

(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
2013 年 5 月 16 日 (16.05.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/067765 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 39/48 (2006.01) B01J 29/70 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/001474
- (22) 国际申请日: 2012 年 10 月 30 日 (30.10.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201110353565.4 2011 年 11 月 10 日 (10.11.2011) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (CN)。 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院 (FUSHUN RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM AND PETROCHEMICALS, SINOPEC) [CN/CN]; 中国辽宁省抚顺市望花区丹东路东段 31 号, Liaoning 113001 (CN)。
- (72) 发明人: 凌凤香 (LING, Fengxiang); 中国辽宁省抚顺市望花区丹东路东段 31 号, Liaoning 113001 (CN)。 杨卫亚 (YANG, Weiya); 中国辽宁省抚顺市望花区丹东路东段 31 号, Liaoning 113001 (CN)。 王少军 (WANG, Shaojun); 中国辽宁省抚顺市望花区丹东路东段 31 号, Liaoning 113001 (CN)。 沈智奇 (SHEN, Zhiqi); 中国辽宁省抚顺市望花区丹东路东段 31 号, Liaoning 113001 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 号楼, Hong Kong (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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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))。

(54) Title: HOLLOW SPHERICAL ZEOLITE IM-5 AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种空心球形 IM-5 分子筛及其制备方法



图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: Provided are hollow spherical zeolite IM-5 and a preparation method therefor. A cation quaternary ammonium salt surfactant having a long carbon chain is added to an zeolite IM-5 preparation system, where the molar ratio of a template agent/the surfactant is between approximately 0.3 and approximately 4.5, and hollow spherical zeolite IM-5 is generated via the micelle effect of the surfactant. The structure facilitates material mass transfer of a reaction process.

(57) 摘要: 提供一种空心球形 IM-5 分子筛及其制备方法。向 IM-5 分子筛制备体系中添加长碳链的阳离子季铵盐表面活性剂, 按照摩尔比计, 模板剂/表面活性剂约 0.3-约 4.5, 通过表面活性剂的胶束作用, 生成空心球形 IM-5 分子筛。该结构有利于反应过程的物料传质。



WO 2013/067765 A1

一种空心球形 IM-5 分子筛及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种空心球形 IM-5 分子筛及其制备方法,属于无机材料制备领域。

背景技术

微孔分子筛材料具有规则的孔道、较大的表面积,广泛应用于吸附、分离、化工、催化等领域。近年来,一些新型结构的分子筛材料已经不断被制备出来。

IM-5 分子筛是以双季铵盐为模板剂制备的一种新型沸石。IM-5 分子筛与 ZSM-5 的孔道结构类似,拥有二维 10MR 交错孔道,且热稳定和水热稳定性较高,在石蜡裂化、正丁烯异构化、制备气制汽油等石油化工领域具有较强的催化应用前景。

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 162: 175-189, 以 1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物为模板剂,在添加溴化钠促进剂的条件下,175℃静态水热条件下得到 IM-5 分子筛。

Journal of Catalysis 215 (2003) 151-170, 以 1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物为模板剂,在 160℃动态水热条件下得到 IM-5 分子筛。

CN1234012A 公开了 IM-5 分子筛及其制备方法。通过添加额外的 NU-88 粉末为晶种,在 170℃下水热晶化得到 IM-5 分子筛。

通过研究上述文献制备的产物可知,现有技术所得 IM-5 分子筛在形貌上为二维棒状,棒的一般直径为 50nm 以上,长径比一般为 5 左右。

分子筛材料除具有棒状、条状、块状或球状等形状外,目前空心球结构的分子筛的制备引起人们很大的兴趣。因为这种特殊的中空结构往往会引发材料的一些特殊的性能,尤其体现在催化、吸附、药物的控制释放、纳米光电等领域。

目前分子筛空心球主要通过聚苯乙烯微球做模板,结合层层自组装及水热或气相转化晶化法制备。典型的相关文献有: Chem. Commun., 2000, 2161-2162 和 Adv. Mater. 2006, 18, 801-806。这种以聚合物微球为硬模板的制备分子筛空心球的方法,操作步骤繁琐、可控性较差,成本较高。

CN101618336A 利用炭黑粒子做模板,通过旋转水热晶化制备了MCM-22 分子筛空心球。所用炭黑模板较聚苯乙烯微球模板来源广泛成本低廉,但由于炭黑粒子的不均匀性及颗粒尺寸一般在20微米以上,所得空心球的粒度较大,孔壁相应单薄,因此空心球容易破碎。

- 5 可见,目前由分子筛空心球的制备一般采用聚合物微球及炭黑等硬模板来制备,可控性不强,硬模板的用量相对较多,烧除困难,同时模板的烧除会带来大量的环境污染物。

发明内容

- 10 本发明提供了一种空心球状IM-5分子筛以及以软模板法制备该空心球形IM-5分子筛的方法。根据本发明的方法,基于通常的制备IM-5分子筛的水热体系,通过进一步引入阳离子表面活性剂可获得空心球形IM-5分子筛。

- 本发明空心球形IM-5分子筛,空心球的外径为大约2-大约15 μm ,
15 优选该外径不低于大约3 μm ,更优选该外径不低于大约4 μm ;优选该外径不超过大约13 μm ,不超过大约12 μm ,不超过大约10 μm ,更优选该外径不超过大约9 μm ,或不超过大约8 μm 。例如,优选该外径为大约2-大约10 μm ,更优选为大约4-大约8 μm 。空心球的壁基本上由粒度大约10-大约500nm,优选大约10-大约200nm的IM-5小晶粒构成。
20 空心球壁厚一般为空心球外径的大约10%-大约40%,优选为大约15%-大约30%。

本发明空心球形IM-5分子筛的制备方法如下:

(1)将碱源、模板剂、铝源、水、硅源和阳离子表面活性剂(以 SUR^+ 表示)混合,在适宜温度下搅拌混合物生成溶胶;

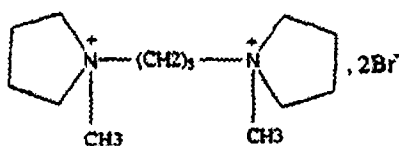
- 25 (2)将步骤(1)的混合物在水热反应釜中升温至大约140-大约200 $^{\circ}\text{C}$ 水热晶化大约2-大约15天后,取出并分离固体产物,干燥、焙烧后得到IM-5分子筛,其形态为空心球。

步骤(1)中,搅拌温度为大约20-大约70 $^{\circ}\text{C}$,优选为大约55-大约65 $^{\circ}\text{C}$ 。搅拌时间为大约1-大约24小时,优选为大约10-大约20小时。

- 30 步骤(1)中,在所述的各种物料中,阳离子表面活性剂优选最后加入。在加入阳离子表面活性剂之前,优选对混合物进行超声分散。该超声分散使用的频率为10-100kHz。该超声分散的温度为大约20-大

约 70℃，优选为大约 55-大约 65℃。超声时间为大约 1-大约 24 小时，优选为大约 10-大约 20 小时。步骤（1）中，所述碱源为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂，或其组合，优选为氢氧化钠。所述的模板剂为 1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物，参考英文名称为

5 1,1'-(Pentamethylene)bis(1-methylpyrrolidinium)，结构式为：



所述铝源为硝酸铝、氯化铝或硫酸铝，或其组合，优选为硝酸铝、氯化铝，或其组合。所述的硅源为白炭黑、硅酸、硅醇盐、硅溶胶或
10 硅胶，或其组合，优选为白炭黑。所述的表面活性剂为一种或多种碳链长度为 12-18 的阳离子季铵盐，碳链优选为正构烷烃；所述的阳离子季铵盐其对应的阴离子为溴离子或氯离子，优选为溴离子。所述碳链长度为 12-18 的阳离子季铵盐，包括但不限于十八烷基三甲基溴化铵，十六烷基三甲基溴化铵，十四烷基三甲基溴化铵，十二烷基三甲基溴
15 化铵。

步骤（1）中，反应混合物中各组分以下列物类计的摩尔比率为：

SiO₂/Al₂O₃ 为大约 30-大约 70，优选为大约 40-大约 70；

R/SiO₂ 为大约 0.3-大约 0.6，优选为大约 0.3-大约 0.45，R 指模板剂；

20 H₂O/SiO₂ 为大约 20-大约 90，优选为大约 50-大约 90；

OH⁻/SiO₂ 为大约 0.5-大约 0.8，优选为大约 0.6-大约 0.75；和

R/ SUR⁺ 为大约 0.3-大约 4.5，优选该比率为不低于大约 0.4，不低于大约 0.5，或不低于大约 0.6；以及优选该比率不超过大约 4，不超过大约 3.5，不超过大约 3，不超过大约 2.5，不超过大约 2，或不超过大
25 约 1.5；例如该比率优选为大约 0.6-大约 1.5，其中所述 SUR⁺指阳离子表面活性剂。

步骤（2）中，水热晶化温度优选为大约 160-大约 185℃，更优选为大约 165-大约 175℃。水热晶化时间优选为大约 7-大约 12 天。

得到的产品在石蜡裂化、正丁烯异构化、合成气制汽油等领域具

有独特的反应性能，尤其是对反应物料为较大分子，如石蜡裂化，或需要高空速的反应过程。

本发明与常规水热制备法相比，在 IM-5 分子筛体系中添加了相对大量的碳链长度为 12-18 的阳离子季铵盐，阳离子季铵盐与模板剂配合，形成空心球形 IM-5 分子筛，该结构有利于物料传质。本发明的以季铵盐的胶束为软模板的分子筛空心球的制备方法，模板剂用量少，容易烧除，产生的排放物少，对环境污染小。所得产品颗粒均匀，可控性强。

10 附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制备的空心球形 IM-5 分子筛的低倍透射电镜图像。

图 2 为本发明实施例 1 制备的空心球形 IM-5 分子筛的低倍扫描电镜图像。

15 图 3 为本发明实施例 1 制备的空心球形 IM-5 分子筛的高倍透射电镜图像。

图 4 为本发明实施例 1 制备的空心球形 IM-5 分子筛的 XRD 曲线。

图 5 为本发明对比例 1 制备的普通 IM-5 分子筛透射电镜图像。

20 具体实施方式

通过透射电子显微镜、扫描电子显微镜图像测量空心球的外径、壁厚以及晶粒大小。随机拍摄 20 张透射电子显微镜或扫描电子显微镜图像，采用图像处理软件 Image J 测量空心球的外径，壁厚以及孔壁上分子筛晶粒的大小。在透射电子显微镜图像中，空心球的图像中，从外边缘至球心方向衬度最大的长度为壁厚。

以下通过实施例进一步说明本发明方案和效果。

实施例中使用的透射电子显微镜 (TEM) 制造商为日本电子株式会社 (JEOL)，型号为 JEM 2100 (HR)，加速电压 200KV，分辨率 0.23nm。

30 实施例 1

将氢氧化钠、1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物，硝酸铝，水，白炭黑和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)混合，按以下物类计的摩

尔比率如下： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ ， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.62$ ， $\text{R}/\text{SiO}_2=0.45$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50$ ， $\text{R}/\text{CTAB}=0.7$ 。然后将混合物在 60°C 的水浴中搅拌至均匀的溶胶，溶胶在搅拌的同时保持恒温 12 小时以预凝胶。之后，将凝胶转移到水热反应釜中，升温到 165°C ，水热晶化 10 天，然后自然冷却，过滤干燥后
5 得到分子筛原粉。经 XRD 测试，所得产物皆为结晶良好的 IM-5 分子筛，以低倍 TEM 观察形貌，为空心球，外径约 $5\mu\text{m}$ ；而高倍透射电镜观察时，其壁由尺寸为 10-200nm 不等的小颗粒组成，壁厚约为 $1.4\mu\text{m}$ 。

实施例 2

10 将氢氧化钠、1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物，硝酸铝，水，白炭黑和十六烷基三甲基溴化铵混合，按以下物类计的摩尔比率如下： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=50$ ， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.70$ ， $\text{R}/\text{SiO}_2=0.40$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=65$ ， $\text{R}/\text{CTAB}=1.0$ 。然后将混合物在 60°C 的水浴中搅拌至均匀的溶胶，溶胶在搅拌的同时保持 12 小时的恒温以预凝胶。之后，将凝胶转移到水热
15 反应釜中，升温到 170°C ，水热晶化 8 天，然后自然冷却，过滤干燥后得到分子筛原粉。经 XRD 测试，所得产物为 IM-5 分子筛，以低倍 TEM 观察形貌，为空心球，外径约 $8\mu\text{m}$ ；而高倍透射电镜观察时，其壁由尺寸为 40-200nm 不等的小颗粒组成，壁厚约为 $1.6\mu\text{m}$ 。

20 实施例 3

将氢氧化钠、1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物，硝酸铝，水，白炭黑和十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 混合，按以下物类计的摩尔比率如下： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70$ ， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.73$ ， $\text{R}/\text{SiO}_2=0.45$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=85$ ， $\text{R}/\text{DTAB}=1.4$ 。然后将混合物在 60°C 的水浴中搅拌至均匀
25 的溶胶，溶胶在搅拌的同时保持 20 小时的恒温以预凝胶。之后，将凝胶转移到水热反应釜中，升温到 175°C ，水热晶化 7 天，然后自然冷却，过滤干燥后得到分子筛原粉。经 XRD 测试，所得产物为 IM-5 分子筛，以低倍 TEM 观察形貌，为空心球，外径约 $4\mu\text{m}$ ；而高倍透射电镜观察时，其壁由尺寸为 20-170nm 不等的小颗粒组成，壁厚约为 $0.9\mu\text{m}$ 。

30

对比例 1

将氢氧化钠、1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物，硝酸铝，

水，白炭黑混合，按以下物类计的摩尔比率如下： $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ ， $\text{OH}^-/\text{SiO}_2=0.62$ ， $\text{R}/\text{SiO}_2=0.45$ ， $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=50$ 。然后将混合物在 60°C 的水浴中搅拌至均匀的溶胶，溶胶在搅拌的同时保持恒温 12 小时以预凝胶。之后，将凝胶转移到水热反应釜中，升温到 165°C ，水热晶化 10 天，然后自然冷却，过滤干燥后得到分子筛原粉。经 XRD 测试，所得产物皆为结晶良好的 IM-5 分子筛，以低倍 TEM 观察形貌，为短棒状，未形成空心球结构。

权 利 要 求

1. IM-5 分子筛，其特征在于：该 IM-5 分子筛为空心球形，所述空心球外径为大约 2-大约 15 μm ，优选为 大约 2-大约 10 μm ，更优选为
5 大约 4-大约 8 μm 。

2. 根据权利要求 1 所述的 IM-5 分子筛，其特征在于：空心球的壁由粒度大约 10-大约 500nm，优选为大约 10-大约 200nm 的 IM-5 晶粒构成。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 IM-5 分子筛，其特征在于：空心
10 球壁厚为空心球外径的大约 10%-大约 40%，优选为大约 15%-大约 30%。

4. 制备权利要求 1 所述 IM-5 分子筛的方法，其特征在于包括如下步骤：

(1) 将碱源、模板剂、铝源、水、硅源和阳离子表面活性剂混合，
15 在适宜温度下搅拌混合物生成溶胶；

(2) 将步骤 (1) 的混合物在水热反应釜中升温至大约 140-大约 200 $^{\circ}\text{C}$ 以水热晶化大约 2-大约 15 天后，取出固体产物并将其分离，干燥后得到 IM-5 分子筛，其为空心球形。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：步骤 (1) 中，搅
20 拌温度为大约 20-大约 70 $^{\circ}\text{C}$ ，优选大约 55-大约 65 $^{\circ}\text{C}$ ，搅拌时间为大约 1-大约 24 小时，优选大约 10-大约 20 小时。

6. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：步骤 (1) 中，碱源为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化锂，或其组合；模板剂为 1,1'-(戊甲撑)二(1-甲基吡咯烷鎓)溴化物；铝源为硝酸铝、氯化铝或硫酸铝，或其组合；以及硅源为白炭黑、硅酸、硅醇盐、硅溶胶或硅胶，或其组合。
25 合。

7. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：步骤 (1) 中，表面活性剂为碳链长度为 12-18 的阳离子季铵盐，其对应的阴离子为溴离子或氯离子。

8. 根据权利要求 4 或 7 所述的方法，其特征在于：表面活性剂为十八烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵或十二烷基三甲基溴化铵。
30

9. 根据权利要求 4、6 或 7 所述的方法，其特征在于：步骤（1）中，反应混合物中各组分以下列物类计的摩尔比率为：

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为大约 30-大约 70，优选为大约 40-大约 70；

5 剂；
 R/SiO_2 为大约 0.3-大约 0.6，优选为大约 0.3-大约 0.45，R 指模板

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 为大约 20-大约 90，优选为大约 50-大约 90；

OH^-/SiO_2 为大约 0.5-大约 0.8，优选为大约 0.6-大约 0.75；和

R/SUR^+ 为大约 0.3-大约 4.5，优选为大约 0.6-大约 1.5， SUR^+ 指阳离子表面活性剂。

10 10. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：步骤（2）中，水热晶化温度为大约 160-大约 185℃，优选为大约 165-大约 175℃。

11. 根据权利要求 4 或 10 所述的方法，其特征在于：步骤（2）中，水热晶化的时间为大约 7-大约 12 天。

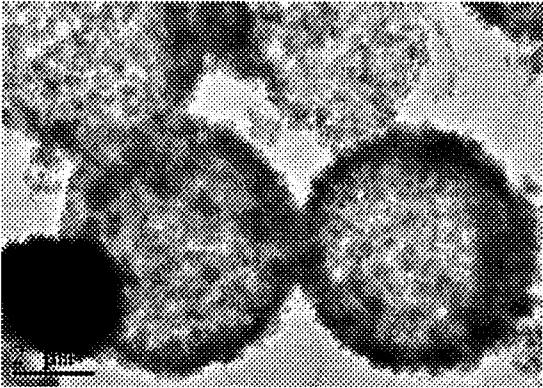


图 1

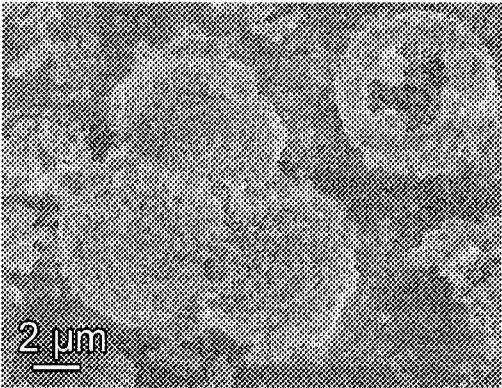


图 2

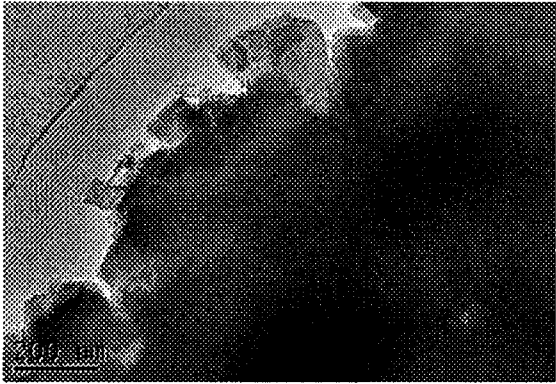


图 3

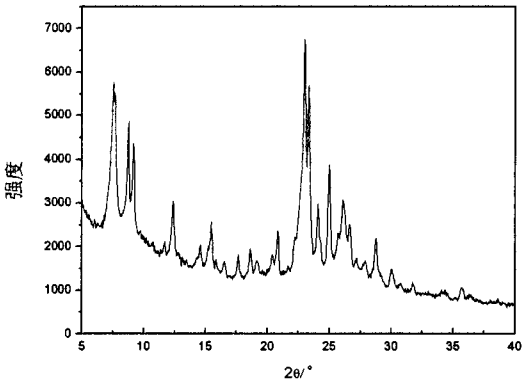


图 4

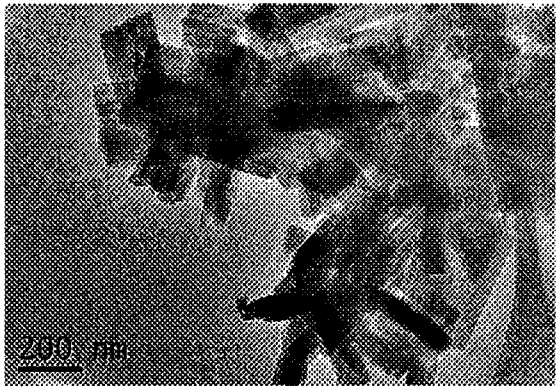


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/001474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the 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: C01B 39/-; B01J 29/-

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)

VEN, CNABS, CNKI, ISI WEB +trimethyl ammonium bromide, CTAB, cetrimonium bromide, DTAB, sphere, hollow, zeolite, molecular sieve

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WANG Lei et al., A facile method for the fabrication of IM-5 hollow zeolite sphere in emulsion system, Microporous and Mesoporous Materials, 14 July 2012 (14.07.2012), vol. 163, pages 243-248, ISSN: 1387-1811	1-11
P, X	CHEN Xiaogang et al., IM-5 zeolite hollow spheres: synthesis and characterization, Chemical Engineering of Oil and Gas, 07 June 2012 (07.06.2012), pages 1-7	1-11
P, X	WANG Lei et al., Synthesis of nano-zeolite IM-5 by hydrothermal method with the aid of PEG and CTAB, Materials Letters, 26 November 2011 (26.11.2011), vol. 69, pages 16-19, ISSN: 0167-577X	1-11
A	CN 1234012 A (INST FRANCAIS DU PETROLE), 03 November 1999 (03.11.1999), see the whole document	1-11

☐ 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 January 2013 (10.01.2013)	Date of mailing of the international search report 07 February 2013 (07.02.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451	Authorized officer DONG, Gang Telephone No. (86-10)62084724

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/001474

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1234012 A	1999-11-03	FR 2754809 A1	1998-04-24
		CA 2268803 A	1998-04-30
		WO 9817581 A1	1998-04-30
		AU 4872297 A	1998-05-15
		EP 0946416 A1	1999-10-06
		EP 0946416 B1	2002-02-20
		BR 9712417 A	1999-10-26
		KR 20000052636 A	2000-08-25
		US 6136290 A	2000-10-24
		JP 2001502652 A	2001-02-27
		JP 4348651 B2	2009-10-21
		DE 69710612 T	2002-11-28
		MX 9903438 A1	1999-12-01

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/001474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 39/48 (2006.01) i

B01J 29/70 (2006.01) n

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: C01B 39/-; B01J 29/-

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))

VEN, CNABS, CNKI, ISI WEB IM-5, 沸石, 分子筛, 空心, 中空, 球, 季铵盐, 三甲基溴化铵, +trimethyl ammonium bromide, CTAB, cetrimonium bromide, DTAB, sphere, hollow, zeolite, molecular sieve

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
P, X	WANG Lei et al., A facile method for the fabrication of IM-5 hollow zeolite sphere in emulsion system, Microporous and Mesoporous Materials, 14.7 月 2012 (14.07.2012), 第 163 卷, 第 243-248 页, ISSN: 1387-1811	1-11
P, X	陈晓刚等, IM-5 分子筛空心球的合成与表征, 石油与天然气化工, 07.6 月 2012 (07.06.2012), 第 1-7 页	1-11
P, X	WANG Lei et al., Synthesis of nano-zeolite IM-5 by hydrothermal method with the aid of PEG and CTAB, Materials Letters, 26.11 月 2011 (26.11.2011), 第69 卷, 第16-19页, ISSN: 0167-577X	1-11
A	CN1234012A (法国石油公司), 03.11 月 1999 (03.11.1999), 见全文	1-11



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

10.1 月 2013 (10.01.2013)

国际检索报告邮寄日期

07.2 月 2013 (07.02.2013)

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

董刚

电话号码: (86-10) 62084724

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/001474

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1234012A	1999-11-03	FR2754809A1	1998-04-24
		CA2268803A	1998-04-30
		WO9817581A1	1998-04-30
		AU4872297A	1998-05-15
		EP0946416A1	1999-10-06
		EP0946416B1	2002-02-20
		BR9712417A	1999-10-26
		KR20000052636A	2000-08-25
		US6136290A	2000-10-24
		JP2001502652A	2001-02-27
		JP4348651B2	2009-10-21
		DE69710612T	2002-11-28
		MX9903438A1	1999-12-01

续: A. 主题的分类

C01B 39/48 (2006.01) i

B01J 29/70 (2006.01) n