

(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
2020 年 12 月 3 日 (03.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/238233 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 39/16 (2006.01) *C01B 39/54* (2006.01)
C01B 39/22 (2006.01) *C01B 39/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/071075

(22) 国际申请日: 2020 年 1 月 9 日 (09.01.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910454936.4 2019年5月29日 (29.05.2019) CN

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路
199号, Jiangsu 215000 (CN)。

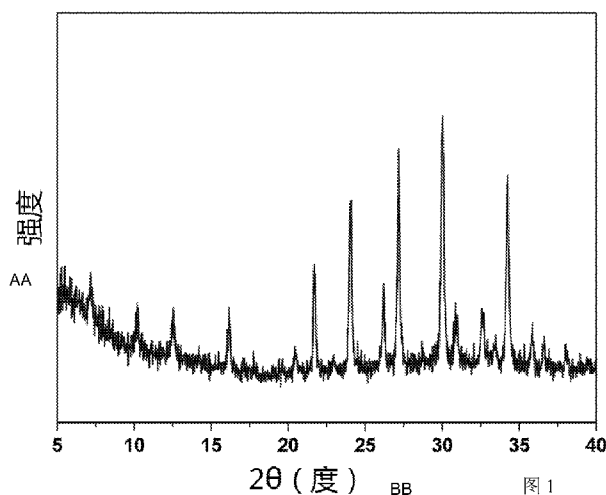
(72) 发明人: 王 爻凹(WANG, Shuao); 中国江苏省苏州市
工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。
张明星(ZHANG, Mingxing); 中国江苏省苏州市工业
园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。 陈
俊畅(CHEN, Junchang); 中国江苏省苏州市工业
园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理
事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江
苏省苏州市吴中区石湖西路 188 号吴
中万达广场 A 座苏州大学国家科技园
2303, Jiangsu 215000 (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,

(54) **Title:** EFFICIENT, FAST AND ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY PREPARATION METHOD FOR ZEOLITE MOLECULAR SIEVE

(54) 发明名称: 一种高效、快速、绿色的沸石分子筛制备方法



AA Intensity
BB 2θ(Degrees)

(57) **Abstract:** Provided is a method for preparing a zeolite molecular sieve, comprising the following steps: uniformly mixing at least one among a silicon source, an aluminum source and a phosphorus source, an alkaline substance, a template agent, and water to obtain a zeolite molecular sieve precursor solution, wherein the precursor solution at least comprises the silicon source; aging the precursor solution at 20-30°C for 10-15 h; subjecting the aged solution to ionizing radiation, and then washing an obtained solid until neutral and then drying to obtain the zeolite molecular sieve. The described method has the advantages of being environmentally friendly, simple

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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))。

and extremely low-cost; under the irradiation of an ionizing radiation source, the synthesis period of the zeolite molecular sieve is short, heating is not required during the preparation process, energy consumption is reduced, and a high-pressure system is avoided.

(57) 摘要: 提供一种沸石分子筛的制备方法, 包括以下步骤: 将硅源、铝源和磷源中的至少一种、碱性物质、模板剂和水混匀, 得到沸石分子筛前驱体溶液, 该前驱体溶液中至少包括硅源; 将该前驱体溶液在20-30℃下熟化10-15h; 对熟化后的溶液进行电离辐射, 然后将得到的固体洗涤至中性后干燥, 得到沸石分子筛。该方法具有绿色、简单且成本极低的优点; 在电离辐射源照射下, 沸石分子筛合成周期短, 且制备过程中无需加热, 降低了能耗, 并避免了高压体系。

一种高效、快速、绿色的沸石分子筛制备方法

技术领域

本发明涉及分子筛制备技术领域，尤其涉及一种高效、快速、绿色的沸石分子筛制备方法。

背景技术

沸石分子筛是指一类具有规则的孔道结构、走向一定、孔径大小确定的无机晶体材料，主要组成包括铝、硅、氧、磷等其它金属阳离子，结构一般由 TO_4 (T 主要为 Al, Si, P) 四面体组成的三维网状骨架结构。以骨架元素组成分类，沸石分子筛可分为硅铝沸石分子筛、铝磷沸石分子筛、全硅沸石分子筛等。由于其规整的孔径分布和丰富的拓扑结构，沸石分子筛具有吸附、催化、离子交换、耐酸耐碱等性能，通常被用作吸附分离剂、催化剂、离子交换剂、干燥剂、饲料添加剂等，应用领域十分广泛，涉及工业、农业、国防等部门。

目前，沸石分子筛的合成方法主要包括水热合成法、离子热合成法、气相转移法、干胶合成法、无溶剂合成法及微波合成法。水热合成法是将合成沸石分子筛的前驱体预先分散在水中，然后在一定的温度和自生压力下经过成核、生长、结晶等过程形成沸石分子筛，该方法成本低、结晶度好，溶剂多样性，易于工业化；离子热合成法是将合成沸石分子筛的原料分散于离子液体或低共熔混合物中，再在一定温度下合成沸石分子筛，该方法低压反应，安全；气相合成法是将不含模板剂的沸石分子筛前驱体制备成干凝胶，再在少量有机胺和水作为液相成分的气氛下，通过一定的温度将其转变为沸石分子筛，该方法绿色、混合溶剂可循环利用，产物结晶度高；干胶合成法是将合成沸石分子筛的原料制成无定型干胶，再将干胶烘干成干粉，最后在水蒸汽气氛下合成沸石分子筛，该方法模板剂用量少，产率有所提高；无溶剂合成法是将合成沸石分子筛的原料用研钵研磨均匀后，放入聚四氟乙烯反应釜，密封后在一定的高温下合成沸石分子筛，该方法无溶剂污染，安全；微波合成法是将合成沸石分子筛的原料混合均匀后装入反应釜，再在微波加热下合成沸石分子筛，该方法时间短，合成出的沸石分子筛粒径小。

目前，工业上制备沸石分子筛的主流方法仍是水热合成法。该技术中产物结晶时间长，合成周期久，合成的产物中存在杂相，且反应需在高温下进行，反应过程中会产生蒸汽压，从而对反应设备的要求高。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的是提供一种高效、快速、绿色的沸石分子筛制备方法，本发明方法是一种绿色、简单且极低成本的制作方法，在电离辐射源照射下，沸石分子筛合成周期短，制备过程中无需加热，降低了能耗，并避免了高压体系。

为解决上述技术问题，本发明采用以下技术方案：

本发明提供了一种沸石分子筛的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将硅源、铝源和磷源中的至少一种、碱性物质、模板剂和水混匀，得到沸石分子筛前驱体溶液，所述沸石分子筛前驱体溶液中至少包括硅源；将所述沸石分子筛前驱体溶液在 20-30℃ 下熟化 10-15h；

(2) 对熟化后的溶液进行电离辐射，然后将得到的固体洗涤至中性后干燥，得到所述沸石分子筛。

进一步地，在步骤 (1) 中，所述硅源为 Na_2SiO_3 、二氧化硅、硅胶、正硅酸四乙酯中的一种或几种。

进一步地，在步骤 (1) 中，所述铝源为 NaAlO_2 、氧化铝、氢氧化铝、硫酸铝、异丙醇铝中的一种或几种。

进一步地，在步骤 (1) 中，所述磷源为磷酸、磷酸钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠中的一种或几种。

进一步地，在步骤 (1) 中，所述碱性物质为 NaOH 、氨水、三乙胺中的一种或几种。

进一步地，在步骤 (1) 中，所述模板剂为四丙基溴化铵、四丁基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、氟化铵、氨水中的一种或几种。

进一步地，在步骤 (1) 中，所述硅源、铝源和磷源摩尔数之和、碱性物质、模板剂和水的摩尔比为 1.5~2:30~40:1:300~400。优选地，硅源、铝源和磷源摩尔数之和、碱性物质、模板剂和水的摩尔比为 1.8 : 35 : 1 : 350。

在本发明的一种实施方式中，步骤 (1) 具体如下：

(S1) 将硅源、铝源和磷源中的至少一种各自溶解于水或含有碱性物质的水中，得到硅源水溶液、铝源水溶液和磷源水溶液中的至少一种，且必须制备硅源水溶液；

(S2) 将模板剂加入硅源水溶液中，再将铝源水溶液和磷源水溶液中的至少一种滴加至硅源水溶液中，在 20-30℃ 下熟化 10-15h。

进一步地，在步骤 (2) 中，电离辐射的辐射源为电子束、 γ 射线、X-射线、重离子束。优选地，电离辐射的辐射源为电子束，将熟化后的溶液在电子加速器下照射，加速器可连续

产生电子束，从而能够实现连续化快速地制备沸石分子筛，适合工业生产。

进一步地，在步骤（2）中，电离辐射剂量为 300-2000kGy；电离辐射时间为 4-30min。优选地，电离辐射剂量为 500-1000 kGy。本发明提供的方法能够快速制备出沸石分子筛，随着照射的吸收剂量的增加，合成出的沸石分子筛结晶度逐渐提高，且不存在杂相。

进一步地，在步骤（2）中，在室温（20-30℃）下进行电离辐射，不需加热。

采用本发明的方法，所制备的沸石分子筛可分为硅铝沸石分子筛、铝磷沸石分子筛、全硅沸石分子筛等。

借由上述方案，本发明至少具有以下优点：

本发明利用辐射能代替传统的热能，该方法是一种简便的、成本极低的方式。本发明的制备方法依赖于电离辐射与物质相互作用，从而将辐射能转化为反应体系中所需的能量，用于沸石分子筛的合成。本发明提供的沸石分子筛制备方法，操作简单，产物结晶快，合成周期极短，反应过程中无需加热，能耗低，整个反应体系属于敞开体系，避免了高压体系，对反应容器要求低。与传统的水热合成法相比，本发明中提供的方法能快速制备出沸石分子筛，并且反应设备简单，安全，可连续化生产，适合工业化生产。

上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例并配合附图详细说明如后。

附图说明

图 1 是本发明实施例 1 制备的 Na-A 型沸石分子筛的 PXRD 衍射图；

图 2 是本发明实施例 2 制备的 Na-A 型沸石分子筛的 PXRD 衍射图；

图 3 是本发明实施例 3 制备的 Na-A 型沸石分子筛的 PXRD 衍射图；

图 4 是本发明实施例 4 制备的 Na-X 型沸石分子筛的 PXRD 衍射图；

图 5 是本发明实施例 5 制备的 NaZ-21 型沸石分子筛的 PXRD 衍射图。

具体实施方式

下面结合附图和实施例，对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

实施例 1 Na-A 型沸石分子筛的合成

（1）前驱体溶液制备：将 6.11g 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 10 g 的去离子水中，放入 60 °C 烘箱中加热 3-5 min，得到澄清的硅酸钠溶液 A。将 2.5 g NaAlO_2 溶于 10.0 g H_2O 得到澄清的偏铝酸钠溶液，再称取 4.7 g NaOH 加入偏铝酸钠溶液中制得溶液 B；

(2) 熟化：称取 8.0 g 的四丙基溴化铵加入溶液 A 中，再在搅拌下将溶液 B 滴加到溶液 A 中，接着在室温下搅拌混合物，熟化 12 h。

(3) 电子束照射：用 1 mL 移液枪移取 0.5 mL 熟化后的混合溶液于 3 mL 玻璃闪烁瓶内，接着将样品置于电子加速器下照射，吸收剂量为 500 kGy，照射时间 800 s。照射后产生的白色固体物用去离子水洗涤至洗涤液呈中性，再用乙醇洗涤一次，最终所得固体产物在室温下干燥。上述反应均在敞口的玻璃闪烁瓶内进行。采用多晶粉末衍射仪 (PXRD) 确定产物的晶体结构，测试结果如图 1 所示。

实施例 2 Na-A 型沸石分子筛的合成

按照实施例 1 的方法制备 Na-A 型沸石分子筛，不同之处在于，吸收剂量为 700 kGy，照射时间 1120 s。采用多晶粉末衍射仪 (PXRD) 确定产物的晶体结构，测试结果如图 2 所示。

实施例 3 Na-A 型沸石分子筛的合成

按照实施例 1 的方法制备 Na-A 型沸石分子筛，不同之处在于，吸收剂量为 1200 kGy，照射时间 1920 s。采用多晶粉末衍射仪 (PXRD) 确定产物的晶体结构，测试结果如图 3 所示。

实施例 4 Na-X 型沸石分子筛的合成

(1) 前驱体溶液制备：将 2.0367g 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 5g 的去离子水中，放入 60℃ 烘箱中加热 3-5min，得到完全澄清的硅酸钠溶液 Na-X-A。将 0.39g NaAlO_2 溶于 5.0 g H_2O 制备透明的偏铝酸钠溶液，随后称取 4.69g NaOH 加入偏铝酸钠溶液中制得溶液 Na-X-B。

(2) 熟化：称取 3.8702g 的四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 加入 Na-X-A 溶液中，随后在搅拌下将溶液 Na-X-B 滴加到溶液 Na-X-A 中，并将混合物在室温搅拌的条件下熟化 12 h 得到 Na-X 溶液。

(3) 电子束照射：使用 1mL 移液枪分别移取 0.5mL Na-X 溶液置于 3mL 玻璃闪烁瓶内，送入电子加速器内累计照射剂量为 500kGy，照射时间为 900s。照射后产生的白色固体物用去离子水洗涤至洗涤液呈中性，再用乙醇洗涤一次，最终所得固体产物在室温下干燥。采用多晶粉末衍射仪 (PXRD) 确定产物的晶体结构，测试结果如图 4 所示。

实施例 5 NaZ-21 型沸石分子筛的合成

(1) 前驱体溶液制备：将 2.0367g 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到 5g 的去离子水中，放入 60℃ 烘箱中加热 3-5min，得到完全澄清的硅酸钠溶液 NaZ-21-A。将 0.58g NaAlO_2 溶于 5.0 g H_2O 制备透明的偏铝酸钠溶液，随后称取 5 g NaOH 加入偏铝酸钠溶液中制得溶液 NaZ-21-B。

(2) 熟化：称取 5.7557 g 的四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 加入 NaZ-21-A 溶液中，随后在搅拌下将溶液 NaZ-21-B 滴加到溶液 NaZ-21-A 中，并将混合物在室温搅拌的条件下熟化 12 h

得到 NaZ-21 溶液。

(3)电子束照射:使用 1mL 移液枪分别移取 0.5mLNaZ-21 溶液置于 3mL 玻璃闪烁瓶内,送入电子加速器内累计照射剂量为 500kGy,照射时间为 900s。照射后产生的白色固体物用去离子水洗涤至洗涤液呈中性,再用乙醇洗涤一次,最终所得固体产物在室温下干燥。采用多晶粉末衍射仪(PXRD)确定产物的晶体结构,测试结果如图 5 所示。

本发明利用电离辐射方法制备沸石分子筛,其电离辐射源来源广泛,吸收剂量范围广,能够制备出较多类型的沸石分子筛。本方法制备沸石分子筛所需技术手段简单,仪器设备费用较低,是一种绿色极低成本的制备方法。在电离辐射源照射下,沸石分子筛可在 4-30 min 内合成,大大缩短了合成周期。制备过程中无需加热,降低了能耗,并避免了高压体系。

以上所述仅是本发明的优选实施方式,并不用于限制本发明,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变形,这些改进和变形也应视为本发明的保护范围。

1、一种沸石分子筛的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将硅源、铝源和磷源中的至少一种、碱性物质、模板剂和水混匀，得到沸石分子筛前驱体溶液，所述沸石分子筛前驱体溶液中至少包括硅源；将所述沸石分子筛前驱体溶液在 20-30℃ 下熟化 10-15h；

(2) 对熟化后的溶液进行电离辐射，然后将得到的固体洗涤至中性后干燥，得到所述沸石分子筛。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述硅源为 Na_2SiO_3 、二氧化硅、硅胶和正硅酸四乙酯中的一种或几种。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述铝源为 NaAlO_2 、氧化铝、氢氧化铝、硫酸铝和异丙醇铝中的一种或几种。

4、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述磷源为磷酸、磷酸钠、磷酸氢二钠和磷酸二氢钠中的一种或几种。

5、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述碱性物质为 NaOH 、氨水和三乙胺中的一种或几种。

6、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述模板剂为四丙基溴化铵、四丁基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基氢氧化铵、氟化铵和氨水中的一种或几种。

7、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (1) 中，所述硅源、铝源和磷源摩尔数之和、碱性物质、模板剂和水的摩尔比为 1.5~2:30~40:1:300~400。

8、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (2) 中，电离辐射的辐射源为电子束、 γ 射线、X-射线或重离子束。

9、根据权利要求 1 或 8 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (2) 中，电离辐射剂量为 300-2000 kGy。

10、根据权利要求 1 或 8 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (2) 中，电离辐射时间为 4-30min。

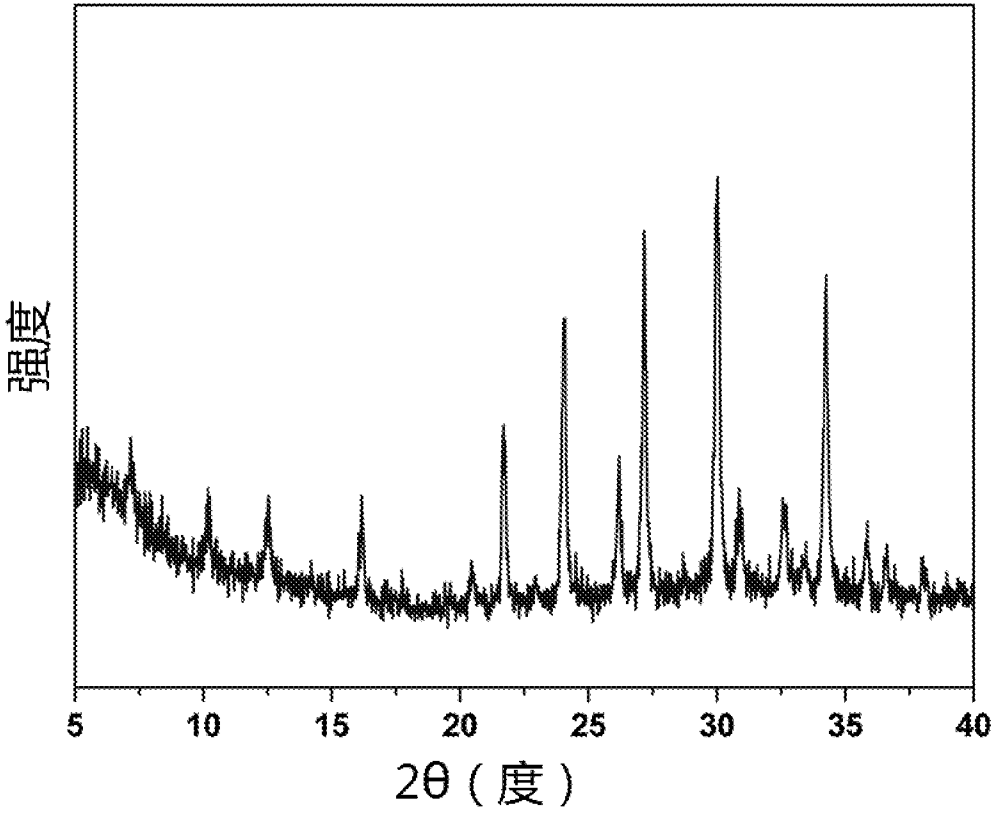


图 1

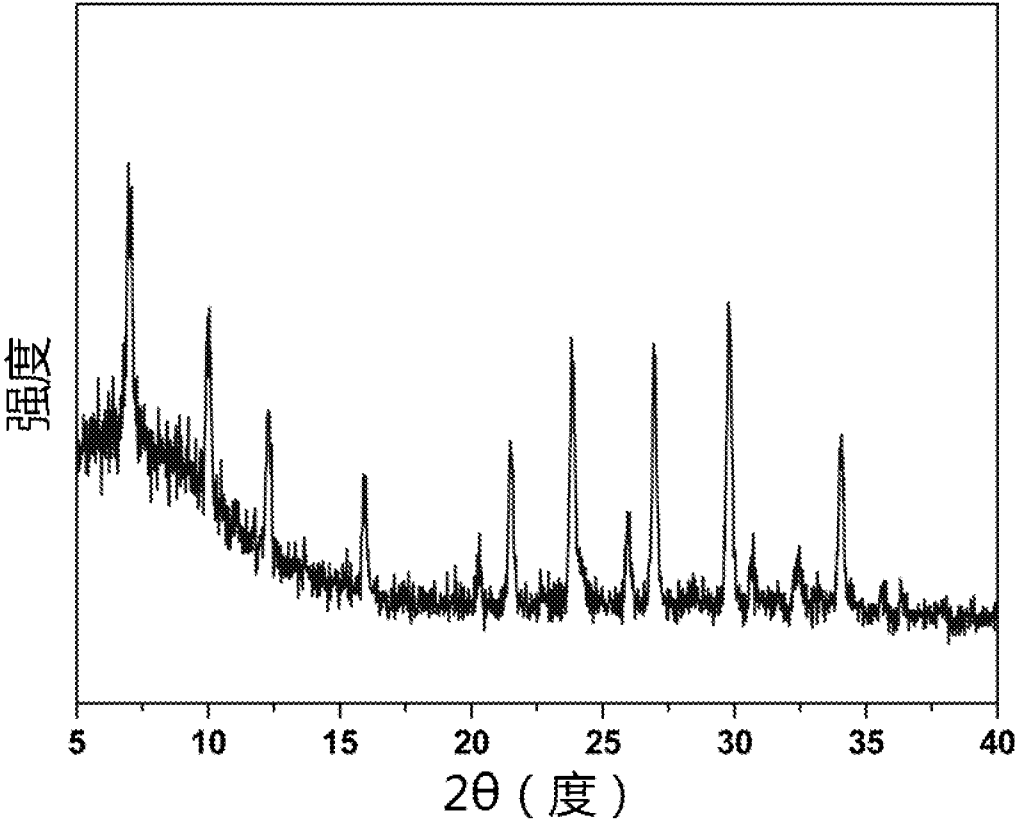


图 2

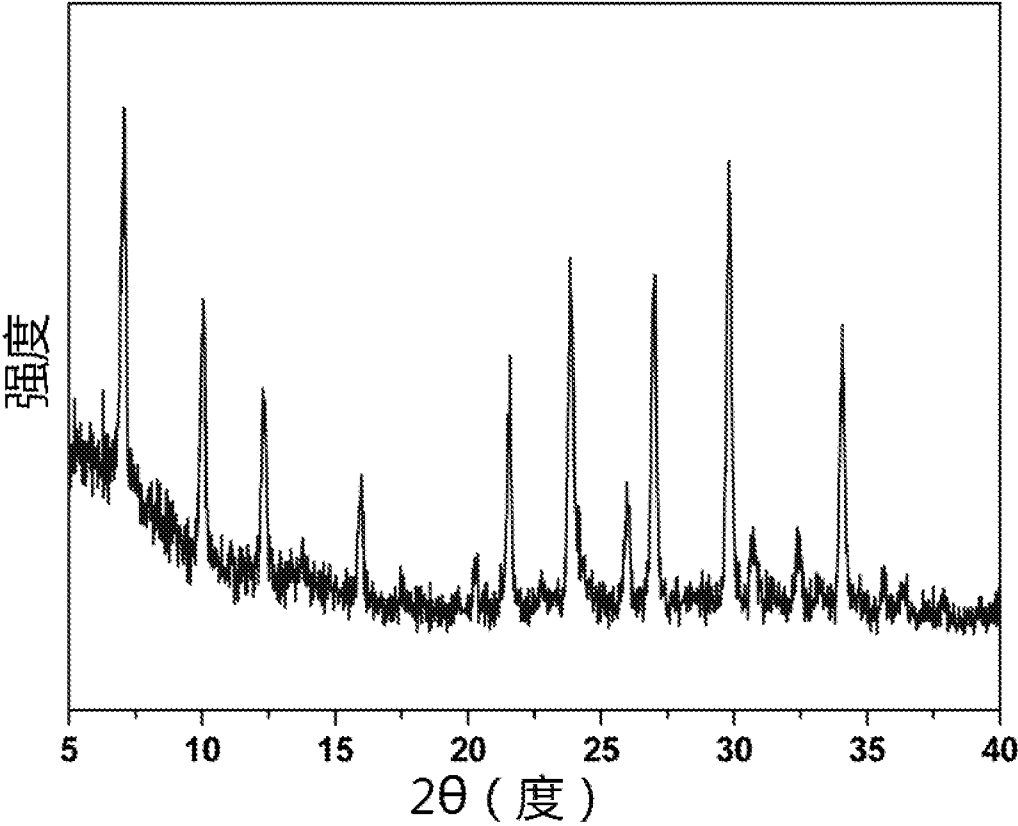


图 3

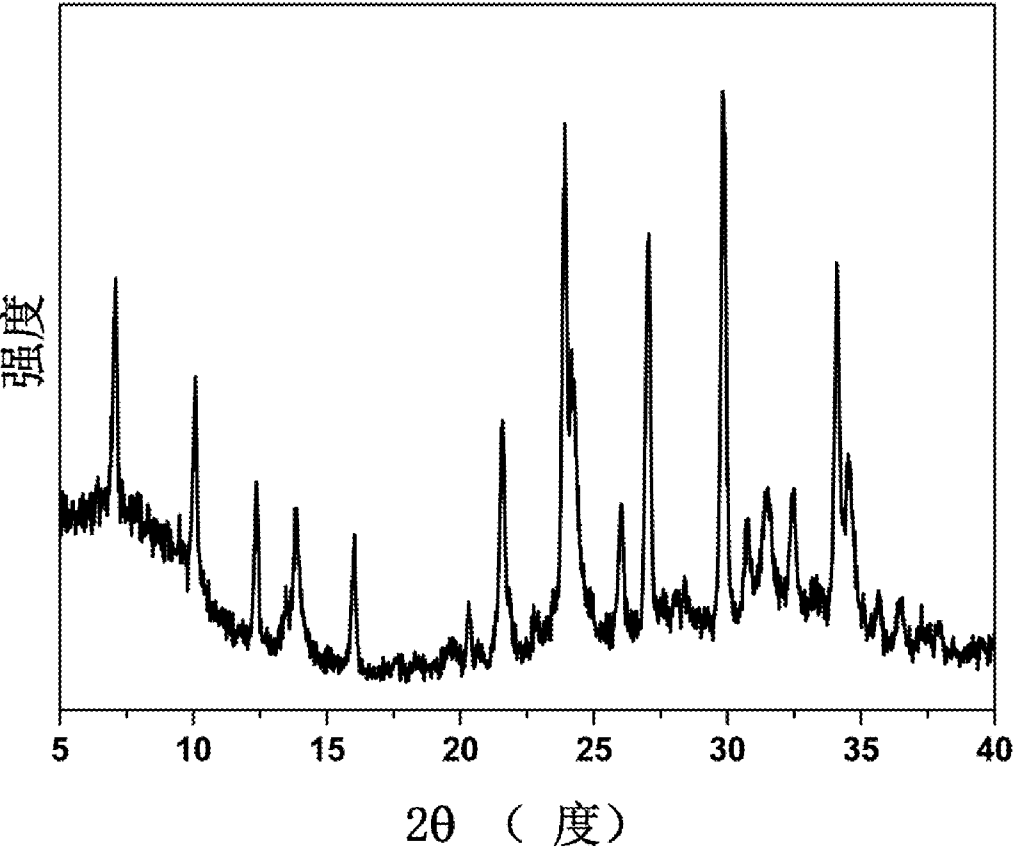


图 4

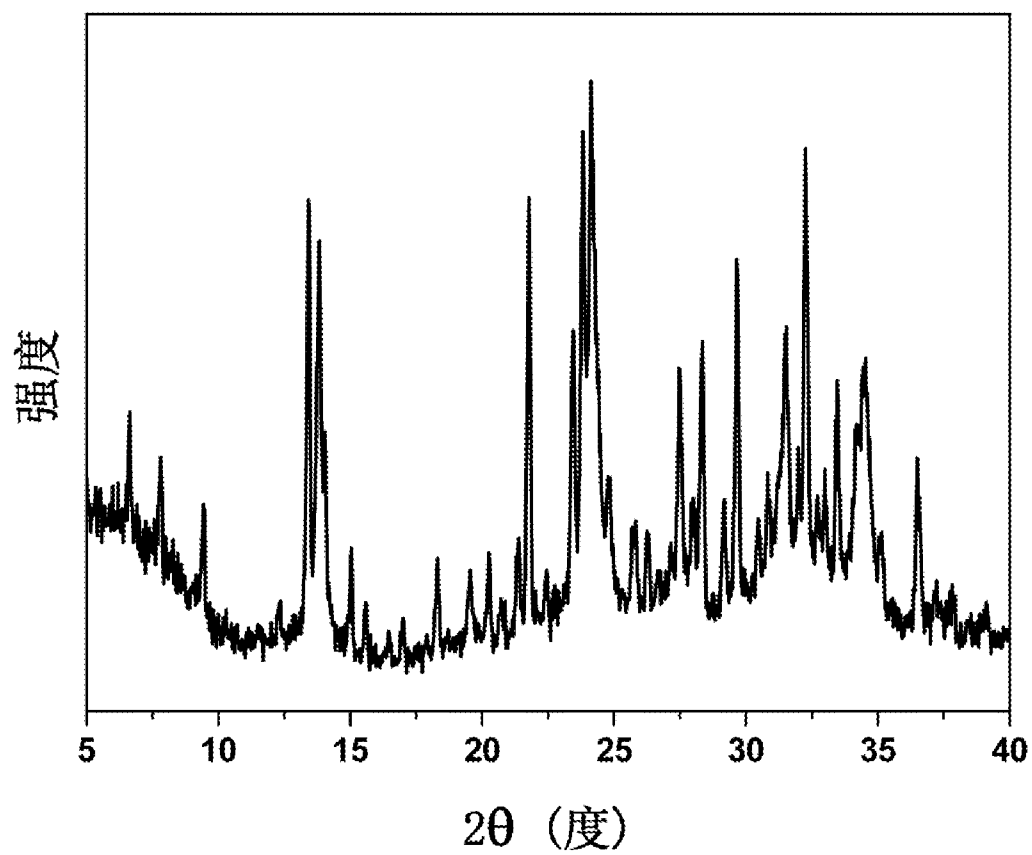


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/071075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/16(2006.01)i; C01B 39/22(2006.01)i; C01B 39/54(2006.01)i; C01B 39/04(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/-

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, VEN, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE: 分子筛, 沸石, 晶化, 电离辐射, 电子束, 射线, 重离子束, 能量束, zeolite, molecular sieve, crystallizing, ionizing radiation, electron beam, ray, heavy ion beam, energy beam

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110156039 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 23 August 2019 (2019-08-23) claims 1-10	1-10
A	CN 101531376 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 16 September 2009 (2009-09-16) claim 1	1-10
A	CN 101693541 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 14 April 2010 (2010-04-14) entire document	1-10
A	CN 105668585 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 15 June 2016 (2016-06-15) entire document	1-10
A	CN 108502897 A (BAOJI UNIVERSITY OF ARTS AND SCIENCE) 07 September 2018 (2018-09-07) entire document	1-10
A	JP 638211 A (LION CORP.) 14 January 1988 (1988-01-14) entire document	1-10



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

24 March 2020

Date of mailing of the international search report

03 April 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (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/CN2020/071075

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006273623 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY) 12 October 2006 (2006-10-12) entire document	1-10
A	赵飞等 (ZHAO, Fei et al.). "Cu-SSZ-13分子筛的制备及应用进展 (Progress in Synthesis and Application of Cu-Ssz-13 Molecular Sieve)" 精细石油化工 (<i>Speciality Petrochemicals</i>), Vol. 33, No. 4, 31 July 2016 (2016-07-31), pp. 69-75	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/071075

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110156039	A	23 August 2019	None			
CN	101531376	A	16 September 2009	CN	101531376	B	31 August 2011
CN	101693541	A	14 April 2010	None			
CN	105668585	A	15 June 2016	CN	105668585	B	16 January 2018
CN	108502897	A	07 September 2018	None			
JP	638211	A	14 January 1988	JP	S638211	A	14 January 1988
				JP	H07115867	B2	13 December 1995
JP	2006273623	A	12 October 2006	JP	5019411	B2	05 September 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/071075

A. 主题的分类 C01B 39/16(2006.01)i; C01B 39/22(2006.01)i; C01B 39/54(2006.01)i; C01B 39/04(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/- 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, VEN, CNKI, ISI WEB OF SCIENCE: 分子筛, 沸石, 晶化, 电离辐射, 电子束, 射线, 重离子束, 能量束, zeolite, molecular sieve, crystallizing, ionizing radiation, electron beam, ray, heavy ion beam, energy beam																										
C. 相关文件 <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 110156039 A (苏州大学) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101531376 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101693541 A (太原理工大学) 2010年 4月 14日 (2010 - 04 - 14) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105668585 A (北京科技大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108502897 A (宝鸡文理学院) 2018年 9月 7日 (2018 - 09 - 07) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 638211 A (LION CORP) 1988年 1月 14日 (1988 - 01 - 14) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2006273623 A (NAT INST OF ADV IND & TECHNOL) 2006年 10月 12日 (2006 - 10 - 12) 全文</td> <td>1-10</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 110156039 A (苏州大学) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 权利要求1-10	1-10	A	CN 101531376 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 权利要求1	1-10	A	CN 101693541 A (太原理工大学) 2010年 4月 14日 (2010 - 04 - 14) 全文	1-10	A	CN 105668585 A (北京科技大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 全文	1-10	A	CN 108502897 A (宝鸡文理学院) 2018年 9月 7日 (2018 - 09 - 07) 全文	1-10	A	JP 638211 A (LION CORP) 1988年 1月 14日 (1988 - 01 - 14) 全文	1-10	A	JP 2006273623 A (NAT INST OF ADV IND & TECHNOL) 2006年 10月 12日 (2006 - 10 - 12) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 110156039 A (苏州大学) 2019年 8月 23日 (2019 - 08 - 23) 权利要求1-10	1-10																								
A	CN 101531376 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 权利要求1	1-10																								
A	CN 101693541 A (太原理工大学) 2010年 4月 14日 (2010 - 04 - 14) 全文	1-10																								
A	CN 105668585 A (北京科技大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 全文	1-10																								
A	CN 108502897 A (宝鸡文理学院) 2018年 9月 7日 (2018 - 09 - 07) 全文	1-10																								
A	JP 638211 A (LION CORP) 1988年 1月 14日 (1988 - 01 - 14) 全文	1-10																								
A	JP 2006273623 A (NAT INST OF ADV IND & TECHNOL) 2006年 10月 12日 (2006 - 10 - 12) 全文	1-10																								
☒ 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 2020年 3月 24日		国际检索报告邮寄日期 2020年 4月 3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		授权官员 史卫良 电话号码 62085011																								

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
A	赵飞等. “Cu-SSZ-13分子筛的制备及应用进展” 《精细石油化工》，第33卷，第4期，2016年 7月 31日（2016 - 07 - 31）， 第69-75页	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/071075

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	110156039	A	2019年 8月 23日	无	
CN	101531376	A	2009年 9月 16日	CN 101531376	B 2011年 8月 31日
CN	101693541	A	2010年 4月 14日	无	
CN	105668585	A	2016年 6月 15日	CN 105668585	B 2018年 1月 16日
CN	108502897	A	2018年 9月 7日	无	
JP	638211	A	1988年 1月 14日	JP S638211	A 1988年 1月 14日
				JP H07115867	B2 1995年 12月 13日
JP	2006273623	A	2006年 10月 12日	JP 5019411	B2 2012年 9月 5日