



610000

成都市天府新区华阳华府大道1段1号蓝润ISC2栋1单元2008号成都天汇致远知识产权代理事务所(普通合伙)
韩晓银(028-85961062)

发文日:

2023年12月09日



申请号: 202111420420.1

发文序号: 2023120900241900

申请人: 北京理工大学

发明创造名称: 一种复合载体催化剂、制备方法及应用

第二次审查意见通知书

1. 审查员已经收到申请人于 2023 年 10 月 13 日提交的意见陈述书,在此基础上审查员对上述专利申请继续进行实质审查。

根据国家知识产权局于 _____ 年 _____ 月 _____ 日作出的复审决定,审查员对上述专利申请继续进行实质审查。

2. 经审查,申请人于 _____ 提交的修改文件,不符合专利法实施细则第 51 条第 3 款的规定,不予接受。

3. 继续审查是针对下列申请文件进行的:

上述意见陈述书中所附的经修改的申请文件。

前次审查意见通知书所针对的申请文件以及上述意见陈述书中所附的经修改的申请文件替换文件。

前次审查意见通知书所针对的申请文件。

上述复审决定所确定的申请文件。

4. 本通知书未引用新的对比文件。

本通知书引用下列对比文件(其编号续前,并在今后的审查过程中继续沿用):

编号	文件号或名称	公开日期 (或抵触申请的申请日)
----	--------	---------------------

5. 审查的结论性意见:

关于说明书:

申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。

说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。

说明书的修改不符合专利法第 33 条的规定。

说明书的撰写不符合专利法实施细则第 17 条的规定。

关于权利要求书:

权利要求 _____ 不符合专利法第 2 条第 2 款的规定。

权利要求 _____ 不符合专利法第 9 条第 1 款的规定。



国家知识产权局

- 权利要求_____不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。
- 权利要求 1-8 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。
- 权利要求_____不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。
- 权利要求_____属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。
- 权利要求_____不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。
- 权利要求_____不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。
- 权利要求_____的修改不符合专利法第 33 条的规定。
- 权利要求_____不符合专利法实施细则第 19 条的规定。
- 权利要求_____不符合专利法实施细则第 20 条的规定。
- 权利要求_____不符合专利法实施细则第 21 条的规定。
- 权利要求_____不符合专利法实施细则第 22 条的规定。
- _____

- 申请不符合专利法第 26 条第 5 款或者实施细则第 26 条的规定。
- 申请不符合专利法第 19 条第 1 款的规定。
- 分案申请不符合专利法实施细则第 43 条第 1 款的规定。

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

6. 基于上述结论性意见，审查员认为：

- 申请人应当按照通知书正文部分提出的要求，对申请文件进行修改。
- 申请人应当在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由，并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改，否则将不能授予专利权。
- 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容，如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分，其申请将被驳回。
- _____

7. 申请人应注意下列事项：

(1) 根据专利法第 37 条的规定，申请人应在收到本通知书之日起的 2 个月内陈述意见，如果申请人无正当理由逾期不答复，其申请被视为撤回。

(2) 申请人对其申请的修改应当符合专利法第 33 条的规定，不得超出原说明书和权利要求书记载的范围，同时申请人对专利申请文件进行的修改应当符合专利法实施细则第 51 条第 3 款的规定，按照本通知书的要求进行修改。

(3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应当邮寄或递交国家知识产权局专利局受理处，凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。

(4) 未经预约，申请人和/或代理师不得前来国家知识产权局与审查员举行会晤。

8. 本通知书正文部分共有 5 页，并附有下列附件：

- 引用的对比文件的复印件共_____份_____页。
- _____

审查员：王田

联系电话：010-53962682

审查部门：专利审查协作北京中心



210403
2022.10

纸件申请，回函请寄：100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局专利局受理处收
电子申请，应当通过电子专利申请系统以电子文件形式提交相关文件。除另有规定外，以纸件等其他形式提交的文件视为未提交。



第二次审查意见通知书

申请号:2021114204201

经再次审查, 现提出如下审查意见。

一. 权利要求 1-8 不符合专利法第 22 条第 3 款创造性的规定

1. 权利要求1要求保护一种复合载体催化剂, 对比文件1 (CN1820844A, 公开日为2006年8月23日) 公开了一种烃类重整制氢催化剂, 具体公开了 (参见说明书第2页第5段, 第5页实施例1, 第8页实施例60): 本发明提供的烃类重整制氢催化剂中具有氧离子传导性的氧化物载体为含稀土元素的复合氧化物。用初湿浸渍法制备不同 CeO_2 含量的 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体。称取0.51克 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶入到15毫升去离子水形成溶液, 将上述溶液滴加到9.80克比表面积为 $157\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝上制得初湿浸润的改性氧化物, 经烘干、 600°C 在空气中焙烧2小时制得 CeO_2 含量为2wt%的 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体, 表示为S-1。以实施例1的S-1 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物为载体, 用初湿浸渍法制备Ni含量为12.0wt%的催化剂。称取4.95克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到11毫升去离子水形成溶液, 将上述溶液滴加到9.8克实施例1的S-1载体, 制得初湿浸润的催化剂前体, 经烘干、 800°C 焙烧1小时制得产品, 表示为CAT-35。

权利要求1所要求保护的技术方案与对比文件1所公开的内容相比, 其区别特征为: 进一步限定了催化剂含有的具体稀土元素, 以及原料的质量分数、质量比, Al_2O_3 预处理后的比表面积。基于上述区别技术特征在权利要求1中所能达到的技术效果, 确定权利要求1相对于对比文件1实际解决的技术问题是进一步提高催化剂的活性。

对于该区别特征, 对比文件1还公开了 (参见说明书第5页实施例1): 改变 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量, 其它条件不变, 制备 CeO_2 含量分别为0.1wt%、8wt%、20wt%和45wt%的 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体, 分别表示为S-2、S-3、S-4和S-5。可见, 对比文件1还公开了其他复合载体。且该特征在对比文件1其他技术方案中所起的作用与其在本申请中为解决其技术问题所起的作用相同, 都是得到一种催化剂。因此, 所属领域的技术人员在对比文件1的启示下, 有动机选择合适的含量的 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体。此外, 对比文件2 (“Ni/ Al_2O_3 catalysts: effects of the promoters Ce, La and Zr on the methane steam and oxidative reforming reactions”, Tatiana de Freitas Silva 等, 《Catalysis Science & Technology》, 第3卷, 第635-643页, 公开日为2012年10月16日) 公开了Ni/ Al_2O_3 催化剂; 助剂Ce、La、Zr对甲烷水蒸气和氧化重整反应的影响, 具体公开了 (参见第635页摘要): 研究了助剂 CeO_2 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 对 $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ 负载镍催化剂水蒸气和甲烷氧化重整反应活性的影响。活性的增加可归因于特定的催化剂-促进剂相互作用, 例如 CeO_2 储存和释放氧的能力以及 La_2O_3 对载体稳定性的影响。对比文件3 (CN102299345A, 公开日为2011年12月28日) 公开了一种甲烷重整催化剂, 具体公开了 (参见说明书第0060-0061段): 共浸渍15%Ni+1.5%Ce+1.5%La催化剂, 制备方法如下: 称取4.34g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.27g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.27g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,



将其一起溶于适量去离子水中，后续步骤同实施例 1。得到共浸渍 Ni、Ce 和 La 的催化剂。可见，对比文件 2 公开了助剂稀土元素对于催化剂活性的影响，对比文件 3 公开了稀土元素助剂在催化剂中的用量。且该特征在对比文件 2-3 中所起的作用与其在本申请中为解决其技术问题所起的作用相同，都是得到活性高的催化剂。因此，所属领域的技术人员在对比文件 2-3 的启示下，有动机进一步在催化剂中添加一定量的活性组分稀土元素。此外，对比文件 3 还公开了（参见说明书第 0025、0027 段）：所述的稀土元素为 Ce、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd 中的一种或几种，最好为 Ce 和/或 La；所述的稀土元素的含量最好为 0-7wt%。将氧化铝载体在 600-800°C 高温下焙烧 1-10 小时。至于选择其他稀土元素、预处理后三氧化二铝的比表面积是本领域技术人员在对比文件 1-3 公开内容的基础上能够调整的。

由此可知，在对比文件 1 的基础上结合对比文件 2-3 和常规技术手段，得出权利要求 1 要求保护的技术方案，对本技术领域的技术人员来说是显而易见的，因此该权利要求所要求保护的技术方案不具有突出的实质性特点和显著的进步，因而不符合专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

2. 权利要求 2 要求保护一种如权利要求 1 所述复合载体催化剂的制备方法，对比文件 1 公开了（参见说明书第 2 页第 5 段，第 5 页实施例 1，第 8 页实施例 60）：具体内容参见权利要求 1。权利要求 4 所要求保护的技术方案与对比文件 1 所公开的内容相比，其区别特征进一步为：载体上还负载了稀土元素形成双活性金属。基于上述区别技术特征在权利要求 2 中所能达到的技术效果，确定权利要求 2 相对于对比文件 1 实际解决的技术问题是进一步提高催化剂的活性。

对于该区别特征，对比文件 2 公开了（参见第 635 页 摘要）：具体参见权利要求 1。对比文件 3 还公开了（参见说明书第 0060-0061 段）：具体参见权利要求 1。可见，对比文件 2 公开了助剂稀土元素对于催化剂活性的影响，对比文件 3 公开了共同浸渍法制备含有稀土元素助剂的催化剂。且该特征在对比文件 2-3 中所起的作用与其在本申请中为解决其技术问题所起的作用相同，都是得到活性高的催化剂。因此，所属领域的技术人员在对比文件 2-3 的启示下，有动机进一步在催化剂中添加稀土元素形成双活性金属。

由此可知，在对比文件 1 的基础上结合对比文件 2-3 和常规技术手段，得出权利要求 2 要求保护的技术方案，对本技术领域的技术人员来说是显而易见的，因此该权利要求所要求保护的技术方案不具有突出的实质性特点和显著的进步，因而不符合专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

3. 权利要求 3-6 进一步限定了要求保护的复合载体催化剂的制备方法，对比文件 1 还公开了（参见说明书第 2-3 页）：本发明提供的烃类重整制氢催化剂，其制备方法根据不同制氢催化剂的成分的不同采用不同的反应原料，包括以下步骤：第一步：制备具有氧离子传导性的含稀土元素的复合氧化物载体，可以采用以下任一种方法实现，包括(1)浸渍法，(2)共沉淀法，(3)机械混合法，(4)溶胶-凝胶法；上述制造方法为本领域的普通技术人员熟知的方法，因此只要根据需制物质的成分选择不同的反应原料就可以完成本技术方案，制得的样品经烘干、焙烧得到复合氧化物载体，煅烧的温度范围为 200°C-1000°C，优选为 400-800°C。第二步：



采用浸渍法将活性金属组分负载在第一步制备的氧化物载体表面，金属组分前驱体是可溶于水的金属盐，活性金属组分的负载量为 0.1–12wt%，经烘干、焙烧制得催化剂产品，其中煅烧的温度范围为 400°C–1000°C。本实施例中金属 Ni 的盐可以是其醋酸盐，盐酸盐，硫酸盐。对比文件 3 还公开了（参见说明书第 0026–0031、0048–0049 段）：本发明还提供了一种熔融碳酸盐燃料电池用甲烷水蒸气重整催化剂的制备方法，制备步骤如下：1).将氧化铝载体在 600–800°C 高温下焙烧 1–10 小时；2).按催化剂组成比例将镍、稀土元素的可溶性盐溶于去离子水中，将焙烧后的氧化铝载体浸渍在所述溶液中，浸渍完全后，干燥；3).在 450°C 焙烧 2–10 小时，在 650°C 下焙烧 2–10 小时得到所述催化剂。所述的稀土元素为铈和/或镧。所述的镍、稀土元素的可溶性盐为镍的硝酸盐、铈和/或镧的硝酸盐。分浸渍法 3% Ce+17.7% Ni 催化剂，制备方法如下：称取 0.56g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按实施例 1 方法制备出 3% Ce 催化剂。再称取 5.3g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，将其溶于适量去离子水中，将制备出的 3% Ce 催化剂浸渍于硝酸镍溶液中，后续步骤同实施例 1。得到先浸渍 Ce、后浸渍 Ni 的催化剂。对比文件 1 已经公开了复合载体的制备方法，对比文件 2–3 公开了镍与助剂共浸渍以及分浸渍的方法。因此，本领域技术人员在对比文件 1–3 公开内容的基础上，能够调整复合载体制备过程中、浸渍过程中陈化、干燥以及煅烧的条件，分步浸渍的顺序以及镍、稀土元素前驱体的其他选择。因此，当其引用的权利要求不具备创造性时，权利要求 3–6 也不具备创造性。

4.权利要求 7 要求保护一种利用权利要求 1 所述复合载体催化剂应用于由液体燃料制备富氢气体的水蒸气重整装置，对比文件 1 还公开了（参见说明书第 2–3 页）：本发明还提供了该烃类重整制氢催化剂在以 C1–C16 烃类为原料的重整制氢反应中的应用。其中所述的重重整制氢反应是指蒸汽重整、自热重整或者氧化重整。反应评价在固定床反应器上进行，催化剂用量：0.8–1.0 克，反应温度：800°C；对于蒸汽重整，烃类原料的 WHSV：1.0h⁻¹，水/碳比：5.6/1。对 C1 到 C16 烃类包括商品汽柴油的重整制氢反应均具有高活性、高选择性。权利要求 7 所要求保护的技术方案与对比文件 1 所公开的内容相比，其区别特征进一步为：限定了用于液体燃料以及水蒸气重整的条件。基于上述区别技术特征在权利要求 7 中所能达到的技术效果，确定权利要求 7 相对于对比文件 1 实际解决的技术问题是拓宽催化剂的应用范围。

对于该区别特征，对比文件 3 还公开了（参见说明书第 0035 段）：本发明提供的催化剂催化性能高，在 650°C 高温下，水碳比为 2 时甲烷转化率可达 75%，反应产物中 H₂/CO(摩尔比)达到 6–7。可见，对比文件 3 给出了反应的条件。因此，本领域技术人员能够调整将其用于其他液体燃料以及具体的反应条件，其效果是能够合理预期的。

由此可知，在对比文件 1 的基础上结合对比文件 2–3 和常规技术手段，得出权利要求 7 要求保护的技术方案，对本技术领域的技术人员来说是显而易见的，因此该权利要求所要求保护的技术方案不具有突出的实质性特点和显著的进步，因而不符合专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。

5.权利要求 8 要求保护一种前端串联权利要求 7 所述重整装置的燃料电池，对比文件 1 公开了（参见说明书



第2-3页): 具体参见权利要求7。权利要求8所要求保护的技术方案与对比文件1所公开的内容相比, 其区别特征进一步为: 限定了重整装置使用。基于上述区别技术特征在权利要求8中所能达到的技术效果, 确定权利要求8相对于对比文件1实际解决的技术问题是拓宽重整装置的用途。

对于该区别特征, 对比文件3还公开了(参见说明书第0022段): 本发明目的在于提供一种甲烷重整催化剂在熔融碳酸盐燃料电池中的应用, 其可在中温低水碳比条件下操作的熔融碳酸盐燃料电池应用; 催化剂制备方法简单, 其可在中温、低水碳比条件下操作、反应活性高、抗积碳性强、稳定性好。可见, 对比文件3公开了甲烷重整催化剂在燃料电池中的应用。而将重整装置串联在燃料电池中, 是本领域技术人员根据需求调整能够得到的。

由此可知, 在对比文件1的基础上结合对比文件2-3和常规技术手段, 得出权利要求8要求保护的技术方案, 对本技术领域的技术人员来说是显而易见的, 因此该权利要求所要求保护的技术方案不具有突出的实质性特点和显著的进步, 因而不符合专利法第22条第3款规定的创造性。

二. 针对于申请人意见陈述的答复

申请人在意见陈述中认为本申请具备创造性的陈述理由如下: (1) 本申请与对比文件1的区别在于氧化铈与氧化铝的相对含量、镍的含量、稀土元素的选择以及含量、预处理和比表面积。(2) 对比文件2-3并不涉及燃料电池重整, 没有技术启示, 并且对比文件2-3在具体成分、载体组成、稀土元素、制备方法等方面均存在不同的特点, 从反应机理、催化活性等方面均没有技术启示。

对此, 审查员认为: (1) 首先, 关于本申请与对比文件1的区别, 对比文件1已经公开了采用具有氧离子传导性的氧化物氧化铈和氧化铝为复合材料, 制备催化剂的载体, 并且得到的催化剂对C1到C16烃类包括商品汽柴油的重整制氢反应均具有高活性、高选择性。在重整反应条件下, 具有高的抗硫中毒性能。其中公开了多种氧化铈和氧化铝在复合载体中的比例, 例如20%和80%, 两者的相对含量为1:4。而关于镍的含量, 对比文件1公开了为12%, 即公开了活性组分镍在含量。而稀土元素的选择和含量, 对比文件2给出了添加镧的作用, 以及对比文件3公开了多种稀土元素助剂的选择以及用量, 并且正如本申请说明书背景部分介绍的稀土元素助剂, 因此本领域技术人员在对比文件2-3公开内容的基础上结合常规技术手段能够调整稀土元素的选择。最后, 关于氧化铝的预处理以及比表面积, 对比文件1已经公开了处理后的氧化铝的比表面积, 对比文件3公开了对氧化铝进行高温焙烧预处理的步骤, 并且本领域技术人员熟知, 在对氧化铝载体进行浸渍负载活性物质之前焙烧能够进一步提高载体的孔隙、比表面积, 因此, 本领域技术人员在对比文件公开内容的基础上结合常规操作能够选择合适的预处理后的氧化铝的比表面积。(2) 关于对比文件2-3的技术启示, 首先, 对比文件1作为最接近的现有技术, 其已经公开了一种复合载体催化剂, 并且该催化剂能够用于对C1到C16烃类包括商品汽柴油的重整制氢反应, 其具有良好的活性、选择性和高的抗硫中毒性能, 因此, 本申请与对比文件1的主要区别在于负载了双金属活性组分, 虽然, 对比文件2-3并非对液体燃料制备富氢气体



国家知识产权局

的水蒸气的重整，但是两者均是关于燃料电池中重整反应的催化，与本申请、对比文件 1 均属于同一领域，对比文件 2 给出的技术启示在于公开了助剂稀土元素对于催化剂活性的影响，对比文件 3 给出的技术启示在于公开了稀土元素助剂在催化剂中的用量。并且结合本申请说明书背景技术中记载的现有技术公开的内容，稀土元素作为助剂与活性组分共同作用提高催化活性是本领域技术人员所熟知的。因此，本领域技术人员在对比文件 1 公开内容的基础上结合对比文件 2-3 公开的内容能够想到进一步添加稀土元素助剂形成双活性组分。并且对于本申请修改后的权利要求书其权利要求 1-6 并不涉及催化剂的具体的用途，其仅要求保护复合载体催化剂及其制备方法。即便是，限定了具体的用途，对比文件 1 已经公开了该内容。

因此，审查员认为申请人的意见陈述不具备说服力。

基于上述理由，本申请的权利要求不具备创造性，因而不具备被授予专利权的前景。

如您对审查意见存在疑问，可拨打审查员电话 010-53962682，或值班电话 010-53962672，也可通过邮箱 sxbjzx_yijian@cnipa.gov.cn 反馈意见。请注意：邮箱反馈的内容不具备法律效力，请将正式的意见陈述书和/或修改文本在规定期限内提交给专利局受理部门。

审查员姓名:王田

审查员代码:30082487

210403
2022.10

纸件申请，回函请寄：100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局专利局受理处收
电子申请，应当通过电子专利申请系统以电子文件形式提交相关文件。除另有规定外，以纸件等其他形式提交的文件视为未提交。