

(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 4 月 2 日 (02.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/063360 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 29/80 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/105525

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 12 日 (12.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811160970.2 2018 年 9 月 30 日 (30.09.2018) CN

(71) 申请人: 中自环保科技有限公司 (SINOCAT ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY

CO., LTD.) [CN/CN]; 中国四川省成都市高新西区古楠街 88 号, Sichuan 611731 (CN)。

(72) 发明人: 刘志敏(LIU, Zhimin); 中国四川省成都市高新西区古楠街 88 号, Sichuan 611731 (CN)。 冯锡(FENG, Xi); 中国四川省成都市高新西区古楠街 88 号, Sichuan 611731 (CN)。 张艳华(ZHANG, Yanhua); 中国四川省成都市高新西区古楠街 88 号, Sichuan 611731 (CN)。 曾东(ZENG, Dong); 中国四川省成都市高新西区古楠街 88 号, Sichuan 611731 (CN)。 文杰(WEN, Jie); 中国四川省成都市高新西区古楠街 88 号, Sichuan 611731 (CN)。 吴干学(WU, Ganxue); 中国四川省成都市高新西区古楠街 88 号, Sichuan 611731 (CN)。 王瑞芳(WANG, Ruifang); 中国四川省成都市高新西区

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MOLECULAR SIEVE SCR CATALYST, AND CATALYST PREPARED THEREBY

(54) 发明名称: 一种分子筛SCR催化剂制备方法及其制备的催化剂

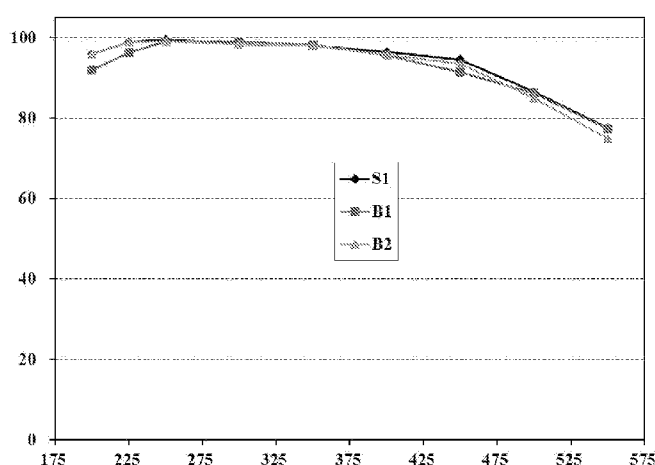


图 1

(57) Abstract: A method for preparing a molecular sieve SCR catalyst, and a catalyst prepared by using the method. The method comprises: mixing several molecular sieves, and then performing ion exchange modification treatment by means of transition metal or rare-earth metal; loading Fe by means of isopyknic impregnation, and loading Cu by means of one-stage or multistage liquid ion exchange; roasting the loaded catalyst powder; adding water and a binder; performing ball milling to prepare a slurry; coating a carrier with the slurry; and drying and roasting to obtain the molecular sieve SCR catalyst. The catalyst has a wide active temperature window and excellent hydrothermal aging resistance, and the N_2O generation amount of the catalyst is significantly lower than that of previous catalysts of the same type.

(57) 摘要: 一种分子筛SCR催化剂制备方法及使用该方法制备的催化剂。该方法包括将几种分子筛进行混合, 再经过渡金属或稀土金属以离子交换改性处理, 采用等体积浸渍负载Fe, 一次或多次液态离子交换负载Cu, 焙烧负载后的催化剂粉末, 加入水和粘结剂, 球磨制浆, 涂覆在载体上, 干燥焙烧得到分子筛SCR催化剂。该催化剂具有很宽的活性温度窗口, 很好的抗水热老化能力, N_2O 生成量较同类型的催化剂明显降低。

古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。 魏宽(WEI, Kuan); 中国四川省成都市高新西区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。 李云(LI, Yun); 中国四川省成都市高新西区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。 陈启章(CHEN, Qizhang); 中国四川省成都市高新西区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。 陈耀强(CHEN, Yaoqiang); 中国四川省成都市高新西区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。

(74) 代理人:成都市辅君专利代理有限公司(CHENGDU FUJUN PATENT AGENT LTD.); 中国四川省成都市武侯区高华横街33号城南国际1栋1单元8层811号, Sichuan 610041 (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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种分子筛 SCR 催化剂制备方法及其制备的催化剂

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 (Selective Catalytic Reduction, 选择性催化还原) 催化剂制备技术领域，特别涉及一种用于柴油车尾气净化的高效分子筛 SCR 催化剂制备及其制备得到的催化剂。

背景技术

NO_x 是一种重要的大气污染物，是形成光化学烟雾，雾霾的一种重要污染物。随着机动车保有量的快速增长，机动车尾气中 NO_x 受到国内外的广泛关注，对机动车尾气 NO_x 净化的技术也得到飞速发展。随着柴油车在汽车中所占的份额不断攀升，柴油车尾气 NO_x 净化技术已经成为世界性的热点研究课题。氨选择性催化还原技术 (NH₃-SCR) 是目前柴油车后处理中净化 NO_x 最为成熟的技术。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，尿素水解产生的氨气作为还原剂在催化剂表面与 NO_x 发生 NH₃-SCR 反应，生成 N₂ 和 H₂O。由于国 VI 阶段对 PM 和 PN 提出了更为严格的要求，所以国 VI 阶段柴油车尾气后处理系统中必须配置颗粒捕集器 (DPF)，SCR 催化剂通常置于 DPF 之后，DPF 喷油主动再生时，SCR 催化剂承受的温度高达 650℃，甚至在短时间内会达到 750℃，此时传统 V 基催化剂会发生 TiO₂ 晶相转化、VO_x 挥发从而导致催化剂失活，因此在国 VI 阶段柴油车后处理系统中传统钒基催化剂已经无法应用，需要采用耐受温度更

高的分子筛催化剂。

以廉价分子筛为载体的 Cu-Fe 复合分子筛催化剂具有优异的催化活性，但是在发生 SCR 反应过程中会产生大量副产物 N_2O ，这大大限制了其在柴油车尾气后处理催化剂中的应用。因此，使用成本低廉分子筛材料为载体，开发一种具有宽活性温度窗口和高水热稳定性，同时在发生 SCR 反应中产生较少的 N_2O ，对环境友好的 SCR 催化剂是当前分子筛 SCR 催化剂需要努力攻克的一个难点。

CN103127951A 专利公开了一种分子筛催化剂的制备方法，以价格低廉的中孔/大孔分子筛为载体材料，以 Cu 和 Fe 为活性组分，该催化剂具有很宽的活性温度窗口，同时也表现出较优异的抗老化性能，但是，在实际应用中发现其发生 NH_3 -SCR 反应过程中会产生大量的 N_2O ，表现出较低的 N_2 选择性。 N_2O 是强温室效应气体，欧美等国家已对柴油车尾气中 N_2O 的浓度实行严格限制，所以该技术方案在实际工业应用中受到一定的制约。

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净化的具有低成本、宽活性温度窗口、 N_2O 产生量低，同时水热稳定性优异的 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，也没有采用 VO_x ，而是无毒的 Cu 和 Fe 作为活性组分，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分子筛型 SCR 催化剂，既能保持分子筛催化剂宽的活性温度窗口和高的水热稳定性，同时也能有效降低催化反应过程中 N_2O 的生成量。

本发明通过以下技术方案实现：

一种分子筛 SCR 催化剂制备方法，包括以下步骤：

一、分子筛混合：将几种分子筛先加去离子水调浆，再通过液态喷雾干燥进行均匀混合，并造粒；

二、分子筛改性：将可溶性过渡金属和/或稀土金属盐溶于去离子水中，溶液的浓度为 $0.01\sim 0.5\text{mol/L}$ ，加热至 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，在保持强烈搅拌的条件下加入一定量干燥分子筛粉末，在 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的恒温反应釜中进行离子交换，交换时间为 $2\sim 12\text{h}$ ，之后进行过滤洗涤，干燥；

三、等体积浸渍负载活性组分 Fe：称取步骤二得到的分子筛粉末备用；先测试出其单位质量的饱和吸水量，计算得到分子筛总吸水量。将可溶性铁盐溶于去离子水中，搅拌溶解，溶液总体积=分子筛总吸水量（体积）。加入备好的分子筛粉末，并在旋转蒸发仪上进行常温搅拌，之后水浴加热，持续搅拌，直至粉末完全干燥，置于马弗炉中空气气氛焙烧，焙烧条件为 500°C 恒温 3h ；

四、离子交换负载活性组分 Cu：准确称步骤三得到的分子筛粉末备用。将可溶性铜或铁盐溶于去离子水中，溶液的浓度为 $0.01\sim 0.6\text{mol/L}$ ，加热至 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，在保持强烈搅拌的条件下加入称量好的分子筛粉末，在 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的恒温反应釜中进行离子交换，交换时间为 $2\sim 12\text{h}$ ，之后进行过滤洗涤，干燥；

五、焙烧制备催化剂粉料：将步骤四得到的分子筛粉末在空气气氛下进行焙烧处理，焙烧条件为 500°C 恒温 3h ；

六、调浆涂覆：将步骤五得到的粉料加入水和粘结剂，球磨制浆，涂覆在陶瓷载体或金属载体上，干燥焙烧，即得到柴油车分子筛 SCR 催化剂。

所述步骤一中，所选用的分子筛是 12 元环结构的 Beta 分子筛或硅铝盐沸石和 8 元环结构的 CHA 分子筛。所述 12 元环结构的硅铝盐沸石，其 Si/Al 比范围为 20-100。所述 8 元环结构的硅铝盐沸石和硅铝磷沸石，其 Si/Al 比范围为 10-40。所述混合后得到的分子筛是 Beta 分子筛或硅铝磷沸石中二种或多种的混合物，还可以是不同比例的 Beta 和 CHA 分子筛的混合物，其中 Beta 分子筛与其他分子筛的质量比例为 1~50:1。

所述步骤二中，改性用过渡和/或稀土金属是：Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Zn、Sn、Y、Pr、Zr、Nd、W、La 中的一种或几种。进一步所述改性所用过渡和稀土金属是：Fe、Ni、Y、Pr、Zr、Ce、Nd、W、La 中的一种或几种。本发明用于分子筛改性的过渡和稀土金属盐类选自其各自的硝酸盐溶液、醋酸盐溶液、氯化盐溶液或硫酸盐溶液。所选用的过渡金属盐浓度是 0.01mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.4mol/L 或 0.5mol/L；

所述步骤三中，所选用的 Fe 盐可以是 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 或 FeCl_3 。旋转蒸发仪水浴加热搅拌时，所选用的加热温度可以是 50℃、60℃、70℃或 80℃。活性组分以 Fe^{3+} 计算，占分子筛总质量的 1-10%；

所述步骤四中，所选用的铜盐为可溶性的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CuSO_4 和 CuCl_2 ，浓度是 0.01mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.4mol/L 或 0.6mol/L。活性组分以 Cu^{2+} 计算，占分子筛总质量的 0.5-4.5%；

所述分子筛通过离子交换改性步骤（2）和离子交换负载活性组分 Cu

步骤(4)中,离子交换的次数可以1次,也可以是多次。

本发明采用混合分子筛作为载体,对分子筛载体先进行改性处理,再采用等体积浸渍法负载Fe,继续采用离子交换法负载Cu,制备出整体式柴油车尾气催化剂。通过该催化剂制备技术可以使用价格低廉的分子筛作为载体,在保持催化剂宽活性温度窗口和高水热稳定性的同时,在催化反应中产生更少量的 N_2O 。

本发明有益性如下:

本发明所采用的分子筛是:首先将几种分子筛进行混合,再经过过渡金属或稀土金属以离子交换改性处理,采用等体积浸渍负载Fe,一次或多次液态离子交换负载Cu。实验数据表明将几种分子筛进行混合后再进行改性处理,可以在一定程度上提高催化剂的抗老化性能,并且对分子筛催化剂的氧化性能具有一定的调控作用。

本发明在改性分子筛上先采用等体积浸渍负载Fe,再采用液态离子交换负载Cu,经过研究实验论证,该方法能够保障催化剂具有高的新鲜/老化催化活性的基础上,有效降低副产物 N_2O 的生成,同时,通过改变Cu/Fe比例,还可以有效调节其新鲜和老化样品活性温度窗口。

本发明采用过渡和稀土金属改性稳定分子筛混合物的技术,采用等体积浸渍法负载Fe,一次或多次液态离子交换负载Cu等技术相结合,并通过稳定、有效的改性和负载控制,得到的催化材料经过调浆涂覆工序,涂覆在载体基体上制成整体式催化剂;经过新鲜样品活性测试和水热老化测试,该催化剂具有很宽的活性温度窗口,很好的抗水热老化能力,同时该方案

制备的催化剂的 N_2O 生成量较前期同类型的催化剂明显降低。通过该方案的实施能够有效解决同类催化剂净化柴油车尾气中有毒副产物 N_2O 较高的难题，同时该催化剂还能够满足柴油车尾气催化剂对于宽活性温度窗口和高水热稳定性的需求，具有重要的现实意义。

附图说明

图 1 是 NO_x 转化效率对比图。图中，横坐标表示温度，纵坐标表示 NO_x 转化效率，单位%；

图 2 是不同催化剂在 SCR 反应过程中的生成的副产物 N_2O 的量。图中，横坐标表示温度，纵坐标表示副产物 N_2O 的含量，单位 ppm。

具体实施方式

下面通过实例对本发明进行具体的描述，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，本领域的技术人员根据上述本发明的内容作出的一些非本质的改进和调整也属于本发明保护的范畴。

实施例 1

一、载体分子筛原材料的制备。

取 Beta 分子筛和 SSZ-13 分子筛，二者的质量比为 3:1，混合均匀后，加去离子水进行调浆，之后进行喷雾干燥，得到分子筛载体材料。

二、载体分子筛材料改性处理

配置 1000mL 硝酸镧溶液，溶液中 La^{3+} 的浓度为 0.5mol/L，加热至 70℃，在保持强烈搅拌的情况下加入 50g 载体分子筛粉料，在 70℃ 的恒温反应釜

中进行离子交换，交换时间为 10h。得到的浆液进行过滤，去离子水洗涤三次，所得分子筛泥块进行干燥处理，干燥温度 105℃，空气气氛，干燥时间为 24h，干燥后的分子筛泥块，进行捻细，过 40 目筛。得到的粉料记做 La-Zeolite。

三、等体积浸渍负载 Fe

检测步骤二得到的改性分子筛材料的比孔容，将步骤二得到的 La-Zeolite 粉料置于旋转蒸发仪中，将可溶解性 Fe 盐固体以 Fe^{3+} 来计算： Fe^{3+} 占分子筛总质量的 2%，根据比孔容和 Fe^{3+} 的负载比例配置成盐溶液，溶液的总体积=分子筛总质量 * 比孔容，溶液以喷雾的形式缓慢加入，并保持搅拌，喷完后继续搅拌 3h，然后在 70℃继续搅拌 5h。取出粉料，置于 105℃烘箱中干燥 24h，再在 550℃空气气氛中焙烧 3h，得到暗红色粉末，记作 Fe/La-Zeolite。

四、离子交换负载 Cu

配置 500mL 硝酸铜溶液，溶液中 Cu^{2+} 的浓度为 0.6mol/L，加热至 70℃，在保持强烈搅拌的情况下加入 50g ③所得的 Fe/La-Zeolite，在 70℃的恒温反应釜中进行离子交换，交换时间为 4h。得到的浆液进行过滤，采用去离子水洗涤三次，再进行干燥处理，干燥温度 105℃，空气气氛，干燥时间为 24h，干燥后的分子筛泥块，进行捻细，过 40 目筛。重复离子交换 Cu 操作 3 次。得到的分子筛粉料进行空气气氛下焙烧处理，焙烧曲线为：从室温→300℃（1hr）→500℃（3hr）自然降至室温，得到红色粉末。

将上述粉料制成固含量为质量百分比含量 30%~35%的浆料。将浆料涂

覆在孔目数 400cell/in²，体积为 38.4ml 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）→500℃（3hr）焙烧后即得到 SCR 催化剂。

比较例 1

将市场上在售的分子筛催化剂进行切割，取规格与实施例 1 中规格相同的催化剂。所得样品记作 B1。

比较例 2

为了进行横向比较，验证本发明制备的催化剂与类似负载方法制备的催化剂的性能，按照 CN103127951A 专利的方法，采用等体积浸渍负载 Cu 和 Fe 的方法制备了类似组成的催化剂。取实施例 1 中的改性分子筛粉末 La-Zeolite，采用等体积浸渍法同时负载 Fe 和 Cu，Fe 和 Cu 分别占分子筛粉末总质量的 2.5%，其他制备条件和催化剂涂覆等条件和实施例 1 相同。所得样品记作 B2。

实施例 1（S1）、比较例 1（B1）和比较例 2（B2）的 NO_x 转化效率对比如图 1 所示。B1 为商用 Cu-CHA 分子筛催化剂，与 B1 相比，S1 和 B2 均表现出更优的低温催化剂活性，在中温区域，三者没有明显差异。而在高温区域，S1 和 B1 具有相似的高温活性，而 B2 的高温活性稍低于 S1 和 B1。由此可知，本发明制备的催化剂在活性温度窗口与商用 Cu-CHA 相同，并且具有更高的低温活性。另外，本发明制备的催化剂的新鲜活性稍优于专利 CN103127951A 制备的催化剂。

实施例 2

将 Beta 分子筛和 SSZ-13 分子筛进行均匀混合，二者的质量比为 3:1，混合均匀后进行调浆、喷雾干燥，再采用浓度为 0.2mol/L 硝酸钼溶液进行改性处理，之后进行等体积浸渍负载 Fe 和离子交换负载 Cu，除了分子筛改性所用的盐种类差异外，其他催化剂制备参数、条件和实施例 1 相同。所得样品记作 S2。

对比 S1、S2 和 B2 催化剂在 SCR 反应过程中的生成的副产物 N_2O 的量如图 2 所示，与 B2 相比，采用本发明制备的催化剂在催化还原 NO_x 过程中产生的 N_2O 的量降低了近 50%，明显提高其 N_2 选择性，由此可知，采用本发明的催化剂制备技术制备的催化剂的 N_2O 生成量明显降低，具有重要的应用前景。

权 利 要 求 书

1、一种分子筛 SCR 催化剂制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 分子筛混合：将几种分子筛先加去离子水调浆，再通过液态喷雾干燥进行均匀混合后造粒；

(2) 分子筛改性：将可溶解性过渡金属和/或稀土金属盐溶于去离子水中，溶液的浓度为 $0.01\sim 0.5\text{mol/L}$ ，加热至 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，在搅拌的条件下加入步骤(1)制备的分子筛粉末，在 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的恒温反应釜中进行离子交换，交换时间为 $2\sim 12\text{h}$ ，过滤洗涤，干燥；

(3) 等体积浸渍负载活性组分 Fe：称取步骤(2)得到的分子筛粉末备用，先测试出其单位质量分子筛饱和吸水量，计算得到总吸水量，将可溶解性铁盐溶于去离子水中，搅拌溶解，溶液总体积=分子筛总吸水量；加入备好的分子筛粉末，并在旋转蒸发仪上进行常温搅拌，之后水浴加热，持续搅拌，直至分子筛粉末完全干燥；置于马弗炉中焙烧，焙烧条件为 500°C 恒温 3h ；

(4) 离子交换负载活性组分 Cu：准确称步骤(3)得到的分子筛粉末备用；将可溶解性铜或铁盐溶于去离子水中，溶液的浓度为 $0.01\sim 0.6\text{mol/L}$ ，加热至 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，在搅拌的条件下加入称量好的分子筛，在 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的恒温反应釜中进行离子交换，交换时间为 $2\sim 12\text{h}$ ，过滤洗涤，干燥；

(5) 焙烧制备催化剂粉料：将步骤(4)得到的分子筛粉末焙烧，焙烧条件为 500°C 恒温 3h ；

(6) 调浆涂覆：将步骤(5)得到的分子筛粉料加水和粘结剂，球磨制浆，涂覆在陶瓷载体或金属载体上，干燥焙烧，得到分子筛 SCR 催化剂。

2、根据权利要求1所述的分子筛SCR催化剂制备方法，其特征在于：所述分子筛混合步骤（1）中，所选用分子筛包括12元环结构和8元环结构的分子筛；12元环结构包括Beta分子筛或/和硅铝盐沸石，8元环结构包括CHA分子筛；所述12元环结构的硅铝盐沸石，其Si/Al质量比为20-100；所述8元环结构的硅铝盐沸石和硅铝磷沸石，其Si/Al质量比为10-40；所述混合后得到的分子筛是Beta分子筛或硅铝磷沸石中二种或多种的混合物，或是Beta分子筛和CHA分子筛的混合物，其中Beta分子筛与其他分子筛的质量比例为1~50:1。

3、根据权利要求2所述的分子筛SCR催化剂制备方法，其特征在于：所述分子筛改性步骤（2）中改性用过渡金属和/或稀土金属是：Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Zn、Sn、Y、Pr、Zr、Nd、W、La中的一种或几种，溶液以总金属离子计浓度是0.01mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.4mol/L或0.5mol/L。

4、根据权利要求3所述的分子筛SCR催化剂制备方法，其特征在于：所述分子筛改性步骤（2）中，所述改性所用过渡金属和/或稀土金属是：Fe、Ni、Y、Pr、Zr、Ce、Nd、W、La中的一种或几种。

5、根据权利要求1所述的分子筛SCR催化剂制备方法，其特征在于：所述改性分子筛等体积浸渍负载Fe步骤（3）中，所选用的Fe盐是 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 或 FeCl_3 ，旋转蒸发仪水浴加热搅拌时，所选用的加热温度是50℃、60℃、70℃或80℃；其中，活性组分以 Fe^{3+} 计算，占分子筛总质量的1~10%。

6、根据权利要求1所述的分子筛SCR催化剂制备方法，其特征在于：所述

分子筛离子交换负载活性组分 Cu 步骤 (4) 中, 所选用的铜盐为可溶性的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CuSO_4 或 CuCl_2 , 盐浓度是 0.01mol/L、0.1mol/L、0.2mol/L、0.4mol/L 或 0.6mol/L; 活性组分以 Cu^{2+} 计算, 占分子筛总质量的 0.5-4.5%。

8、根据权利要求 1 所述的分子筛 SCR 催化剂制备方法, 其特征在于: 所述分子筛通过离子交换改性步骤 (2) 和离子交换负载活性组分 Cu 步骤 (4) 中, 交换的次数是 1 次或多次。

9、一种分子筛 SCR 催化剂, 其特征在于: 所述催化剂是权利要求 1 至 8 任一项所述方法制备的催化剂。

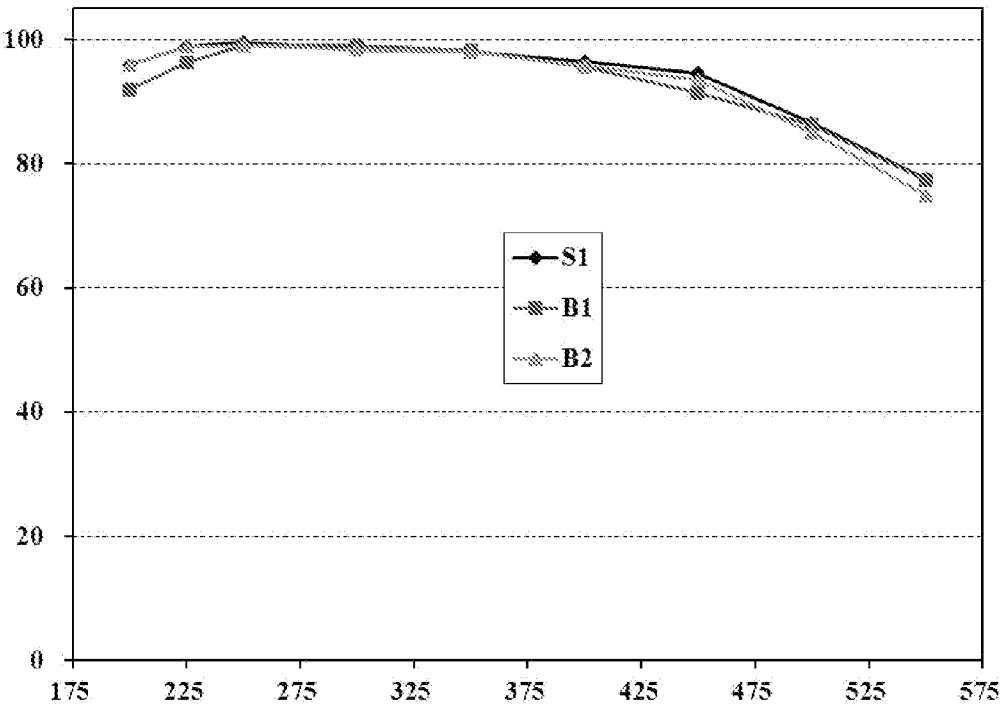


图 1

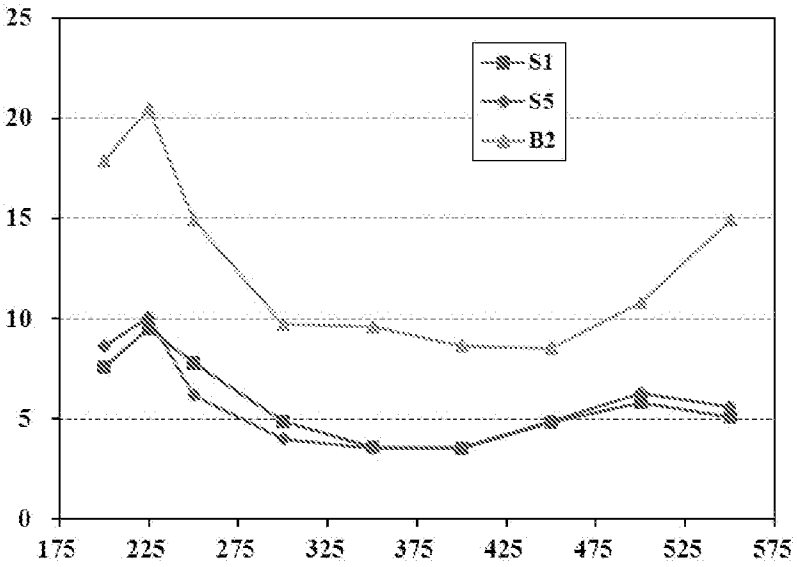


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/105525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/80(2006.01)i; B01D 53/94(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 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)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI: 分子筛, 铜, 铁, 选择性催化还原, 尾气, sieve, cu, copper, fe, iron, selective catalytic reduction, SCR, exhaust, tail gas

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106984357 A (SINOCAT ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 July 2017 (2017-07-28) description, paragraphs 4-27	1-6, 8-9
PX	CN 109174173 A (SINOCAT ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 January 2019 (2019-01-11) claims 1-8	1-6, 8-9
A	CN 103008002 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 03 April 2013 (2013-04-03) entire document	1-6, 8-9
A	CN 103566964 A (WUXI KELITAI TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 February 2014 (2014-02-12) entire document	1-6, 8-9
A	CN 107362822 A (CHINA FAW GROUP CORPORATION) 21 November 2017 (2017-11-21) entire document	1-6, 8-9
A	EP 3409360 A1 (PACCAR INC.) 05 December 2018 (2018-12-05) entire document	1-6, 8-9



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

04 December 2019

Date of mailing of the international search report

11 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
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/CN2019/105525

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 8815763 B2 (DAWES, S.B. et al.) 26 August 2014 (2014-08-26) entire document	1-6, 8-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/105525

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106984357	A	28 July 2017	CN	106984357	B	15 October 2019
CN	109174173	A	11 January 2019	CN	109174173	B	15 October 2019
CN	103008002	A	03 April 2013	CN	103008002	B	18 February 2015
CN	103566964	A	12 February 2014	None			
CN	107362822	A	21 November 2017	None			
EP	3409360	A1	05 December 2018	US	2018345218	A1	06 December 2018
US	8815763	B2	26 August 2014	US	2011294655	A1	01 December 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/105525

A. 主题的分类

B01J 29/80(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; B01D 53/56(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)

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))

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI:分子筛, 铜, 铁, 选择性催化还原, 尾气, sieve, cu, copper, fe, iron, selective catalytic reduction, SCR, exhaust, tail gas

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 106984357 A (中自环保科技股份有限公司) 2017年 7月 28日 (2017 - 07 - 28) 说明书第4-27段	1-6, 8-9
PX	CN 109174173 A (中自环保科技股份有限公司) 2019年 1月 11日 (2019 - 01 - 11) 权利要求1-8	1-6, 8-9
A	CN 103008002 A (清华大学) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 全文	1-6, 8-9
A	CN 103566964 A (无锡科立泰科技有限公司) 2014年 2月 12日 (2014 - 02 - 12) 全文	1-6, 8-9
A	CN 107362822 A (中国第一汽车股份有限公司) 2017年 11月 21日 (2017 - 11 - 21) 全文	1-6, 8-9
A	EP 3409360 A1 (PACCAR INC) 2018年 12月 5日 (2018 - 12 - 05) 全文	1-6, 8-9
A	US 8815763 B2 (DAWES STEVEN BRUCE等) 2014年 8月 26日 (2014 - 08 - 26) 全文	1-6, 8-9

☐ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 12月 4日

国际检索报告邮寄日期

2019年 12月 11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

李健

电话号码 (86-10)62084734

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/105525

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	106984357	A	2017年 7月 28日	CN 106984357 B	2019年 10月 15日
CN	109174173	A	2019年 1月 11日	CN 109174173 B	2019年 10月 15日
CN	103008002	A	2013年 4月 3日	CN 103008002 B	2015年 2月 18日
CN	103566964	A	2014年 2月 12日	无	
CN	107362822	A	2017年 11月 21日	无	
EP	3409360	A1	2018年 12月 5日	US 2018345218 A1	2018年 12月 6日
US	8815763	B2	2014年 8月 26日	US 2011294655 A1	2011年 12月 1日