

(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
2014年9月12日 (12.09.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/134855 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/46 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/14 (2006.01) B01D 53/56 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/074063
- (22) 国际申请日: 2013年4月11日 (11.04.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310068345.6 2013年3月5日 (05.03.2013) CN
- (71) 申请人: 四川中自尾气净化有限公司 (SICHUAN ZHONGZI EXHAUST PURGE CO., LTD.) [CN/CN]; 中国四川省成都市高新区西区西芯大道12号, Sichuan 611731 (CN)。
- (72) 发明人: 刘志昆 (LIU, Zhikun); 中国四川省成都市高新区西区西芯大道12号四川中自尾气净化有限公司, Sichuan 611731 (CN)。 李云 (LI, Yun); 中国四川省成都市高新区西区西芯大道12号四川中自尾气净化有限公司, Sichuan 611731 (CN)。 林涛 (LIN, Tao); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段24号四川大学化学学院, Sichuan 610064 (CN)。

陈耀强 (CHEN, Yaoqiang); 中国四川省成都市武侯区一环路南一段24号四川大学化学学院, Sichuan 610064 (CN)。

- (74) 代理人: 成都市辅君专利代理有限公司 (CHENGDU FUJUN PATENT AGENT LTD.); 中国四川省成都市锦江区大慈寺路32号张堰黎, Sichuan 610016 (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,

[见续页]

(54) Title: LOW-TEMPERATURE SCR CATALYST FOR DENITRATING DIESEL VEHICLE EXHAUST, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于柴油车尾气脱硝的低温SCR催化剂及其制备方法

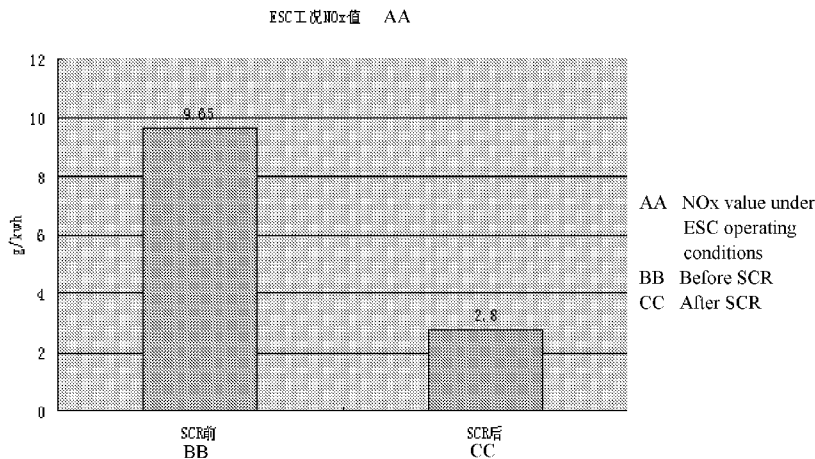


图1 / FIG. 4

(57) Abstract: Provided are a low-temperature SCR catalyst for denitrating diesel vehicle exhaust, and preparation method thereof. The catalyst uses a molecular sieve as a carrier, and uses metallic elements such as copper and iron as active components. The catalyst preparation method comprises: preprocessing the molecular sieve; conducting multiple equal-volume impregnations; after impregnation, drying to dehydrate, and calcining; and finally pulping and coating to prepare the catalyst. The catalyst employs base metals such as copper and iron instead of precious metals as active components, thus reducing costs, being harmless to humans, and being environmentally friendly. The preparation method of the catalyst is simple and feasible with low requirements for raw materials, employs a repeated but small-quantity method of equal-volume impregnation; and enables active ions to be dispersed more uniformly as compared with the existing conventional preparation methods, thus improving utilization and improving low-temperature catalytic activity and durability.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2014/134855 A1



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))。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

提供一种用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂及其制备方法。所述催化剂以分子筛作为载体，以铜、铁金属元素作为活性组分。所述催化剂制备方法包括：分子筛预处理、多次等体积浸渍、浸渍后干燥除水、焙烧，最后制浆涂覆制成。所述催化剂不采用贵金属，而是采用铜、铁贱金属作为活性组分，降低了成本，并对人体无害、对环境友好。所述催化剂制备方法简便易行，对原料要求不高，采用多次少量的等体积浸渍方法，与现有常规制备方法相比，活性离子分散更加均匀，提高了利用率，从而达到提高低温催化活性及耐久性的目的。

一种用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂及其制备方法

技术领域

本发明属于催化剂制备技术领域，尤其属于分子筛 SCR 催化剂制备技术领域，特别涉及一种用于低温转化 NO_x 气体的柴油车尾气净化的分子筛型 SCR 催化剂及其制备。

背景技术

柴油机以其低油耗、高功率比的特点得到越来越广泛的应用，但是由于柴油机缸内的高压高温产生的氮氧化物 NO_x 带来了严重的环境问题，加剧了空气质量的恶化，我国对安装柴油发动机的道路车辆提高了排放标准，目前在净化柴油车尾气 NO_x 方面选择性催化还原（SCR）技术是主流技术，而应用最多的是尿素-SCR 系统，其原理是通过在 SCR 催化转化器前端喷射一定比例的尿素溶液，通过尿素水解或热解产生的氨气作为还原剂在催化剂表面来选择性还原 NO_x ，而其核心部件—SCR 催化转化器的研制有一个很大的不足，即在车辆怠速或低速工况下尾气温度大多低于 200°C ，在此种情况下传统钒钛钨型 SCR 的温度窗口为 $280^\circ\text{C}—400^\circ\text{C}$ ，不能满足低温下的 NO_x 净化。同时长期、大量使用贵金属、特别是使用金属钒不仅生产成本低，对环境造成污染，对人体也有十分严重的损害。

由此开发更能适应低温高转化率、对环境更友好的 SCR 催化剂是目前催化剂行业一直在努力探索的方向。

发明内容

本发明根据现有技术的不足公开了一种用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂及其制备方法。本发明要解决的第一个问题是提供一种不采用贵金属或/和金属钒，而是采用金属铜、铁作为复合活性组分，对人体无害的催化剂组成；本发明要解决的第二个问题是提供一种新的方法制备复合活性组分分子筛型 SCR 催化剂，既满足低温高转化的要求又具有较好的耐久、抗硫性能。

本发明用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂由以下技术方案实现：

低温 SCR 催化剂以分子筛为载体，以铜、铁金属元素作为活性组分的 SCR 催化剂。

所述铜以 Cu^{2+} 计算占分子筛总质量的 2~4%，铁以 Fe^{3+} 计算占分子筛总质量的 3~5%。

优选铜以 Cu^{2+} 计算占分子筛总质量的 3%，铁以 Fe^{3+} 计算占分子筛总质量的 4%。

上述载体选自具有空间树枝状孔道结构的分子筛。如选自 ZSM-5 或 Y 型分子筛。

本发明低温 SCR 催化剂制备方法包括以下步骤：

①分子筛预处理：准确称取分子筛并在 90℃ 烘箱中通空气加热 4 小时，降到室温；

②第一次等体积浸渍：检测①干燥后材料的比孔容，将①分子筛粉料加入反应釜，将可溶解铁盐和可溶解铜盐固体以 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 分别计： Cu^{2+} 占分子筛总质量的 1~2%、 Fe^{3+} 占分子筛总质量的 1.5~2.5%，以 Cu^{2+} 和 Fe^{3+}

总量计： Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 占分子筛总量 2.5~4.5%的比例配成水溶液，溶液的总
体积=分子筛的质量×比孔容，溶液以喷雾的形式缓慢加入，不断搅拌，喷
完后继续搅拌 1 小时；然后在 60℃搅拌 1 小时，升温至 80℃，持续搅拌至
细粉状；

③干燥除水：取出②中的粉末，装入不锈钢盘，在通风烘箱内 120℃
烘 2 小时除去表面水分，过 40 目筛；

④第二次等体积浸渍：将③所得分子筛加入反应釜，重复②③浸渍步
骤；

⑤焙烧：将④所得的粉料于 550℃煅烧 2 小时，自然降至室温，得到
暗红色粉末；

⑥制浆涂覆：将⑤所得粉末加入粘接剂，制备成浆液，涂覆于载体上，
干燥焙烧制得催化剂。

本发明活性组分采用等体积浸渍方法，可以进行一次、两次或多次，
优选两次等体积浸渍。实验证明采用多次等体积浸渍使金属铜和金属铁催
化剂成分分布更均匀，活性更优，性能更稳定。

本发明可溶解铁盐和可溶解铜盐优选其各自的硝酸盐。

本发明采用沸石分子筛作为原料，将活性成分通过多种负载手段进入
分子筛骨架，经过干燥、焙烧等处理制成特殊的催化剂涂层，涂覆在陶瓷
或金属基体上形成整体式催化剂，通过特殊的活性组分，可以大幅降低 NO_x
的起燃温度到 150℃，且具有一定的耐久性，对城市工况低温运行的柴油车
尾气脱硝具有现实意义。

本发明技术的原材料为具有空间树枝状孔道结构的分子筛，选用 ZSM-5、Y 等类型，将活性组分负载到沸石材料孔道中，再通过干燥、焙烧等步骤使活性组分均匀分散到载体表面孔隙中。从而形成稳定性和选择性更高的催化剂涂层。

涂层材料经过检测，包括 XRD、B.E.T.法、粒度、表面酸性、NH₃ 吸附性等的检测，证明材料具有使用温度下高的比表面积和孔径，优良的表面酸性及 NH₃ 吸/脱附性，适合 NO_x 催化还原反应的要求。

通过涂层催化活性评价，涂层具有良好的催化活性，经过水热老化及耐硫试验，催化剂仍然保持较高的低温活性，更加适合中国城市工况的柴油车市场需要。

本发明不采用贵金属或/和金属钒，而是采用铜、铁贱金属作为复合活性组分降低了成本，并对人体无害、对环境友好。本发明的催化剂制备方法简便易行，对原料要求不高，采用多次少量的等体积浸渍方法，与现有常规制备方法相比，活性离子分散更加均匀，提高了利用率，从而达到提高低温催化活性及耐久性的目的。

附图说明

图 1 是本发明中 SCR 催化剂在高硫环境下的 NO_x 转化性能曲线；

图 2 是本发明中 SCR 催化剂在不同空速下的 NO_x 转化性能曲线；

图 3 是本发明中 SCR 催化剂在不同水热老化条件下的 NO_x 转化性能曲线；

图 4 是本发明 SCR 催化转化器在发动机台架稳态试验前后的 NO_x 排放

值 (g/kwh)。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行进一步的描述，本实施例只用于对本发明进行进一步的说明，但不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域的技术人员可以根据上述内容作出一些非本质的改进和调整属于本发明保护的范畴。

实施例 1

低温 SCR 催化剂制备

①分子筛预处理：准确称取分子筛并在 90℃烘箱中通空气加热 4 小时，除去表面吸附的水分等杂质，降到室温。本例采用 BEA 或 Y 型分子筛。

②第一次等体积浸渍：检测①干燥后材料的比孔容，将①分子筛粉料加入反应釜，将可溶解铁盐和可溶解铜盐固体以 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 分别计： Cu^{2+} 占分子筛总质量的 1~2%、 Fe^{3+} 占分子筛总质量的 1.5~2.5%，以 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 总量计： Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 占分子筛总量 2.5~4.5% 的比例配成水溶液，溶液的总体积=分子筛的质量×比孔容，溶液以喷雾的形式缓慢加入，不断搅拌，喷完后继续搅拌 1 小时；然后在 60℃搅拌 1 小时，升温至 80℃，持续搅拌至细粉状；

③干燥除水：取出②中的粉末，装入不锈钢盘，在通风烘箱内 120℃烘 2 小时除去表面水分，过 40 目筛；

④第二次等体积浸渍：将③所得分子筛加入反应釜，重复②③浸渍步骤；

⑤焙烧：将④所得的粉料于 550℃煅烧 2 小时，自然降至室温，得到暗红色粉末；

⑥制浆涂覆：将粉料制成固含量为 40%~42%的浆料。将浆料涂覆在堇青石陶瓷载体上，放入电热鼓风干燥箱干燥后，再放入箱式电阻炉内，按照从室温→300℃（1hr）→550℃（2hr）焙烧后即制得低温 SCR 催化剂。

实施例 2

Cu²⁺和 Fe³⁺质量比为 2:5 的低温 SCR 催化剂制备

准确称取 200g 分子筛并在 90℃烘箱中通空气加热 4 小时，除去表面吸附的水分等杂质，降到室温。检测其比孔容，并将其加入反应釜。将硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]7.56g，硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]36.07g 溶于 103.85ml 去离子水中，搅拌至溶解。将溶液缓慢加入分子筛中，不断搅拌，溶液加完后继续搅拌 1 小时。取出粉末，装入不锈钢盘，在通风烘箱内 120℃烘 2 小时除去表面水分，过 40 目筛。将所得粉末加入反应釜，再次加入等量的溶液进行喷雾并干燥。将所得的粉料于 550℃煅烧 2 小时，得到暗红色粉末；暗红色粉末中加入粘接剂，制备成浆液，涂覆在孔目数 400cell/in²，体积 38.4ml 堇青石陶瓷蜂窝载体上，干燥焙烧，即得低温 SCR 催化剂。

实施例 3

Cu²⁺和 Fe³⁺质量比为 3:4 的低温 SCR 催化剂制备

准确称取 200g 分子筛并在 90℃烘箱中通空气加热 4 小时，除去表面吸附的水分等杂质，降到室温。检测其比孔容，并将其加入反应釜。将硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]11.34g，硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O]28.86g 溶于 105.89ml 去

离子水中，搅拌至溶解。其他与实施例 2 同样操作。

实施例 4

Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 质量比为 4:3 的低温 SCR 催化剂制备

准确称取 200g 分子筛并在 90℃烘箱中通空气加热 4 小时，除去表面吸附的水分等杂质，降到室温。检测其比孔容，并将其加入反应釜。将硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 15.13g，硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 21.64g 溶于 107.93ml 去离子水中，搅拌至溶解。其他与实施例 2 同样操作。

比较例 1

将市场上在售的传统 V-Ti-W 型 SCR 催化剂进行解剖，取载体规格与实施例 1 中载体规格相同的催化剂。

检测结果

将以上实施例与比较例中的催化剂进行活性评价试验。试验条件如下所示：

气体体积组成：一氧化氮：500ppm，氨气：500ppm，二氧化碳：5%，水蒸气：4.5%，氧气：14%，氮气：平衡气；空速：40000h⁻¹。

活性评价结果如下表 1

	NO _x	
	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C
实施例 2	165	210-568
实施例 3	157	196-565
实施例 4	150	192-530

比较例 1	214	255-452
-------	-----	---------

从上表 1 可以得知：

(1) 制备的 3 种催化剂具有很好的 NOx 转化温度，适用目前柴油车尾气净化需要。

(2) 与比较例对比，实施例 2，实施例 3，实施例 4 均具有对 NOx 更低的起燃温度和更大的转化温度窗口。说明本发明的低温 SCR 催化剂比传统 V-Ti-W 型 SCR 催化剂具有更好的催化性能。

(3) 在实施例 2，实施例 3，实施例 4 中，实施例 3 对 NOx 的起燃温度较低和转化温度窗口最大，说明实施例 3 催化剂的催化性能最高。

实施例 5

催化剂性能检测实验

用实施例 3 制备的催化剂进行相关检测实验。通过耐硫性实验、不同空速实验、水热老化实验以及台架试验的结果，可看出本发明制备的催化剂对 NOx 具有优良的低温起燃活性以及高硫、高空速、高温下的稳定性。

图 1 是本发明中 SCR 催化剂在高硫环境下的 NOx 转化性能曲线。图中可以看出，本催化剂经过 200ppm SO2, 200°C 29hr 老化（相当于在含硫量 670ppm 的燃油中运行 25000 公里）后，性能基本没有下降；在经过 600ppm SO2, 200°C 29hr 老化（相当于在含硫量 2000ppm 的燃油中运行 25000 公里）后，仍具有非常有效的性能。而现在柴油车用油的硫含量为 350ppm，所以说，本催化剂具有很好的耐硫性能。结果如下表 2

	NOx
--	-----

	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C
新鲜	157	196-565
200ppm SO ₂ , 200°C 29hr 老化后	158	198-558
600ppm SO ₂ , 200°C 29hr 老化后	176	230-492

图 2 是本发明中 SCR 催化剂在不同空速下的 NO_x 转化性能曲线。图中可以看出，本催化剂的 NO_x 转化性能随空速的升高而有所降低，但降低的并不明显，在 110,000 h⁻¹ 空速条件下，仍具有非常有效的性能。所以说，本催化剂具有很好的空速性能。结果如下表 3

	NO _x	
	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C
40000 h ⁻¹	165	194-519
60000 h ⁻¹	168	202-529
80000 h ⁻¹	172	226-534
110000 h ⁻¹	177	253-542

图 3 是本发明中 SCR 催化剂在不同水热老化条件下的 NO_x 转化性能曲线。图中可以看出，本催化剂按照传统 V-Ti-W 型 SCR 催化剂的老化条件 550°C 75hr 和 600°C 50hr 进行老化后，性能下降的并不明显；而按照更加恶劣的 670°C 64hr 高温老化后，仍具有非常有效的性能。所以说，本催化剂具有很好的抗水热老化性能。结果如下表 4

	NO _x	
	T ₅₀ /°C	T ₉₀ /°C

新鲜	157	196-565
550°C75hrs 老化后	168	216-563
600°C50hrs 老化后	171	239-574
670°C64hrs 老化后	172	244->555

图 4 是本发明 SCR 催化剂在发动机台架稳态试验前后的 NO_x 排放值。图中可以看出，加装本发明 SCR 催化转化器后，NO_x 的平均排放值为 2.8 g/kwh，达到国 IV 标准。（发动机型号：WP7，4.2L，国 IV 标准为 3.5g/kwh。采用中国标准国 IV 规定的测试规程，进行台架试验。）

从以上结果可以看出，本催化剂相比传统 V-Ti-W 型 SCR 催化剂而言，具有更好的催化性能。

权 利 要 求 书

- 1、一种用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂，其特征是：以分子筛作为载体，以铜、铁金属元素作为复合活性组分的 SCR 催化剂。
- 2、根据权利要求 1 所述的用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂，其特征是：所述铜以 Cu^{2+} 计算占分子筛总质量的 2~4%，铁以 Fe^{3+} 计算占分子筛总质量的 3~5%。
- 3、根据权利要求 2 所述的用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂，其特征是：所述铜以 Cu^{2+} 计算占分子筛总质量的 3%，铁以 Fe^{3+} 计算占分子筛总质量的 4%。
- 4、根据权利要求 1 至 3 任一项所述的用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂，其特征是：所述载体选自具有空间树枝状孔道结构的分子筛。
- 5、根据权利要求 4 所述的低温 SCR 催化剂，其特征是：所述载体选自 ZSM-5、或 Y 型分子筛。
- 6、一种用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂的制备方法，其特征是包括以下步骤：
 - ①分子筛预处理：准确称取分子筛，在 90℃烘箱中通空气加热 4 小时，降到室温；
 - ②第一次等体积浸渍：检测①干燥后材料的比孔容，将①分子筛粉料加入反应釜，将可溶解铁盐和可溶解铜盐固体以 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 分别计： Cu^{2+} 占分子筛总质量的 1~2%、 Fe^{3+} 占分子筛总质量的 1.5~2.5%，以 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 总量计： Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 占分子筛总量 2.5~4.5%的比例配成水溶液，溶液的总体积=分子筛的质量×比孔容，溶液以喷雾的形式缓慢加入，不断搅拌，喷

完后继续搅拌 1 小时；然后在 60℃ 搅拌 1 小时，升温至 80℃，持续搅拌至细粉状；

③干燥除水：取出②中的粉末，装入不锈钢盘，在通风烘箱内 120℃ 烘 2 小时除去表面水分，过 40 目筛；

④第二次等体积浸渍：将③所得分子筛加入反应釜，重复②③浸渍步骤；

⑤焙烧：将④所得的粉料于 550℃ 煅烧 2 小时，自然降至室温，得到暗红色粉末；

⑥制浆涂覆：将⑤所得粉末加入粘接剂，制备成浆液，涂覆于载体上，干燥焙烧制得催化剂。

7、根据权利要求 6 所述的用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂的制备方法，其特征是：所述等体积浸渍进行一次、两次或多次。

8、根据权利要求 6 所述的用于柴油车尾气脱硝的低温 SCR 催化剂的制备方法，其特征是：所述可溶解铁盐和可溶解铜盐均为其各自的硝酸盐。

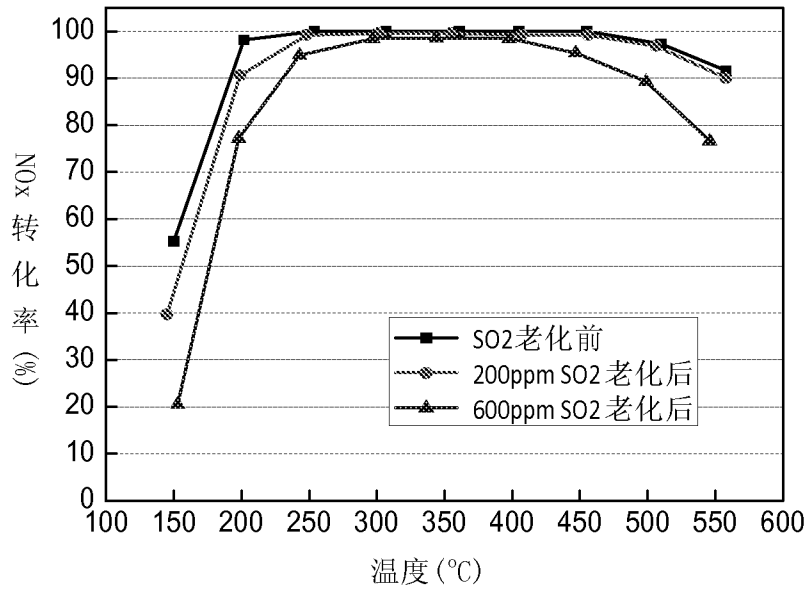


图 1

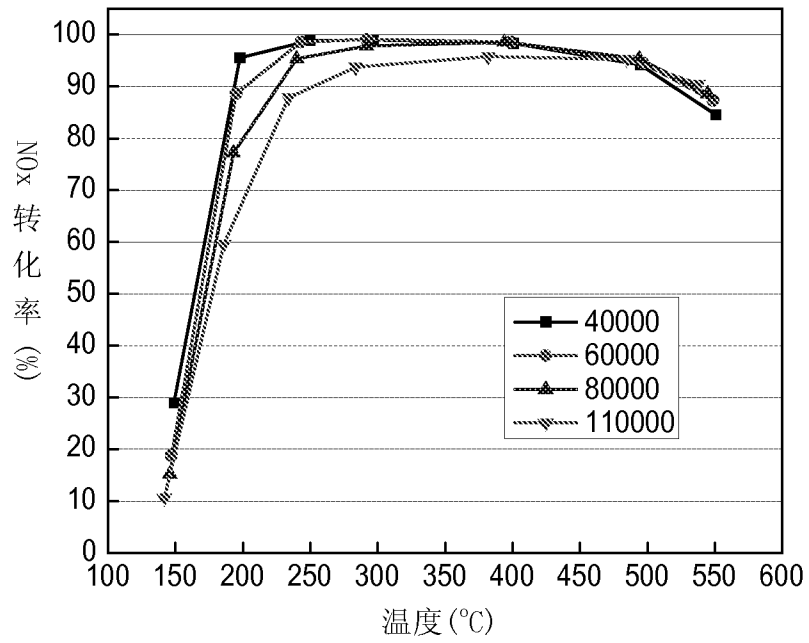


图 2

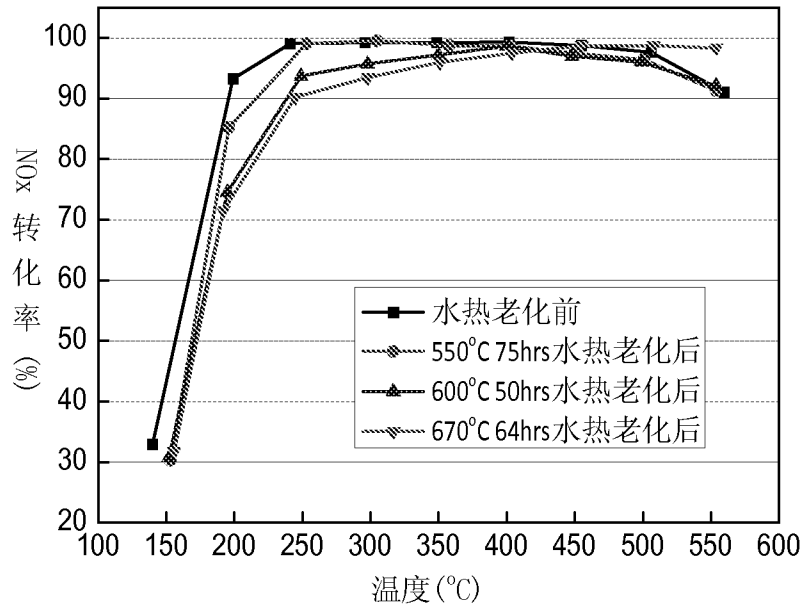


图 3

ESC 工况 NO_x 值

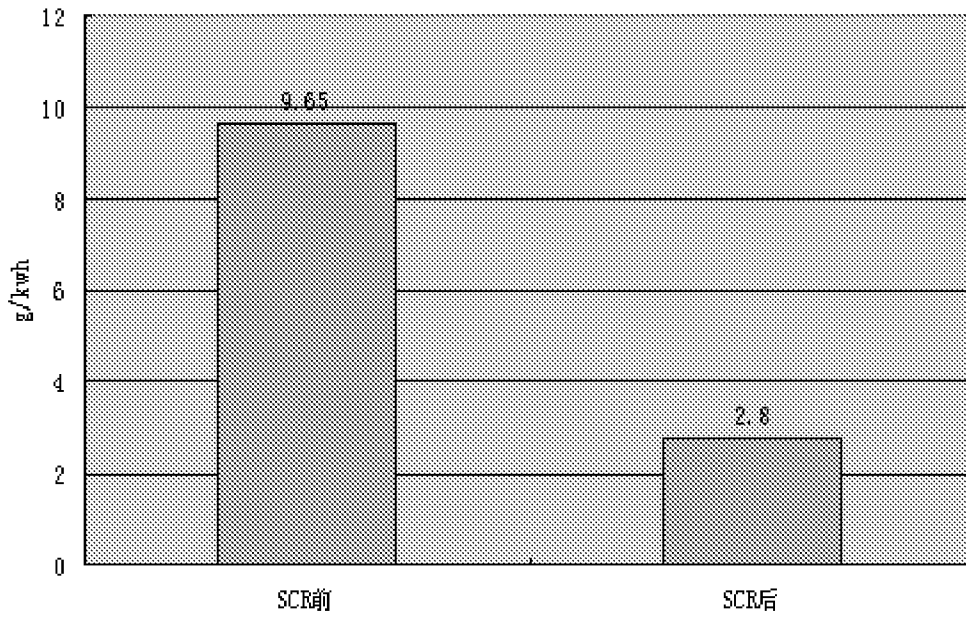


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/074063

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: B01J 29/-; B01D 53/-

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: catalyst, catalysis, SCR, tail gas, exhaust gas, denitration, molecular sieve, zeolite, copper, iron, impregnation, Cu, Fe

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 20120039759 A1 (UT-BATTELLE LLC) 16 February 2012 (16.02.2012) see description, paragraphs [0002], [0007], [0009], [0018], [0022], [0025], [0061], [0066], [0067] and figure 1	1-8
A	CN 101450322 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CAS) 10 June 2009 (10.06.2009) see the abstract	1-8
A	WO 2012025617 A1 (TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK) 01 March 2012 (01.03.2012) see the abstract	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
05 November 2013 (05.11.2013)

Date of mailing of the international search report
19 December 2013 (19.12.2013)

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

ZHANG, Xianguo
Telephone No. (86-10) 62414386

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/074063

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 20120039759 A1	16.02.2012	None	
CN 101450322 A	10.06.2009	CN 101450322 B	18.05.2011
WO 2012025617 A1	01.03.2012	US 2013236382 A1	12.09.2013
		EP 2608870 A1	03.07.2013
		CA 2809440 A1	01.03.2012
		CN 103097006 A	08.05.2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/074063

Continuation of: page 2 A. **CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J 29/46 (2006.01) i

B01J 29/14 (2006.01) i

B01D 53/94 (2006.01) i

B01D 53/56 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/074063

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 29/-, B01D 53/-

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))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 催化剂, 催化, SCR, 尾气, 废气, 脱硝, 分子筛, 沸石, 铜, 铁, Cu, Fe, 浸渍, catalyst, exhaust gas, tail gas, denitration, molecular sieve, zeolite, copper, iron, impregnation

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	US20120039759A1 (UT-BATTELLE LLC) 16.2 月 2012 (16.02.2012) 参见说明书第[0002]、[0007]、[0009]、[0018]、[0022]、[0025]、[0061]、[0066]、[0067]段, 图 1	1-8
A	CN101450322A (中国科学院大连化学物理研究所) 10.6 月 2009 (10.06.2009) 参见说明书摘要	1-8
A	WO2012025617A1 (TECHNICAL UNIVERSITY OF DENMARK) 01.3 月 2012 (01.03.2012) 参见说明书摘要	1-8

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
05.11 月 2013 (05.11.2013)

国际检索报告邮寄日期
19.12 月 2013 (19.12.2013)

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
张宪国
电话号码: (86-10) **62414386**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/074063

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US20120039759A1	16.02.2012	无	
CN101450322A	10.06.2009	CN101450322B	18.05.2011
WO2012025617A1	01.03.2012	US2013236382A1	12.09.2013
		EP2608870A1	03.07.2013
		CA2809440A1	01.03.2012
		CN103097006A	08.05.2013

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01J 29/46(2006.01)i

B01J 29/14(2006.01)i

B01D 53/94(2006.01)i

B01D 53/56(2006.01)i