

# (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



(10) 国际公布号

WO 2021/180142 A1

(43) 国际公布日

2021 年 9 月 16 日 (16.09.2021)

(51) 国际专利分类号:

B01J 23/656 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01) B01D 53/56 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/080079

(22) 国际申请日: 2021 年 3 月 10 日 (10.03.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202010166619.5 2020 年 3 月 11 日 (11.03.2020) CN

(71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。

(72) 发明人: 高翔(GAO, Xiang); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。宋浩(SONG, Hao); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。郑成航(ZHENG, Chenghang); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。吴卫红(WU, Weihong); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。刘少俊(LIU, Shaojun); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。杨洋(YANG, Yang); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。余鸿敏(YU, Hongmin); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。

(CN)。邹仁智(ZOU, Renzhi); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。张宇(ZHANG, Yu); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。张烁(ZHANG, Shuo); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。张涌新(ZHANG, Yongxin); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。翁卫国(WENG, Weiguo); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。岑可法(CEN, Kefa); 中国浙江省杭州市西湖区浙大路38号, Zhejiang 310058 (CN)。

(74) 代理人: 浙江永航联科专利代理有限公司(ZHEJIANG YONGHANG AVIATION UNION PATENT AGENCY CO. LTD.); 中国浙江省杭州市超峰西路6号煊赫大厦4幢1508室侯兰玉, Zhejiang 311100 (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, IT, 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。

(54) Title: HYBRID SYNERGISTICALLY-ENHANCED LOW-TEMPERATURE SCR DENITRATION CATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种混合协同强化型低温SCR脱硝催化剂及其制备方法

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of catalysts, and relates to a hybrid synergistically-enhanced low-temperature SCR denitration catalyst and a preparation method therefor. The hybrid synergistically-enhanced low-temperature SCR denitration catalyst is formed by mixing two types of catalysts. One of the catalysts is one of oxidization catalysts  $MnO_2-CeO_2$  and  $CoO_3-CeO_2$  or a combination thereof at any ratio, the molar ratio of  $MnO_2$  to  $CeO_2$  in  $MnO_2-CeO_2$  being any ratio, and the molar ratio of  $CoO_3$  to  $CeO_2$  in  $CoO_3-CeO_2$  being any ratio; the other one is a medium-temperature denitration catalyst  $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ , the mass fraction of  $V_2O_5$  being 0.5%-2%, the mass fraction of  $WO_3$  being 0-5%, and the mass fraction of  $MoO_3$  being 0-5%; the mass ratio of the oxidization catalyst to the medium-temperature denitration catalyst is 1:(0.5-3).

(57) 摘要: 本发明涉及一种混合协同强化型低温SCR脱硝催化剂及其制备方法, 属于催化剂技术领域。一种混合协同强化型低温SCR脱硝催化剂, 该催化剂是由两种催化剂混合而成, 一种是氧化型催化剂  $MnO_2-CeO_2$  或  $CoO_3-CeO_2$  中的一种或两种任意比例的组合,  $MnO_2-CeO_2$  中  $MnO_2$  和  $CeO_2$  的摩尔比为任意比,  $CoO_3-CeO_2$  中  $CoO_3$  和  $CeO_2$  的摩尔比为任意比, 另一种是中温脱硝催化剂  $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ , 其中  $V_2O_5$  的质量分数为 0.5%~2%,  $WO_3$  的质量分数为 0-5%,  $MoO_3$  的质量分数为 0-5%; 所述氧化型催化剂与中温脱硝催化剂的质量比为 1: (0.5~3)。

(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))。

## 一种混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种脱硝催化剂的制备方法，特别涉及一种混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂及其制备方法，属于催化剂技术领域。

### 背景技术

我国以煤为主的能源结构在很长一段时间内都不会发生根本改变，煤燃烧产生的氮氧化物是主要的大气污染物之一，会导致许多环境污染问题，如酸雨、光化学烟雾、臭氧层空洞等，同时还会对人体健康造成严重的危害。

选择性催化还原（SCR）技术是目前脱硝效率最高的技术，已成为我国燃煤电厂烟气脱硝的首选，然而，商用钒钛催化剂的运行温度一般为 300-420℃，温度低于 300℃ 时，催化剂脱硝效率会显著降低，无法达到理想效果。而我国大部分工业锅炉、窑炉、钢铁行业以及焦化炉等的排放烟气温度都低于 250℃，传统的商用钒钛催化剂已经无法满足其脱硝要求。因此，开发适合我国国情的低温 SCR 脱硝催化剂具有重要的意义。

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，以解决现有技术中商用钒钛催化剂低温活性低，脱硝效率难以达到要求的问题。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：

一种混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，该催化剂是由两种催化剂混合而成，一种是氧化型催化剂  $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  或  $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中的一种或两种任意比例的组合， $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  中  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为任意比， $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中  $\text{CoO}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为任意比，另一种是中温脱硝催化剂  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ，其中  $\text{V}_2\text{O}_5$  的质量分数为 0.5%~2%， $\text{WO}_3$  的质量分数为 0-5%， $\text{MoO}_3$  的质量分数为 0-5%；所述氧化型催化剂与中温脱硝催化剂的质量比为 1：（0.5~3）。

针对现有技术的不足，本发明人在长期从事烟气脱硝催化剂研发的基础上，以钒钛催化剂为基础开发一种混合协同强化型低温 SCR 催化剂，相比于目前商用 SCR 催化剂，大大降低了催化剂在 150-250℃ 的低温范围区间内的反应活化能，使催化剂活性得到了大幅度提高，并且催化剂具有较好的抗中毒能力，是一种低成本、高性能的新型低温

SCR 催化剂。

发明人在研究工作中发现，通过氧化型催化剂  $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  或  $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  与钒钛催化剂进行物理结合，NO 在氧化型催化剂表面上会形成亚硝酸盐等中间物种，这些中间物种会迁移至钒钛催化剂上，与钒钛催化剂上吸附的活性氮物种发生快速 SCR 反应，从而大大提升了催化剂的反应速率。而物理结合的方式，又避免了 Mn-V 或 Co-V 之间的化学键合作用产生的副反应，如  $\text{N}_2\text{O}$  的生成，占据活性位等，使催化剂保持了较高的选择性。

作为优选，将氧化型催化剂与中温脱硝催化剂以及适量 pH 为 3~4 的硝酸溶液、粘结剂混合研磨，烘干，得到颗粒度为 100~200 目的催化剂粉末，机械压片成型即得到所述低温 SCR 脱硝催化剂。硝酸溶液在混合催化剂中用于提高各催化剂的分散性。

作为优选，该混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂中，以氧化型催化剂为 1 重量份计，pH 为 3~4 的硝酸溶液用量为 3~5 重量份、粘结剂用量为 0.02~0.05 重量份。

作为优选， $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  中  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为 5:5~6:4， $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中  $\text{CoO}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为 8:2~9:1。

作为优选，所述氧化型催化剂与中温脱硝催化剂的质量比为 1: (1~2)。

作为优选，所述粘结剂为聚乙二醇或羧甲基纤维素中的一种或两种。

一种混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂的制备方法，该方法包括如下步骤：

步骤 S101：氧化型催化剂的制备，

步骤 S102：中温脱硝催化剂的制备，

步骤 S103：两种催化剂的混合压片，

将 1 重量份氧化型催化剂、0.5~2 重量份中温脱硝催化剂、3~5 重量份 pH 为 3~4 的硝酸溶液、0.02~0.05 重量份粘结剂混合，球磨机中球磨 1~2h，然后在 200~250℃ 烘干，将催化剂磨成颗粒度为 100~200 目的粉末，机械压片成型，即得到低温 SCR 脱硝催化剂。

进一步优选的是，步骤 S103 中球磨机的转速为 200~300 转/分钟。

作为优选，步骤 S101：氧化型催化剂的制备，

1) 将硝酸锰、硝酸铈和柠檬酸在 25℃~35℃ 下搅拌使之溶于去离子水中，其中柠檬酸与金属盐的摩尔比为 1.2~1.5:1，得到溶液 A；

或将硝酸钴、硝酸铈和柠檬酸在 25℃~35℃ 下搅拌使之溶于去离子水中，其中柠檬

酸与金属盐的摩尔比为 1.2~1.5:1, 得到溶液 B;

2) 将溶液 A 或溶液 B 加热至 75~85℃并不停搅拌, 直至溶液呈凝胶状, 然后在烘箱中烘干, 再在 400℃~500℃温度条件下煅烧 3~5h 后, 将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末, 得到氧化型催化剂。

作为优选, 步骤 S102: 中温脱硝催化剂的制备,

TiO<sub>2</sub> 干燥后作为载体,

将偏钒酸铵、偏钨酸铵和钼酸铵在 50℃~70℃温度下搅拌使之溶于草酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液 D;

将 TiO<sub>2</sub> 载体浸渍于溶液 D 中搅拌均匀, 超声震荡, 再用水浴边蒸干边搅拌 10~60min, 然后在烘箱中烘干, 再在 500℃~600℃温度条件下煅烧 3~5h 后, 将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末, 得到中温脱硝催化剂。

一种本发明所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂在低温烟气脱硝方面的催化应用, 所述的低温是 150~250℃的温度范围内。

与现有技术相比, 本发明的优点在于:

(1) 在低温 SCR 反应过程中, 氧化型催化剂形成的亚硝酸盐中间产物可快速与中温脱硝催化剂中吸附的 NH<sub>3</sub> 发生反应, 大大降低了反应活化能, 并大幅提高了催化剂的活性, 同样条件下, 该催化剂活性比两种单独的催化剂活性均提高了 2 倍以上, 具有显而易见的协同效果;

(2) 相比于氧化型催化剂, 其选择性得到了较大提高;

(3) 相比于直接合成的催化剂, 本发明采用先各自制备两种催化剂, 然后通过添加粘合剂及适量硝酸将两者混合固定, 制备得到混合催化剂, 该制备方法得到的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂抑制了两种活性组分之间相互影响带来的副作用;

(4) 制备工艺简单、成本较低等。

### 具体实施方式

下面通过具体实施例, 对本发明的技术方案作进一步的具体说明。应当理解, 本发明的实施并不局限于下面的实施例, 对本发明所做的任何形式上的变通和/或改变都将落入本发明保护范围。

在本发明中, 若非特指, 所有的份、百分比均为重量单位, 所采用的设备和原料等

均可从市场购得或是本领域常用的。下述实施例中的方法，如无特别说明，均为本领域的常规方法。

下述实施例中所用的试剂，如无特殊说明，可以从常规生化试剂商店购买得到。

本发明的核心是提供一种混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，称其为具体实施方式一，该催化剂是由两种催化剂混合而成，一种是氧化型催化剂  $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  或  $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中的一种或两种任意比例的组合(含其中之一为 0 的情况，下同)， $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  中  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为任意比， $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中  $\text{CoO}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为任意比，另一种是中温脱硝催化剂  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ，其中  $\text{V}_2\text{O}_5$  的质量分数为 0.5%~2%， $\text{WO}_3$  的质量分数为 0-5%， $\text{MoO}_3$  的质量分数为 0-5%；

所述氧化型催化剂与中温脱硝催化剂的质量比为 1: (0.5~3)。

本发明的研究重点为两种催化剂的组合后的协同效应。试验证明，所述氧化型催化剂与中温脱硝催化剂两者分别制备后再物理压片混合成型时，催化性能最佳。

更进一步地，该混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂中，以氧化型催化剂为 1 重量份计，pH 为 3~4 的硝酸溶液用量为 3~5 重量份、粘结剂用量为 0.02~0.05 重量份。

更进一步地，所述氧化型催化剂与中温脱硝催化剂的质量比为 1: (1~2)。两者最佳的质量比因选择的具体催化剂活性成分而略有不同，

当氧化型催化剂为  $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ ，中温脱硝催化剂为  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  时，两者最佳质量比为 1: 1；

当氧化型催化剂为  $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$ ，中温脱硝催化剂为  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  或  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  时，两者最佳质量比为 1: 2；

两种催化剂各自的最佳配比为， $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  中  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为 5:5~6:4， $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中  $\text{CoO}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为 8:2~9:1。

更进一步地，两种催化剂的混合压片最佳工艺是：将氧化型催化剂与中温脱硝催化剂以及适量 pH 为 3~4 的硝酸溶液、粘结剂混合研磨，烘干，得到颗粒度为 100~200 目的催化剂粉末，机械压片成型即得到所述低温 SCR 脱硝催化剂。

更进一步地，所述粘结剂为聚乙二醇或羧甲基纤维素中的一种或两种。

所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂在低温烟气脱硝方面的催化应用，其中所述的低温是 150~250℃ 的温度范围内。

在具体实施方式一的基础上,进一步对上述混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂的制备方法做限定,得到具体实施方式二,该方法具体步骤是:

1) 将硝酸锰、硝酸铈和柠檬酸在 30°C 下搅拌使之溶于去离子水中,其中柠檬酸与金属盐的摩尔比为 1.2:1,硝酸锰与硝酸铈的摩尔比为 1:9,得到溶液;

2) 将上述溶液加热至 80°C 并不停搅拌,直至溶液呈凝胶状,然后在烘箱中烘干,再在 450°C 温度条件下煅烧 3h 后,将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末,得到催化剂 A ( $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ ),另外取部分催化剂粉碎过筛,得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒作为对比样品;

3) 将  $\text{TiO}_2$  在 105°C 温度下干燥 12h,作为载体;

4) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在 50°C 温度下搅拌使之溶于草酸溶液中,得到 pH 值小于 2 的溶液;

5) 将步骤 3) 得到的载体、步骤 4) 得到 pH 值小于 2 的溶液采用浸渍法混合搅拌均匀,利用超声波清洗仪超声震荡 20min,再用水浴 80°C 边蒸干边搅拌 10min,然后在烘箱中 110°C 下烘 12h,再在 500°C 温度条件下煅烧,得到了  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂,以质量百分比计催化剂组成为:载体  $\text{TiO}_2$  94%,活性组分  $\text{V}_2\text{O}_5$  1%,活性组分  $\text{WO}_3$  5%。将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末,得到催化剂 B ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ ),另外取部分催化剂粉碎过筛,得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒作为对比样品;

6) 将 1 份催化剂 A ( $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ )、1 份催化剂 B ( $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ )、4 份 pH 为 3 的硝酸溶液、0.05 份聚乙二醇混合在一起,放入球磨机中以 200 转/分钟的转速进行球磨混合 2h,然后在烘箱中 200°C 烘干,将催化剂磨成颗粒度为 100-200 目的粉末,放入压片机中进行压片,经压片成型即得到本发明所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂。

为了对比实验效果,将制备的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂(以下简称混合催化剂)粉碎过筛,得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

**催化剂活性试验** 取本实施例制备得到的三种催化剂颗粒各 0.2g 分别放入催化剂脱硝活性评价装置进行活性评价,活性评价在内径为 8mm 的固定床反应器中进行。 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{NO}/\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3/\text{N}_2$  和  $\text{N}_2$  经质量流量计控制后混合,通过调节微量注射泵的注射量将去离子水注入加热管路汽化来实现水蒸气的加入,得到模拟烟气,组成为 5% $\text{O}_2$ 、1000ppmNO、

1000NH<sub>3</sub>、5%H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>为平衡气, 空速为 200000h<sup>-1</sup>。反应温度为 200℃, NH<sub>3</sub>/NO 为 1。气体成分由芬兰 gasmet 公司制造的 Gasmet FTIR Dx4000 烟气分析仪进行检测, 检测的脱硝效率和选择性见表 1。

表 1

|          | MnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 混合催化剂 (本发明) |
|----------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------|
| 脱硝效率 (%) | 46.08                              | 24.4                                                             | 92.7        |
| 选择性 (%)  | 90.4                               | 99.5                                                             | 99.3        |

在本实施例中, 发明人还对比了机械混合和压片成型分别得到的混合催化剂的效果 (同等实验条件下测得), 其中机械混合后得到的混合催化剂脱硝效率为 65.5%, 压片成型得到的混合催化剂脱硝效率为 92.7%, 再次证明了本发明所述两者催化剂混合的协同效果, 由于二者压片处理后接触面积更大, 且接触距离更近, 有利于中间产物亚硝酸盐的迁移和传质, 因此混合催化剂的脱硝效率有了质的改进。

在具体实施方式一的基础上, 进一步对上述混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂的制备方法做限定, 得到具体实施方式三, 该方法具体步骤是:

1) 将硝酸锰、硝酸铈和柠檬酸在 35℃下搅拌使之溶于去离子水中, 其中柠檬酸与金属盐的摩尔比为 1.3: 1, 硝酸锰与硝酸铈的摩尔比为 6:4, 得到溶液;

2) 将上述溶液加热至 80℃并不停搅拌, 直至溶液呈凝胶状, 然后在烘箱中烘干, 再在 400℃温度条件下煅烧 5h 后, 将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末, 得到催化剂 A, 另外取部分催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒作为对比样品;

3) 将 TiO<sub>2</sub>在 105℃温度下干燥 12h, 作为载体;

4) 将偏钒酸铵、偏钨酸铵和钼酸铵在 60℃温度下搅拌使之溶于草酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液;

5) 将步骤 3) 得到的载体、步骤 4) 得到 pH 值小于 2 的溶液采用浸渍法混合搅拌均匀, 利用超声波清洗仪超声震荡 20min, 再用水浴 80℃边蒸干边搅拌 10min, 然后在烘箱中 110℃下烘 12h, 再在 600℃温度条件下煅烧, 得到了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化剂, 以质量百分比计催化剂组成为: 载体 TiO<sub>2</sub> 93%, 活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1%, 活性组分 WO<sub>3</sub> 3%,

活性组分  $\text{MoO}_3$  3%。将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末，得到催化剂 B，另外取部分催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒作为对比样品；

6) 将 1 份催化剂 A、1.5 份催化剂 B、5 份 pH 为 3 的硝酸溶液、0.05 份羧甲基纤维素混合在一起，放入球磨机中以 200 转/分钟的转速进行球磨混合 2h，然后在烘箱中烘干，将催化剂磨成颗粒度为 100-200 目的粉末，放入压片机中进行压片，经压片成型即得到低温 SCR 脱硝催化剂，将制备的催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

**催化剂活性试验** 具体试验方法同具体实施方式二，检测的脱硝效率和选择性见表 2。

表 2

|          | $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$ | $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ | 混合催化剂 |
|----------|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|
| 脱硝效率 (%) | 48.1                        | 25.6                                                         | 96.5  |
| 选择性 (%)  | 85.2                        | 99.1                                                         | 99.0  |

由表 2 数据可知，在低温 SCR 反应过程（反应温度为  $200^\circ\text{C}$ ）中，氧化型催化剂形成的亚硝酸盐中间产物可快速与  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂中吸附的  $\text{NH}_3$  发生反应，大大降低了反应活化能，并大幅提高了催化剂的活性，同样条件下，该混合催化剂活性比两种单独的催化剂活性均提高了 2 倍以上。

在具体实施方式一的基础上，进一步对上述混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂的制备方法做限定，得到具体实施方式四，该方法具体步骤是：

1) 将硝酸钴、硝酸铈和柠檬酸在  $35^\circ\text{C}$  下搅拌使之溶于去离子水中，其中柠檬酸与金属盐的摩尔比为 1.2:1，硝酸钴与硝酸铈的摩尔比为 3:7，得到溶液；

2) 将上述溶液加热至  $80^\circ\text{C}$  并不停搅拌，直至溶液呈凝胶状，然后在烘箱中烘干，再在  $500^\circ\text{C}$  温度条件下煅烧 3h 后，将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末，得到催化剂 A，另外取部分催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒作为对比样品；

3) 将  $\text{TiO}_2$  在  $105^\circ\text{C}$  温度下干燥 12h，作为载体；

4) 将偏钒酸铵、偏钨酸铵和钼酸铵在  $60^\circ\text{C}$  温度下搅拌使之溶于草酸溶液中，得到

pH 值小于 2 的溶液；

5) 将步骤 3) 得到的载体、步骤 4) 得到 pH 值小于 2 的溶液采用浸渍法混合搅拌均匀，利用超声波清洗仪超声震荡 20min，再用水浴 80°C 边蒸干边搅拌 10min，然后在烘箱中 110°C 下烘 12h，再在 600°C 温度条件下煅烧，得到了  $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$  催化剂，以质量百分比计催化剂组成为：载体  $TiO_2$  92%，活性组分  $V_2O_5$  2%，活性组分  $WO_3$  4%，活性组分  $MoO_3$  2%。将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末，得到催化剂 B，另外取部分催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒作为对比样品；

6) 将 1 份催化剂 A、1 份催化剂 B、3 份 pH 为 3 的硝酸溶液、0.05 份羧甲基纤维素混合在一起，放入球磨机中以 300 转/分钟的转速进行球磨混合 1h，然后在烘箱中烘干，将催化剂磨成颗粒度为 100-200 目的粉末，放入压片机中进行压片，经压片成型即得到低温 SCR 脱硝催化剂，将制备的催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

**催化剂活性试验** 具体试验方法同具体实施方式二，检测的脱硝效率和选择性见表 3。

表 3

|          | $CoO_3-CeO_2$ | $V_2O_5-WO_3-MoO_3/TiO_2$ | 混合催化剂 |
|----------|---------------|---------------------------|-------|
| 脱硝效率 (%) | 41.8          | 32.5                      | 93.6  |
| 选择性 (%)  | 91.2          | 99.6                      | 99.5  |

在具体实施方式一的基础上，进一步对上述混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂的制备方法做限定，得到具体实施方五，该方法具体步骤是：

1) 将硝酸钴、硝酸铈和柠檬酸在 25°C 下搅拌使之溶于去离子水中，其中柠檬酸与金属盐的摩尔比为 1.5:1，硝酸钴与硝酸铈的摩尔比为 9:1，得到溶液；

2) 将上述溶液加热至 80°C 并不停搅拌，直至溶液呈凝胶状，然后在烘箱中烘干，再在 450°C 温度条件下煅烧 3h 后，将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末，得到催化剂 A，另外取部分催化剂粉碎过筛，得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒作为对比样品；

3) 将  $TiO_2$  在 105°C 温度下干燥 12h，作为载体；

4) 将偏钒酸铵和钼酸铵在 60°C 温度下搅拌使之溶于草酸溶液中, 得到 pH 值小于 2 的溶液;

5) 将步骤 3) 得到的载体、步骤 4) 得到 pH 值小于 2 的溶液采用浸渍法混合搅拌均匀, 利用超声波清洗仪超声震荡 20min, 再用水浴 80°C 边蒸干边搅拌 10min, 然后在烘箱中 110°C 下烘 12h, 再在 600°C 温度条件下煅烧, 得到负载了  $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$  催化剂, 以质量百分比计催化剂组成为: 载体  $TiO_2$  94%, 活性组分  $V_2O_5$  1%, 活性组分  $MoO_3$  5%。将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末, 得到催化剂 B, 另外取部分催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒作为对比样品;

6) 将 1 份催化剂 A、2 份催化剂 B、5 份 pH 为 4 的硝酸溶液、0.03 份聚乙二醇混合在一起, 放入球磨机中以 200 转/分钟的转速进行球磨混合 2h, 然后在烘箱中烘干, 将催化剂磨成颗粒度为 100-200 目的粉末, 放入压片机中进行压片, 经压片成型即得到低温 SCR 脱硝催化剂, 将制备的催化剂粉碎过筛, 得到粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒。

**催化剂活性试验** 具体试验方法同具体实施方式二, 检测的脱硝效率和选择性见表 4。

表 4

|          | $CoO_3-CeO_2$ | $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ | 混合催化剂 |
|----------|---------------|----------------------|-------|
| 脱硝效率 (%) | 51.5          | 27.3                 | 98.2  |
| 选择性 (%)  | 83.2          | 99.5                 | 99.1  |

综上, 由表 1-4 的数据可知, 在低温 SCR 反应过程中, 氧化型催化剂形成的亚硝酸盐中间产物可快速与中温脱硝催化剂中吸附的  $NH_3$  发生反应, 大大降低了反应活化能, 并大幅提高了催化剂的活性, 同样条件下, 本发明所述混合催化剂活性比两种单独的催化剂活性均提高了 2 倍以上, 具有显而易见的协同效果; 相比于氧化型催化剂单独使用, 其选择性得到了较大提高。

## 应用例

一种所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂在低温烟气脱硝方面的催化应用, 所述的低温是 150~250°C 的温度范围内。以具体实施方式二制得的催化剂为例考察

不同温度下本催化剂的性能，试验方法参见前述**催化剂活性试验**，数据见表 5。

表 5 不同温度下的脱硝效率 %

| 温度 (°C) | MnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | 混合催化剂 (本发明) |
|---------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------|
| 150     | 35.6                               | 8.1                                                              | 70.6        |
| 200     | 46.08                              | 24.4                                                             | 92.7        |
| 250     | 65.2                               | 69.2                                                             | 99.8        |

由表 5 的数据可知，本发明所述混合催化剂在低温情况仍然保持较好的脱硝效率，可实现 150~250°C 的温度范围内的应用，显而易见的温度越高催化活性越好，因此，其超过 250°C 的温度也必然适用。

### 对比例

为验证两种催化剂分别制备后混合与一次性制备含有相同催化活性物质的催化剂之间的效果区别，本试验例在前述试验的同等条件下分别制备了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂，具体方法如下：

- 1) 将 TiO<sub>2</sub> 在 105°C 温度下干燥 12h，作为载体；
- 2) 将偏钒酸铵和偏钨酸铵在 50°C 温度下搅拌使之溶于草酸溶液中，然后将硝酸锰或者硝酸钴或者硝酸铈溶于草酸溶液中，得到 pH 值小于 2 的溶液；
- 3) 将步骤 1) 得到的载体、步骤 2) 得到 pH 值小于 2 的溶液采用浸渍法混合搅拌均匀，利用超声波清洗仪超声震荡 20min，再用水浴 80°C 边蒸干边搅拌 10min，然后在烘箱中 110°C 下烘 12h，再在 500°C 温度条件下煅烧，得到了 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂或 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CoO<sub>3</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂或 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂，以质量百分比计催化剂组成为：载体 TiO<sub>2</sub> 89%，活性组分 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1%，活性组分 WO<sub>3</sub> 5%，活性组分 MnO<sub>2</sub> 或 CoO<sub>3</sub> 或 CeO<sub>2</sub> 5%。将催化剂研磨成粒径为 60 目至 40 目之间的催化剂颗粒；采用前述方法进行**催化剂活性试验**，结果见表 6。

表 6

|          | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -MnO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CoO <sub>3</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CeO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> |
|----------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 脱硝效率 (%) | 24.4                                                             | 28.2                                                                               | 21.8                                                                               | 26.7                                                                               |
| 选择性 (%)  | 99.5                                                             | 97.5                                                                               | 99.5                                                                               | 96.2                                                                               |

按照理论分析,几种活性组分加在一起应是促进催化活性的,但是根据上述结果可知该促进作用不明显, $V_2O_5-CoO_3-WO_3/TiO_2$ 甚至活性更低,这说明多种(含两种)活性组分之间存在相互抑制作用,使得  $MnO_2$ ,  $CoO_3$  或  $CeO_2$  的活性作用没有发挥出来。因此,当催化剂中含两种及以上活性组分时,活性组分之间相互影响产生副作用。

本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其它实施例的不同之处,各个实施例之间相同或相似部分互相参见即可。对于实施例公开的装置而言,由于其与实施例公开的方法相对应,所以描述的比较简单,相关之处参见方法部分说明即可。

以上对本发明所提供的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂进行了详细介绍。本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

1. 一种混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，其特征在于：该催化剂是由两种催化剂混合而成，一种是氧化型催化剂  $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  或  $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中的一种或两种任意比例的组合， $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  中  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为任意比， $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中  $\text{CoO}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为任意比，另一种是中温脱硝催化剂  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$ ，其中  $\text{V}_2\text{O}_5$  的质量分数为 0.5%~2%， $\text{WO}_3$  的质量分数为 0-5%， $\text{MoO}_3$  的质量分数为 0-5%；

所述氧化型催化剂与中温脱硝催化剂的质量比为 1：(0.5~3)。

2. 根据权利要求 1 所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，其特征在于：将氧化型催化剂与中温脱硝催化剂以及适量 pH 为 3~4 的硝酸溶液、粘结剂混合研磨，烘干，得到颗粒度为 100~200 目的催化剂粉末，机械压片成型即得到所述低温 SCR 脱硝催化剂。

3. 根据权利要求 2 所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，其特征在于：该混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂中，以氧化型催化剂为 1 重量份计，pH 为 3~4 的硝酸溶液用量为 3~5 重量份、粘结剂用量为 0.02~0.05 重量份。

4. 根据权利要求 1 所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，其特征在于： $\text{MnO}_2\text{-CeO}_2$  中  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为 5:5~6:4， $\text{CoO}_3\text{-CeO}_2$  中  $\text{CoO}_3$  和  $\text{CeO}_2$  的摩尔比为 8:2~9:1。

5. 根据权利要求 1 所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，其特征在于：所述氧化型催化剂与中温脱硝催化剂的质量比为 1：(1~2)。

6. 根据权利要求 1 所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂，其特征在于：所述粘结剂为聚乙二醇或羧甲基纤维素中的一种或两种。

7. 一种混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂的制备方法，其特征在于：该方法包括如下步骤：

步骤 S101：氧化型催化剂的制备，

步骤 S102：中温脱硝催化剂的制备，

步骤 S103：两种催化剂的混合压片，

将 1 重量份氧化型催化剂、0.5~2 重量份中温脱硝催化剂、3~5 重量份 pH 为 3~4 的硝酸溶液、0.02~0.05 重量份粘结剂混合，球磨机中球磨 1~2h，然后在 200~250℃烘干，将催化剂磨成颗粒度为 100~200 目的粉末，机械压片成型，即得到低温 SCR 脱硝

催化剂。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于：步骤 S101：氧化型催化剂的制备，

1) 将硝酸锰、硝酸铈和柠檬酸在 25℃~35℃下搅拌使之溶于去离子水中，其中柠檬酸与金属盐的摩尔比为 1.2~1.5:1，得到溶液 A；

或将硝酸钴、硝酸铈和柠檬酸在 25℃~35℃下搅拌使之溶于去离子水中，其中柠檬酸与金属盐的摩尔比为 1.2~1.5:1，得到溶液 B；

2) 将溶液 A 或溶液 B 加热至 75~85℃并不停搅拌，直至溶液呈凝胶状，然后在烘箱中烘干，再在 400℃~500℃温度条件下煅烧 3~5h 后，将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末，得到氧化型催化剂。

9. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于：步骤 S102：中温脱硝催化剂的制备，

TiO<sub>2</sub> 干燥后作为载体，

将偏钒酸铵、偏钨酸铵和钼酸铵在 50℃~70℃温度下搅拌使之溶于草酸溶液中，得到 pH 值小于 2 的溶液 D；

将 TiO<sub>2</sub> 载体浸渍于溶液 D 中搅拌均匀，超声震荡，再用水浴边蒸干边搅拌 10~60min，然后在烘箱中烘干，再在 500℃~600℃温度条件下煅烧 3~5h 后，将催化剂研磨成颗粒度小于 300 目的粉末，得到中温脱硝催化剂。

10. 一种权利要求 1 所述的混合协同强化型低温 SCR 脱硝催化剂在低温烟气脱硝方面的催化应用，其特征在于所述的低温是 150~250℃的温度范围内。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/080079

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J 23/656(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; B01J 23/887(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01D 53/86(2006.01)i; B01D 53/56(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)

B01J 23/-, B01J 37/-, 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)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 混合, 脱硝, 氮氧化物, 氧化, 协同, 压片, 氧化锰, 氧化铈, 氧化钴, hybrid, denitrat+, NOx, nitric oxide, oxidat+, synerg+, pressure, MnO2, manganese oxide, CeO2, cerium oxide, CoO, cobalt oxide

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 111282569 A (ZHEJIANG UNIVERSITY et al.) 16 June 2020 (2020-06-16)<br>claims 1-10                                                                                                                                                                                                                    | 1-10                  |
| A         | CN 105664924 A (NANJING UNIVERSITY) 15 June 2016 (2016-06-15)<br>entire document                                                                                                                                                                                                                        | 1-10                  |
| X         | Mariam Salazar et al. "Hybrid catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH3: The influence of component separation on the performance of hybrid systems"<br><i>Applied Catalysis B: Environmental</i> , Vol. 182, 14 September 2015 (2015-09-14),<br>abstract, sections 2.1, 2.2 and 3.1 | 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

31 May 2021

Date of mailing of the international search report

09 June 2021

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**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2021/080079**

| Patent document<br>cited in search report |           |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN                                        | 111282569 | A | 16 June 2020                         | None                    |                                      |
| CN                                        | 105664924 | A | 15 June 2016                         | None                    |                                      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/080079

| <b>A. 主题的分类</b><br>B01J 23/656(2006.01)i; B01J 23/888(2006.01)i; B01J 23/887(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01D 53/86(2006.01)i; B01D 53/56(2006.01)i<br>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>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>B01J 23/-, B01J 37/-, B01D 53/-<br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br>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))<br>CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, web of science: 混合, 脱硝, 氮氧化物, 氧化, 协同, 压片, 氧化锰、氧化铈、氧化钴, hybrid, denitrat+, NOx, nitric oxide, oxidat+, synerg+, pressure, MnO2, manganese oxide, CeO2, cerium oxide, CoO, cobalt oxide                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                      |      |                   |         |    |                                                                  |      |   |                                                           |      |   |                                                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| <b>C. 相关文件</b> <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 111282569 A (浙江大学等) 2020年 6月 16日 (2020 - 06 - 16)<br/>权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105664924 A (南京大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15)<br/>全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Mariam Salazar等. "Hybrid catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH3: The influence of component separation on the performance of hybrid systems"<br/>Applied Catalysis B: Environmental, 第182卷, 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14),<br/>摘要、第2.1、2.2和3.1节</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 111282569 A (浙江大学等) 2020年 6月 16日 (2020 - 06 - 16)<br>权利要求1-10 | 1-10 | A | CN 105664924 A (南京大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15)<br>全文 | 1-10 | X | Mariam Salazar等. "Hybrid catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH3: The influence of component separation on the performance of hybrid systems"<br>Applied Catalysis B: Environmental, 第182卷, 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14),<br>摘要、第2.1、2.2和3.1节 | 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 111282569 A (浙江大学等) 2020年 6月 16日 (2020 - 06 - 16)<br>权利要求1-10                                                                                                                                                                                                    | 1-10                                 |      |                   |         |    |                                                                  |      |   |                                                           |      |   |                                                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | CN 105664924 A (南京大学) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15)<br>全文                                                                                                                                                                                                           | 1-10                                 |      |                   |         |    |                                                                  |      |   |                                                           |      |   |                                                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Mariam Salazar等. "Hybrid catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH3: The influence of component separation on the performance of hybrid systems"<br>Applied Catalysis B: Environmental, 第182卷, 2015年 9月 14日 (2015 - 09 - 14),<br>摘要、第2.1、2.2和3.1节 | 1-10                                 |      |                   |         |    |                                                                  |      |   |                                                           |      |   |                                                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| <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。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                      |      |                   |         |    |                                                                  |      |   |                                                           |      |   |                                                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| * 引用文件的具体类型:<br>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>"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)<br>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>"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<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" 同族专利的文件                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                      |      |                   |         |    |                                                                  |      |   |                                                           |      |   |                                                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| 国际检索实际完成的日期<br>2021年 5月 31日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                     | 国际检索报告邮寄日期<br>2021年 6月 9日            |      |                   |         |    |                                                                  |      |   |                                                           |      |   |                                                                                                                                                                                                                                                                     |      |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                     | 授权官员<br>潘慧<br>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/CN2021/080079

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|----------------|
| CN          | 111282569 | A | 2020年 6月 16日   | 无    |                |
| CN          | 105664924 | A | 2016年 6月 15日   | 无    |                |