

(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 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/133574 A1

(51) 国际专利分类号:
B01D 53/02 (2006.01) **B01D 53/56** (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/070792

(22) 国际申请日: 2019 年 1 月 8 日 (08.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811612546.7 2018 年 12 月 27 日 (27.12.2018) CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号 邹
吉军, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 沈美庆 (SHEN, Meiqing); 中国天津市南
开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 王军
(WANG, Jun); 中国天津市南开区卫津路 92 号,

Tianjin 300072 (CN)。 沈谷蓉 (SHEN, Gurong);
中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072
(CN)。 王建强 (WANG, Jianqiang); 中国天津市南
开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 北京市领专知识产权代理有
限公司 (BEIJING LINGZHUAN INTELLECTUAL
PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国北京市海
淀区花园东路 30 号花园饭店 5 号楼 5418 室
钱政东, Beijing 100083 (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,

(54) Title: METHOD FOR REMOVING, RECYCLING, AND REUSING NITROGEN OXIDE IN COMBUSTION EXHAUST

(54) 发明名称: 一种消除并回收利用燃烧尾气中的氮氧化物的方法

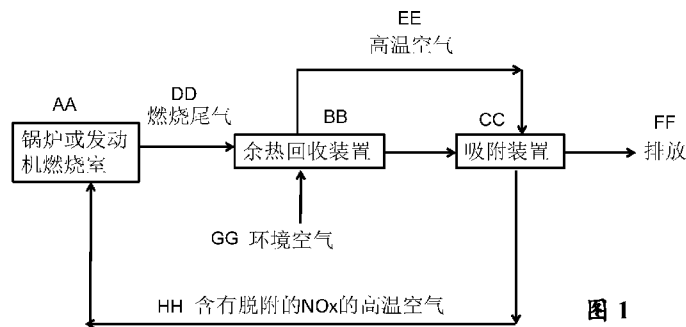


图 1

AA Boiler or engine combustion chamber
BB Residual heat recovery apparatus
CC Adsorption apparatus
DD Combustion exhaust
EE High-temperature air
FF Emission
GG Ambient air
HH High-temperature air containing detached NOx

(57) Abstract: Provided is a method for removing, recycling, and reusing a nitrogen oxide in combustion exhaust, comprising the following steps: A. allowing combustion exhaust containing a nitrogen oxide to come into contact with an adsorbent at a temperature less than 150 °C to adsorb the nitrogen oxide, where the adsorbent comprises an activated component loaded on a molecular sieve carrier, the activated component comprises a precious metal, a rare earth metal, or a transitional metal, and, in terms of elemental content, the activated component accounts for 0.1-20 wt% of the total mass of the adsorbent; and, B. introducing high-temperature air of over 250 °C into the adsorbent to allow the adsorbed nitrogen oxide to be detached and introduced with the high-temperature air into a combustion chamber to serve as combustion air. This is applicable in various coal-fired, gas-fired, and oil-fired boilers and vehicle engines, not only removes NOx pollution, but also uses NOx as a combustion oxidant, and implements the utilization of a pollutant as a resource.

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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 提供一种消除并回收利用燃烧尾气中的氮氧化物的方法, 包括以下步骤: A、使包含氮氧化物的燃烧尾气与吸附剂在小于 150 °C 的温度下接触以吸附其中的氮氧化物; 其中所述吸附剂包括负载在分子筛载体上的活性组分, 所述活性组分包括贵金属、稀土金属或过渡金属, 以单质含量计, 该活性组分占吸附剂总质量的 0.1-20wt%; B、向该吸附剂中通入大于 250 °C 的高温空气使所吸附的氮氧化物解吸并随该高温空气送入燃烧室作为助燃空气。适用于各种燃煤、燃气、燃油锅炉和汽车发动机, 既消除了 NO_x 污染, 又将 NO_x 用作助燃氧化剂, 实现了污染物的资源化利用。

一种消除并回收利用燃烧尾气中的氮氧化物的方法

技术领域

本发明涉及燃烧废气中氮氧化物污染治理和资源再利用技术领域，具体涉及一种回收燃煤/石油/天然气等燃烧过程中产生的燃烧废气中的氮氧化物的回收利用方法。

背景技术

工业上存在着大量的以煤炭、石油、天然气为燃料的燃烧装置和动力装置，例如燃煤/石油/天然气电厂、建材（水泥、玻璃、陶瓷等）、钢铁等行业中的锅炉和高炉，以及机动车发动机等。燃烧会排放大量的氮氧化物(NO_x)，对生态环境和人类身体健康造成了巨大的危害。如何消除这些 NO_x 污染，是工业脱硝技术的努力方向。

现阶段对氮氧化合物的污染控制一般采用氨选择性催化还原技术 ($\text{NH}_3\text{-SCR}$)。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术具有脱硝效率高，最为成熟的主流脱硝技术。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术是在催化材料的作用下，以 NH_3 /尿素作为还原材料与氮氧化物反应生成氮气和水。因此， $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术核心组件包括催化材料、尿素喷射系统（尿素罐、喷嘴、尿素计量单元、控制系统等）、氮氧化物传感器等；整套系统复杂、设备和原料成本较高，且催化材料需要较高温度时（大于 200°C ）才会起作用。难以满足机动车、燃煤/石油/天然气电厂、建材（水泥、玻璃、陶瓷等）、钢铁等行业氮氧化物零排放的需求。

NO_x 虽然是污染物，但从另一角度来看其也是宝贵的氧化剂资源，例如可以用作火箭的液体氧化剂。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 技术中大量消耗的 NH_3 也是有价值的工业原料。 NO_x 和 NH_3 这两种均有宝贵价值的物质却反应生成了毫无工业价值的氮气而排放，着实令人可惜。

因此，寻求一种工艺简单、低成本、低温（不大于 150°C ）活性高的燃烧废气中氮氧化物回收利用的方法具有重要的意义。

发明内容

为了解决上述问题，提出本发明。

本发明提供了一种消除并回收利用燃烧尾气中的氮氧化物的方法，其包括以下步骤：

A、使包含氮氧化物的燃烧尾气与吸附剂在小于 150℃ 的温度下接触以吸附其中的氮氧化物；其中所述吸附剂包括负载在分子筛载体上活性组分，所述活性组分选自贵金属、稀土金属或过渡金属，且以单质含量计，该活性组分占吸附剂总质量的 0.1-20wt%；然后，

B、向该吸附剂中通入大于 250℃ 的高温空气使所吸附的氮氧化物解吸并随该高温空气送入燃烧室作为助燃空气。

其中所述燃烧尾气包括各种燃煤/石油/天然气锅炉、发动机燃烧废气，例如包括机动车、燃煤电厂、燃气轮机、水泥、玻璃、陶瓷、钢铁等行业经过除尘、脱硫后含氮氧化物的废气。

优选地，所述活性组分选自银、铂、铈、钯、钇、镧、铈、镨、钕、钆、铕、铁、钴、镍或铜；所述分子筛载体选自 BEA、MFI 或 CHA 型分子筛。

优选地，所述分子筛孔径范围 0.1nm-1nm，比表面积为 500-1000m²/g。

其中所述吸附剂的制备方法可以采用活性金属源（通常为其可溶性盐类）与分子筛母液共同水热晶化法制备，也可以采用活性金属源浸渍分子筛的方法来制备，具体制备方法可详见申请人同时申请的题目为《一种在机动车冷启动过程中吸附氮氧化物和/或烃类化合物的方法》的另一专利，不再赘述。

所述吸附剂也有一定的催化作用，例如它可以将一部分 NO 转化为 NO₂，因此，该吸附剂也可以被称为催化剂。

优选地，步骤 A 中使氮氧化物达到吸附饱和或近饱和。其中所述近饱和是指吸附容量达到其饱和吸附量的 70% 以上。

优选地，步骤 A 的吸附过程小于 30 秒。

优选地，步骤 A 中的吸附温度为 50-150℃。

优选地，在步骤 A 之前还包括对燃烧尾气进行除尘的步骤。

优选地，在步骤 A 之前还包括对燃烧尾气进行脱硫的步骤。

优选地，在步骤 A 之前还包括使燃烧尾气经过余热回收装置降温的步骤。

更优选地，余热回收装置中的冷却介质为空气，该空气被燃烧尾气的余热加热后被用作步骤 B 中的高温空气。这种情况下，经过换热的燃烧尾气在沿途

管路进一步散热至温度低于 150℃后再进入吸附装置与吸附剂接触。

优选地，设置至少两套氮氧化物吸附装置，其中第一套执行步骤 A 时第二套执行步骤 B，第一套执行步骤 B 时第二套执行步骤 A，从而实现连续消除并回收利用燃烧尾气中的氮氧化物。

本发明的有益效果：

1、本发明中的吸附剂能够在小于 150℃的温度下迅速地吸附 NO_x，其饱和吸附容量可达 30mol/g，可将燃烧尾气中的 NO_x 基本完全脱除，实现零 NO_x 污染排放。

2、本发明完全避免了与 NH₃-SCR 技术有关的缺点，尤其是无需使用昂贵的 NH₃ 来还原 NO_x，原料及设备成本大大降低，例如燃烧锅炉业主不必再为了脱硝而配建喷氨装置，大大降低设备投资成本和维护成本，且避免了氨泄露及氨逃逸带来的环保压力。

3、利用余热回收装置来预热环境空气，并将该预热后的高温空气去解吸 NO_x 后供应至锅炉燃烧室作为助燃空气，既实现了余热的回收利用，又可充分利用了 NO_x 作为强氧化剂的特点，实现了 NO_x 的资源化再利用，还消除了 NO_x 污染，可谓一举三得。

附图说明

图 1 是本发明的方法的工艺流程示意图。

图 2 是本发明的吸附剂在 100℃下吸附玻璃行业燃烧尾气中的 NO_x 的吸附曲线图。其中横坐标为接触时间，纵坐标为尾气中的 NO_x 浓度，以体积 ppm 计，下同。

图 3 是本发明的吸附剂在吸附玻璃行业尾气饱和后再通入高温空气后的 NO_x 脱附曲线图。

图 4 是本发明的吸附剂在 150℃下吸附水泥行业燃烧尾气中的 NO_x 的吸附曲线图。

图 5 是本发明的吸附剂在吸附水泥行业尾气饱和后再通入高温空气后的 NO_x 脱附曲线图。

图 6 是本发明的吸附剂在 80℃下吸附燃气锅炉燃烧尾气中的 NO_x 的吸

附曲线图。

图 7 是本发明的吸附剂在吸附燃气锅炉尾气饱和后再通入高温空气后的 NO_x 脱附曲线图。

图 8 是本发明的吸附剂在 80℃ 下吸附燃油发动机燃烧尾气中的 NO_x 的吸附曲线图。

图 9 是本发明的吸附剂在吸附燃油发动机尾气饱和后再通入高温空气后的 NO_x 脱附曲线图。

图 10 是本发明的 Pd/Beta 吸附剂在 50℃ 下吸附玻璃行业燃烧尾气中的 NO_x 的吸附曲线图。

图 11 是本发明的 Pd/Beta 吸附剂在吸附玻璃行业尾气饱和后再通入高温空气后的 NO_x 脱附曲线图。

具体实施方式

给出以下实施例以举例说明本发明，这些实施例并非限制性的。

实施例 1

以某玻璃厂用于冶炼硅石的燃煤锅炉所排出的燃烧尾气为例。

燃烧尾气经过除尘和脱硫处理后，含有 1500 ppm NO_x、16.5 % CO₂、8 % O₂、11.5 % H₂O、余量为 N₂。取该燃烧尾气样品进行实验，分子筛吸附材料用量为 0.589g、总气体流量 900mL/min、吸附温度为 100℃，空速 11,000h⁻¹。所使用的吸附剂为 Ce/Beta 表示 Ce 负载在 Beta 分子筛上，以下其余各吸附剂的组成表示方法与此类似），其中 Ce 的百分比含量为 2wt%，NO_x 吸附结果如图 2 所示，其中经过 41 秒左右达到吸附饱和，NO_x 的饱和吸附量达到 32.8μmol/g 吸附剂。

吸附饱和后，停止通入该燃烧尾气，并改向吸附剂中通入空气并进行程序升温脱附实验，结果如图 3 所示，可见当空气温度升高到 230℃ 时，NO_x 开始从吸附剂上脱附，并在约 285℃ 时脱附的 NO_x 瞬时浓度达到最大。

详细吸附和脱附结果列于下表 1 中。

工业上，脱附后，将高温空气通入该燃煤锅炉的燃烧室中作为助燃空气，使得所脱附的 NO_x 作为助燃剂。

实施例 2

以某水泥厂的燃煤锅炉所排出的燃烧尾气为例。

燃烧尾气经过除尘和脱硫处理后,含有 1000 ppm NO_x、12.5 % CO₂、9.2% O₂、6 % H₂O、余量为 N₂。取该燃烧尾气样品进行实验,分子筛吸附材料用量为 0.288g、总气体流量 1000mL/min、吸附温度为 150°C,空速 25,000h⁻¹。所使用的吸附剂为 La/Beta,其中 La 的百分比含量为 5wt%,NO_x 吸附结果如图 4 所示,其中经过 34 秒左右达到吸附饱和,NO_x 的饱和吸附量达到 33.4μmol/g 吸附剂。

吸附饱和后,停止通入该燃烧尾气,并改向吸附剂中通入空气并进行程序升温脱附实验,结果如图 5 所示,可见当空气温度升高到 220°C 时,NO_x 开始从吸附剂上脱附,并在约 280°C 时脱附的 NO_x 瞬时浓度达到最大。

详细吸附和脱附结果列于下表 1 中。

工业上,脱附后,将高温空气通入该燃煤锅炉的燃烧室中作为助燃空气,使得所脱附的 NO_x 作为助燃剂。

实施例 3

以某动力电厂的燃气锅炉所排出的燃烧尾气为例。

燃烧尾气经过除尘和脱硫处理后,含有 500 ppm NO_x、5 % CO₂、8 % O₂、5 % H₂O、余量为 N₂。取该燃烧尾气样品进行实验,分子筛吸附材料用量为 0.144g、总气体流量 1000mL/min、吸附温度为 80°C,空速 50,000h⁻¹。所使用的吸附剂为 Cu/ZSM-5,其中 Cu 的百分比含量为 10wt%,NO_x 吸附结果如图 6 所示,其中经过 47 秒左右达到吸附饱和,NO_x 的饱和吸附量达到 33.6μmol/g 吸附剂。

吸附饱和后,停止通入该燃烧尾气,并改向吸附剂中通入空气并进行程序升温脱附实验,结果如图 7 所示,可见当空气温度升高到 220°C 时,NO_x 开始从吸附剂上脱附,并在约 280°C 时脱附的 NO_x 瞬时浓度达到最大。

详细吸附和脱附结果列于下表 1 中。

工业上,脱附后,将高温空气通入该燃气锅炉的燃烧室中作为助燃空气,使得所脱附的 NO_x 作为助燃剂。

实施例 4

以某汽车燃油发动机所排出的燃烧尾气为例。

燃烧尾气经过除尘和脱硫处理后,含有 200 ppm NO_x、5 % CO₂、10 % O₂、5 % H₂O、余量为 N₂。取该燃烧尾气样品进行实验,分子筛吸附材料用量为 0.144g、总气体流量 1000mL/min、吸附温度为 80°C,空速 50,000h⁻¹。所使用的吸附剂为 Co/SSZ-13,其中 Co 的百分比含量为 20wt%,NO_x 吸附结果如图 8 所示,其中经过 121 秒左右达到吸附饱和,NO_x 的饱和吸附量达到 29.8μmol/g 吸附剂。

吸附饱和后,停止通入该燃烧尾气,并改向吸附剂中通入空气并进行程序升温脱附实验,结果如图 9 所示,可见当空气温度升高到 230°C 时,NO_x 开始从吸附剂上脱附,并在约 283°C 时脱附的 NO_x 瞬时浓度达到最大。

详细吸附和脱附结果列于下表 1 中。

工业上,脱附后,将高温空气通入燃油发动机燃烧室中作为助燃空气,使得所脱附的 NO_x 作为助燃剂。

实施例 5

以某玻璃厂用于冶炼硅石的燃煤锅炉所排出的燃烧尾气为例。

燃烧尾气经过除尘和脱硫处理后,含有 1500 ppm NO_x、16.5 % CO₂、8 % O₂、11.5 % H₂O、余量为 N₂。取该燃烧尾气样品进行实验,分子筛吸附材料用量为 0.589g、总气体流量 900mL/min、吸附温度为 50°C,空速 11,000h⁻¹。所使用的吸附剂为 PdCe/Beta 表示 Pd 和 Ce 负载在 Beta 分子筛上,以下其余各吸附剂的组成表示方法与此类似),其中 Pd 的百分比含量为 0.1wt%,Ce 的百分比含量为 2wt%,NO_x 吸附结果如图 10 所示,其中经过 42 秒左右达到吸附饱和,NO_x 的饱和吸附量达到 40.4μmol/g 吸附剂。

吸附饱和后,停止通入该燃烧尾气,并改向吸附剂中通入空气并进行程序升温脱附实验,结果如图 11 所示,可见当空气温度升高到 220°C 时,NO_x 开始从吸附剂上脱附,并在约 285°C 时脱附的 NO_x 瞬时浓度达到最大。

详细吸附和脱附结果列于下表 1 中。

工业上,脱附后,将高温空气通入该燃煤锅炉的燃烧室中作为助燃空气,使得所脱附的 NO_x 作为助燃剂。

表 1

实施 例 编 号	尾 气	NO _x 含 量, ppm	吸 附 剂	吸 附 剂 用 量, g	起 始 吸 附 温 度, °C	饱 和 吸 附 量, μmol/g	起 始 脱 附 温 度, °C	峰 值 脱 附 温 度, °C
1	玻璃厂 燃煤锅 炉尾气	1500	2wt%Ce/Beta	0.589	100	32.8	230	285
2	水泥厂 燃煤锅 炉尾气	1000	5wt%La/Beta	0.288	150	33.4	220	280
3	动力电 厂燃气 锅炉尾 气	500	10wt%Cu/ZSM-5	0.144	80	33.6	220	280
4	汽车燃 油发动 机尾气	200	20wt%Co/SSZ-1 ₃	0.144	80	29.8	230	283
5	玻璃厂 燃煤锅 炉尾气	1500	2wt%Pd/Beta	0.589	50	40.4	220	285

权利要求书

1、一种消除并回收利用燃烧尾气中的氮氧化物的方法，其特征在于，包括以下步骤：

A、使包含氮氧化物的燃烧尾气与吸附剂在小于 150℃ 的温度下接触以吸附其中的氮氧化物；其中所述吸附剂包括负载在分子筛载体上的活性组分，所述活性组分选自贵金属、稀土金属或过渡金属，且以单质含量计，该活性组分占吸附剂总质量的 0.1-20wt%；然后，

B、向该吸附剂中通入大于 250℃ 的高温空气使所吸附的氮氧化物解吸并随该高温空气送入燃烧室作为助燃空气。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述活性组分选自银、铂、铈、钯、钇、镧、铈、镨、钆、铈、铈、铁、钴、镍或铜；所述分子筛载体选自 BEA、MFI 或 CHA 型分子筛。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 A 中使氮氧化物达到吸附饱和/或近饱和。

4、根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，步骤 A 中的吸附温度为 50-150℃，吸附过程小于 30 秒。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，其特征在于，在步骤 A 之前还包括使燃烧尾气经过余热回收装置降温的步骤。

6、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，余热回收装置中的冷却介质为空气，该空气被燃烧尾气的余热加热后被用作步骤 B 中的高温空气。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，设置至少两套氮氧化物吸附装置，其中第一套执行步骤 A 时第二套执行步骤 B，第一套执行步骤 B 时第二套执行步骤 A，从而实现连续消除并回收利用燃烧尾气中的氮氧化物。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述分子筛孔径范围 0.1nm-1nm，比表面积为 500-1000m²/g。

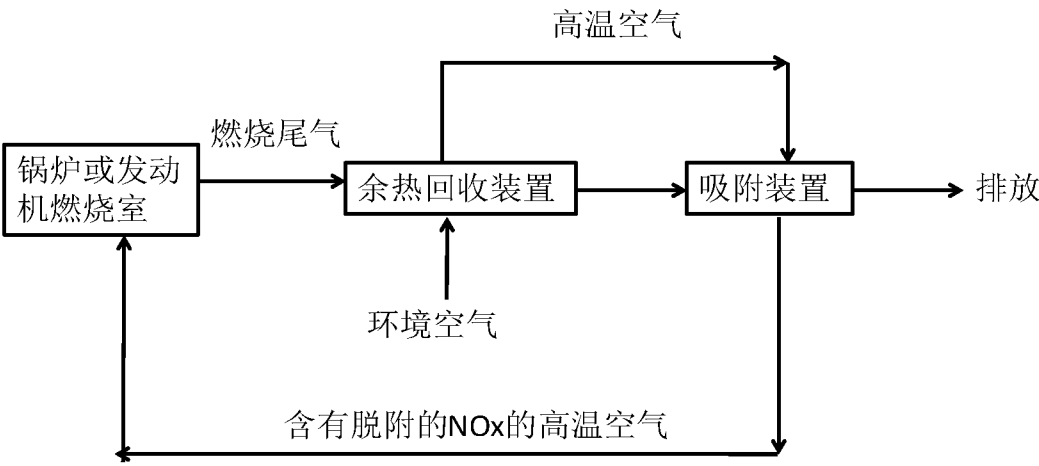


图 1

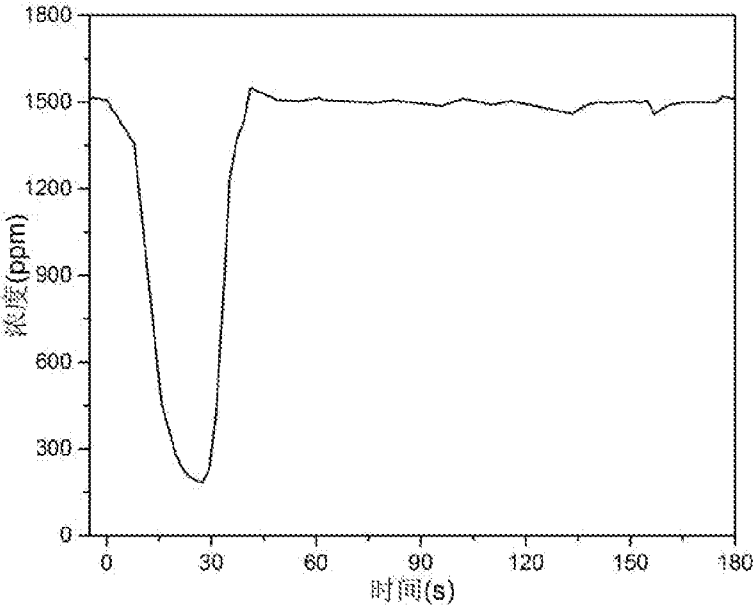


图 2

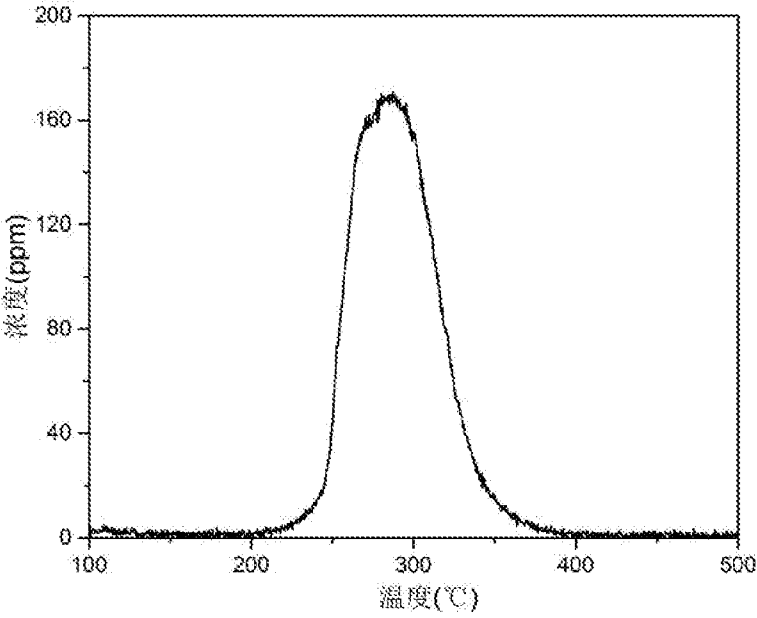


图 3

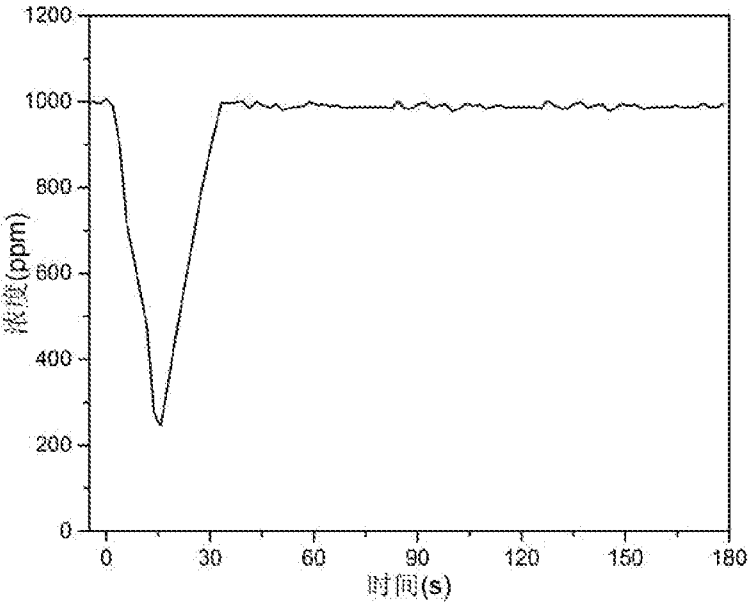


图 4

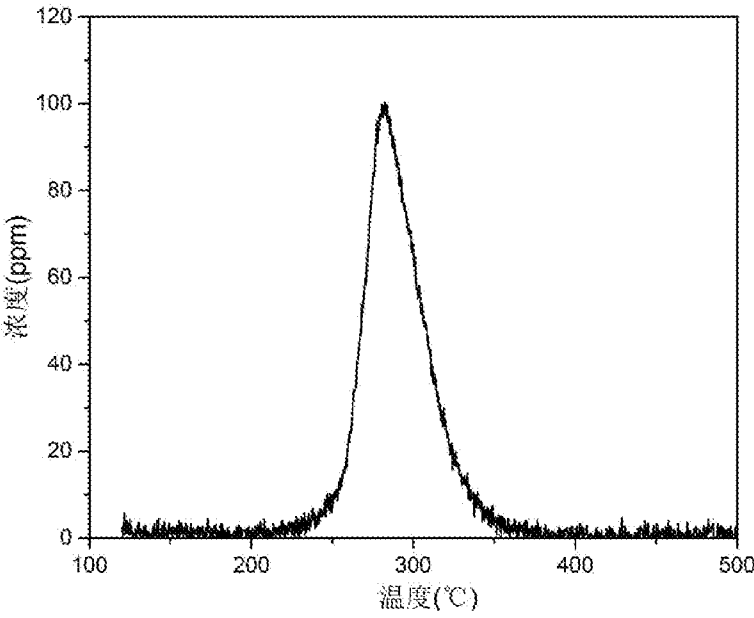


图 5

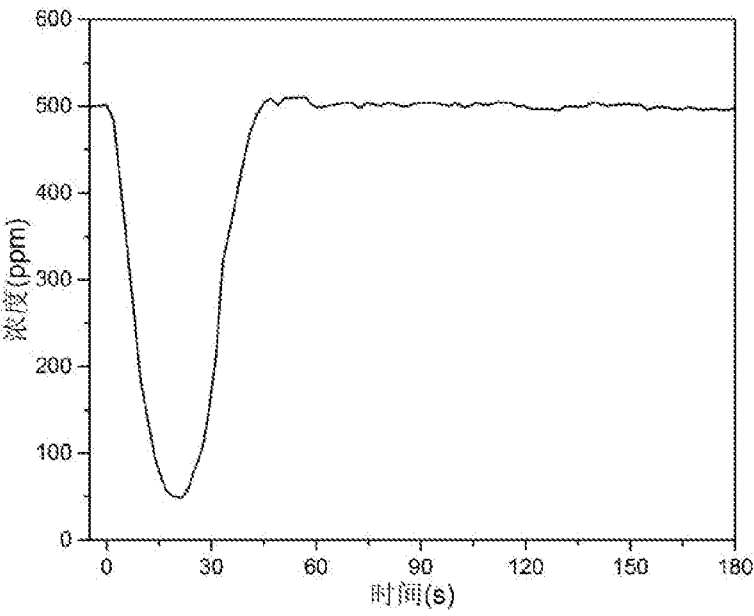


图 6

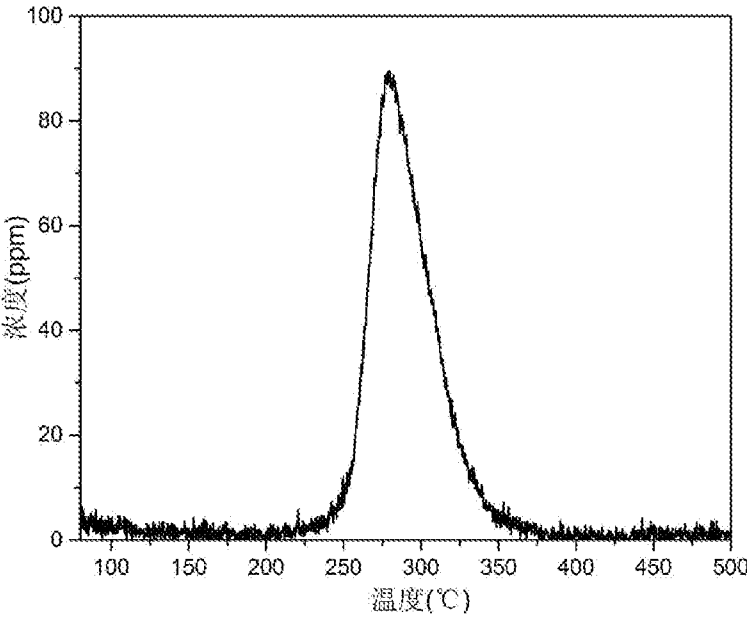


图 7

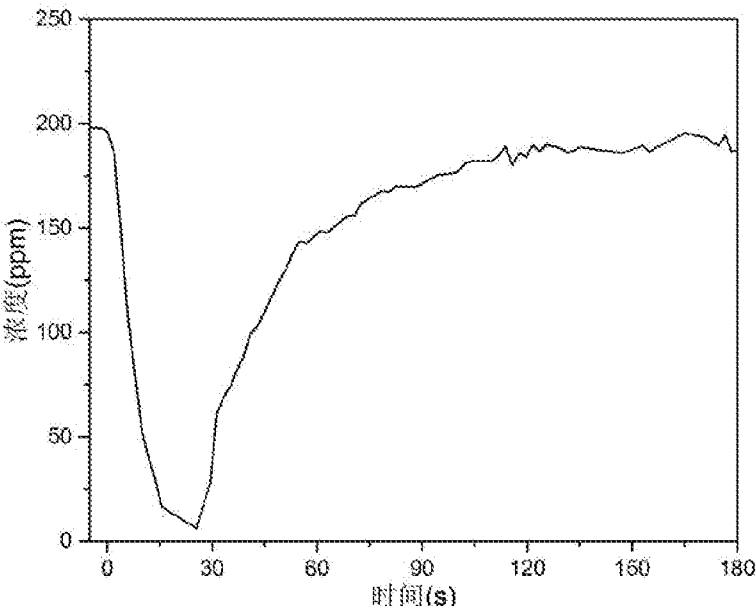


图 8

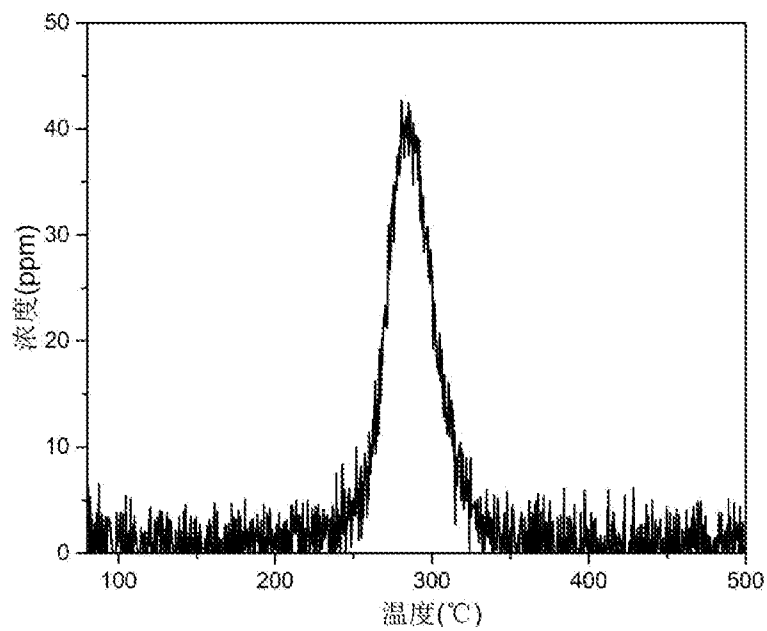


图 9

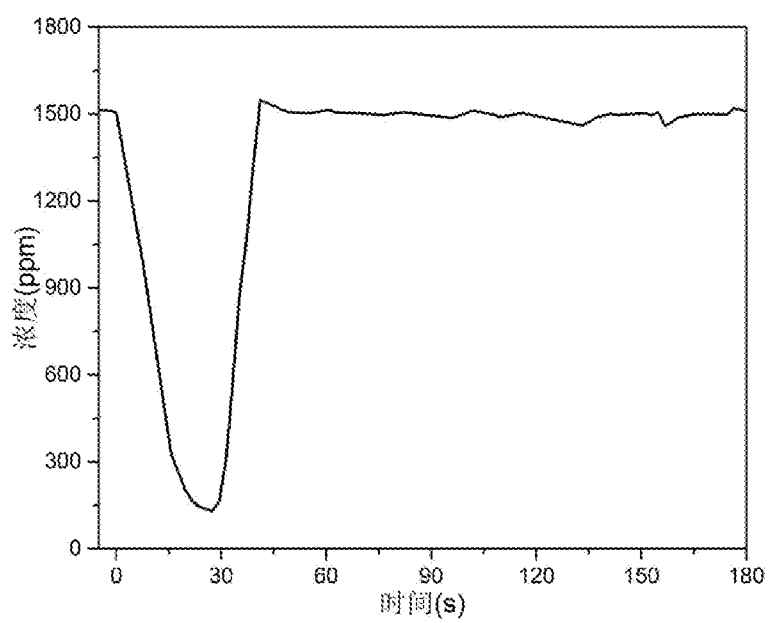


图 10

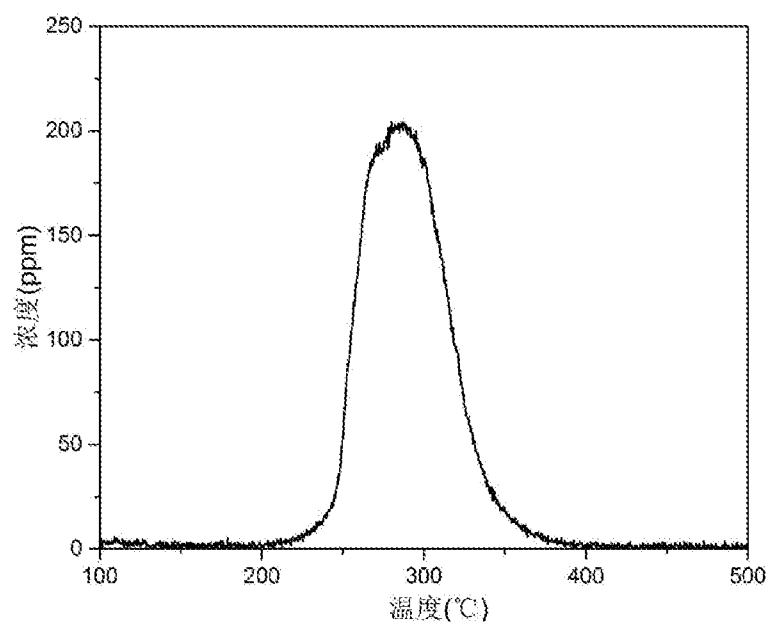


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/070792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/02(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)

B01D; B01J; C07C

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, DWPI, SIPOABS, 读秀, DUXIU, ISI Web of Knowledge, 天津大学, 王军, 氮氧化物, 吸附, 沈美庆, 脱氮, 沈谷蓉, 王建强, 沸石, 分子筛, 负载, 改性, 氮氧化物, 氮化物, NO, NOx, adsor+, zeolite, gas+, denitro+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101816886 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 September 2010 (2010-09-01) description, paragraphs [0005]-[0025], and figures 1-3	1-8
A	CN 107250497 A (JOHNSON MATTHEY CO., LTD.) 13 October 2017 (2017-10-13) description, paragraphs 13-48	1-8
A	CN 105944662 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 21 September 2016 (2016-09-21) description, paragraphs 7-16	1-8
A	CN 101530799 A (SHANGHAI NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTRE FOR NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) 16 September 2009 (2009-09-16) description, p. 2, paragraph 3 to p. 3, paragraph 2, and figures 1-8	1-8
A	CN 103402918 A (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. et al.) 20 November 2013 (2013-11-20) description, paragraphs 33-88	1-8
A	CN 108165317 A (HUBEI SAINT ENVIRONMENTAL PROT NEW MATERIAL CO., LTD.) 15 June 2018 (2018-06-15) description, paragraphs 8-30	1-8



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

03 September 2019

Date of mailing of the international search report

27 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/070792**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2011288359 A1 (BARTHELET, K. et al.) 24 November 2011 (2011-11-24) description, paragraphs 5-34	1-8
A	US 2009107882 A1 (ZHENG, Ying et al.) 30 April 2009 (2009-04-30) description, paragraphs 43-63	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/070792

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101816886	A	01 September 2010	CN	101816886	B	25 January 2012
CN	107250497	A	13 October 2017	RU	2017132853	A	26 March 2019
				GB	201603027	D0	06 April 2016
				RU	2017132853	A3	15 April 2019
				EP	3261746	A1	03 January 2018
				WO	2016135465	A1	01 September 2016
				GB	2547132	B	15 August 2018
				DE	102016103400	A1	01 September 2016
				GB	2547132	A	09 August 2017
				KR	20170121185	A	01 November 2017
				GB	2539745	B	24 May 2017
				GB	2539745	A	28 December 2016
				US	2016250594	A1	01 September 2016
				JP	2018513773	A	31 May 2018
				GB	201705644	D0	24 May 2017
				BR	112017018010	A2	10 April 2018
CN	105944662	A	21 September 2016	None			
CN	101530799	A	16 September 2009	CN	101530799	B	05 January 2011
CN	103402918	A	20 November 2013	DE	112012000495	B4	10 January 2019
				US	9108187	B2	18 August 2015
				WO	2012099090	A1	26 July 2012
				JP	2012162446	A	30 August 2012
				DE	112012006703	A5	25 June 2015
				JP	5116880	B2	09 January 2013
				CN	103402918	B	20 January 2016
				DE	112012000495	T5	24 October 2013
				US	2014157987	A1	12 June 2014
CN	108165317	A	15 June 2018	None			
US	2011288359	A1	24 November 2011	EP	2285483	A1	23 February 2011
				FR	2931703	B1	03 May 2013
				FR	2931703	A1	04 December 2009
				WO	2009153423	A1	23 December 2009
US	2009107882	A1	30 April 2009	CA	2641835	A1	30 April 2009
				US	7935248	B2	03 May 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/070792

A. 主题的分类 B01D 53/02(2006.01)i; B01D 53/86(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) B01D; B01J; C07C 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, DWPI, SIPOABS, 读秀, ISI Web of Knowledge, 天津大学, 王军, 氮氧化物, 吸附, 沈美庆, 脱氮, 沈谷蓉, 王建强, 沸石, 分子筛, 负载, 改性, 氮氧化物, 氮化物, NO, NOx, adsor+, zeolite, gas+, denitro+																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 101816886 A (昆明理工大学) 2010年 9月 1日 (2010 - 09 - 01) 说明书第5-17段, 实施例1-3</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107250497 A (庄信万丰股份有限公司) 2017年 10月 13日 (2017 - 10 - 13) 说明书第13-48段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105944662 A (清华大学) 2016年 9月 21日 (2016 - 09 - 21) 说明书第7-16段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101530799 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 说明书第2页第3段-第3页第2段, 实施例1-8</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103402918 A (日本化学工业株式会社等) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第33-88段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108165317 A (湖北申县环保新材料有限公司) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第8-30段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2011288359 A1 (BARTHELET, KARIN等) 2011年 11月 24日 (2011 - 11 - 24) 说明书第5-34段</td> <td>1-8</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	X	CN 101816886 A (昆明理工大学) 2010年 9月 1日 (2010 - 09 - 01) 说明书第5-17段, 实施例1-3	1-8	A	CN 107250497 A (庄信万丰股份有限公司) 2017年 10月 13日 (2017 - 10 - 13) 说明书第13-48段	1-8	A	CN 105944662 A (清华大学) 2016年 9月 21日 (2016 - 09 - 21) 说明书第7-16段	1-8	A	CN 101530799 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 说明书第2页第3段-第3页第2段, 实施例1-8	1-8	A	CN 103402918 A (日本化学工业株式会社等) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第33-88段	1-8	A	CN 108165317 A (湖北申县环保新材料有限公司) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第8-30段	1-8	A	US 2011288359 A1 (BARTHELET, KARIN等) 2011年 11月 24日 (2011 - 11 - 24) 说明书第5-34段	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 101816886 A (昆明理工大学) 2010年 9月 1日 (2010 - 09 - 01) 说明书第5-17段, 实施例1-3	1-8																								
A	CN 107250497 A (庄信万丰股份有限公司) 2017年 10月 13日 (2017 - 10 - 13) 说明书第13-48段	1-8																								
A	CN 105944662 A (清华大学) 2016年 9月 21日 (2016 - 09 - 21) 说明书第7-16段	1-8																								
A	CN 101530799 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2009年 9月 16日 (2009 - 09 - 16) 说明书第2页第3段-第3页第2段, 实施例1-8	1-8																								
A	CN 103402918 A (日本化学工业株式会社等) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第33-88段	1-8																								
A	CN 108165317 A (湖北申县环保新材料有限公司) 2018年 6月 15日 (2018 - 06 - 15) 说明书第8-30段	1-8																								
A	US 2011288359 A1 (BARTHELET, KARIN等) 2011年 11月 24日 (2011 - 11 - 24) 说明书第5-34段	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 2019年 9月 3日		国际检索报告邮寄日期 2019年 9月 27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		受权官员 杜骁勇 电话号码 (86-10)53962756																								

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/070792

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2009107882 A1 (ZHENG, YING等) 2009年 4月 30日 (2009 - 04 - 30) 说明书第43-63段	1-8

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/070792

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	101816886	A	2010年 9月 1日	CN	101816886	B	2012年 1月 25日
CN	107250497	A	2017年 10月 13日	RU	2017132853	A	2019年 3月 26日
				GB	201603027	D0	2016年 4月 6日
				RU	2017132853	A3	2019年 4月 15日
				EP	3261746	A1	2018年 1月 3日
				WO	2016135465	A1	2016年 9月 1日
				GB	2547132	B	2018年 8月 15日
				DE	102016103400	A1	2016年 9月 1日
				GB	2547132	A	2017年 8月 9日
				KR	20170121185	A	2017年 11月 1日
				GB	2539745	B	2017年 5月 24日
				GB	2539745	A	2016年 12月 28日
				US	2016250594	A1	2016年 9月 1日
				JP	2018513773	A	2018年 5月 31日
				GB	201705644	D0	2017年 5月 24日
				BR	112017018010	A2	2018年 4月 10日
CN	105944662	A	2016年 9月 21日	无			
CN	101530799	A	2009年 9月 16日	CN	101530799	B	2011年 1月 5日
CN	103402918	A	2013年 11月 20日	DE	112012000495	B4	2019年 1月 10日
				US	9108187	B2	2015年 8月 18日
				WO	2012099090	A1	2012年 7月 26日
				JP	2012162446	A	2012年 8月 30日
				DE	112012006703	A5	2015年 6月 25日
				JP	5116880	B2	2013年 1月 9日
				CN	103402918	B	2016年 1月 20日
				DE	112012000495	T5	2013年 10月 24日
				US	2014157987	A1	2014年 6月 12日
CN	108165317	A	2018年 6月 15日	无			
US	2011288359	A1	2011年 11月 24日	EP	2285483	A1	2011年 2月 23日
				FR	2931703	B1	2013年 5月 3日
				FR	2931703	A1	2009年 12月 4日
				WO	2009153423	A1	2009年 12月 23日
US	2009107882	A1	2009年 4月 30日	CA	2641835	A1	2009年 4月 30日
				US	7935248	B2	2011年 5月 3日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)