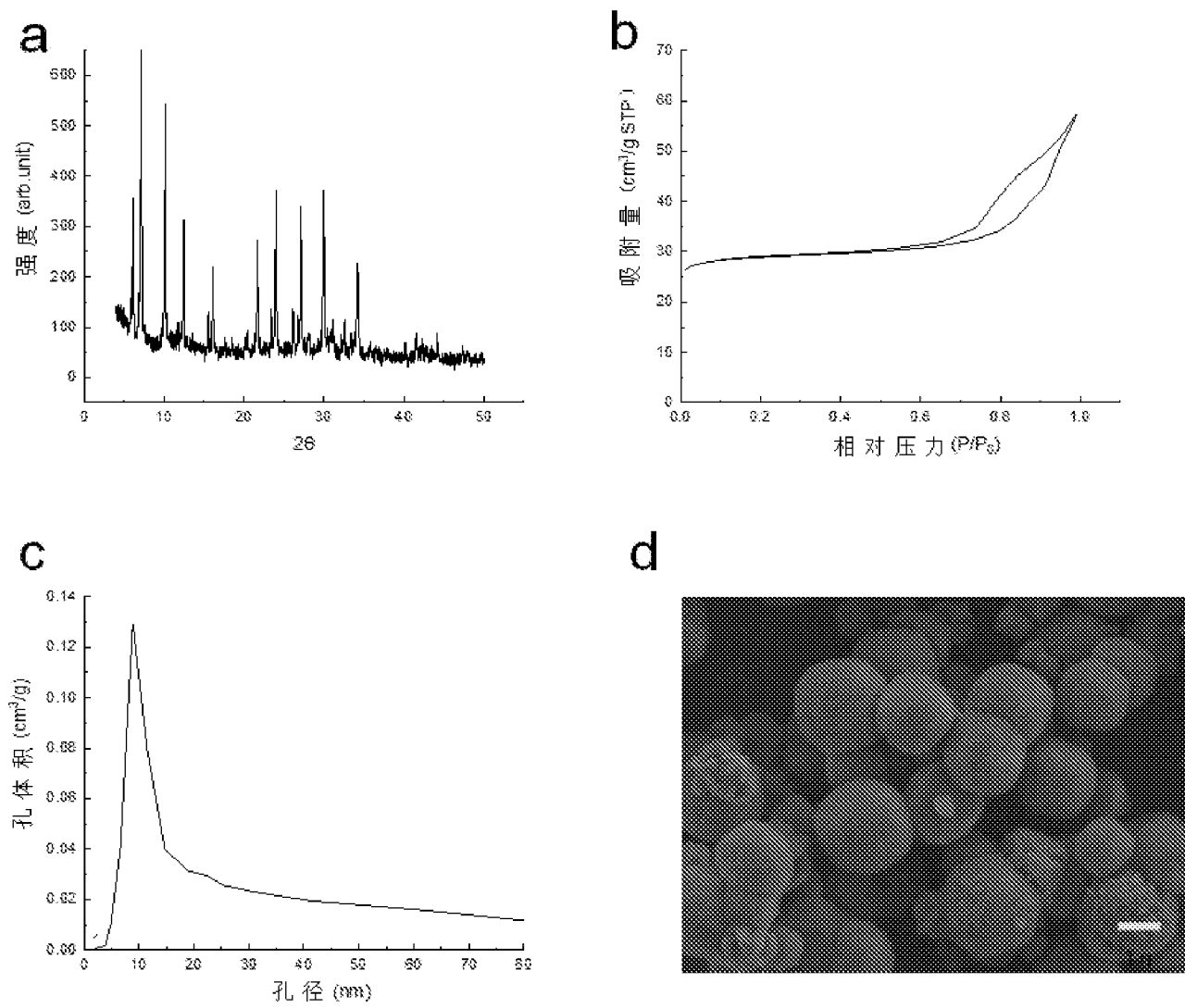


图 6

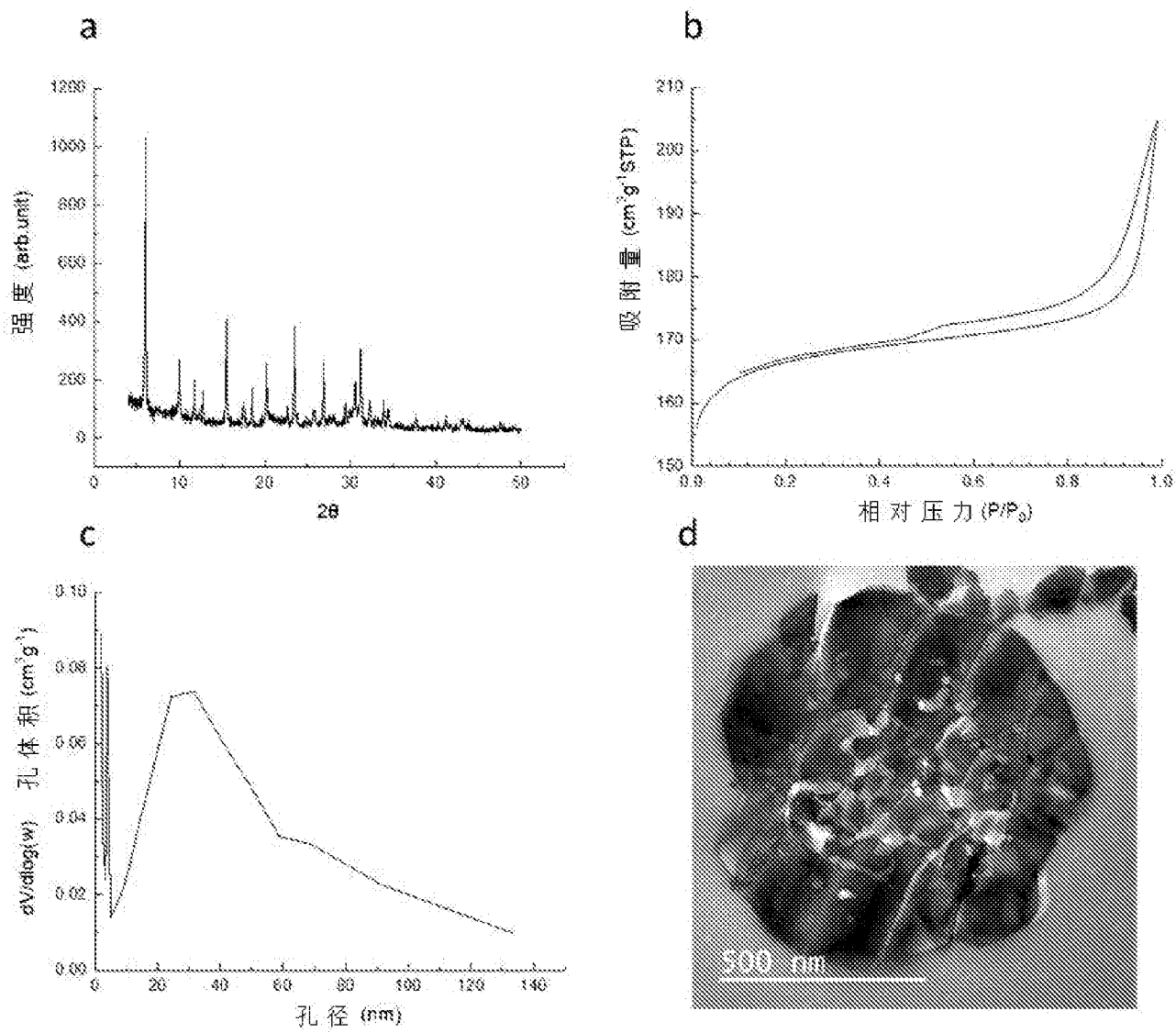


图 7

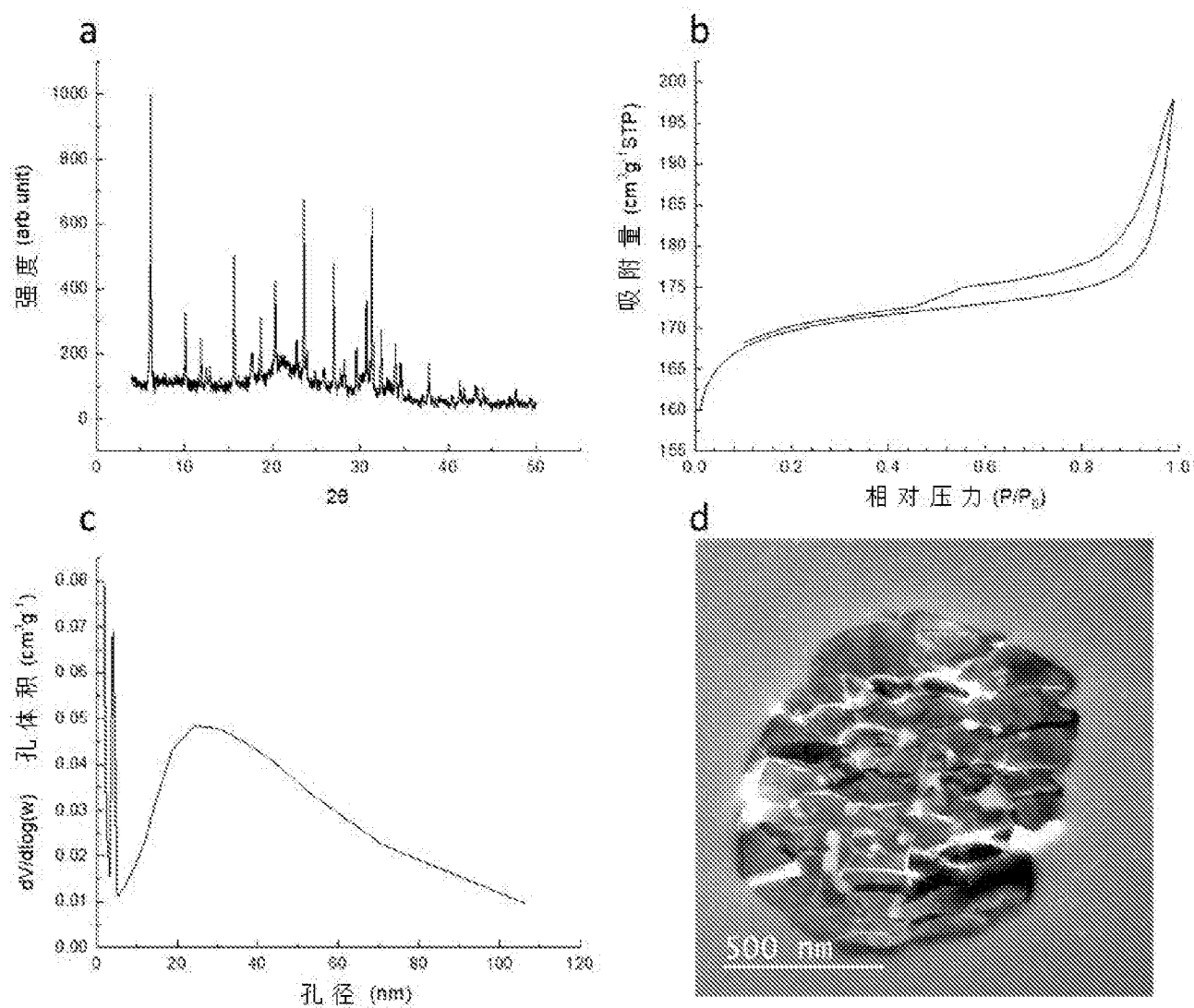


图 8

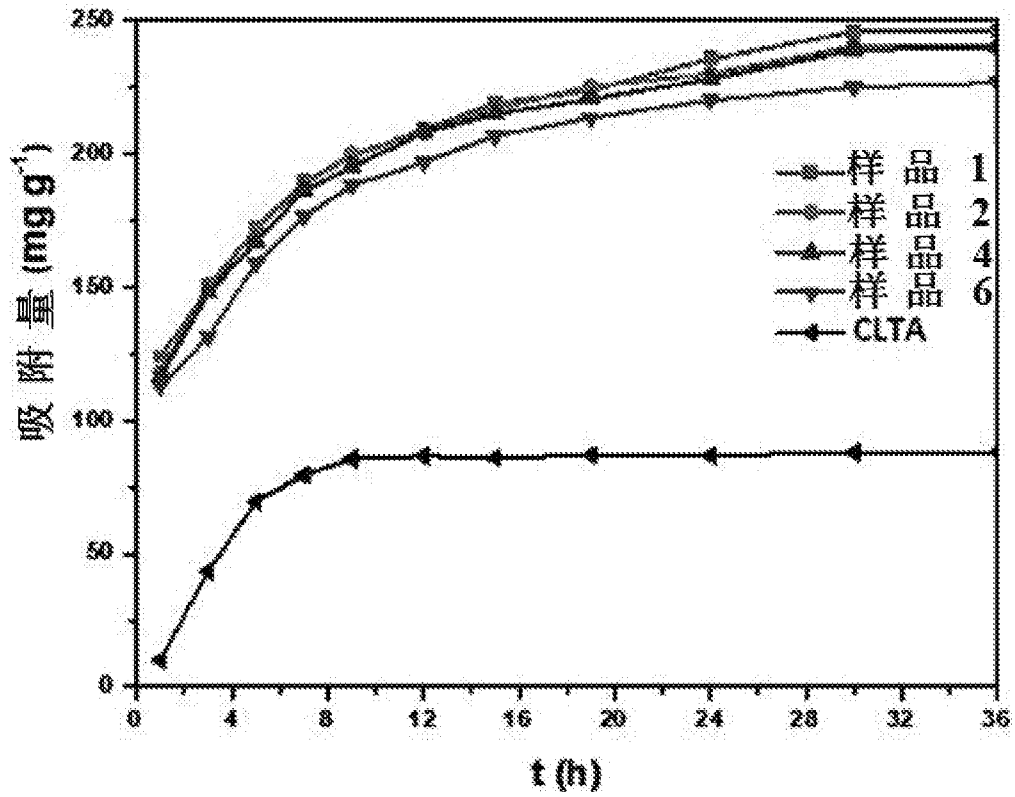


图 9

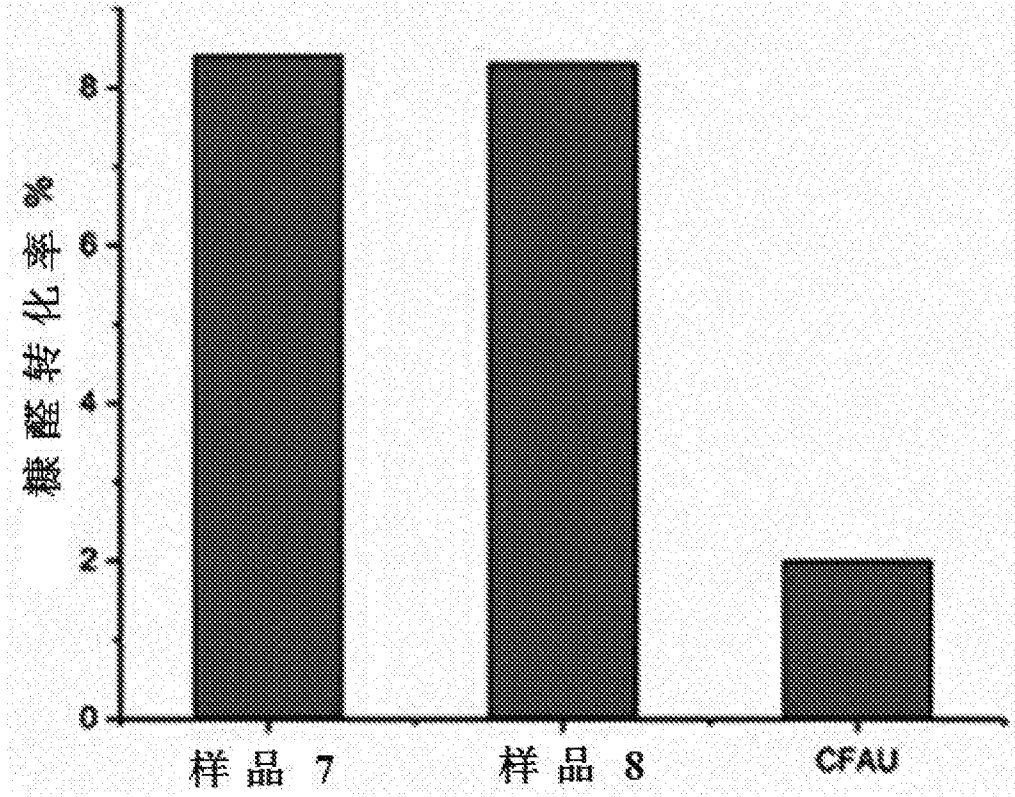


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/093555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/02(2006.01)i; B01J 29/06(2006.01)i; B01J 20/18(2006.01)i; B01J 39/14(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)

C01B 39/-, B01J 29/-, B01J 20/-, B01J 39/-

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: 分子筛, 沸石, 微孔, 介孔, 致孔剂, 模板, 负离子, 阴离子, 三氟乙酸, 苯酚, 苯磺酸, 硝基甲烷, 氮唑, 异丙酸, zeolite, molecular sieve, micro, meso, pore, porous, porogen, template, anion, trifluoroacetic acid, phenol, benzenesulfonic acid, nitromethane, azole, isopropyl acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107010639 A (REZEL CATALYSTS CORP.) 04 August 2017 (2017-08-04) description, paragraphs 10-57	1-3, 9-14, 20-22
A	CN 107010639 A (REZEL CATALYSTS CORP.) 04 August 2017 (2017-08-04) description, paragraphs 10-57	4-8, 15-19
A	CN 107555446 A (CNOOC TIANJIN CHEMICAL RESEARCH & DESIGN INSTITUTE CO., LTD. ET AL.) 09 January 2018 (2018-01-09) entire document	1-22
A	WO 0214219 A1 (ENGELHARD CORP) 21 February 2002 (2002-02-21) entire document	1-22

☐ 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

15 January 2019

Date of mailing of the international search report

24 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/093555

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107010639	A	04 August 2017	None			
CN	107555446	A	09 January 2018	None			
WO	0214219	A1	21 February 2002	US	6464957	B1	15 October 2002
				AU	8315601	A	25 February 2002
				US	2003068270	A1	10 April 2003

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/093555

A. 主题的分类

C01B 39/02(2006.01)i; B01J 29/06(2006.01)i; B01J 20/18(2006.01)i; B01J 39/14(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)

C01B 39/-, B01J 29/-, B01J 20/-, B01J 39/-

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; 分子筛, 沸石, 微孔, 介孔, 致孔剂, 模板, 负离子, 阴离子, 三氟乙酸, 苯酚, 苯磺酸, 硝基甲烷, 氮唑, 异丙酸, zeolite, molecular sieve, micro, meso, pore, porous, porogen, template, anion, trifluoroacetic acid, phenol, benzenesulfonic acid, nitromethane, azole, isopropyl acid

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 107010639 A (四川润和催化新材料股份有限公司) 2017年 8月 4日 (2017 - 08 - 04) 说明书第10-57段	1-3, 9-14, 20-22
A	CN 107010639 A (四川润和催化新材料股份有限公司) 2017年 8月 4日 (2017 - 08 - 04) 说明书第10-57段	4-8, 15-19
A	CN 107555446 A (中海油天津化工研究设计院有限公司等) 2018年 1月 9日 (2018 - 01 - 09) 全文	1-22
A	WO 0214219 A1 (ENGELHARD CORP) 2002年 2月 21日 (2002 - 02 - 21) 全文	1-22

☐ 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

2019年 1月 15日

国际检索报告邮寄日期

2019年 1月 24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/CN2018/093555

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	107010639	A	2017年 8月 4日	无			
CN	107555446	A	2018年 1月 9日	无			
WO	0214219	A1	2002年 2月 21日	US	6464957	B1	2002年 10月 15日
				AU	8315601	A	2002年 2月 25日
				US	2003068270	A1	2003年 4月 10日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)