

(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
2024 年 8 月 29 日 (29.08.2024)



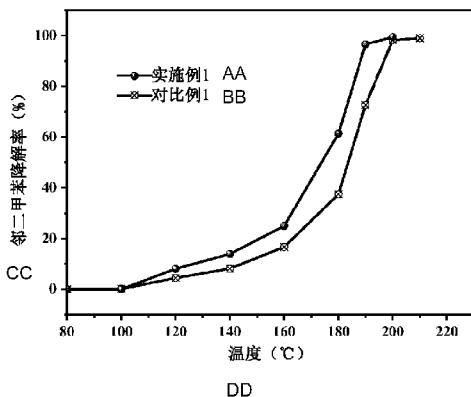
(10) 国际公布号
WO 2024/174698 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/89 (2006.01) **F23G 7/07** (2006.01)
B01J 23/60 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/139922
- (22) 国际申请日: 2023 年 12 月 19 日 (19.12.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202310173106.0 2023年2月24日 (24.02.2023) CN
- (71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。南昌大学(NANCHANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江西省南昌市红谷滩新区学府大道999号, Jiangxi 330000 (CN)。

- (72) 发明人: 安太成 (AN, Taicheng); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。尹玉妮 (YIN, Yuni); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。彭洪根 (PENG, Honggen); 中国江西省南昌市红谷滩新区学府大道 999 号, Jiangxi 330000 (CN)。刘宏利 (LIU, Hongli); 中国广东省广州市越秀区东风东路 729 号, Guangdong 510090 (CN)。
- (74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 4416 室, Guangdong 510620 (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,

(54) Title: SULFUR POISONING-RESISTANT CATALYST FOR CATALYTIC COMBUSTION, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂及其制备方法和应用



AA Embodiment 1
BB Comparative example 1
CC Ortho-xylene degradation rate (%)
DD Temperature (°C)

(57) Abstract: The present invention in particular relates to the field of waste gas treatment. Disclosed are a sulfur poisoning-resistant catalyst for catalytic combustion, a preparation method therefor, and a use thereof. According to the preparation method for a sulfur poisoning-resistant catalyst for catalytic combustion provided by the present invention, a specific secondary metal and a precious metal are reduced and uniformly dispersed by employing a polyol reduction method, the two metals are loaded on a catalyst carrier by employing wet impregnation, and the two metals may be mutually dependent and form an active interface. On the basis that a secondary metal sulfate has higher thermal stability, a sulfide in an industrial organic waste gas more easily combines with the secondary metal, and thus, in the sulfur poisoning-resistant catalyst for catalytic combustion prepared by the preparation method provided by the present invention, the secondary metal may play a role in protecting the precious metal from sulfur poisoning. In addition, the secondary metal may also provide certain catalytic activity and reduce the amount of the precious metal, and therefore, the preparation method provided by the present invention may reduce the costs for the preparation of the catalyst for catalytic combustion.



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。

(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))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂及其制备方法和应用, 具体涉及废气处理领域。本发明所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法, 采用多元醇还原法将特定的第二金属与贵金属还原并均匀分散, 并采用湿法浸渍将两种金属负载在催化剂载体上, 两种金属之间能够相互依存, 形成活性界面。基于第二金属硫酸盐的热稳定性更高, 工业有机废气中的硫化物更易与第二金属结合, 因此采用本发明所提供的制备方法制备出的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂, 其中的第二金属能够起到保护贵金属免受硫中毒的作用。除此之外, 第二金属也能提供一定的催化活性, 降低贵金属的用量, 因此本发明所提供的制备方法能够降低催化燃烧的催化剂制备成本。

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于废气处理领域，具体地，涉及一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂
5 及其制备方法和应用。

背景技术

工业有机废气中的挥发性有机物（VOCs）对大气环境和人体健康有着严重危害，因此去除工业有机废气中的 VOCs，是大气污染防治领域的热门课题。

近年来，催化燃烧技术因其起燃温度低，能耗低，低温催化活性好，处理效
10 率高、无副产物生成及催化剂可循环使用等一系列优点而被广泛应用于工业有机废气中 VOCs 的高效治理。对于催化燃烧技术而言，高性能的催化剂是其核心。贵金属催化剂对 VOCs 中脂肪族烃、芳香烃的燃烧具有优越的催化活性和稳定性，然而，贵金属资源稀缺、价格昂贵，这就导致贵金属催化剂价格较高；与此同时，贵金属容易与含硫工业有机废气中的硫化物结合，导致催化剂中毒，催化活性下
15 降。这使贵金属催化剂的广泛应用受到了限制。

现有技术公开了一种核壳结构催化燃烧催化剂及其制备方法，将作为催化剂活性组分的贵金属氧化物，包裹在由 SiO_2 与过渡金属氧化物组成的外壳中，利用外壳中的过渡金属氧化物吸附工业有机废气中的硫化物，提高了催化剂的抗硫稳定性，同时也能确保贵金属在使用过程中减少流失。然而，该现有技术中所提
20 供的催化剂中贵金属含量较高，提高了催化剂的制备成本，同时该现有技术能够降低贵金属硫中毒的原理在于采用了包裹的形式将贵金属保护起来，但贵金属被壳层包裹后活性位点暴露不充分，同时壳层的存在也会使催化反应过程中的传质受到阻碍，从而大大影响催化剂的催化活性。

发明内容

为了解决现有技术中用于催化燃烧工业有机废气的贵金属催化剂容易产生
25 硫中毒、但保护贵金属的手段容易影响催化剂活性的问题，本发明提供了一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，采用第二金属作为“牺牲剂”转移了在硫中毒处理过程中对贵金属的不可逆毒害，在降低贵金属用量的同时保证了催化剂的催化活性。

本发明的另一目的在于提供一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂。

本发明的又一目的在于提供一种上述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂在废气处理方面的应用。

本发明上述目的，通过如下技术方案实现：

5 一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，具体包括如下步骤：

S1.将贵金属盐与第二金属盐分别溶于水中，得到贵金属盐溶液和第二金属盐溶液；

S2.将聚乙烯吡咯烷酮加入到多元醇中，并同时向多元醇中加入贵金属盐溶液和第二金属盐溶液进行反应，得到溶胶或溶液，贵金属盐溶液中的贵金属元素
10 与第二金属盐溶液中第二金属元素的物质的量之比为（0.1~9）：1；

S3.将步骤 S2 所得溶胶或溶液、催化剂载体粉末与有机溶剂充分混合，使贵金属和第二金属组分负载到催化剂载体上，烘干，焙烧，得到抗硫中毒的催化燃烧用催化剂；

第二金属盐任意地选自 Cu、Zn、Co、Fe 盐中的一种或多种；

15 催化剂载体为镁铝尖晶石。

在上述制备方法中步骤 S2 采用的反应方法是多元醇还原法。在步骤 S2 中，多元醇首先作为一种有机溶剂为贵金属和第二金属离子的分散及部分离子的还原反应提供场所；其次，多元醇能够作为一种弱还原剂将贵金属组分和第二金属组分部分还原，得到贵金属和第二金属的单质纳米颗粒。贵金属和第二金属纳米
20 颗粒能够作为本发明所制备得到的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂上的活性组分，因为这两种金属元素的 d 轨道电子是未填满的，能够与催化底物成键、形成具有活性的反应中间体。

步骤 S3 采用的反应方法是湿法浸渍。在步骤 S3 中，将 S2 所得溶胶或溶液加入到有机溶剂中后，所得溶液体系中含有贵金属及第二金属的离子和纳米颗粒，
25 与此同时，将催化剂载体加入到溶液体系中充分混合，能够将贵金属和第二金属的纳米颗粒与离子负载到催化剂载体上：这首先是由于镁铝尖晶石具有高比表面积以及由此带来的高吸附性，能够吸附两种金属的纳米颗粒；其次是由于在混合过程中两种金属的离子能够借助流动的液相剧烈迁移，与固相的镁铝尖晶石这种催化剂载体产生静电相互作用，因此通过湿法浸渍，能够使贵金属和第二金属组

分负载到催化剂载体上。之所以两种金属的离子与催化剂载体能够产生静电相互作用，是因为镁铝尖晶石单位晶胞由 O^{2-} 密堆积八面体、四面体和在八面体空隙中的 Al^{3+} 以及在四面体空隙中的镁离子 Mg^{2+} 组成，其中 O^{2-} 能够通过静电吸引带正电的贵金属和第二金属离子，且这种吸引也有利于产生促进氧元素存在形式变化的活性界面。

在步骤 S2 中的聚乙烯吡咯烷酮即 PVP 是作为分散剂来起作用的：PVP 分子中具有亲水端和疏水端，因此可以被用作分散剂分散被多元醇还原的金属纳米颗粒；且 PVP 的疏水基团体积相当大，不同 PVP 分子的疏水碳链之间也能够产生一定的静电斥力，空间位阻效应和电荷效应的叠加可以进一步防止体系中的金属离子或粒子聚集。其次，PVP 能够促使贵金属和第二金属之间形成促进氧元素存在形式变化的活性界面：PVP 分子中具有含氧基团且含氧基团的氧原子上带有孤对电子，孤对电子可以同时吸附带正电的贵金属和第二金属离子，而当两种金属离子经过后续步骤还原成金属颗粒后，贵金属和第二金属颗粒之间仍存在着借助氧原子上的孤对电子形成的吸附作用。如此吸附作用使得两种金属颗粒之间具有相互作用，形成活性界面，该活性界面能够促进氧元素存在形式的变化。

上述能够促进氧元素存在形式变化的活性界面，其作用是促进氧元素在化学吸附氧与晶格氧这两种存在形式之间转化。在采用本发明所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法制备得到的催化剂中，作为活性组分的贵金属和第二金属纳米颗粒中含有一定的氧元素。氧元素在金属中的存在形式有两种：分别是晶格氧和化学吸附氧，晶格氧在催化燃烧的过程中起主要作用，而当晶格氧参与反应后，氧位点附近的金属被还原为较低价态，此时化学吸附氧又能够将低价态的金属氧化，化学吸附氧被转化成为晶格氧，补充了金属的催化活性。之所以第二金属与贵金属之间的相互作用能够形成促进氧元素存在形式的变化，就是因为第二金属中的化学吸附氧含量更高，而贵金属中的晶格氧含量更高，两种金属相互作用形成界面后，当贵金属中的晶格氧被消耗时，第二金属中的化学吸附氧能够迅速通过两种金属之间的活性界面，转化为贵金属中的晶格氧。据实验测得，本发明所提供的负载有贵金属和第二金属两种活性成分的抗硫中毒催化剂，和仅由贵金属作为活性组分的催化剂相比，氧气脱附温度向低温偏移，即，氧气在更低的温度下即可从催化剂上脱附。此外根据对氧元素化学态的分析，催化剂上化

学吸附氧与晶格氧的比值也随第二金属的加入而增大。

将步骤 S2 中贵金属盐溶液中的贵金属元素与第二金属盐溶液中第二金属元素的物质的量之比限定为 (0.1~9) : 1, 首先是为了最大限度地发挥第二金属作为“牺牲剂”的作用。在采用本发明所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法制备得到的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂中, 第二金属硫酸盐的热分解温度比贵金属硫酸盐的温度更高, 对应地第二金属硫酸盐的热稳定性也更高, 硫化物与第二金属反应的趋势更大, 所以第二金属能够起到保护贵金属防止贵金属硫中毒的作用。其次, 将贵金属和第二金属组分的用量控制在上述范围内, 能够在保证催化剂催化活性的同时降低贵金属用量, 控制催化剂制备成本。

将第二金属盐限定为 Cu、Zn、Co、Fe 盐中的一种或多种, 首先是因为这四种第二金属, 和贵金属相比更容易与工业有机废气中的硫化物结合生成硫酸盐, 保护贵金属不被硫化物毒害。除此之外, 采用这四种第二金属元素与贵金属共同构建的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂, 通过调控第二金属元素与贵金属元素之间的比例, 能够使催化剂催化 VOCs 燃烧的性能与仅用贵金属作为活性组分的催化剂相差无几。这是因为, Cu、Zn、Co、Fe 四种元素具有丰富多变的价态, 有利于催化剂中形成更多的氧空位, 提高催化剂的催化活性; 与此同时, 这四种第二金属元素也有利于产生促进氧元素存在形式变化的活性界面, 同样能提高所形成的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的催化活性。

采用镁铝尖晶石作为抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的载体, 是因为镁铝尖晶石具有较高的比表面积, 且其晶格中的 O^{2-} 能够通过静电吸引带正电的贵金属和第二金属离子。

优选地, 步骤 S1 的贵金属盐任意地选自 Pt、Pd、Ru、Rh、Au 盐中的一种或多种。

以银等其他贵金属为主要活性组分的贵金属催化剂, 存在着稳定性差的缺点, 同时即便在负载量较大 (>1%) 的情况下, 其催化活性难比拟其他贵金属。

在本发明的具体实施方式中, 贵金属盐和第二金属盐分别为四氨合贵金属硝酸盐或贵金属三氯化盐以及第二金属硝酸盐。

优选地, 步骤 S2 的反应温度为 100~200℃。

优选地, 步骤 S2 中贵金属盐溶液中的贵金属元素与第二金属盐溶液中第二

金属元素的物质的量之比为 (0.428~2.3) : 1。

当两种金属的比例在 (0.428~2.3) : 1 这一范围内时催化剂的抗硫中毒性能更优, 催化剂的成本也较低。

优选地, 步骤 S3 中所得抗硫中毒催化剂中贵金属与第二金属的总负载量为
5 0.1wt%~1wt%。

将溶胶中贵金属与第二金属的总质量与催化剂载体粉末质量的比限定在上述范围内, 是因为当两种金属的总负载量为 0.1%~1%时本发明所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂在具有优异的活性之余, 成本也较低。

优选地, 步骤 S3 中镁铝尖晶石中镁元素与铝元素的物质的量之比为 1:(2~3)。

10 优选镁铝尖晶石中镁元素与铝元素的物质的量之比, 是因为当镁铝尖晶石中的镁铝比为 1: (2~3) 时镁铝尖晶石具有更高的比表面积, 有利于贵金属和第二金属组分的吸附和分散。与此同时, 因为镁铝尖晶石单位晶胞由 O^{2-} 密堆积八面体、四面体和在八面体空隙中的 Al^{3+} 以及在四面体空隙中的镁离子 Mg^{2+} 组成, 所以镁元素与铝元素之间的物质的量之比会影响镁铝尖晶石的晶相组成和强度,
15 且镁铝尖晶石中产生的晶格缺陷也会受到镁元素与铝元素之间比例的影响, 并最终会影响贵金属与第二金属两种活性组分的电子密度。

优选地, 步骤 S3 中焙烧温度为 200~500℃。

优选地, 焙烧时间为 2~5h。

通过将焙烧的温度及时间分别控制在上述范围内, 既能使在催化剂制备前期
20 投加的辅助物料分解得更完全, 更彻底地去除化学结合水和挥发性杂质, 也能同时活化催化剂, 加强催化剂活性组分与载体间的相互作用, 使活性组分不容易迁移或聚集, 保证催化剂的活性。

优选地, 步骤 S3 中在焙烧后通入还原性气体进行还原。

在焙烧后通入还原性气体进行还原, 能够使在步骤 S2 中未被多元醇还原的
25 部分贵金属和第二金属元素进一步还原, 强化还原效果, 保证催化剂具有较高的催化活性。

更优选地, 还原温度为 200~500℃。

更优选地, 还原时间为 2~5h。

本发明还保护一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂, 该抗硫中毒催化剂由上述

抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法制备得到。

本发明还保护一种上述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂在废气处理方面的应用。

在本发明的具体实施方式中，上述废气中含有的污染物分子可以是甲烷、丙烷、甲苯、二甲苯或乙酸乙酯等挥发性有机物。

优选地，上述废气为含硫的工业有机废气。

本发明所制备得到的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂，采用第二金属作为贵金属的“牺牲剂”以保护贵金属，使贵金属不易与工业有机废气中的硫化物结合，因此将本发明所提供的催化剂用于催化含硫工业有机废气的燃烧时，更能体现催化剂的优异抗硫性能。

更优选地，上述含硫的工业有机废气中的二氧化硫含量为 1~200ppm。

本发明在催化含硫工业有机废气中的二氧化硫燃烧转化时，采用催化底物燃烧转化达到 90%的温度表征抗硫中毒的催化燃烧用催化剂硫处理前后的催化活性，而当含硫的工业有机废气中的二氧化硫含量为 1~200ppm 时，本发明所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂，催化活性基本不变，均在低于 200℃的水平。含硫工业有机废气中的二氧化硫含量低于 1ppm 时，废气中的硫化物对贵金属的毒化作用不明显，这就使得本发明所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂实用性下降；而当二氧化硫的含量高于 200ppm 时，本发明所提供的催化剂容易因贵金属与硫化物结合而出现活性的下降。

和现有技术相比，本发明的有益效果在于：

本发明采用了多元醇还原和湿法浸渍两种方法，以 PVP 作为分散剂在镁铝尖晶石这种高比表面积为载体上负载了贵金属和作为“牺牲剂”的第二金属，且两种金属之间存在有能够促进氧元素存在形式变化的活性界面，一方面既降低了贵金属用量又保证了催化剂的催化活性，控制了催化剂制备成本，另一方面采用第二金属作为牺牲剂，转移了在硫中毒处理过程中对贵金属的不可逆毒害。采用本发明所提供的制备方法制备得到的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂，能够在较低的温度下催化二氧化硫含量高达 200ppm 的含硫工业有机废气燃烧、降解，且在催化含硫工业有机废气燃烧的过程前后，催化活性几乎不变。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 与对比例 1 所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的催化活性图。

具体实施方式

下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明，但实施例并不对本发明做任何形式的限定。除非另有说明，本发明实施例采用的原料试剂为常规购买的原料试剂。

实施例 1

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，具体包括如下步骤：

S1.将四氨合硝酸铂、硝酸铁分别溶于水中，各自定容配制成 0.02mol/L 的铂盐溶液和铁盐溶液；

S2.将 0.04mol PVP 加入到乙二醇中，并同时向乙二醇中加入铂盐溶液和铁盐溶液进行反应，得到溶胶，铂盐溶液中的铂元素与铁盐溶液中铁元素的物质的量之比为 $n_{Pt}: n_{Fe}=5: 5$ ；

S3.将步骤 S2 所得溶胶、镁铝尖晶石粉末与无水乙醇混合，镁铝尖晶石中镁元素与铝元素的物质的量之比为 1: 3；室温下搅拌 6h，随后以 80℃蒸干多余乙醇并烘干过夜；然后以 2℃/min 升温至 300℃，焙烧 3h 得到固体粉末，最后通入 H_2 与 Ar 混合的还原性气氛，在 300℃下还原 3h，得到抗硫中毒的催化燃烧用催化剂，所得抗硫中毒催化剂中铂与铁的总负载量为 0.2wt%。

实施例 2

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，与实施例 1 的不同之处在于：

S2.铂盐溶液中的铂元素与铁盐溶液中铁元素的物质的量之比为 $n_{Pt}: n_{Fe}=0.11: 1$ 。

实施例 3

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，与实施例 1 的不同之处在于：

S2.铂盐溶液中的铂元素与铁盐溶液中铁元素的物质的量之比为 $n_{Pt}: n_{Fe}=9: 1$ 。

实施例 4

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，与实施例 1 的不同之处在于：

S2.铂盐溶液中的铂元素与铁盐溶液中铁元素的物质的量之比为 $n_{Pt}: n_{Fe}=0.428: 1$ 。

实施例 5

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

S2.铂盐溶液中的铂元素与铁盐溶液中铁元素的物质的量之比为 $n_{Pt}:n_{Fe}=2.3:$

1。

5 实施例 6

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

S1.将四氨合硝酸钯、硝酸铜分别溶于水中,配制成钯盐溶液和铜盐溶液。

实施例 7

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

10 S1.将三氯化铑、硝酸钴分别溶于水中,配制成铑盐溶液和钴盐溶液。

实施例 8

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

S1.将三氯化钨、硝酸锌分别溶于水中,配制成钨盐溶液和锌盐溶液。

实施例 9

15 一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

S1.将三氯化金、硝酸铁分别溶于水中,配制金盐溶液和铁盐溶液。

实施例 10

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

S3.所得抗硫中毒催化剂中贵金属与第二金属的总负载量为 0.01wt%。

20 实施例 11

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

S3.所得抗硫中毒催化剂中贵金属与第二金属的总负载量为 0.1wt%。

实施例 12

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

25 S3.所得抗硫中毒催化剂中贵金属与第二金属的总负载量为 1wt%。

实施例 13

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法,与实施例 1 的不同之处在于:

S3.镁铝尖晶石中镁元素与铝元素的物质的量之比为 1: 4。

实施例 14

一种抗硫中毒催化剂的制备方法，与实施例 1 的不同之处在于：

S3. 镁铝尖晶石中镁元素与铝元素的物质的量之比为 1：2。

实施例 15

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，与实施例 1 的不同之处在于：

5 S3. 镁铝尖晶石中镁元素与铝元素的物质的量之比为 1：1。

对比例 1

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，与实施例 1 的不同之处在于：

S2. 仅向乙二醇中加入铂盐溶液进行反应。

对比例 2

10 一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，与实施例 1 的不同之处在于：

S2. 铂盐溶液中的铂元素与铁盐溶液中铁元素的物质的量之比为 $n_{Pt} : n_{Fe} = 10 :$

1。

对比例 3

一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，与实施例 1 的不同之处在于：

15 S2. 铂盐溶液中的铂元素与铁盐溶液中铁元素的物质的量之比为 $n_{Pt} : n_{Fe} = 0.05 :$

1。

性能测试

催化燃烧活性测试：取 50mg 本发明实施例 1~12 所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂，填装至石英反应管中，采用热电偶控温，在 50~500℃ 区间以 2℃
20 min^{-1} 升温后恒温测试；反应气体是以空气对邻二甲苯进行鼓泡并稀释得到的 1000ppm 邻二甲苯气体，控制总反应气流速为 30mL/min，空速为 $36000 \text{ mLg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ；反应尾气通入气相色谱进行分析；以反应气体降解达到 90% 的温度 (T_{90}) 表征催化剂的催化燃烧活性， T_{90} 越低，催化剂的催化燃烧活性越好。

抗硫中毒性能测试：取 50mg 本发明实施例 1~12 所提供的抗硫中毒催化剂，
25 填装至石英反应管中，以 2°C min^{-1} 升温至 200℃ 恒温后，通入 200ppm SO_2 与 16% $\text{O}_2 + \text{N}_2$ 混合气体进行硫化处理，保持 3h，控制总混合气体流速为 50ml/min，空速为 $60000 \text{ mLg}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ；然后向硫化处理后的催化剂通入 H_2/Ar 气流，于 300℃ 还原 3h 后用于邻二甲苯的催化燃烧测试。

反应气体降解率 (X_{VOCs}) 计算公式：

$$X_{VOCs} = \frac{[VOCs]_{in} - [VOCs]_{out}}{[VOCs]_{in}} \times 100\%$$

性能测试数据如下表 1~2 与图 1 所示:

表 1.实施例与对比例中实验设置对比

	贵金属	第二金属	n _{贵金属} : n _{第二金属}	贵金属与第二金属的总负载量%	镁铝尖晶石中 n _{Mg} : n _{Al}
实施例 1	Pt	Fe	1: 1	0.2	1: 3
实施例 2	Pt	Fe	0.11: 1	0.2	1: 3
实施例 3	Pt	Fe	9: 1	0.2	1: 3
实施例 4	Pt	Fe	0.428: 1	0.2	1: 3
实施例 5	Pt	Fe	2.3: 1	0.2	1: 3
实施例 6	Pd	Cu	1: 1	0.2	1: 3
实施例 7	Rh	Co	1: 1	0.2	1: 3
实施例 8	Ru	Zn	1: 1	0.2	1: 3
实施例 9	Au	Fe	1: 1	0.2	1: 3
实施例 10	Pt	Fe	1: 1	0.01	1: 3
实施例 11	Pt	Fe	1: 1	0.1	1: 3
实施例 12	Pt	Fe	1: 1	1	1: 3
实施例 13	Pt	Fe	1: 1	0.2	1: 4
实施例 14	Pt	Fe	1: 1	0.2	1: 2
实施例 15	Pt	Fe	1: 1	0.2	1: 1
对比例 1	Pt	/	/	0.2	1: 3
对比例 2	Pt	Fe	10: 1	0.2	1: 3
对比例 3	Pt	Fe	0.05: 1	0.2	1: 3

表 2.实施例与对比例中数据对比

	硫处理前的 T ₉₀ /℃	硫处理后的 T ₉₀ /℃
实施例 1	193	188
实施例 2	258	270

实施例 3	179	195
实施例 4	215	221
实施例 5	187	197
实施例 6	228	239
实施例 7	237	244
实施例 8	242	258
实施例 9	304	309
实施例 10	276	286
实施例 11	223	231
实施例 12	167	171
实施例 13	202	215
实施例 14	210	213
实施例 15	223	229
对比例 1	178	197
对比例 2	178	199
对比例 3	284	301

本发明实施例 1 所提供的抗硫中毒的催化燃烧用催化剂, 对邻二甲苯催化降解达到 90%转化率的温度为 193℃, 相较于一般的现有技术, 催化燃烧所需的温度更低, 即活性更高; 在经过二氧化硫高达 200ppm 的含硫气体处理后, 该催化剂催化邻二甲苯达到 90%降解率的温度基本不变, 说明该催化剂具有优异的抗硫中毒的能力。

实施例 2-5 是保持活性组分的负载总量为 0.2wt%不变, 改变其中贵金属与第二金属物质的量之比得到的不同催化剂, 从实施例 1-5 的数据可以看出, 催化剂的初始催化活性明显与 Pt 占比的改变呈正相关, Pt 的相对含量越高, 抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的初始催化活性越好, 但在硫处理后, 实施例 1-5 所提供的催化剂的催化活性随着 Pt 含量的相对增大而先增后减, 而当催化剂中贵金属与第二金属的物质物质的量之比为本发明优选的 (0.428-2.3): 1 时, 催化剂兼具了较高的催化活性与抗硫中毒性能。

实施例 6-9 改变了实施例 1 中的贵金属与第二金属元素种类,测试结果表明,在同样含量的情况下 Pt-Fe 双组分催化性能最佳,同时表现出较好的耐硫性能。

实施例 10-12 改变了实施例 1 中活性组分的负载量,测试结果表明,当贵金属与第二金属的负载量更低时,催化剂催化邻二甲苯燃烧的活性下降(表现为
5 T₉₀ 提高),但当催化剂中活性组分的负载量提高到 1wt%时,催化剂催化活性的提高效果就有所下降,且催化剂的制备成本提高。

实施例 13-15 改变了实施例 1 中催化剂载体镁铝尖晶石中镁元素与铝元素的物质的量之比。当镁铝尖晶石中的镁铝比为本发明优选的 1:(2~3) 时,催化剂的 T₉₀ 更低,说明催化剂的催化活性更高,这是因为镁铝尖晶石的比表面积更
10 大所导致的。

对比例 1 作为一种极端情况,提供的是一种只添加单一的 Pt 制备的催化剂,在该催化剂中 Pt 的质量分数比实施例 1 中 Pt 的高,因此催化剂的初始催化活性也较高,催化邻二甲苯降解达到 90%的温度比实施例 1 的催化剂低 15℃,但对
15 比例 1 中的催化剂在硫化处理后,催化邻二甲苯降解达到 90%转化率的温度提高了约 20℃,催化活性大幅下降,抗硫中毒性能远不及实施例 1 所提供的催化剂,同时对比例 1 催化剂活性组分成本更高,不利于其被大规模投入工业应用。

图 1 为实施例 1 和对比例 1 的硫处理后催化剂活性对比曲线,可以看出实施例 1 的催化剂(实心点曲线)在催化邻二甲苯达到 90%转化率的 T₉₀ 温度为 188℃,而对比例 1 催化剂(空心点曲线) T₉₀ 温度为 297℃,即在硫中毒处理后实施例 1
20 比对比例 1 的催化活性好,说明本发明实施例 1 相比较于对比例 1 的催化剂具有较好的抗硫性能,这就说明本发明在催化剂中负载第二金属的必要性。

显然,本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进
25 等,均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，其特征在于，具体包括如下步骤：

5 S1.将贵金属盐与第二金属盐分别溶于水中，得到贵金属盐溶液和第二金属盐溶液；

S2.将聚乙烯吡咯烷酮加入到多元醇中，并同时向多元醇中加入贵金属盐溶液和第二金属盐溶液进行反应，得到溶胶或溶液，所述贵金属盐溶液中的贵金属元素与所述第二金属盐溶液中第二金属元素的物质的量之比为 $(0.1\sim 9):1$ ；

10 S3.将步骤 S2 所得溶胶或溶液、催化剂载体粉末与有机溶剂充分混合，使贵金属和第二金属组分负载到催化剂载体上，焙烧，得到抗硫中毒催化剂；

所述第二金属盐任意地选自 Cu、Zn、Co、Fe 盐中的一种或多种；

所述催化剂载体为镁铝尖晶石。

2. 如权利要求 1 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，其特征在于，所述贵金属盐任意地选自 Pt、Pd、Ru、Rh、Au 盐中的一种或多种。

15 3. 如权利要求 1 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 S2 中所述贵金属盐溶液中的贵金属元素与所述第二金属盐溶液中第二金属元素的物质的量之比为 $(0.428\sim 2.3):1$ 。

4. 如权利要求 1 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 S3 中所得抗硫中毒的催化燃烧用催化剂中贵金属与第二金属的总负载量为 $0.1\text{wt}\%\sim 1\text{wt}\%$ 。

5. 如权利要求 1 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 S3 中所述镁铝尖晶石中镁元素与铝元素的物质的量之比为 $1:(2\sim 3)$ 。

6. 如权利要求 5 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法，其特征在于，所述步骤 S3 中焙烧温度为 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ 。

25 7. 一种抗硫中毒催化剂，其特征在于，所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂由权利要求 1~6 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂的制备方法制备得到。

8. 一种权利要求 7 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂在废气处理方面的应用。

9. 如权利要求 8 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂在废气处理方面的应用，

其特征在于，所述废气为含硫的工业有机废气。

10. 如权利要求 9 所述抗硫中毒的催化燃烧用催化剂在废气处理方面的应用，其特征在于，所述含硫的工业有机废气中 SO_2 的浓度为 1~200ppm。

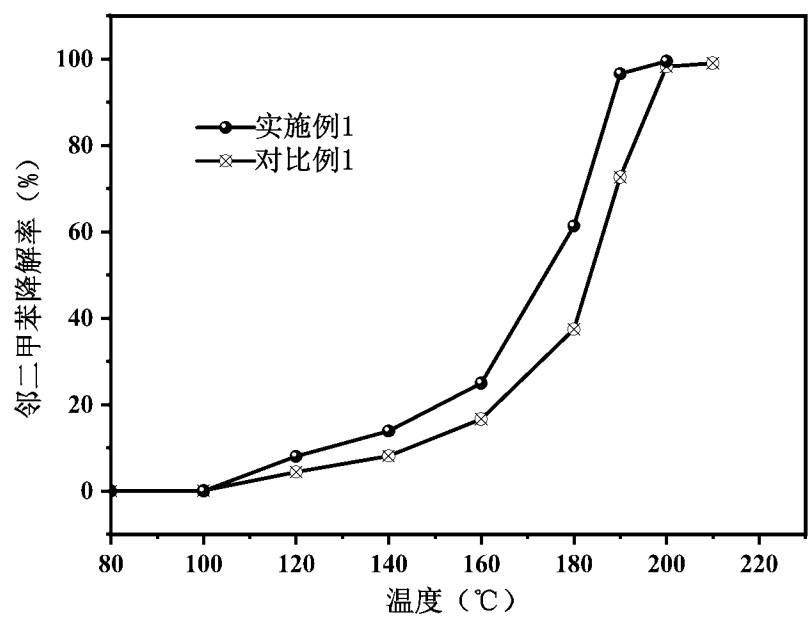


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/139922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/89(2006.01)i; B01J23/60(2006.01)i; F23G7/07(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)

B01J23/-; F23G7/-

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)

CNXTX, ENTXT, ENTXTC, VEN, 百度学术, BAIDU SCHOLAR, CNKI, WEB OF SCIENCE: 安太成, 铂, 催化燃烧, 催化氧化, 第二金属, 多元醇, 广东工业大学, 贵金属, 抗硫, 刘宏利, 镁铝尖晶石, 耐硫, 南昌大学, 彭洪根, 铁, 铜, 锌, 乙二醇, 尹玉妮, 钨, 钼, 钴, 聚乙烯吡咯烷酮, 铈, Au, Co, cobalt, copper, Cu, Fe, gold, iron, MgAl₂O₄, palladium, pd, Pd, platinum, Pt, Rh, rhodium, Ru, ruthenium, zinc, Zn, magnesium aluminate spinel, catalytic oxidation, catalytical degradation, magnesia-alumina spinel, MA spinel, catalytic combustion, catalyze oxidation, PVP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116139880 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 23 May 2023 (2023-05-23) entire document	1-10
A	CN 113649025 A (SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY) 16 November 2021 (2021-11-16) description, paragraphs 6-12	1-10
A	CN 105214687 A (SHANGHAI NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER FOR NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) 06 January 2016 (2016-01-06) entire document	1-10
A	CN 108126710 A (HEBEI RISUN COKING CO., LTD.) 08 June 2018 (2018-06-08) entire document	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
 “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

07 February 2024

Date of mailing of the international search report

06 March 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

International application No.

PCT/CN2023/139922

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108816246 A (DONGFENG COMMERCIAL VEHICLE CO., LTD.) 16 November 2018 (2018-11-16) entire document	1-10
A	CN 108940306 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 07 December 2018 (2018-12-07) entire document	1-10
A	CN 110327938 A (SUZHOU CATALYTIC ENERGY PROTECTION ENERGY CO., LTD.) 15 October 2019 (2019-10-15) entire document	1-10
A	CN 114984942 A (ZIKE EQUIPMENT CO., LTD. et al.) 02 September 2022 (2022-09-02) entire document	1-10
A	CN 115624973 A (718TH RESEARCH INSTITUTE OF CHINA SHIPBUILDING INDUSTRY CORPORATION) 20 January 2023 (2023-01-20) entire document	1-10
A	JP S5586531 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO K. K.) 30 June 1980 (1980-06-30) entire document	1-10
A	WO 2018150284 A1 (SHANGHAI ADVANCED RESEARCH INSTITUTE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 23 August 2018 (2018-08-23) entire document	1-10
A	耿俊 等 (GENG, Jun et al.). "催化燃烧催化剂抗硫性的研究进展 (Research Progress in the Sulfur Resistance of Catalytic Combustion Catalysts)" <i>燃料化学学报 (Journal of Fuel Chemistry and Technology)</i> , Vol. 50, No. 5, 07 December 2021 (2021-12-07), 564-575 ISSN: 2097-213X, section 1	1-10
A	Bernard Beguin et al. "Combustion of methane over supported palladium-copper bimetallic catalysts" <i>Reaction Kinetics and Catalysis Letters</i> , Vol. 59, No. 2, 30 November 1996 (1996-11-30), 253-262 ISSN: 1878-5190, experiment part	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/139922

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116139880	A	23 May 2023	None			
CN	113649025	A	16 November 2021	None			
CN	105214687	A	06 January 2016	None			
CN	108126710	A	08 June 2018	None			
CN	108816246	A	16 November 2018	CN	108816246	B	08 May 2020
CN	108940306	A	07 December 2018	CN	108940306	B	12 February 2021
CN	110327938	A	15 October 2019	CN	110327938	B	13 May 2022
CN	114984942	A	02 September 2022	CN	114984942	B	14 April 2023
CN	115624973	A	20 January 2023	None			
JP	S5586531	A	30 June 1980	JPS	5737377	B2	09 August 1982
WO	2018150284	A1	23 August 2018	CN	108452797	A	28 August 2018
				CN	108452797	B	05 January 2021

A. 主题的分类 B01J23/89(2006.01)i; B01J23/60(2006.01)i; F23G7/07(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) B01J23/-; F23G7/- 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,ENTEXT,ENTXTC,VEN,百度学术, CNKI, WEB OF SCIENCE:安太成,铂,催化燃烧,催化氧化,第二金属,多元醇,广东工业大学,贵金属,抗硫,刘宏利,镁铝尖晶石,耐硫,南昌大学,彭洪根,铁,铜,锌,乙二醇,尹玉妮,钨,钼,钴,聚乙烯吡咯烷酮,铈,Au,Co,cobalt,copper,Cu,Fe,gold,iron,MgAl2O4,palladium,pd,Pd,platinum,Pt,Rh,rhodium,Ru,ruthenium,zinc,Zn,magnesium aluminate spinel,catalytic oxidation,catalytical degradation,magnesia-alumina spinel,MA spinel,catalytic combustion,catalyze oxidation,PVP																									
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>PX</td> <td>CN 116139880 A (广东工业大学 等) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113649025 A (西南石油大学) 2021年11月16日 (2021 - 11 - 16) 说明书第6-12段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105214687 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2016年1月6日 (2016 - 01 - 06) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108126710 A (河北旭阳焦化有限公司) 2018年6月8日 (2018 - 06 - 08) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108816246 A (东风商用车有限公司) 2018年11月16日 (2018 - 11 - 16) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108940306 A (广东工业大学) 2018年12月7日 (2018 - 12 - 07) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> ☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。 <table border="1"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 116139880 A (广东工业大学 等) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 全文	1-10	A	CN 113649025 A (西南石油大学) 2021年11月16日 (2021 - 11 - 16) 说明书第6-12段	1-10	A	CN 105214687 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2016年1月6日 (2016 - 01 - 06) 全文	1-10	A	CN 108126710 A (河北旭阳焦化有限公司) 2018年6月8日 (2018 - 06 - 08) 全文	1-10	A	CN 108816246 A (东风商用车有限公司) 2018年11月16日 (2018 - 11 - 16) 全文	1-10	A	CN 108940306 A (广东工业大学) 2018年12月7日 (2018 - 12 - 07) 全文	1-10	* 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
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																							
PX	CN 116139880 A (广东工业大学 等) 2023年5月23日 (2023 - 05 - 23) 全文	1-10																							
A	CN 113649025 A (西南石油大学) 2021年11月16日 (2021 - 11 - 16) 说明书第6-12段	1-10																							
A	CN 105214687 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2016年1月6日 (2016 - 01 - 06) 全文	1-10																							
A	CN 108126710 A (河北旭阳焦化有限公司) 2018年6月8日 (2018 - 06 - 08) 全文	1-10																							
A	CN 108816246 A (东风商用车有限公司) 2018年11月16日 (2018 - 11 - 16) 全文	1-10																							
A	CN 108940306 A (广东工业大学) 2018年12月7日 (2018 - 12 - 07) 全文	1-10																							
* 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2月7日		国际检索报告邮寄日期 2024年3月6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 谢仁峰 电话号码 (+86) 028-62968315																							

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 110327938 A (苏州卡泰里环保能源有限公司) 2019年10月15日 (2019 - 10 - 15) 全文	1-10
A	CN 114984942 A (紫科装备股份有限公司 等) 2022年9月2日 (2022 - 09 - 02) 全文	1-10
A	CN 115624973 A (中国船舶重工集团公司第七一八研究所) 2023年1月20日 (2023 - 01 - 20) 全文	1-10
A	JP S5586531 A (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 1980年6月30日 (1980 - 06 - 30) 全文	1-10
A	WO 2018150284 A1 (SHANGHAI ADVANCED RES INST CHINESE ACAD) 2018年8月23日 (2018 - 08 - 23) 全文	1-10
A	耿俊 等. "催化燃烧催化剂抗硫性的研究进展" 《燃料化学学报》, 第50卷, 第5期, 2021年12月7日 (2021 - 12 - 07), 564-575 ISSN: 2097-213X, 第1节	1-10
A	Bernard Beguin 等. "Combustion of methane over supported palladium-copper bimetallic catalysts" 《Reaction Kinetics and Catalysis Letters》, 第59卷, 第2期, 1996年11月30日 (1996 - 11 - 30), 253-262 ISSN: 1878-5190, 实验部分	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/139922

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	116139880	A	2023年5月23日	无	
CN	113649025	A	2021年11月16日	无	
CN	105214687	A	2016年1月6日	无	
CN	108126710	A	2018年6月8日	无	
CN	108816246	A	2018年11月16日	CN 108816246	B 2020年5月8日
CN	108940306	A	2018年12月7日	CN 108940306	B 2021年2月12日
CN	110327938	A	2019年10月15日	CN 110327938	B 2022年5月13日
CN	114984942	A	2022年9月2日	CN 114984942	B 2023年4月14日
CN	115624973	A	2023年1月20日	无	
JP	S5586531	A	1980年6月30日	JPS 5737377	B2 1982年8月9日
WO	2018150284	A1	2018年8月23日	CN 108452797	A 2018年8月28日
				CN 108452797	B 2021年1月5日