

(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16日 (16.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/073667 A1

(51) 国际专利分类号:

B01J 29/46 (2006.01) *B01J 37/30* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01) *F23G 7/06* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/089172

(22) 国际申请日: 2019年5月30日 (30.05.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811168861.5 2018年10月8日 (08.10.2018) CN

(71) 申请人: 中自环保科技股份有限公司 (SINOCAT ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。

(72) 发明人: 程永香 (CHENG, Yongxiang); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。王云 (WANG, Yun); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。杜洪仪 (DU, Hongyi); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。吴干学 (WU, Ganxue); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。周雪晴 (ZHOU, Xueqing); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。祖光发 (ZU, Guangfa); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。颜意 (YAN, Yi); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。吴冬冬 (WU, Dongdong); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。李云 (LI, Yun); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。陈

启章 (CHEN, Qizhang); 中国四川省成都市高新区古楠街88号, Sichuan 611731 (CN)。

(74) 代理人: 四川力久律师事务所 (SICHUAN LIJU LAW FIRM); 中国四川省成都市武侯区长华路19号万科汇智中心1115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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(54) **Title:** INTEGRATED CATALYST SYSTEM FOR STOICHIOMETRIC-BURN NATURAL GAS VEHICLES AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种当量燃烧天然气车集成催化剂体系及其制备方法

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is an integrated catalyst system for stoichiometric-burn natural gas vehicles, the catalyst system consisting of a three-way catalyst, a molecular sieve catalyst, and a base body, the three-way catalyst and the molecular sieve catalyst being coated on a surface of the base body. In the integrated three-way catalyst and molecular sieve catalyst system of the present invention, at the same time that pollutants such as CO, HC, and NO_x in the exhaust of stoichiometric-burn natural gas vehicles are processed, the produced byproduct NH₃ can also be processed, and the conversion rates of CO, HC, NO_x, and NH₃ are high.

(57) **摘要:** 本发明公开了一种当量燃烧天然气车集成催化剂体系, 所述催化剂系统由三效催化剂、分子筛催化剂和基体组成, 所述三效催化剂和分子筛催化剂涂覆于所述基体表面。本发明的集成三效催化剂和分子筛催化剂系统, 在处理当量燃烧天然气汽车尾气中CO、HC和NO_x等污染物的同时也能处理产生的副产物NH₃, 且对CO、HC、NO_x和NH₃的转化率都很高。



WO 2020/073667 A1

一种当量燃烧天然气车集成催化剂体系及其制备方法

技术领域

本发明涉及汽车尾气催化剂技术领域，特别涉及一种当量燃烧天然气车集成催化剂体系及其制备方法。

背景技术

随着人们生活水平的不断提高，我国汽车保有量逐年增加，城市大气污染环境也日益突出，为了保护环境，我国对机动车尾气的排放控制提出更高的要求。中国现阶段天然气车执行的国五排放标准，在2019年7月1日起重型天然气车将执行国六排放标准。在国五阶段时重型天然气发动机主要采用的是稀薄燃烧，排放后处理催化剂为氧化型催化剂，主要用于净化发动机尾气中的一氧化碳（CO）和碳氢化合物（HC）（主要是为甲烷（CH₄）），而氮氧化物（NO_x）主要靠机内净化解决。随着排放标准的升级，排放限值的进一步下降，在国六标准中，CH₄的排放限值降低了50%，NO_x的排放限值降低了75%，同时增加了氨气（NH₃）排放限值的要求。按国五的技术路线很难达到国六排放限值的要求，因此，在国六阶段重型天然气发动机的主流技术路线采用的当量比燃烧，后处理催化剂采用三效催化剂（三效）。

三效催化剂可同时净化CO、HC和NO_x三种污染物，在汽油车上得到了广泛的应用。天然气车使用的三效催化剂和汽油机所用的三效催化剂有所不同，主要是因为天然气车尾气中HC主要为CH₄，CH₄是化学结构最稳定的碳氢化合物，其净化难度大于传统汽油车中的HC，因此需要更高活性的催化剂。通常使用贵金属的催化剂。三效催化剂上发生的反应主要有以下几类反应：HC和CO的氧化反应： $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ， $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ，NO的还原反应： $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ ， $\text{NO} + \text{HC} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ，蒸汽重整反应： $\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ，水汽变换反应： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 。此外还会发生如下反应： $2\text{NO} + 2\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2$ ， $2\text{NO} + 5\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。通过这两个反应会生成新的污染物氨气（NH₃）。催化剂活性越高生成的NH₃越多。由于天然气三效催化剂的三效窗口较窄且偏富燃，因此在偏富燃的当量燃烧天然气车经三效催化剂后会有大量的NH₃生成，很难满足国六排放标准10ppm的要求。

发明内容

为解决现有当量燃烧天然气车尾气催化剂处理尾气过程中会生成大量NH₃，无法满足国六排放标准的缺陷，本发明提供了一种在处理天然汽车尾气中CO、HC和NO_x等污染物的

同时也能处理产生的副产物 NH_3 的集成有三效催化剂和分子筛催化剂的当量燃烧天然气车集成催化剂体系及其制备方法。

为了实现上述发明目的，本发明提供了以下技术方案：

一种当量燃烧天然气车集成催化剂体系，由三效催化剂、分子筛催化剂和基体组成，所述三效催化剂和分子筛催化剂涂覆于所述基体表面；其中，

所述三效催化剂和分子筛催化剂的结合方式如下：

所述分子筛催化剂均匀添加至所述三效催化剂涂层中；或者，

所述分子筛催化剂涂覆于所述三效催化剂表面；或者，

所述分子筛催化剂涂覆于两层所述三效催化剂之间；或者，

所述三效催化剂和分子筛催化剂采用分区涂覆，三效催化剂涂覆到基体的前段，分子筛催化剂涂覆于所述基体后段。

上述技术方案中，三效催化剂可同时净化天然气车尾气中的 CO 、 HC 和 NO_x 等污染物，但同时也会生成大量副产物 NH_3 ，导致 NH_3 的排放量远超国六标准限值。为将 NH_3 排放量控制在国六标准限值以下，本发明将三效催化剂通过上述方式中的一种与分子筛催化剂结合，可将三效催化剂的净化副产物 NH_3 转化为氮气和 H_2O ，且转化率高。此分子筛催化剂采用具有 CHA 结构的小孔分子筛为载体，以铂、钨、铜或铁为活性组分，与传统的柴油车使用的选择性还原（ SCR ）催化剂有所不同。首先，对催化剂的功能要求不同，传统的柴油车使用的 SCR 催化剂的主要功能是选择性还原 NO_x ，在催化剂上发生的主要反应为： $2\text{NH}_3 + \text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ， $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ，然而天然气车中的 NO_x 主要由三效催化剂净化，所用的分子筛催化剂主要是用于 NH_3 氧化反应，在催化剂上发生的反应 $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ；其次，二者的使用环境不同，柴油车的尾气组成和当量燃烧的天然气车尾气组成差异较大，传统的柴油车使用的 SCR 催化剂是在富氧条件下使用，氧气在尾气中的含量在 5~10%，然而当量燃烧的天然气车尾气中氧气含量很低，平均在 0.1~0.5% 之间，上述的 SCR 催化剂再此环境下对 NH_3 的转化效率很低，而本发明的催化剂适用于该条件，在该反应条件下有很高的 NH_3 转化效率。

进一步地，所述三效催化剂和分子筛催化剂的总上载量为 150g/L~300g/L；其中，

三效催化剂和分子筛催化剂的上载量之比为 (1:3) ~ (3:1)。

其中，采用分区涂覆时，前段三效催化剂和后段分子筛催化剂的涂覆高度之比为 2:1~1:2。

优选地，所述三效催化剂和分子筛催化剂的总上载量为 200g/L~300g/L；其中，

三效催化剂和分子筛催化剂的上载量之比为 (1:2) ~ (2:1)。

更优选地，所述三效催化剂和分子筛催化剂的总上载量为 200g/L~250g/L；其中，

三效催化剂和分子筛催化剂的上载量之比为 (1:1) ~ (2:1)。

进一步地, 所述三效催化剂的载体为镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体中的一种或几种的组合物, 活性组分为铂、钯、铑中的一种或几种的组合物。

进一步地, 所述三效催化剂载体中, 镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体的重量配比为 (0~1): (0~0.2): (0~0.2): (0~1)。

优选地, 所述三效催化剂载体中, 镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体的重量配比为 (0~0.8): (0~0.1): (0~0.2): (0.2~1)。

更优选地, 所述三效催化剂载体中, 镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体的重量配比为 (0.2~0.5): (0~0.1): (0~0.2): (0.2~0.5)。

进一步地, 所述三效催化剂的活性组分含量为 80~200g/ft³。

优选地, 所述三效催化剂的活性组分含量为 120~180g/ft³。

更优选地, 所述三效催化剂的活性组分含量为 120~150g/ft³。

进一步地, 所述三效催化剂活性组分中, 铂、钯、铑的重量配比为 (0~1): (0.5~1): (0.01~0.5)。

优选地, 所述三效催化剂活性组分中, 铂、钯、铑的重量配比为 (0~0.5): (0.5~1): (0.05~0.2)。

更优选地, 所述三效催化剂活性组分中, 铂、钯、铑的重量配比为 (0.2~0.5): (0.5~0.8): (0.05~0.2)。

进一步地, 所述分子筛催化剂的载体为小孔分子筛材料, 活性组分为铂、钯、铜或铁。

进一步地, 所述分子筛催化剂的载体为含 CHA 晶体骨架结构的硅铝酸盐分子筛或硅铝磷酸盐分子筛中的一种或两种。

进一步地, 所述分子筛催化剂的活性组分含量为 0~5%。

优选地, 所述分子筛催化剂的活性组分含量为 0.1~3%。

更优选地, 所述分子筛催化剂的活性组分含量为 0.5~2%。

本发明的集成三效和分子筛催化剂系统, 所述基体优选为蜂窝陶瓷基体。

本发明还提供了上述催化剂系统的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

1) 三效催化剂粉料制备:

将三效催化剂活性组分前驱体喷淋加入到三效催化剂基体, 边加边搅拌, 喷淋完成后, 继续搅拌 1~2 小时, 至于 120℃烘箱中烘干 6~8 小时, 然后在 500~600℃焙烧 1~2 小时, 即得三效催化剂粉料;

2) 分子筛催化剂粉料制备:

将分子筛催化剂活性组分前驱体以离子交换法交换到分子筛骨架内，洗涤，过滤，然后于 120℃ 的烘箱内烘干 6~8 小时，经 500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得分子筛催化剂粉料；

3) 集成催化剂体系制备：

S01. 将三效催化剂粉料和分子筛催化剂粉料分别与 1~5wt.% 的粘接剂混合，球磨制浆，得三效催化剂浆料和分子筛催化剂浆料；

将三效催化剂粉料和分子筛催化剂粉料混合后与 1~5wt.% 的粘接剂混合，球磨制浆，得混合催化剂浆料；

S02. 集成催化剂体系制备

将混合催化剂浆料涂覆到基体表面，干燥后，500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系；或者，

将三效催化剂浆料涂覆到基体表面，干燥后，继续涂覆分子筛催化剂浆料，干燥后，500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系；或者，

将 1/3~2/3 三效催化剂浆料涂覆于基体表面，干燥后，涂覆分子筛催化剂浆料，干燥后，继续涂覆剩余的三效催化剂浆料，干燥后，500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系；或者，

将三效催化剂浆料涂覆于基体前段表面，分子筛催化剂浆涂覆于基体后段表面，干燥后，500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系。

所述活性组分前驱体是指各活性组分的硝酸盐、硝酸四胺盐或其它无机盐，示例性地，所述活性组分前驱体为硝酸铂、硝酸钯、硝酸铑、硝酸四胺铂、硝酸四胺钯、氯铂酸等。所述活性组分前驱体溶液可以是单一的活性组分前驱体溶液，也可以是多种活性组分前驱体溶液的混合溶液，或者前驱体溶液与助剂盐溶液的混合溶液。

所述粘接剂包括但不限于铝溶胶和硅溶胶，球磨过程中，控制所得浆料固含量为 25~50%。

与现有技术相比，本发明的有益效果：

本发明的当量燃烧天然气车集成催化剂体系，将三效催化剂和分子筛催化剂结合，在处理天然汽车尾气中 CO、HC 和 NO_x 等污染物的同时也能处理产生的副产物 NH₃，且对 CO、HC、NO_x 和 NH₃ 的转化率都很高。

具体实施方式

下面结合试验例及具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例，凡基于本发明内容所实现的技术均属于本发明的范围。

本发明实施例中使用的仪器和原料均为已知产品，通过购买市售产品获得。

基础实施例

一种当量燃烧天然气车集成催化剂体系，由三效催化剂、分子筛催化剂和基体组成，所述三效催化剂和分子筛催化剂涂覆于所述基体表面；其中，

所述三效催化剂和分子筛催化剂的结合方式如下：

所述分子筛催化剂均匀添加至所述三效催化剂涂层中；或者，

所述分子筛催化剂涂覆于所述三效催化剂表面；或者，

所述分子筛催化剂涂覆于两层所述三效催化剂之间；或者，

所述三效催化剂和分子筛催化剂采用分区涂覆，三效催化剂涂覆到基体的前段，分子筛催化剂涂覆于所述基体后段。

示例性地，所述三效催化剂和分子筛催化剂的结合方式可以为：

- 1) 将分子筛催化剂添加到三效催化剂涂层中，二者混合均匀后涂覆于基体表面；或者，
- 2) 先基体表面先涂覆一层三效催化剂后，再涂覆一层分子筛催化剂，使三效催化剂在底层，分子筛催化剂在上层；或者，
- 3) 在基体表面先涂覆一层三效催化剂后，再涂覆一层分子筛催化剂，然后再涂覆一层三效催化剂，使三效催化剂在底层和上层，分子筛催化剂在中间层；或者，
- 4) 将三效催化剂涂覆到基体前端，分子筛催化剂涂覆到基体后端。

上述技术方案中，三效催化剂可同时净化天然气车尾气中的 CO、HC 和 NO_x 等污染物，但同时也会生成大量副产物 NH₃，导致 NH₃ 的排放量远超国六标准限值。为将 NH₃ 排放量控制在国六标准限值以下，本发明在三效催化剂的基础上引入了分子筛催化剂，分子筛催化剂可将三效催化剂的净化副产物 NH₃ 转化为氮气和水，且转化率高。此分子筛催化剂采用具有 CHA 结构的小孔分子筛为载体，以铂、钨、铜或铁为活性组分，与传统的柴油车使用的选择性还原 (SCR) 催化剂有所不同。首先，对催化剂的功能要求不同，传统的柴油车使用的 SCR 催化剂的主要功能是选择性还原 NO_x，在催化剂上发生的主要反应为： $2\text{NH}_3 + \text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ， $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ，然而天然气车中的 NO_x 主要由三效催化剂净化，所用的分子筛催化剂主要是用于 NH₃ 氧化反应，在催化剂上发生的反应 $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ；其次，二者的使用环境不同，柴油车的尾气组成和当量燃烧的天然气车尾气组成差异较大，传统的柴油车使用的 SCR 催化剂是在富氧条件下使用，氧气在尾气中的含量在 5~10%，然而当量燃烧的天然气车尾气中氧气含量很低，平均在 0.1~0.5% 之间，上述的 SCR 催化剂再此环境下对 NH₃ 的转化效率很低，而本发明的催化剂适用于该条件，在该反应条件下有很高的 NH₃ 转化效率。

进一步地，所述三效催化剂和分子筛催化剂的总上载量为 150g/L~300g/L；其中，

三效催化剂和分子筛催化剂的上载量之比为 (1:3) ~ (3:1)。

其中,采用分区涂覆时,前段三效催化剂和后段分子筛催化剂的涂覆高度之比为 2:1~1:2。

优选地,所述三效催化剂和分子筛催化剂的总上载量为 200g/L~300g/L; 其中,

三效催化剂和分子筛催化剂的上载量之比为 (1:2) ~ (2:1)。

更优选地,所述三效催化剂和分子筛催化剂的总上载量为 200g/L~250g/L; 其中,

三效催化剂和分子筛催化剂的上载量之比为 (1:1) ~ (2:1)。

示例性地,所述三效催化剂和分子筛催化剂的总上载量可以为 150g/L、170g/L、200g/L、230g/L、250g/L、270g/L 或者 300g/L 等; 三效催化剂和分子筛催化剂的上载量之比可以为 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1 等。

进一步地,所述三效催化剂的载体为镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体中的一种或几种的组合物,活性组分为铂、钯、铑中的一种或几种的组合物。

进一步地,所述三效催化剂载体中,镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体的重量配比为 (0~1): (0~0.2): (0~0.2): (0~1)。

优选地,所述三效催化剂载体中,镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体的重量配比为 (0~0.8): (0~0.1): (0~0.2): (0.2~1)。

更优选地,所述三效催化剂载体中,镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体的重量配比为 (0.2~0.5): (0~0.1): (0~0.2): (0.2~0.5)。

示例性地,所述三效催化剂载体中,镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体的重量配比可以为 0.1:0.2:0.2:1, 或者 0.5:0.1:0.1:0.5, 或者 0.2:0.1:0.2:0.3, 或者 0.8:0.05:0.2:0.2 等。

进一步地,所述三效催化剂的活性组分含量为 80~200g/ft³。

优选地,所述三效催化剂的活性组分含量为 120~180g/ft³。

更优选地,所述三效催化剂的活性组分含量为 120~150g/ft³。

示例性地,所述三效催化剂的活性组分含量可以为 100g/ft³、170g/ft³、190g/ft³。

进一步地,所述三效催化剂活性组分中,铂、钯、铑的重量配比为 (0~1): (0.5~1): (0.01~0.5)。

优选地,所述三效催化剂活性组分中,铂、钯、铑的重量配比为 (0~0.5): (0.5~1): (0.05~0.2)。

更优选地,所述三效催化剂活性组分中,铂、钯、铑的重量配比为 (0.2~0.5): (0.5~0.8): (0.05~0.2)。

示例性地,所述催化剂活性组分中,铂、钯、铑的重量配比可以为 0.3:0.6:0.1。

进一步地，所述分子筛催化剂的载体为小孔分子筛材料，活性组分为铂、钯、铜或铁。

进一步地，所述分子筛催化剂的载体为含CHA晶体骨架结构的硅铝酸盐分子筛或硅铝磷酸盐分子筛中的一种或两种。

进一步地，所述分子筛催化剂的活性组分含量为0~5%。

优选地，所述分子筛催化剂的活性组分含量为0.1-3%。

更优选地，所述分子筛催化剂的活性组分含量为0.5-2%。

示例性地，所述分子筛催化剂的活性组分含量可以为1.0%、1.5%或者2.5%等。

本发明的集成三效和分子筛催化剂系统，所述基体优选为蜂窝陶瓷基体。

本发明还提供了上述催化剂系统的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

1) 三效催化剂粉料制备：

将三效催化剂活性组分前驱体喷淋加入到三效催化剂基体，边加边搅拌，喷淋完成后，继续搅拌1~2小时，至于120℃烘箱中烘干6~8小时，然后在500~600℃焙烧1~2小时，即得三效催化剂粉料；示例性地，喷淋完成后，可继续搅拌1.5小时，至于120℃烘箱中烘干7小时，然后在550℃焙烧1.5小时；

2) 分子筛催化剂粉料制备：

将分子筛催化剂活性组分前驱体以离子交换法交换到分子筛骨架内，洗涤，过滤，然后于120℃的烘箱内烘干6~8小时，经500~650℃焙烧1~2小时，即得分子筛催化剂粉料；示例性地，可于120℃的烘箱内烘干7小时，经600℃焙烧1.5小时；

3) 集成催化剂体系制备：

S01. 将三效催化剂粉料和分子筛催化剂粉料分别与1~5wt.%的粘接剂混合，球磨制浆，得三效催化剂浆料和分子筛催化剂浆料；

将三效催化剂粉料和分子筛催化剂粉料混合后与1~5wt.%的粘接剂混合，球磨制浆，得混合催化剂浆料；

示例性地，粘合剂的用量可以为1wt.%、2.5wt.%、3wt.%、5wt.%；

S02. 集成催化剂体系制备

将混合催化剂浆料涂覆到基体表面，干燥后，500~650℃焙烧1~2小时，即得集成催化剂体系；示例性地，干燥后可于600℃焙烧1.5小时；或者，

将三效催化剂浆料涂覆到基体表面，干燥后，继续涂覆分子筛催化剂浆料，干燥后，500~650℃焙烧1~2小时，即得集成催化剂体系；示例性地，干燥后可于600℃焙烧1.5小时；或者，

将1/3~2/3三效催化剂浆料涂覆于基体表面，干燥后，涂覆分子筛催化剂浆料，干燥后，

继续涂覆剩余的三效催化剂浆料，干燥后，500~650℃焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系；示例性地，干燥后可于 600℃焙烧 1.5 小时；或者，

将三效催化剂浆料涂覆于基体前段表面，分子筛催化剂浆涂覆于基体后段表面，干燥后，500~650℃焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系；示例性地，干燥后可于 600℃焙烧 1.5 小时。

所述活性组分前驱体是指各活性组分的硝酸盐、硝酸四胺盐或其它无机盐，示例性地，所述活性组分前驱体为硝酸铂、硝酸钯、硝酸铑、硝酸四胺铂、硝酸四胺钯、氯铂酸等。所述活性组分前驱体溶液可以是单一的活性组分前驱体溶液，也可以是多种活性组分前驱体溶液的混合溶液，或者前驱体溶液与助剂盐溶液的混合溶液。

所述粘接剂包括但不限于高粘、铝溶胶和硅溶胶，球磨过程中，控制所得浆料固含量为 25~50%。示例性地，浆料固含量可为 25%、35%、40%、50%。

实施例

对比例 1

将钯含量为 4.13g 的硝酸钯溶液加入到 96g 钨改性的氧化铝中，采用喷淋的方式将贵金属溶液添加到改性氧化铝材料中，边加边搅拌，贵金属溶液喷淋完成后，继续搅拌 1h，然后经 120℃烘干 6h，550℃焙烧 2 小时后，得 4.13%Pd 的贵金属粉料。用同样的方式将 Pt 含量为 3.53g 的硝酸铂溶液加入到 96.47g 铈锆固溶体中可得 3.53%Pt 贵金属粉料。用同样的方式将 Rh 含量为 0.6g 的硝酸铑溶液加入到 99.4g 铈锆固溶体中可得 0.6%Rh 贵金属粉料。将 50.77wt%的上述 Pd 贵金属粉料、26.72wt%的上述 Pt 贵金属粉料、17.52wt%的上述 Rh 贵金属粉料和 4.99wt%高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 1。将浆料 1 按干基涂覆量为 168.4g/L 涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体上，经 120℃干燥后，500℃焙烧 2 小时后，得贵金属含量为 150g/ft³ 的天然气尾气净化催化剂。催化剂体积φ 1 英寸×2 英寸。

实施例 1

催化剂采用单层涂覆，将钯含量为 4.13g 的硝酸钯溶液加入到 96g 钨改性的氧化铝中，采用喷淋的方式将贵金属溶液添加到改性氧化铝材料中，边加边搅拌，贵金属溶液喷淋完成后，继续搅拌 1h，然后经 120℃烘干过夜，550℃焙烧 2 小时后，得 4.13%Pd 的贵金属粉料。用同样的方式将 Pt 含量为 3.53g 的硝酸铂溶液加入都 96.47g 铈锆固溶体中可得 3.53%Pt 贵金属粉料。用同样的方式将 Rh 含量为 0.6g 的硝酸铑溶液加入都 99.4g 铈锆固溶体中可得 0.6%Rh 贵金属粉料。将 SAPO 分子筛置于硝酸铜溶液中进行离子交换，交换完成后进行洗涤干燥焙烧，得铜含量为 3%的 Cu-SAPO 分子筛粉料。将 36.92wt%的上述 Pd 贵金属粉料、19.43wt%的上述 Pt 贵金属粉料、12.74wt%的上述 Rh 贵金属粉料、25.91%的 3%Cu-SAPO 分子筛粉料

和 5wt% 高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 1。将浆料 1 按干基涂覆量为 231.6g/L 涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体上，经 120℃ 干燥后，500℃ 焙烧 2 小时后，得贵金属含量为 150g/ft³ 的天然气尾气净化催化剂。催化剂体积φ 1 英寸×2 英寸。

实施例 2

催化剂采用两层涂覆，将钯含量为 4.13g 的硝酸钯溶液加入到 96g 钨改性的氧化铝中，采用喷淋的方式将贵金属溶液添加到改性氧化铝材料中，边加边搅拌，贵金属溶液喷淋完成后，继续搅拌 1h，然后经 120℃ 烘干过夜，550℃ 焙烧 2 小时后，得 4.13%Pd 的贵金属粉料。用同样的方式将 Pt 含量为 3.53g 的硝酸铂溶液加入都 96.47g 铈锆固溶体中可得 3.53%Pt 贵金属粉料。用同样的方式将 Rh 含量为 0.6g 的硝酸铂溶液加入都 99.4g 铈锆固溶体中可得 0.6%Rh 贵金属粉料。将 SAPO 分子筛置于硝酸铜溶液中进行离子交换，交换完成后进行洗涤干燥焙烧，得铜含量为 3% 的 Cu-SAPO 分子筛粉料。将 50.77wt% 的上述 Pd 贵金属粉料、26.72wt% 的上述 Pt 贵金属粉料、17.52wt% 的上述 Rh 贵金属粉料和 4.99wt% 高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 1。将 95% 的 3%Cu-SAPO 分子筛粉料和 5% 的高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 2。将浆料 1 按干基涂覆量为 168.4g/L 涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体上，经 120℃ 干燥后，然后使用浆料 2 按干基涂覆量为 63.16g/L 涂覆上述涂覆了底层的催化剂上，经 120℃ 干燥，550℃ 焙烧 2 小时后，得贵金属含量为 150g/ft³ 的天然气尾气净化催化剂。催化剂体积φ 1 英寸×2 英寸。

实施例 3

催化剂采用三层涂覆，将钯含量为 4.13g 的硝酸钯溶液加入到 96g 钨改性的氧化铝中，采用喷淋的方式将贵金属溶液添加到改性氧化铝材料中，边加边搅拌，贵金属溶液喷淋完成后，继续搅拌 1h，然后经 120℃ 烘干过夜，550℃ 焙烧 2 小时后，得 4.13%Pd 的贵金属粉料。用同样的方式将 Pt 含量为 3.53g 的硝酸铂溶液加入都 96.47g 铈锆固溶体中可得 3.53%Pt 贵金属粉料。用同样的方式将 Rh 含量为 0.6g 的硝酸铂溶液加入都 99.4g 铈锆固溶体中可得 0.6%Rh 贵金属粉料。将 SAPO 分子筛置于硝酸铜溶液中进行离子交换，交换完成后进行洗涤干燥焙烧，得铜含量为 3% 的 Cu-SAPO 分子筛粉料。将 95wt% 的上述 Pd 贵金属粉料和 5% 高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 1。将 57.4wt% 的上述 Pt 贵金属粉料、37.6wt% 的上述 Rh 贵金属粉料和 5wt% 高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 2。将 95% 的 3%Cu-SAPO 分子筛粉料和 5% 的高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 2。将浆料 1 按干基涂覆量为 90g/L 涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体上，经 120℃ 干燥后，然后使用浆料 3 按干基涂覆量为 63.16g/L 涂覆上述涂覆了底层的催化剂上，经 120℃ 干燥，再进行第三次涂覆，将浆料 2 按干基涂覆量为 78.4g/L 涂覆，经 120℃ 干燥，550℃ 焙烧 2h 后，得贵金属含量为 150g/ft³ 的天然

气尾气净化催化剂。催化剂体积 ϕ 1 英寸 \times 2 英寸。

实施例 4

催化剂采用分区涂覆，将钯含量为 4.13g 的硝酸钯溶液加入到 96g 钨改性的氧化铝中，采用喷淋的方式将贵金属溶液添加到改性氧化铝材料中，边加边搅拌，贵金属溶液喷淋完成后，继续搅拌 1h，然后经 120 $^{\circ}$ C 烘干过夜，550 $^{\circ}$ C 焙烧 2 小时后，得 4.13%Pd 的贵金属粉料。用同样的方式将 Pt 含量为 1.672g 的硝酸铂溶液加入都 98.33g 铈锆固溶体中可得 3.53%Pt 贵金属粉料。用同样的方式将 Rh 含量为 0.6g 的硝酸铂溶液加入都 99.4g 铈锆固溶体中可得 0.6%Rh 贵金属粉料。将 SAPO 分子筛置于硝酸铜溶液中进行离子交换，交换完成后进行洗涤干燥焙烧，得铜含量为 3%的 Cu-SAPO 分子筛粉料。将 50.77wt%的上述 Pd 贵金属粉料、26.72wt%的上述 Pt 贵金属粉料、17.52wt%的上述 Rh 贵金属粉料和 4.99wt%高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 1。将 95%的 3%Cu-SAPO 分子筛粉料和 5%的高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 2。将浆料 1 按干基涂覆量为 200g/L 涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体的前 2/3，经 120 $^{\circ}$ C 干燥后，然后使用浆料 2 按干基涂覆量为 200g/L 涂覆上述涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体的后 1/3，经 120 $^{\circ}$ C 干燥，550 $^{\circ}$ C 焙烧 2h 后，得贵金属含量为 150g/ft 3 的天然气尾气净化催化剂。含贵金属涂层的为进气端，含分子筛涂层的为出气端。催化剂体积 ϕ 1 英寸 \times 3 英寸。

实施例 5

催化剂采用分区涂覆，将钯含量为 4.13g 的硝酸钯溶液加入到 96g 钨改性的氧化铝中，采用喷淋的方式将贵金属溶液添加到改性氧化铝材料中，边加边搅拌，贵金属溶液喷淋完成后，继续搅拌 1h，然后经 120 $^{\circ}$ C 烘干过夜，550 $^{\circ}$ C 焙烧 2 小时后，得 4.13%Pd 的贵金属粉料。用同样的方式将 Pt 含量为 1.672g 的硝酸铂溶液加入都 98.33g 铈锆固溶体中可得 3.53%Pt 贵金属粉料。用同样的方式将 Rh 含量为 0.6g 的硝酸铂溶液加入都 99.4g 铈锆固溶体中可得 0.6%Rh 贵金属粉料。将 SSZ-13 分子筛置于硝酸铂和硝酸钯溶液中进行离子交换，交换完成后进行洗涤干燥焙烧，得 0.1%Pt-0.2%Pd-SSZ-13 分子筛粉料。将 50.77wt%的上述 Pd 贵金属粉料、26.72wt%的上述 Pt 贵金属粉料、17.52wt%的上述 Rh 贵金属粉料和 4.99wt%高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 1。将 95%的 0.1%Pt-0.2%Pd-SSZ-13 分子筛粉料和 5%的高粘置于球磨罐中，加入去离子水球磨得浆料 2。将浆料 1 按干基涂覆量为 200g/L 涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体的前 2/3，经 120 $^{\circ}$ C 干燥后，然后使用浆料 2 按干基涂覆量为 200g/L 涂覆上述涂覆到堇青石蜂窝陶瓷载体的后 1/3，经 120 $^{\circ}$ C 干燥，550 $^{\circ}$ C 焙烧 2h 后，得贵金属含量为 150g/ft 3 的天然气尾气净化催化剂。含贵金属涂层的为进气端，含分子筛涂层的为出气端。催化剂体积 ϕ 1 英寸 \times 3 英寸。

对比例 2

将对比例 1 的贵金属含量为 150g/ft³ 的天然气三效催化剂置于前端，然后在三效催化剂后增加体积为φ 1 英寸×1 英寸的市售传统柴油机使用的 SCR 催化剂，将二者包裹到一起置于下列条件下进行活性测试。

将上述实施例及对比例的催化剂进行活性评价试验。试验条件如下所示：

模拟天然气发动机尾气气体体积组成：CH₄:1000ppm，CO:4000ppm，NO:1000ppm，O₂:3500ppm，H₂O:10%，CO₂:10%，N₂ 为平衡气；空速 100000h⁻¹。在 500℃时各污染物的转化率如表 1 所示。

表 1 不同实施例催化剂在 500℃时对各污染物的转化率

	CH ₄ 转化率 (%)	CO 转化率 (%)	NO 转化率 (%)	NH ₃ 生成量 (ppm)	NH ₃ 转化率 (%)
对比例 1	99	91	100	58	—
实施例 1	95	91	100	3	94.8
实施例 2	92	92	99	5	91.4
实施例 3	96	90	99	5	91.4
实施例 4	94	93	99	10	82.8
实施例 5	94	93	99	4	93.1
对比例 2	99	91	100	42	27.6

从表 1 可以看出：

1) 对比例 1 中的三效催化剂对 CO、CH₄ 和 NO 三种污染物均有很高的转化效率，平均转化率超过 90%；但是由于涂层中没有添加 SCR 催化剂，导致 NH₃ 排放较高，明显超过国六法规的排放限值（10ppm）；

2) 实施例 1~5 中添加了分子筛催化剂后，该催化剂体系在对 CO、CH₄ 和 NO 有较高转化效率的同时，还能很明显的减少副产物 NH₃ 的排放量，使尾气的排放结果满足国六法规的要求；

3) 对比例 2 中使用市售的传统柴油机 SCR 催化剂对 NH₃ 的转化有一定的效果，但是转化效率太低，不能满足国六法规排放要求。

综上所述，本发明的集成有三效催化剂和分子筛催化剂体系，在处理当量燃烧天然汽车尾气中 CO、HC 和 NO_x 等污染物的同时也能处理产生的副产物 NH₃，且对 CO、HC、NO_x 和 NH₃ 的转化率都很高。

权 利 要 求 书

1. 一种当量燃烧天然气车集成催化剂体系，其特征在于，所述催化剂体系由三效催化剂、分子筛催化剂和基体组成，所述三效催化剂和分子筛催化剂涂覆于所述基体表面；其中，所述三效催化剂和分子筛催化剂的结合方式如下：
所述分子筛催化剂均匀添加至所述三效催化剂涂层中；或者，
所述分子筛催化剂涂覆于所述三效催化剂表面；或者，
所述分子筛催化剂涂覆于两层所述三效催化剂之间；或者，
所述三效催化剂和分子筛催化剂采用分区涂覆，三效催化剂涂覆到基体的前段，分子筛催化剂涂覆于所述基体后段。
2. 如权利要求 1 所述的集成催化剂体系，其特征在于，所述三效催化剂和分子筛催化剂的总上载量为 150g/L~300g/L；其中，
三效催化剂和分子筛催化剂的上载量之比为 (1:3) ~ (3:1)。
3. 如权利要求 1 所述的集成催化剂体系，其特征在于，所述三效催化剂的载体为镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体中的一种或几种的组合物，活性组分为铂、钯、铑中的一种或几种的组合物。
4. 如权利要求 3 所述的集成催化剂体系，其特征在于，所述三效催化剂载体中，镧改性氧化铝、氧化锆、二氧化铈、铈锆固溶体的重量配比为 (0~1): (0~0.2): (0~0.2): (0~1)。
5. 如权利要求 3 所述的集成催化剂体系，其特征在于，所述三效催化剂的活性组分含量为 80~200g/ft³。
6. 如权利要求 3 所述的集成催化剂体系，其特征在于，所述三效催化剂活性组分中，铂、钯、铑的重量配比为 (0~1): (0.5~1): (0.01~0.5)。
7. 如权利要求 1 所述的集成催化剂体系，其特征在于，所述分子筛催化剂的载体为小孔分子筛材料，活性组分为铂、钯、铜、铁中的一种或几种。
8. 如权利要求 7 所述的集成催化剂体系，其特征在于，所述分子筛催化剂的载体为含 CHA 晶体骨架结构的硅铝酸盐分子筛或硅铝磷酸盐分子筛中的一种或两种。
9. 如权利要求 7 所述的集成催化剂体系，其特征在于，所述分子筛催化剂的活性组分含量为 0~5%。
10. 权利要求 1~9 任一项所述的集成催化剂体系的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
1) 三效催化剂粉料制备：
将三效催化剂活性组分前驱体喷淋加入到三效催化剂载体，边加边搅拌，喷淋完成后，继续搅拌 1~2 小时，至于 120℃烘箱中烘干 6~8 小时，然后在 500~600℃焙烧 1~2 小

时，即得三效催化剂粉料；

2) 分子筛催化剂粉料制备：

将分子筛催化剂活性组分前驱体以离子交换法交换到分子筛骨架内，洗涤，过滤，然后于 120℃ 的烘箱内烘干 6~8 小时，经 500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得分子筛催化剂粉料；

3) 集成催化剂体系制备：

S01. 将三效催化剂粉料和分子筛催化剂粉料分别与 1~5wt.% 的粘接剂混合，球磨制浆，得三效催化剂浆料和分子筛催化剂浆料；

将三效催化剂粉料和分子筛催化剂粉料混合后与 1~5wt.% 的粘接剂混合，球磨制浆，得混合催化剂浆料；

S02. 集成催化剂体系制备

将混合催化剂浆料涂覆到基体表面，干燥后，500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系；或者，

将三效催化剂浆料涂覆到基体表面，干燥后，继续涂覆分子筛催化剂浆料，干燥后，500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系；或者，

将 1/3~2/3 三效催化剂浆料涂覆于基体表面，干燥后，涂覆分子筛催化剂浆料，干燥后，继续涂覆剩余的三效催化剂浆料，干燥后，500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系；或者，

将三效催化剂浆料涂覆于基体前段表面，分子筛催化剂浆涂覆于基体后段表面，干燥后，500~650℃ 焙烧 1~2 小时，即得集成催化剂体系。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/089172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/46(2006.01)i; B01J 29/76(2006.01)i; B01J 29/85(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/30(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; F23G 7/06(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/-; B01J 37/-; F23G 7/-

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, VEN, CNKI, ISI Web of Knowledge, 读秀, DUXIU: 催化剂, 净化, 尾气, 废气, 铂, 钯, 铑, 钼, 锆, 氧化铝, 铜, 铁, 分子筛, 沸石, catalyst, pur+, waste gas, exhaust, tail gas, Pt, platinum, Pd, palladium, Rh, rhodium, Ce, cerium, Zr, Zirconium, alumina, aluminum, Fe, iron, Cu, copper, molecular sieve, zeolite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108472636 A (BASF SE; N. E. CHEMCAT CORP.) 31 August 2018 (2018-08-31) description, paragraphs 10-36, and embodiments 11 and 15	1-10
A	CN 108136373 A (BASF SE) 08 June 2018 (2018-06-08) entire description	1-10
A	WO 2013029149 A1 (POLYVALOR SOC EN COMMANDITE ET AL.) 07 March 2013 (2013-03-07) entire description	1-10
A	US 5179053 A (FORD MOTOR CO) 12 January 1993 (1993-01-12) entire description	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

05 August 2019

Date of mailing of the international search report

23 August 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/089172

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108472636	A	31 August 2018	MX	2018002212	A	14 August 2018
				BR	112018003261	A2	25 September 2018
				EP	3337609	A4	01 May 2019
				KR	20180075480	A	04 July 2018
				CA	2996032	A1	02 March 2017
				EP	3337609	A1	27 June 2018
				WO	2017034920	A1	02 March 2017
				US	2018229224	A1	16 August 2018
				JP	2018532573	A	08 November 2018
				CN	108136373	A	08 June 2018
US	10328388	B2	25 June 2019				
US	2018214824	A1	02 August 2018				
KR	20180025320	A	08 March 2018				
WO	2017019958	A1	02 February 2017				
JP	2018530419	A	18 October 2018				
CA	2994154	A1	02 February 2017				
EP	3328541	A1	06 June 2018				
BR	112018001864	A2	18 September 2018				
MX	2018001287	A	30 April 2018				
WO	2013029149	A1	07 March 2013	US	9145350	B2	29 September 2015
				US	2015361022	A1	17 December 2015
				CA	2882925	A1	07 March 2013
				US	2014309454	A1	16 October 2014
				US	9598343	B2	21 March 2017
US	5179053	A	12 January 1993	MX	9205414	A	01 May 1993
				CA	2081933	A1	09 May 1993
				CA	2081933	C	13 August 1996

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 29/46(2006.01)i; B01J 29/76(2006.01)i; B01J 29/85(2006.01)i; B01J 37/02(2006.01)i; B01J 37/30(2006.01)i; B01J 37/08(2006.01)i; F23G 7/06(2006.01)i</p> <p>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</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J 29/-; B01J 37/-; F23G 7/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS, VEN, CNKI, ISI Web of Knowledge, 读秀: 催化剂, 净化, 尾气, 废气, 铂, 钯, 铑, 钼, 锆, 氧化铝, 铜, 铁, 分子筛, 沸石, catalyst, pur+, waste gas, exhaust, tail gas, Pt, platinum, Pd, palladium, Rh, rhodium, Ce, cerium, Zr, Zirconium, alumina, aluminum, Fe, iron, Cu, copper, molecular sieve, zeolite</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <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 108472636 A (巴斯夫公司 恩亿凯嘉股份有限公司) 2018年 8月 31日 (2018 - 08 - 31) 说明书第10-36段, 实施例11, 实施例15</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108136373 A (巴斯夫公司) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013029149 A1 (POLYVALOR SOC EN COMMANDITE等) 2013年 3月 7日 (2013 - 03 - 07) 说明书全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5179053 A (FORD MOTOR CO) 1993年 1月 12日 (1993 - 01 - 12) 说明书全文</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	X	CN 108472636 A (巴斯夫公司 恩亿凯嘉股份有限公司) 2018年 8月 31日 (2018 - 08 - 31) 说明书第10-36段, 实施例11, 实施例15	1-10	A	CN 108136373 A (巴斯夫公司) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 说明书全文	1-10	A	WO 2013029149 A1 (POLYVALOR SOC EN COMMANDITE等) 2013年 3月 7日 (2013 - 03 - 07) 说明书全文	1-10	A	US 5179053 A (FORD MOTOR CO) 1993年 1月 12日 (1993 - 01 - 12) 说明书全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 108472636 A (巴斯夫公司 恩亿凯嘉股份有限公司) 2018年 8月 31日 (2018 - 08 - 31) 说明书第10-36段, 实施例11, 实施例15	1-10															
A	CN 108136373 A (巴斯夫公司) 2018年 6月 8日 (2018 - 06 - 08) 说明书全文	1-10															
A	WO 2013029149 A1 (POLYVALOR SOC EN COMMANDITE等) 2013年 3月 7日 (2013 - 03 - 07) 说明书全文	1-10															
A	US 5179053 A (FORD MOTOR CO) 1993年 1月 12日 (1993 - 01 - 12) 说明书全文	1-10															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2019年 8月 5日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2019年 8月 23日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>王祖鹁</p> <p>电话号码 62084691</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/089172

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	108472636	A	2018年 8月 31日	MX	2018002212	A	2018年 8月 14日
				BR	112018003261	A2	2018年 9月 25日
				EP	3337609	A4	2019年 5月 1日
				KR	20180075480	A	2018年 7月 4日
				CA	2996032	A1	2017年 3月 2日
				EP	3337609	A1	2018年 6月 27日
				WO	2017034920	A1	2017年 3月 2日
				US	2018229224	A1	2018年 8月 16日
				JP	2018532573	A	2018年 11月 8日
				CN	108136373	A	2018年 6月 8日
US	10328388	B2	2019年 6月 25日				
US	2018214824	A1	2018年 8月 2日				
KR	20180025320	A	2018年 3月 8日				
WO	2017019958	A1	2017年 2月 2日				
JP	2018530419	A	2018年 10月 18日				
CA	2994154	A1	2017年 2月 2日				
EP	3328541	A1	2018年 6月 6日				
BR	112018001864	A2	2018年 9月 18日				
MX	2018001287	A	2018年 4月 30日				
WO	2013029149	A1	2013年 3月 7日	US	9145350	B2	2015年 9月 29日
				US	2015361022	A1	2015年 12月 17日
				CA	2882925	A1	2013年 3月 7日
				US	2014309454	A1	2014年 10月 16日
				US	9598343	B2	2017年 3月 21日
US	5179053	A	1993年 1月 12日	MX	9205414	A	1993年 5月 1日
				CA	2081933	A1	1993年 5月 9日
				CA	2081933	C	1996年 8月 13日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)