

(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  
2025 年 2 月 20 日 (20.02.2025)



(10) 国际公布号  
**WO 2025/035850 A1**

(51) 国际专利分类号:

**B01J 23/02** (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2024/092563

(22) 国际申请日:

2024 年 5 月 11 日 (11.05.2024)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

202311032836.5 2023年8月16日 (16.08.2023) CN

(71) 申请人:东风汽车集团股份有限公司(**DONGFENG MOTOR GROUP CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市武汉经济技术开发区东风大道特1号, Hubei 430056 (CN)。

(72) 发明人:熊芬(**XIONG, Fen**); 中国湖北省武汉市武汉经济技术开发区东风大道特1号, Hubei 430056 (CN)。赵浩远(**ZHAO, Haoyuan**); 中国湖北省武汉市武汉经济技术开发区东风大道特1号, Hubei 430056 (CN)。刘丹丹(**LIU, Dandan**); 中国湖北省武汉市武汉经济技术开发区东

风大道特1号, Hubei 430056 (CN)。陈超(**CHEN, Chao**); 中国湖北省武汉市武汉经济技术开发区东风大道特1号, Hubei 430056 (CN)。吴旭(**WU, Xu**); 中国湖北省武汉市武汉经济技术开发区东风大道特1号, Hubei 430056 (CN)。

(74) 代理人:武汉智权专利代理事务所(特殊普通合伙)(**WUHAN ZHIQUAN PATENT AGENT, LLP**); 中国湖北省武汉市东湖高新区创业广场7-3栋3层302室, Hubei 430000 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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:** MODIFIED ALUMINUM OXIDE MATERIAL FOR TAIL GAS TREATMENT, PREPARATION METHOD AND THREE-WAY CATALYST

(54) 发明名称: 一种尾气处理用改性氧化铝材料、制备方法及三元催化剂

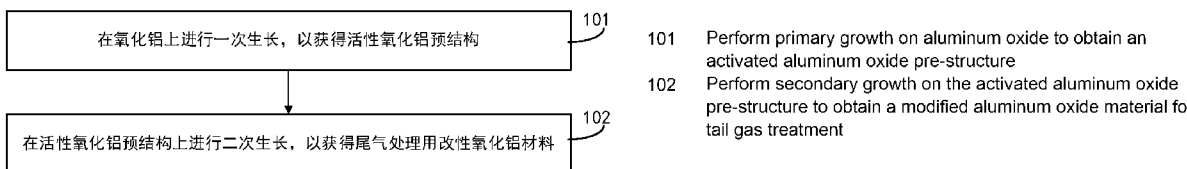


图 1

(57) **Abstract:** The present application relates to a modified aluminum oxide material for tail gas treatment, a preparation method and a three-way catalyst. The method comprises: performing primary growth on aluminum oxide to obtain an activated aluminum oxide pre-structure  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ; and performing secondary growth on the activated aluminum oxide pre-structure  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  to obtain the modified aluminum oxide material  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  for tail gas treatment, wherein the molar ratio of Si to Mg in the modified aluminum oxide material  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  for tail gas treatment is (3-7.5):1. The present application can improve the specific surface area and the high-temperature resistance of the aluminum oxide material, and inhibit a phase transformation process of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  material at a high temperature, thereby improving the high-temperature aging resistance of the aluminum oxide material, and also improving the anti-falling performance of the aluminum oxide material as a coating material.

(57) 摘要: 本申请涉及一种尾气处理用改性氧化铝材料、制备方法及三元催化剂, 其包括: 在氧化铝上进行一次生长, 以获得活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ; 在活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  上进行二次生长, 以获得尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ , 其中, 尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中的 Si 和 Mg 的摩尔比为 (3 ~ 7.5): 1。本申请可以提高氧化铝材料的比表面积和耐高温性能, 抑制  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  材料在高温下的相转变过程, 从而提高氧化铝材料的高温耐老化性能, 同时提高氧化铝材料作为涂层材料时的抗脱落性能。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

## 一种尾气处理用改性氧化铝材料、制备方法及三元催化剂

### 技术领域

本申请涉及尾气处理技术领域，特别涉及一种尾气处理用改性氧化铝材料、制备方法及三元催化剂。

### 5 背景技术

随着汽车年保有量的逐年增加，汽车尾气排放已经成为大气污染的主要来源之一。汽车尾气净化催化剂是将一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物等污染物转化为二氧化碳、水蒸气等无毒害气体的主要策略。汽车尾气净化催化剂一般由蜂窝载体和催化涂层构成，催化涂层  
10 主要由稀土氧化物、氧化铝等催化材料及贵金属活性组分组成。氧化铝材料在其中起到分散贵金属活性组分、提高比表面积等作用。氧化铝材料有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 等多种晶型，其中汽车尾气净化催化剂中应用最广泛是 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 也称活性氧化铝，它是一种多孔性、高分散度的固体材料，具有高的比表面积，优良的热稳定性和吸附性  
15 能等，其通常被认为是缺陷尖晶石的结构，氧和铝原子分别占据八面体和四面体的位置，三价的铝离子形成了尖晶石的缺陷和酸性。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种亚稳态结构，汽车运行过程中尾气温度瞬时温度有时 would 达到 $1000^\circ\text{C}$ 以上， $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （立方）随着温度的升高逐渐转变为 $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （四方）和 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （单斜），最终转变为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ （六方），导致氧  
20 化铝材料比表面积急剧降低，引起分散负载的活性组分聚集从而致使催化剂活性急剧减弱。因此，提高氧化铝材料的比表面积及热稳定性对于提高汽车尾气净化催化剂性能至关重要。

稀土储氧材料、贵金属活性组分需要通过氧化铝材料涂敷分散到堇青石、金属等载体上，而汽车行驶过程不可避免的会出现颠簸等机械冲击，尾气处理器运行过程会出现高低温热冲击，这就要求氧化铝  
25

材料在机械冲击和热冲击过程中具有良好抗脱落性能。

目前， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 通常由薄水铝石或拟薄水铝石前驱体（ $\text{AlOOH}$ ）在500-600°C下脱水制备得到，前人围绕氧化铝及其热稳定性的提高进行了大量研究，主要集中在改进制备方法以及加入不同金属元素进行改性等，碱土和稀土元素可一定程度改变氧化铝的热稳定性。CN100484621C中公开了一种具有耐高温性能的大比表面改性氧化铝的制备方法，通过添加碱金属、碱土金属、稀土元素的硝酸盐以及正硅酸乙酯对氧化铝材料进行结构改性。CN109772289A中公开了一种铜改性氧化铝的制备方法，通过添加NaBr调控氧化铝的尺寸及孔容，通过添加硝酸铜作为来源、聚乙二醇作为分散剂对氧化铝材料进行改性，新鲜样的比表面积为200-250  $\text{m}^2/\text{g}$ ，1000°C焙烧12h后比表面积为160-200  $\text{m}^2/\text{g}$ 。CN103599768A中公开了一种改性氧化铝材料的制备方法，通过添加氧化铜和氧化锆来稳定 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构，材料新鲜态比表面积为237  $\text{m}^2/\text{g}$ ，1200焙烧4h后比表面积为59  $\text{m}^2/\text{g}$ 。CN113233484 A中公开了一种耐高温高比表面活性氧化铝的制备方法，通过引入结构稳定剂为硝酸铈、硝酸铜、氢氧化钡以及表面修饰剂为碳酸氢铵，采用低热固相前驱物法结合冷冻干燥法制备了活性氧化铝材料，活性氧化铝新鲜样的比表面在300  $\text{m}^2/\text{g}$ 左右，在1100°C老化4小时后比表面积仍有110  $\text{m}^2/\text{g}$ 。如CN 102962047A公布了一种铝铈锆复合氧化物催化材料及其制备方法，采用沉淀法制备铈锆掺杂的活性氧化铝，1000°C保温4小时后最大比表面积可达145 $\text{m}^2/\text{g}$ 。《浸渍法制备改性活性氧化铝的研究》中通过等体积浸渍法制备得到的磷改性氧化铝，在1200°C下煅烧3 h后，比表面积为75.69  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

结合 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 工业化的应用现状以及系统分析上述研究，目前最常使用的是加铜等稀土元素改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料，随着排放法规的不断严格以及混动汽车占比的逐渐提升， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料的耐热性和抗脱落性能需要进一步提高。对于非稀土元素改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料，如引入硅源，

通常涉及多种有机溶剂、复杂的工艺流程、苛刻的干燥条件等，工业化规模生产困难，且目前对于氧化铝材料的抗脱落性能研究较少。

因此，亟需开发出一种具有耐高温高比表面积、优异抗脱落性能的氧化铝材料。

5

## 发明内容

本申请实施例提供一种尾气处理用改性氧化铝材料、制备方法及三元催化剂，可以提高氧化铝材料的比表面积和耐高温性能，抑制 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料在高温下的相转变过程从而提高氧化铝材料的高温耐老化性能，同时提高氧化铝材料作为涂层材料时的抗脱落性能。

第一方面，提供了一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其包括：

在氧化铝上进行一次生长，以获得活性氧化铝预结构 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ；

15 在活性氧化铝预结构 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 上进行二次生长，以获得尾气处理用改性氧化铝材料 $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，其中，尾气处理用改性氧化铝材料 $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 中的Si和Mg的摩尔比为(3~7.5):1。

一些实施例中，活性氧化铝预结构 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 中，MgO的含量为0.2-4.0wt%，BaO的含量为0.5-5.0wt%， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 占尾气处理用改性氧化铝材料 $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 总重量的5-30wt%。

一些实施例中，在氧化铝上进行一次生长，以获得活性氧化铝预结构 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，具体包括如下步骤：

25 将可溶性铝盐、可溶性镁盐、可溶性钡盐和可溶性铵盐溶于第一溶剂中制备成溶液A1；

向溶液A1中滴加碱液，使溶液A1的pH调节至7-8，搅拌均匀

后进行第一陈化处理，得到浆液 A2；

将浆液 A2 进行低温焙烧处理，并研磨，以获得活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

一些实施例中，所述可溶性铝盐、可溶性镁盐、可溶性钡盐的加入量如下：

$\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{Ba}^{2+}$ 的摩尔比为  $\text{Al}^{3+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Ba}^{2+}=(90\sim95):(0.2\sim5):(0.1\sim2)$ 。

一些实施例中，所述可溶性铝盐包括硝酸铝、硫酸铝和氯化铝中的一种或多种；

所述可溶性镁盐包括硝酸镁、硫酸镁、醋酸镁和氯化镁中的一种或多种；

所述可溶性钡盐包括硝酸钡、醋酸钡和氯化钡中的一种或多种；

所述可溶性铵盐包括硫酸铵和/或硝酸铵；

所述碱液包括氨水和/或碳酸铵。

一些实施例中，所述第一陈化处理包括：20-30°C下陈化 2-4 小时。

一些实施例中，所述低温焙烧处理包括：350-420°C下焙烧 1-3h。

一些实施例中，所述浆液 A2 进行低温焙烧处理之前，还包括：在 60-100°C下烘干。

一些实施例中，在 60-100°C下采用喷雾的方式烘干。

一些实施例中，研磨至粒度  $D_{90}$  为 5-15  $\mu\text{m}$ 。

一些实施例中，在活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  上进行二次生长，以获得尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，具体包括如下步骤：

将活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  加入到氨水中，混合均匀，得到溶液 B1；

将拟薄水铝石粉末和聚醚改性硅氧烷溶于第二溶剂中，并加入硝

酸，球磨之后再加入第二溶剂，得到溶液 B2；

将溶液 B1 升温至 70-90℃，并边搅拌边加入溶液 B2，同时加入碱液，以调节 pH 至 8-9，搅拌均匀后进行第二陈化处理，得到浆液 B3；

5 在预设气流流速下，将浆液 B3 进行第一高温焙烧处理；

再进行第二高温焙烧处理，以获得尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

一些实施例中，所述氨水的质量分数为 5~10wt%；

所述聚醚改性硅氧烷为聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性三硅  
10 氧烷、聚醚改性七甲基硅氧烷中的一种或多种。

一些实施例中，将活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  加入到氨水中时，还加入聚丙烯酸羟乙酯、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素和聚乙烯醇中的一种或多种。

一些实施例中，在超声波分散条件下，边搅拌边加入溶液 B2。

15 一些实施例中，所述浆液 B3 进行第一高温焙烧处理之前，还包括：在 100-120℃下烘干。

一些实施例中，所述第二陈化处理包括：在 40-60℃下陈化 3-5 小时。

一些实施例中，所述第一高温焙烧处理包括：在 300-500℃下焙  
20 烧 1-2h。

一些实施例中，所述第二高温焙烧处理包括：在 600-800℃下焙烧 2-5h。

一些实施例中，所述预设气流流速为 50-250 L/min。

第二方面，提供了一种尾气处理用改性氧化铝材料，其采用如上  
25 任一所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法制备而成。

第三方面，提供了一种三元催化剂，其包括如上所述的尾气处理用改性氧化铝材料。

本申请提供的技术方案带来的有益效果包括：

本申请实施例提供了一种尾气处理用改性氧化铝材料、制备方法  
及三元催化剂，为了提高活性氧化铝材料的耐高温性能和比表面积，  
目前的主要策略是在材料制备成型过程中使得氧化铝材料中形成具  
5 有高比表面积的多孔结构，同时抑制氧化铝材料在高温条件的相变过  
程，阻止氧化铝粒子之间的烧结。目前最常用的是进行稀土氧化物  
( $\text{La}_2\text{O}_3$ 等)掺杂改性，也有辅助掺杂碱土金属氧化物和二氧化硅进  
行改性的报道。而这些掺杂技术通常是一种或多种金属盐、氧化物等  
通过共沉淀法、溶胶-凝胶法等直接对氧化铝进行改性，比表面积和  
10 耐高温性能需要进一步提高。本申请通过大量研究发现：通过首先制  
备Mg、Ba改性的活性氧化铝预结构，即 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，然后再在  
该结构的基础上生长形成Si改性的活性氧化铝结构（二次生长），控  
制Si和Mg的摩尔比为（3~7.5）：1，在不掺杂稀土氧化物的情况下可  
以获得具有耐高温、高比表面积的改性氧化铝材料。同时意外的发现，  
15 由该方法制备的改性氧化铝材料在制备成浆料涂覆到陶瓷载体上时，  
可以显著提高三元催化剂涂层的抗脱落性能。

## 附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例  
20 描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的  
附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在  
不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本申请实施例提供的尾气处理用改性氧化铝材料的制备  
方法流程图；

25 图 2 为本申请实施例提供的获得活性氧化铝预结构的流程图；

图 3 为本申请实施例提供的在活性氧化铝预结构上进行二次生  
长，以获得尾气处理用改性氧化铝材料的流程图。

## 具体实施方式

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请的一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范

参见图 1 所示，本申请实施例提供了一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其包括如下步骤：

101：在氧化铝上进行一次生长，以获得活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

102：在活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  上进行二次生长，以获得尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，其中，尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中的 Si 和 Mg 的摩尔比为 (3~7.5): 1。

$\text{SiO}_2$  过高会在形成致密的玻璃相， $\text{SiO}_2$  过低难以抑制氧化铝材料的高温老化相变，因此，通过大量试验研究后，将 Si 和 Mg 的摩尔比确定为 (3~7.5): 1，这个比例下可以提高氧化铝材料与陶瓷载体之间的附着力，提高涂层抗脱落性能，同时也提高比表面积。

为了提高活性氧化铝材料的耐高温性能和比表面积，目前的主要策略是在材料制备成型过程中使得氧化铝材料中形成具有高比表面积的多孔结构，同时抑制氧化铝材料在高温条件的相变过程，阻止氧化铝粒子之间的烧结。目前最常用的是进行稀土氧化物 ( $\text{La}_2\text{O}_3$  等) 掺杂改性，也有辅助掺杂碱土金属氧化物和二氧化硅进行改性的报道。而这些掺杂技术通常是一种或多种金属盐、氧化物等通过共沉淀法、溶胶-凝胶法等直接对氧化铝进行改性，比表面积和耐高温性能需要进一步提高。本申请通过大量研究发现：通过首先制备 Mg、Ba

改性的活性氧化铝预结构，即 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，然后再在该结构的基础上生长形成Si改性的活性氧化铝结构（二次生长），控制Si和Mg的摩尔比为（3~7.5）：1，在不掺杂稀土氧化物的情况下可以获得具有耐高温、高比表面积改性氧化铝材料。同时意外的发现，由该方法制备的改性氧化铝材料在制备成浆料涂覆到陶瓷载体上时，可以显著提高三元催化剂涂层的抗脱落性能。

其中，活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中， $\text{MgO}$  的含量为 0.2-4.0wt%， $\text{BaO}$  的含量为 0.5-5.0wt%，而该活性氧化铝预结构中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  占尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  总重量的 5-30wt%。

参见图 2 所示，为了制备出所需要的活性氧化铝预结构，上述步骤 101 中，在氧化铝上进行一次生长，以获得活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，具体包括如下步骤：

201：将可溶性铝盐、可溶性镁盐、可溶性钡盐和可溶性铵盐溶于第一溶剂中制备成溶液 A1。

在步骤 201 中，所述可溶性铝盐、可溶性镁盐、可溶性钡盐的加入量，可以按照对应的可溶性盐中的  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  的摩尔比来确定，比如，作为示例，所述可溶性铝盐、可溶性镁盐、可溶性钡盐的加入量如下：所述可溶性铝盐中的  $\text{Al}^{3+}$ 、可溶性镁盐中的  $\text{Mg}^{2+}$  和可溶性钡盐中的  $\text{Ba}^{2+}$  的摩尔比为  $\text{Al}^{3+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Ba}^{2+}=(90\sim95):(0.2\sim5):(0.1\sim2)$ 。

可溶性铵盐的作用是在焙烧的过程中逐渐分解成气体，有助于形成多孔高比表面积结构，故可溶性铵盐可以根据实际制备需要进行添加。

需要说明的是，所述可溶性铝盐有多种选择，可以根据实际制备需要选择，比如，作为示例，所述可溶性铝盐包括硝酸铝、硫酸铝和氯化铝中的一种或多种。

需要说明的是，所述可溶性镁盐有多种选择，可以根据实际制备需要选择，比如，作为示例，所述可溶性镁盐包括硝酸镁、硫酸镁、醋酸镁和氯化镁中的一种或多种。

需要说明的是，所述可溶性钡盐有多种选择，可以根据实际制备需要选择，比如，作为示例，所述可溶性钡盐包括硝酸钡、醋酸钡和氯化钡中的一种或多种。

需要说明的是，所述可溶性铵盐有多种选择，可以根据实际制备需要选择，比如，作为示例，所述可溶性铵盐包括硝酸铵和硫酸铵中的一种或多种。

需要说明的是，第一溶剂的作用是将各个可溶性盐溶解混匀，所述第一溶剂有多种选择，可以根据实际制备需要选择，比如，作为示例，所述第一溶剂包括去离子水、蒸馏水中的一种或多种。

202：向溶液 A1 中滴加碱液，使溶液 A1 的 pH 调节至 7-8，搅拌均匀后进行第一陈化处理，得到浆液 A2；

所述第一陈化处理包括：20-30°C 下陈化 2-4 小时。

所述碱液包括氨水和/或碳酸铵。

203：将浆液 A2 在 60-100°C 下烘干后，进行低温焙烧处理，并研磨至粒度  $D_{90}$  为 5-15  $\mu\text{m}$ ，以获得活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

所述低温焙烧处理包括：350-420°C 下焙烧 1-3h。

其中，浆液 A2 的干燥方式优选为喷雾干燥的方式进行烘干。

为了制备合适结构的活性氧化铝预结构，通过添加合适比例的镁盐、钡盐以及可溶性铵盐对氧化铝进行掺杂改性，掺杂的镁、钡可以在高温固相反应过程中与氧化铝生成高热稳定性的铝酸盐分散在氧化铝材料中，抑制氧化铝在高温条件下的体相扩散和  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$  相变过程，从而提高活性氧化铝的耐老化/耐高温性能。添加的可溶性铵盐在焙烧温度附近会分解释放出氨气等气体（若采用硫酸铵，则生成氨

气和硫酸氢铵等；若采用硝酸铵，则生成氨气和氮气等），氨气气体在体系中的扩散可以促进活性氧化铝预结构中生成多孔结构，提升材料的比表面积。由于需要与二次生长过程相匹配，该制备过程中部分工艺参数控制也不同于常规的制备方法，如pH需要在7-8，陈化温度需要低于常规的陈化温度，焙烧温度一方面要达到 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成温度，另一方面又需要防止硫酸氢铵或硝酸铵继续剧烈分解。因此，对于硫酸铵而言，选择在350-420°C下焙烧；而对于硝酸铵而言，选择在200~250°C焙烧1~2h进行预分解，以防止爆炸，之后，再升温至350-420°C。

参见图3所示，为了能够在活性氧化铝预结构上进行二次生长，上述步骤102中，在活性氧化铝预结构 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 上进行二次生长，以获得尾气处理用改性氧化铝材料 $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，具体包括如下步骤：

301：将活性氧化铝预结构 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 加入到氨水中，混合均匀，得到溶液B1。

其中，搅拌后在25-35°C超声30-60min，得到混合均匀的溶液B1。

所述氨水的质量分数为5~10wt%，利用氨水调节溶液pH值。

将活性氧化铝预结构 $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 加入到氨水中时，还加入聚丙烯酸羟乙酯、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素和聚乙烯醇中的一种或多种。

302：将拟薄水铝石粉末和聚醚改性硅氧烷溶于第二溶剂中，并加入硝酸，球磨一段时间（比如0.5~1h）之后再加入第二溶剂，以将得到的溶胶状态的粘稠物进行稀释，得到溶液B2。

硝酸的作用是促进形成拟薄水铝石凝胶网络。

本申请是利用胶溶法制备氧化铝：利用拟薄水铝石胶溶指数较大的特点，采用酸作胶溶剂而制备氧化铝的一种方法。在胶溶过程中，胶溶剂中的 $\text{H}^+$ 离子吸附在拟薄水铝石颗粒上，形成新的颗粒。在搅

拌/球磨的作用下，新颗粒不断吸附其它拟薄水铝石颗粒。通过  $H^+$  离子这种“酸性桥”将多个拟薄水铝石颗粒以网状的形式连接在一起，从而使拟薄水铝石颗粒失去流动性，使拟薄水铝石溶液变为胶溶状态，后将胶溶后的拟薄水铝石焙烧即可以得到氧化铝。

5        所述第二溶剂有多种选择，可以根据实际制备需要选择，比如，作为示例，所述第二溶剂包括去离子水和/或蒸馏水。

所述聚醚改性硅氧烷为聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性三硅氧烷、聚醚改性七甲基硅氧烷中的一种或多种。

10       步骤 302 中，聚醚改性硅氧烷的加入量，可以根据最终产物尾气处理用改性氧化铝材料  $SiO_2-MgO-BaO-Al_2O_3$  中的 Si 的含量反算得到。

另外，需要说明的是，活性氧化铝预结构  $MgO-BaO-Al_2O_3$  中的  $Al_2O_3$  在最终产物尾气处理用改性氧化铝材料  $SiO_2-MgO-BaO-Al_2O_3$  中的  $Al_2O_3$  总重量的占比并不多，也就是说，活性氧化铝预结构  $MgO-BaO-Al_2O_3$  中的  $Al_2O_3$  对最终产物尾气处理用改性氧化铝材料  $SiO_2-MgO-BaO-Al_2O_3$  中的  $Al_2O_3$  的贡献并不高，其中的差值是由  $Al_2O_3$  的另一个来源即拟薄水铝石粉末提供的，故拟薄水铝石粉末的加入量可以由二者反算出来。

20       需要说明的是，上述步骤 301 和 302 并无严格的时间先后顺序，也即二者可以同时进行，也可以先制备溶液 B2 再制备溶液 B1。

303：将溶液 B1 升温至  $70-90^{\circ}C$ ，并边搅拌边加入溶液 B2，同时加入碱液，以调节 pH 至 8-9，搅拌均匀后进行第二陈化处理，得到浆液 B3。

所述第二陈化处理包括：在  $40-60^{\circ}C$  下陈化 3-5 小时。

25       在加入溶液 B2 的过程中，优选增加超声波分散。

304：在预设气流流速下，将浆液 B3 进行第一高温焙烧处理。

其中，所述浆液 B3 进行第一高温焙烧处理之前，还包括：在

100-120°C下烘干。

所述第一高温焙烧处理包括：在 300-500°C下焙烧 1-2h。

所述预设气流流速为 50-250 L/min。

305：再进行第二高温焙烧处理，以获得尾气处理用改性氧化铝  
5 材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

所述第二高温焙烧处理包括：在 600-800°C下焙烧 2-5h。

在进行二次生长之前，首先将活性氧化铝预结构研磨成合适粒径  
大小的粉末，以利于为二次生长提供合适尺寸的生长基底，然后将相  
应粉末通过超声均匀分散到氨水溶液中。为了引入Si掺杂改性，又要  
10 避免在制备过程中引入有机溶剂，本申请采用将聚醚改性硅氧烷添加  
到拟薄水铝石中进行改性。避免有机溶剂的引入，一方面可以使得材  
料制备过程中更加绿色，另一方面有利于活性氧化铝在水性的活性氧  
化铝预结构体系中进行二次生长，防止出现分相。为了使得掺杂硅改  
性的活性氧化铝能够均匀的在活性氧化铝预结构粒子的表面进行二  
15 次生长，防止活性氧化铝预结构粒子发生团聚，活性氧化铝预结构粉  
末加入到氨水溶液中时优选添加聚丙烯酸羟乙酯、羟丙基甲基纤维  
素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇等调控溶液的粘度；通过在二次生长过  
程增加超声分散，进一步促进粒子的均生长和分散。

本申请提出的焙烧工艺与常规的焙烧工艺类似，主要目的是使得  
20 拟薄水铝石完全转化成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，不同之处在于：对于硫酸铵而言，未  
完全转化的硫酸铵以及生成的硫酸氢铵会在该过程中进一步分解生  
成氨气、氮气、二氧化硫及水蒸汽等气体，对于硝酸铵而言，未完全  
转化硝酸铵会在该过程中进一步分解生成氨气、氮气及水蒸汽等气  
体。为了防止气体的非均匀扩散和局部聚集，需要在300-500°C时调  
25 控气体的流速。合适的气体流速控制一方面可以让扩散的气体在氧化  
铝材料中形成多孔结构，进一步提高比表面积，另一方面也保证二氧  
化硫等废气从体系中排除，防止残留在其中在制备涂层浆料时毒害贵

金属催化剂。

本申请实施例还提供了一种尾气处理用改性氧化铝材料，其采用如上任一所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法制备而成。

本申请实施例还提供了一种三元催化剂，其包括如上所述的尾气  
5 处理用改性氧化铝材料。该三元催化剂还包括铈锆基储氧材料、助剂材料以及 Pt、Pd、Rh 中至少一种贵金属。

以下通过几个实施例和对比例对本申请进行详细说明。

## 表征方法

### 10 1、比表面积表征

对各实施例和对比例的改性氧化铝材料样品分别进行新鲜制得（老化前）以及 1100℃高温老化后（老化后）的比表面积表征。比表面积测试方法如下：首先将样品在 300 °C真空条件下预处理 3 h，然后以高纯 N<sub>2</sub> 为吸附气体，在-196 °C（液氮）下进行吸附测试，在  
15 25℃下进行脱附测试，采用 BET 法计算样品的比表面积（Autosorb SI 型全自动比表面-孔径分析仪，Quantachrome）。比表面积的保留率=老化后的比表面积/老化前的比表面积×100%。

### 2、抗脱落性能表征

首先按照本申请制备三元催化剂涂层浆料，为了更好评价涂层材料在实际应用过程中在高低温环境、机械冲击等条件下的抗脱落性能，本申请采取超声振动和热冲击两种方法来衡量涂层的牢固度。脱落率=(涂覆后质量-测试后质量)/(涂覆后质量-涂覆前质量)×100%。  
20

#### (1) 超声振动

将涂覆有三元催化剂涂层材料的样品放置在盛有石油醚的密封容器中，然后将该容器放置在超声清洗器中超声波作用 30 分钟，然后  
25 后将样品取出并烘干，称量样品的质量并计算脱落率。

#### (2) 热冲击

将涂覆有三元催化剂涂层材料的样品放置在 1000°C 的马弗炉中保持 20min, 取出样品迅速浸于 0~10°C 的冷水中, 然后将样品再进行超声波作用促进脱落材料的分离 (作用时间不长于 1 分钟), 如此反复操作多次后至质量不再减少, 称量样品的质量并计算脱落率。

5

### 实施例 1

一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法:

步骤 (1): 称取 33.48g 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约 10g) 和 3.35g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 按照  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{MgO}$  的含量为 1wt%、  
10  $\text{BaO}$  的含量为 2wt% 称取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 将相应的可溶性盐溶解于去离子水中制备成溶液 A1, 均匀混合的溶液中滴加氨水, 使溶液的 pH 调节至 7, 搅拌均匀后在 25°C 下陈化 2 小时, 得到浆液 A2;

步骤 (2): 将浆液 A2 在 80°C 下喷雾干燥, 然后在 350°C 下低温  
15 焙烧 3h, 将焙烧后的样品研磨成粒度  $D_{90}$  为 10  $\mu\text{m}$  的 P 粉末 ( $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ );

步骤 (3): 将步骤 (2) 制备的 P 粉末添加至质量分数为 10wt% 的氨水溶液中, 搅拌后在 25°C 超声 60min 制备成溶液 B1; 按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 90g 称取拟薄水铝石粉末、按照 Si 和 Mg 的摩尔比为 6: 1 量  
20 取聚醚改性聚二甲基硅氧烷溶液, 将其溶解于去离子水中并加入硝酸, 分两次球磨 1h, 再加入一定量的去离子水制备得到溶液 B2;

步骤 (4): 将溶液 B1 升温至 70°C, 在该温度下向溶液 B1 中边搅拌边加入溶液 B2, 在加入溶液 B2 的过程中使用超声波分散, 同时通过添加氨水使浆液的 pH 调节至 8, 搅拌均匀后在 40°C 下陈化 3 小  
25 时;

步骤 (5): 将步骤 (4) 陈化得到的浆液在 100°C 下烘干, 然后在 400°C 下焙烧 2h, 该过程中保持气体流速在 200 L/min, 最后在

800°C 下焙烧 4h，得到尾气处理用改性氧化铝材料 (SiO<sub>2</sub>-MgO-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

## 实施例 2

5 一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法：

步骤 (1)：称取 33.48g 的 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 约 10g) 和 3.35g 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，按照 MgO-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 MgO 的含量为 4wt%、BaO 的含量为 2wt% 称取 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 和 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>，将相应的可溶性盐溶解于去离子水中制备成溶液 A1，均匀混合的溶液中滴加氨水，  
10 使溶液的 pH 调节至 7，搅拌均匀后在 25°C 下陈化 2 小时，得到浆液 A2；

步骤 (2)：将浆液 A2 在 80°C 下喷雾干燥，然后在 350°C 下低温焙烧 3h，将焙烧后的样品研磨成粒度 D<sub>90</sub> 为 10 μm 的 P 粉末 (MgO-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)；

15 步骤 (3)：将步骤 (2) 制备的 P 粉末添加至质量分数为 10wt% 的氨水溶液中，搅拌后在 25°C 超声 60min 制备成溶液 B1；按照 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 90g 称取拟薄水铝石粉末、按照 Si 和 Mg 的摩尔比为 3:1 量取聚醚改性聚二甲基硅氧烷溶液，将其溶解于去离子水中并加入硝酸，分两次球磨 1h，再加入一定量的去离子水制备得到溶液 B2；

20 步骤 (4)：将溶液 B1 升温至 70°C，在该温度下向溶液 B1 中边搅拌边加入溶液 B2，在加入溶液 B2 的过程中使用超声波分散，同时通过添加氨水使浆液的 pH 调节至 8，搅拌均匀后在 40°C 下陈化 3 小时；

步骤 (5)：将步骤 (4) 陈化得到的浆液在 100°C 下烘干，然后  
25 在 400°C 下焙烧 2h，该过程中保持气体流速在 200 L/min，最后在 800°C 下焙烧 4h，得到尾气处理用改性氧化铝材料 (SiO<sub>2</sub>-MgO-BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。

### 实施例 3

一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法：

步骤 (1)：称取 33.48g 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约 10g）  
5 和 3.35g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，按照  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{MgO}$  的含量为 1wt%、  
 $\text{BaO}$  的含量为 2wt% 称取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，将相应的可溶  
性盐溶解于去离子水中制备成溶液 A1，均匀混合的溶液中滴加氨水，  
使溶液的 pH 调节至 7，搅拌均匀后在 25°C 下陈化 2 小时，得到浆液  
A2；

10 步骤 (2)：将浆液 A2 在 80°C 下喷雾干燥，然后在 350°C 下低温  
焙烧 3h，将焙烧后的样品研磨成粒度  $D_{90}$  为 10  $\mu\text{m}$  的 P 粉末  
( $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )；

步骤 (3)：将步骤 (2) 制备的 P 粉末添加至质量分数为 10wt%  
的氨水溶液中，并加入聚丙烯酸羟乙酯，搅拌后在 25°C 超声 60min  
15 制备成溶液 B1；按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 90g 称取拟薄水铝石粉末、按照  
Si 和 Mg 的摩尔比为 6:1 量取聚醚改性聚二甲基硅氧烷溶液，将其  
溶解于去离子水中并加入硝酸，分两次球磨 1h，再加入一定量的去  
离子水制备得到溶液 B2；

步骤 (4)：将溶液 B1 升温至 70°C，在该温度下向溶液 B1 中边  
20 搅拌边加入溶液 B2，在加入溶液 B2 的过程中使用超声波分散，同时  
通过添加氨水使浆液的 pH 调节至 8，搅拌均匀后在 40°C 下陈化 3 小  
时；

步骤 (5)：将步骤 (4) 陈化得到的浆液在 100°C 下烘干，然后  
在 400°C 下焙烧 2h，该过程中保持气体流速在 200 L/min，最后在  
25 800°C 下焙烧 4h，得到尾气处理用改性氧化铝材料  
( $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )。

#### 实施例 4

一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法：

步骤 (1)：称取 33.48g 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约 10g）和 3.35g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，按照  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{MgO}$  的含量为 4wt%、  
5  $\text{BaO}$  的含量为 2wt% 称取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，将相应的可溶性盐溶解于去离子水中制备成溶液 A1，均匀混合的溶液中滴加氨水，使溶液的 pH 调节至 7，搅拌均匀后在 30°C 下陈化 4 小时，得到浆液 A2；

步骤 (2)：将浆液 A2 在 80°C 下喷雾干燥，然后在 420°C 下低温  
10 焙烧 1h，将焙烧后的样品研磨成粒度  $D_{90}$  为 15  $\mu\text{m}$  的 P 粉末 ( $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )；

步骤 (3)：将步骤 (2) 制备的 P 粉末添加至质量分数为 10wt% 的氨水溶液中，并加入聚丙烯酸羟乙酯，搅拌后在 25°C 超声 60min 制备成溶液 B1；按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 50g 称取拟薄水铝石粉末、按照  
15 Si 和 Mg 的摩尔比为 3:1 量取聚醚改性聚二甲基硅氧烷溶液，将其溶解于去离子水中并加入硝酸，分两次球磨 1h，再加入一定量的去离子水制备得到溶液 B2；

步骤 (4)：将溶液 B1 升温至 70°C，在该温度下向溶液 B1 中边搅拌边加入溶液 B2，在加入溶液 B2 的过程中使用超声波分散，同时  
20 通过添加氨水使浆液的 pH 调节至 8，搅拌均匀后在 60°C 下陈化 5 小时；

步骤 (5)：将步骤 (4) 陈化得到的浆液在 100°C 下烘干，然后在 400°C 下焙烧 2h，该过程中保持气体流速在 200 L/min，最后在 800°C 下焙烧 4h，得到尾气处理用改性氧化铝材料  
25 ( $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )。

#### 对比例 1

一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法：

步骤 (1)：称取 33.48g 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约 10g) 和 3.35g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 按照  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{MgO}$  的含量为 1wt%、 $\text{BaO}$  的含量为 2wt% 称取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 将相应的可溶性盐溶解于去离子水中制备成溶液 A1, 均匀混合的溶液中滴加氨水, 使溶液的 pH 调节至 7, 搅拌均匀后在 50°C 下陈化 2 小时, 得到浆液 A2;

步骤 (2) :将浆液 A2 在 80°C 下喷雾干燥, 然后在 600°C 下焙烧 3h, 将焙烧后的样品研磨成粒度  $D_{90}$  为 10  $\mu\text{m}$  的 P 粉末 ( $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ );

步骤 (3)：将步骤 (2) 制备的 P 粉末添加至质量分数为 10wt% 的氨水溶液中, 搅拌后在 25°C 超声 60min 制备成溶液 B1; 按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 90g 称取拟薄水铝石粉末、按照 Si 和 Mg 的摩尔比为 12: 1 量取聚醚改性聚二甲基硅氧烷溶液, 将其溶解于去离子水中并加入硝酸, 分两次球磨 1h, 再加入一定量的去离子水制备得到溶液 B2;

步骤 (4)：将溶液 B1 升温至 70°C, 在该温度下向溶液 B1 中边搅拌边加入溶液 B2, 在加入溶液 B2 的过程中使用超声波分散, 同时通过添加氨水使浆液的 pH 调节至 8, 搅拌均匀后在 40°C 下陈化 3 小时;

步骤 (5)：将步骤 (4) 陈化得到的浆液在 100°C 下烘干, 然后在 400°C 下焙烧 2h, 该过程中保持气体流速在 200 L/min, 最后在 800°C 下焙烧 4h, 得到尾气处理用改性氧化铝材料 ( $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )。

## 对比例 2

一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法：

步骤 (1)：称取 33.48g 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约 10g),

按照  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{MgO}$  的含量为 1wt%、 $\text{BaO}$  的含量为 2wt% 称取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，将相应的可溶性盐溶解于去离子水中制备成溶液 A1，均匀混合的溶液中滴加氨水，使溶液的 pH 调节至 7，搅拌均匀后在  $25^\circ\text{C}$  下陈化 2 小时，得到浆液 A2；

- 5        步骤 (2)：将浆液 A2 在  $80^\circ\text{C}$  下喷雾干燥，然后在  $350^\circ\text{C}$  下低温焙烧 3h，将焙烧后的样品研磨成粒度  $D_{90}$  为  $10\text{ }\mu\text{m}$  的 P 粉末 ( $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )；

- 步骤 (3)：将步骤 (2) 制备的 P 粉末添加至质量分数为 10wt% 的氨水溶液中，搅拌后在  $25^\circ\text{C}$  超声 60min 制备成溶液 B1；按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10    含量为 90g 称取拟薄水铝石粉末、按照 Si 和 Mg 的摩尔比为 6: 1 量取聚醚改性聚二甲基硅氧烷溶液，将其溶解于去离子水中并加入硝酸，分两次球磨 1h，再加入一定量的去离子水制备得到溶液 B2；

- 步骤 (4)：将溶液 B1 升温至  $70^\circ\text{C}$ ，在该温度下向溶液 B1 中边 15    搅拌边加入溶液 B2，在加入溶液 B2 的过程中使用超声波分散，同时通过添加氨水使浆液的 pH 调节至 8，搅拌均匀后在  $40^\circ\text{C}$  下陈化 3 小时；

- 步骤 (5)：将步骤 (4) 陈化得到的浆液在  $100^\circ\text{C}$  下烘干，然后在  $400^\circ\text{C}$  下焙烧 2h，该过程中保持气体流速在  $200\text{ L/min}$ ，最后在  $800^\circ\text{C}$  下焙烧 4h，得到尾气处理用改性氧化铝材料 20    ( $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )。

### 对比例 3

一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法：

- 步骤 (1)：称取 33.48g 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约 10g） 25    和 3.35g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，按照  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{MgO}$  的含量为 1wt% 称取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，将相应的可溶性盐溶解于去离子水中制备成溶液 A1，均匀混合的溶液中滴加氨水，使溶液的 pH 调节至 7，搅拌均匀

后在 25°C 下陈化 2 小时，得到浆液 A2；

步骤 (2)：将浆液 A2 在 80°C 下喷雾干燥，然后在 350°C 下低温焙烧 3h，将焙烧后的样品研磨成粒度  $D_{90}$  为 10  $\mu\text{m}$  的 P 粉末 ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ )；

5 步骤 (3)：将步骤 (2) 制备的 P 粉末添加至质量分数为 10wt% 的氨水溶液中，搅拌后在 25°C 超声 60min 制备成溶液 B1；按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 90g 称取拟薄水铝石粉末、按照 Si 和 Mg 的摩尔比为 6: 1 量取聚醚改性聚二甲基硅氧烷溶液，将其溶解于去离子水中并加入硝酸，分两次球磨 1h，再加入一定量的去离子水制备得到溶液 B2；

10 步骤 (4)：将溶液 B1 升温至 70°C，在该温度下向溶液 B1 中边搅拌边加入溶液 B2，在加入溶液 B2 的过程中使用超声波分散，同时通过添加氨水使浆液的 pH 调节至 8，搅拌均匀后在 40°C 下陈化 3 小时；

步骤 (5)：将步骤 (4) 陈化得到的浆液在 100°C 下烘干，然后在 400°C 下焙烧 2h，该过程中保持气体流速在 200 L/min，最后在 800°C 下焙烧 4h，得到尾气处理用改性氧化铝材料 ( $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ )。

15

#### 对比例 4

20 一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法：

步骤 (1)：称取 33.48g 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  约 10g) 和 3.35g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，按照  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中 MgO 的含量为 1wt%、BaO 的含量为 2wt% 称取  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，将相应的可溶性盐溶解于去离子水中制备成溶液 A1，均匀混合的溶液中滴加氨水，使溶液的 pH 调节至 7，搅拌均匀后在 25°C 下陈化 2 小时，得到浆液 A2；

25

步骤 (2)：将浆液 A2 在 80°C 下喷雾干燥，然后在 350°C 下低温

焙烧 3h，将焙烧后的样品研磨成粒度  $D_{90}$  为 10  $\mu\text{m}$  的 P 粉末 ( $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )；

步骤 (3)：将步骤 (2) 制备的 P 粉末添加至质量分数为 10wt% 的氨水溶液中，并加入聚丙烯酸羟乙酯，搅拌后在 25℃超声 60min  
5 制备成溶液 B1；按照  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 90g 称取拟薄水铝石粉末、按照 Si 和 Mg 的摩尔比为 8：1 量取聚醚改性聚二甲基硅氧烷溶液，将其溶解于去离子水中并加入硝酸，分两次球磨 1h，再加入一定量的去离子水制备得到溶液 B2；

步骤 (4)：将溶液 B1 升温至 70℃，在该温度下向溶液 B1 中边  
10 搅拌边加入溶液 B2，在加入溶液 B2 的过程中使用超声波分散，同时通过添加氨水使浆液的 pH 调节至 8，搅拌均匀后在 40℃下陈化 3 小时；

步骤 (5)：将步骤 (4) 陈化得到的浆液在 100℃下烘干，然后在 400℃下焙烧 2h，该过程中保持气体流速在 200 L/min，最后在  
15 800℃下焙烧 4h，得到尾气处理用改性氧化铝材料 ( $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ )。

表 1 由实施例和对比例制备的改性氧化铝材料的性能指标

|       | 老化前比表面积<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 老化后比表面积<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 超声振动脱落率(%) | 热冲击脱落率<br>(%) |
|-------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------|---------------|
| 实施例 1 | 265                                  | 162                                  | 1.1        | 0.8           |
| 实施例 2 | 268                                  | 164                                  | 1.2        | 0.7           |
| 实施例 3 | 271                                  | 179                                  | 0.9        | 0.8           |
| 实施例 4 | 272                                  | 184                                  | 1.2        | 0.6           |
| 对比例 1 | 255                                  | 121                                  | 4.1        | 3.8           |
| 对比例 2 | 213                                  | 95                                   | 2.1        | 1.1           |
| 对比例 3 | 245                                  | 102                                  | 1.8        | 1.4           |
| 对比例 4 | 260                                  | 113                                  | 2.0        | 2.8           |

由表 1 中的数据可得, 实施例制备得到的氧化铝材料具有非常高的比表面积和非常低的脱落率, 同时在高温老化后的衰减程度也相对较低。

5        与实施例 1 相比, 实施例 3 的区别在于: 加入了聚丙烯酸羟乙酯。老化后比表面积也比未加入聚丙烯酸羟乙酯时的高, 且超声振动脱落率也低于未加入聚丙烯酸羟乙酯时的超声振动脱落率; 说明在将活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  加入到氨水中时, 添加聚丙烯酸羟乙酯、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇等, 可以调整溶液  
10        的粘度, 进而促进粒子的均生长和分散。

      与实施例 2 相比, 实施例 4 的区别在于: 加入了聚丙烯酸羟乙酯。老化后比表面积也比未加入聚丙烯酸羟乙酯时的高, 且热冲击脱落率也低于未加入聚丙烯酸羟乙酯时的热冲击脱落率; 说明在将活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  加入到氨水中时, 添加聚丙烯酸羟乙酯、  
15        羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇等, 可以调整溶液的粘度, 进而促进粒子的均生长和分散。

      与实施例 1 相比, 对比例 1 的区别在于: Si 和 Mg 的摩尔比为 12: 1, 步骤 (2) 的焙烧温度为  $600^\circ\text{C}$ 。此时对比例 1 的 Si 和 Mg 的摩尔比超出 (3~7.5): 1, 其老化后比表面积大幅降低, 而脱落率大幅  
20        提高, 说明控制 Si 和 Mg 的摩尔比为 (3~7.5): 1, 在不掺杂稀土氧化物的情况下可以获得具有耐高温高比表面积的改性氧化铝材料。同时可以显著提高三元催化剂涂层的抗脱落性能。

      与实施例 1 相比, 对比例 2 的区别在于: 不添加硫酸铵。此时老化后比表面积大幅降低, 而脱落率大幅提高, 说明添加硫酸铵, 在焙  
25        烧的过程中逐渐分解成气体, 有助于形成多孔高比表面积结构, 有利于提高氧化铝材料的比表面积。

      与实施例 1 相比, 对比例 3 的区别在于: 不添加硝酸钡。此时老

化后比表面积大幅降低，而脱落率大幅提高，说明合适含量 BaO 可以提高氧化铝材料的耐老化性能。

与实施例 1 相比，对比例 4 的区别在于：加入了聚丙烯酸羟乙酯，Si 和 Mg 的摩尔比为 8: 1。此时老化后比表面积大幅降低，而脱落率大幅提高，但是相对于对比例 1 而言，其脱落率相对低一些，说明在将活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  加入到氨水中时，添加聚丙烯酸羟乙酯、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇等，可以调整溶液的粘度，进而促进粒子的均生长和分散，有利于降低脱落率。

综上所述，本申请提供的一种尾气处理用氧化铝材料，可以提高氧化铝材料的比表面积和耐高温性能，抑制  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  材料在高温下的相转变过程从而提高氧化铝材料的高温耐老化性能，同时提高氧化铝材料作为涂层材料时的抗脱落性能，并且在制备方法上工艺流程简便，生产效率高，可导入到现有的氧化铝材料生产线中，基于该氧化铝材料的汽油机尾气后处理模块在汽车尾气处理领域具有非常良好的应用前景。

在本申请的描述中，需要说明的是，术语“上”、“下”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请的限制。除非另有明确的规定和限定，术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。

需要说明的是，在本申请中，诸如“第一”和“第二”等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来，而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖  
5 非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下，由语句“包括一个……”限定的要素，并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

10 以上所述仅是本申请的具体实施方式，使本领域技术人员能够理解或实现本申请。对这些实施例的多种修改对本领域的技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本申请的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本申请将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所申请的原理和新颖  
15 特点相一致的最宽的范围。

## 权 利 要 求 书

1、一种尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，其包括：

在氧化铝上进行一次生长，以获得活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ；

5       在活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  上进行二次生长，以获得尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，其中，尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中的 Si 和 Mg 的摩尔比为 (3~7.5): 1。

2、如权利要求 1 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，  
10       其特征在于，

活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中，MgO 的含量为 0.2-4.0wt%，BaO 的含量为 0.5-5.0wt%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  占尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  总重量的 5-30wt%。

3、如权利要求 1 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，  
15       其特征在于，在氧化铝上进行一次生长，以获得活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，具体包括如下步骤：

将可溶性铝盐、可溶性镁盐、可溶性钡盐和可溶性铵盐溶于第一溶剂中制备成溶液 A1；

向溶液 A1 中滴加碱液，使溶液 A1 的 pH 调节至 7-8，搅拌均匀  
20       后进行第一陈化处理，得到浆液 A2；

将浆液 A2 进行低温焙烧处理，并研磨，以获得活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

4、如权利要求 3 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，所述可溶性铝盐、可溶性镁盐、可溶性钡盐的加入量如  
25       下：

$\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{Ba}^{2+}$ 的摩尔比为  $\text{Al}^{3+}:\text{Mg}^{2+}:\text{Ba}^{2+}=(90\sim95):(0.2\sim5):(0.1\sim2)$ 。

5、如权利要求 3 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于：

5 所述可溶性铝盐包括硝酸铝、硫酸铝和氯化铝中的一种或多种；  
所述可溶性镁盐包括硝酸镁、硫酸镁、醋酸镁和氯化镁中的一种或多种；

所述可溶性钡盐包括硝酸钡、醋酸钡和氯化钡中的一种或多种；

所述可溶性铵盐包括硫酸铵和/或硝酸铵；

10 所述碱液包括氨水和/或碳酸铵。

6、如权利要求 3 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，所述第一陈化处理包括：20-30°C下陈化 2-4 小时。

7、如权利要求 3 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，所述低温焙烧处理包括：350-420°C下焙烧 1-3h。

15 8、如权利要求 3 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，所述浆液 A2 进行低温焙烧处理之前，还包括：在 60-100°C下烘干。

9、如权利要求 8 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于：在 60-100°C下采用喷雾的方式烘干。

20 10、如权利要求 3 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于：研磨至粒度  $D_{90}$  为 5-15  $\mu\text{m}$ 。

11、如权利要求 1 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，在活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  上进行二次生长，以获得尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ ，具体包括如下步骤：

25

将活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  加入到氨水中，混合均匀，得到溶液 B1；

将拟薄水铝石粉末和聚醚改性硅氧烷溶于第二溶剂中，并加入硝酸，球磨之后再加入第二溶剂，得到溶液 B2；

将溶液 B1 升温至 70-90℃，并边搅拌边加入溶液 B2，同时加入碱液，以调节 pH 至 8-9，搅拌均匀后进行第二陈化处理，得到浆液 B3；

在预设气流流速下，将浆液 B3 进行第一高温焙烧处理；

再进行第二高温焙烧处理，以获得尾气处理用改性氧化铝材料  $\text{SiO}_2\text{-MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 。

12、如权利要求 11 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于：所述氨水的质量分数为 5~10wt%；

所述聚醚改性硅氧烷为聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性三硅氧烷、聚醚改性七甲基硅氧烷中的一种或多种。

13、如权利要求 11 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于：将活性氧化铝预结构  $\text{MgO-BaO-Al}_2\text{O}_3$  加入到氨水中时，还加入聚丙烯酸羟乙酯、羟丙基甲基纤维素、羟丙基纤维素和聚乙烯醇中的一种或多种。

14、如权利要求 11 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于：在超声波分散条件下，边搅拌边加入溶液 B2。

15、如权利要求 11 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，所述浆液 B3 进行第一高温焙烧处理之前，还包括：在 100-120℃下烘干。

16、如权利要求 11 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，所述第二陈化处理包括：在 40-60℃下陈化 3-5 小时。

17、如权利要求 11 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，所述第一高温焙烧处理包括：在 300-500℃下焙烧 1-2h。

18、如权利要求 11 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于，所述第二高温焙烧处理包括：在 600-800°C 下焙烧 2-5h。

19、如权利要求 11 所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法，其特征在于：所述预设气流流速为 50-250 L/min。

20、一种尾气处理用改性氧化铝材料，其特征在于，其采用如权利要求 1 至 19 中任一所述的尾气处理用改性氧化铝材料的制备方法制备而成。

21、一种三元催化剂，其特征在于，其包括如权利要求 20 所述的尾气处理用改性氧化铝材料。

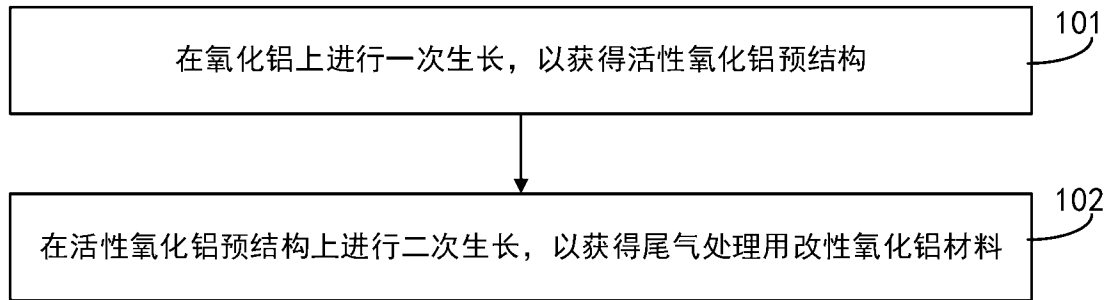


图 1

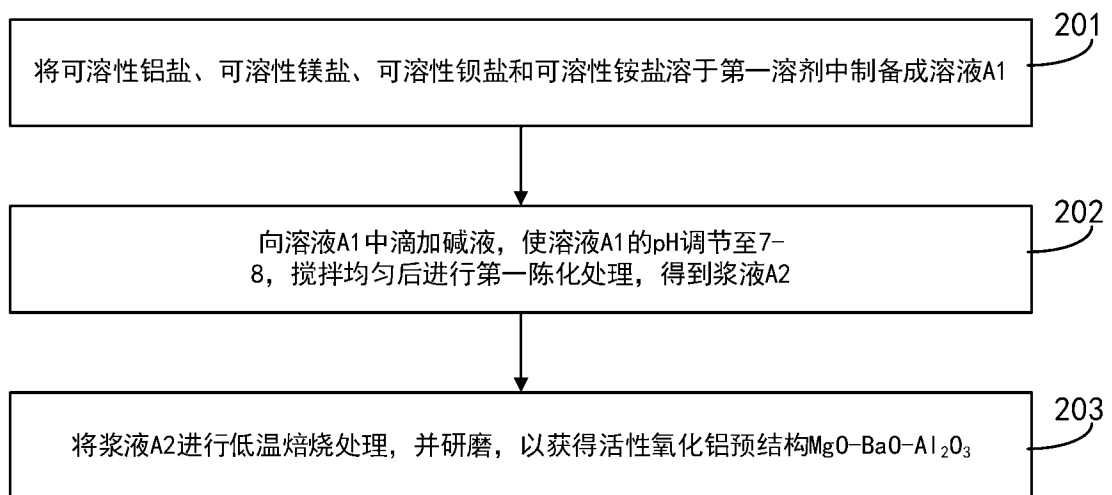


图 2

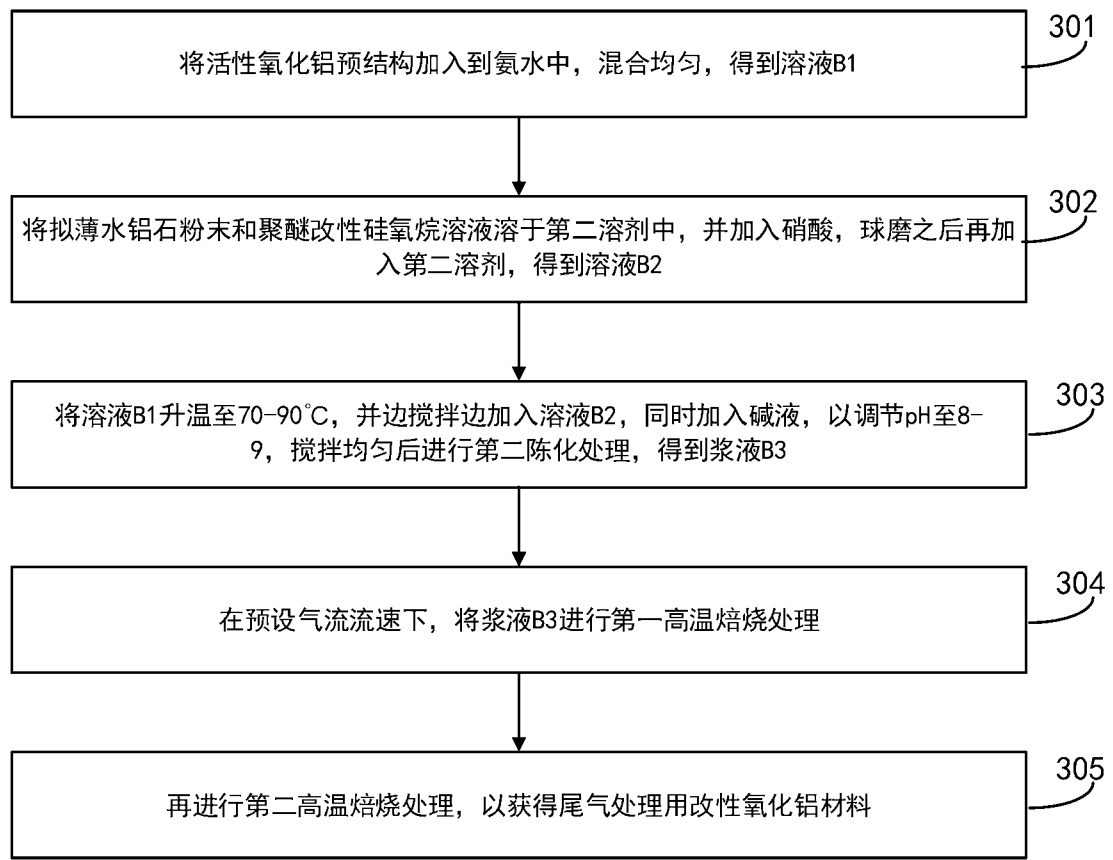


图 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/092563

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J23/02(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)

IPC:B01J23/-

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)

CNTXT, VEN, CJFD: 尾气, 三元催化剂, 氧化铝, 氧化镁, 氧化钡, 氧化硅, 拟薄水铝石, 聚醚, 硅氧烷, Tail gas, ternary catalyst, alumina, magnesium oxide, barium oxide, silicon oxide, pseudo boehmite, polyether, siloxane

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | CN 110540222 A (ALUMINUM CORPORATION OF CHINA LIMITED) 06 December 2019 (2019-12-06)<br>description, paragraphs 12-31      | 1-21                  |
| PX        | CN 117123207 A (DONGFENG MOTOR GROUP CO., LTD.) 28 November 2023 (2023-11-28)<br>claims 1-21                               | 1-21                  |
| A         | CN 103406116 A (SHANGHAI HUAMING GONA RARE EARTH NEW MATERIALS CO., LTD.) 27 November 2013 (2013-11-27)<br>entire document | 1-21                  |
| A         | US 2020222887 A1 (ALBEMARLE EUROPE SRL) 16 July 2020 (2020-07-16)<br>entire document                                       | 1-21                  |



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

08 July 2024

Date of mailing of the international search report

07 August 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2024/092563**

| Patent document cited in search report |            |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| CN                                     | 110540222  | A  | 06 December 2019                  | None                    |              |    |                                   |
| CN                                     | 117123207  | A  | 28 November 2023                  | None                    |              |    |                                   |
| CN                                     | 103406116  | A  | 27 November 2013                  | None                    |              |    |                                   |
| US                                     | 2020222887 | A1 | 16 July 2020                      | RU                      | 2020107708   | A  | 23 August 2021                    |
|                                        |            |    |                                   | RU                      | 2020107708   | A3 | 20 October 2021                   |
|                                        |            |    |                                   | RU                      | 2771312      | C2 | 29 April 2022                     |
|                                        |            |    |                                   | BR                      | 112020000812 | A2 | 14 July 2020                      |
|                                        |            |    |                                   | CA                      | 3069260      | A1 | 24 January 2019                   |
|                                        |            |    |                                   | CA                      | 3069260      | C  | 06 December 2022                  |
|                                        |            |    |                                   | KR                      | 20200035067  | A  | 01 April 2020                     |
|                                        |            |    |                                   | SG                      | 11202000461  | XA | 27 February 2020                  |
|                                        |            |    |                                   | JP                      | 2020527104   | A  | 03 September 2020                 |
|                                        |            |    |                                   | EP                      | 3655154      | A1 | 27 May 2020                       |
|                                        |            |    |                                   | US                      | 11420193     | B2 | 23 August 2022                    |
|                                        |            |    |                                   | AU                      | 2018303242   | A1 | 30 January 2020                   |
|                                        |            |    |                                   | WO                      | 2019016372   | A1 | 24 January 2019                   |
|                                        |            |    |                                   | US                      | 2022339614   | A1 | 27 October 2022                   |

A. 主题的分类

B01J23/02(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)

IPC:B01J23/-

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))

CNTEXT VEN CJFD 尾气, 三元催化剂, 氧化铝, 氧化镁, 氧化钡, 氧化硅, 拟薄水铝石, 聚醚, 硅氧烷, Tail gas, ternary catalyst, alumina, magnesium oxide, barium oxide, silicon oxide, pseudo boehmite, polyether, siloxane

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   | CN 110540222 A (中国铝业股份有限公司) 2019年12月6日 (2019 - 12 - 06)<br>说明书第12-31段     | 1-21    |
| PX  | CN 117123207 A (东风汽车集团股份有限公司) 2023年11月28日 (2023 - 11 - 28)<br>权利要求1-21    | 1-21    |
| A   | CN 103406116 A (上海华明高纳稀土新材料有限公司) 2013年11月27日 (2013 - 11 - 27)<br>全文       | 1-21    |
| A   | US 2020222887 A1 (ALBEMARLE EUROPE SRL) 2020年7月16日 (2020 - 07 - 16)<br>全文 | 1-21    |

☐ 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

2024年7月8日

国际检索报告邮寄日期

2024年8月7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局  
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

经德伍

电话号码 (+86) 010-62084794

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2024/092563

| 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          | 110540222  | A  | 2019年12月6日     | 无    |              |    |                |
| CN          | 117123207  | A  | 2023年11月28日    | 无    |              |    |                |
| CN          | 103406116  | A  | 2013年11月27日    | 无    |              |    |                |
| US          | 2020222887 | A1 | 2020年7月16日     | RU   | 2020107708   | A  | 2021年8月23日     |
|             |            |    |                | RU   | 2020107708   | A3 | 2021年10月20日    |
|             |            |    |                | RU   | 2771312      | C2 | 2022年4月29日     |
|             |            |    |                | BR   | 112020000812 | A2 | 2020年7月14日     |
|             |            |    |                | CA   | 3069260      | A1 | 2019年1月24日     |
|             |            |    |                | CA   | 3069260      | C  | 2022年12月6日     |
|             |            |    |                | KR   | 20200035067  | A  | 2020年4月1日      |
|             |            |    |                | SG   | 11202000461  | XA | 2020年2月27日     |
|             |            |    |                | JP   | 2020527104   | A  | 2020年9月3日      |
|             |            |    |                | EP   | 3655154      | A1 | 2020年5月27日     |
|             |            |    |                | US   | 11420193     | B2 | 2022年8月23日     |
|             |            |    |                | AU   | 2018303242   | A1 | 2020年1月30日     |
|             |            |    |                | WO   | 2019016372   | A1 | 2019年1月24日     |
|             |            |    |                | US   | 2022339614   | A1 | 2022年10月27日    |