

尊敬的审查员：您好！

在此感谢您对本申请“一种复合载体催化剂、制备方法及应用-202111420420.1”所做的认真细致的审查，以及为此付出的辛勤劳动。

针对本申请的**第（2）次审查意见通知书**中的意见，专利代理师和技术发明人分别从专利相关法规和技术角度对此进行了认真研读、分析以及交流讨论，最终形成了以下答辩意见。

一、权利要求书修改说明

1、将创新点丰富的原权利要求 2 和权利要求 1 合并作为新权利要求 1，其他权利要求序号作相应修改。

2、具体修改内容见替换页和对照页。

3、修改后新权利要求 1：

一种复合载体催化剂，其特征在于，所述复合载体催化剂由活性组分稀土元素、镍和复合载体组成；

所述复合载体由二氧化铈和三氧化二铝组成；所述三氧化二铝含量为催化剂总量质量的 55~70%；所述二氧化铈含量为催化剂总量质量的 10~30%；

所述镍的含量为催化剂总量质量的 5~15%；

稀土元素的含量为催化剂总量质量的 1~5%；

所述稀土元素为 La，Yb，Pr；

稀土元素/镍质量比为 0.1~0.5；

二氧化铈/三氧化铝质量比为 0.1~0.4；

所述复合载体的三氧化二铝经过高温预处理焙烧，比表面积为 100~1000m²/g；

所述复合载体催化剂的制备方法包括：

采用浸渍法将硝酸铈附着在三氧化二铝载体上，通过煅烧形成二氧化铈-三氧化二铝复合载体，并在所述复合载体上负载镍和稀土元素形成双活性金属，即复合载体催化剂。

后续的分析论证，主要以修改后的修改后新权利要求 1 作为论证的基础，上述修改没有超出原权利要求和说明书记载的范围，因此符合专利法第三十三条的规定。

二、关于一审审查意见的答复

1、如本申请摘要、发明内容和实施例中所述，本申请实际解决的技术问题是：如何提高催化剂的抗硫能力，即提高催化剂的抗硫和抗积碳能力。本领域的技术人员周知，活性和稳

定性（即抗硫抗积碳能力）属于两个完全不同的催化剂性质。活性指的是主反应重整反应的活性，而稳定性则是副反应如积碳反应、硫中毒反应的抑制能力。因此，在认定本申请要解决的技术问题是提高催化剂活性的基础上，审查员错误地认定区别特征在说明书的技术效果，主观确定了发明实际解决的技术问题，从而得出错误的结论。

首先，对比文件 1 中实施例 60 虽然公开的 CeO_2 和 Ni 的含量在本申请新权利要求 1 的范围之内，但是并没有具体限定催化剂含有的稀土元素种类、原料和质量分数。稀土元素的种类与含量的选取对催化剂性能是至关重要的，而且需要付出大量的劳动才能筛选出可以达到本申请要解决的实际技术问题的催化剂。

对比文件 1 中公开了复合载体中 CeO_2 的含量：0.1wt%、2wt%、8wt%、20wt% 和 45wt%，而本申请的新权利要求 1 中的 CeO_2 含量为 10wt%-30wt%，具有更窄的限定范围。审查员所述“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。”对此，申请人持不同意见，审查员采用了更上位的概念“得到一种催化剂”替代了本申请实际解决的技术问题“得到一种具有高抗硫抗积碳能力的催化剂”，容易得到错误的结论。

其次，对比文件 2 所要解决的技术问题是“如何提高催化剂的活性”，并不能给予本申请任何技术启示。对比文件 2 的技术目标是提高催化剂的活性，而本申请的发明目标是提高催化剂的稳定性。所以，即使对比文件 2 能给予催化剂助剂和助剂含量的技术启示，也并不能达到任何本申请所涉及到的技术目标。

即使对比文件 2 有提到催化剂的稳定性，由于甲烷水蒸气重整和液体燃料水蒸气重整的反应机理完全不同（见第一次意见陈述书），也不能给本申请任何启示作用。尤其地，对比文件 2 所给出的技术启示是：助剂稀土元素不利于抗积碳，与本申请的技术效果相反，给出了与本申请相反的教导，并不能给本申请任何启示作用，根据对比文件 2 没有动机将 La 应用在含硫液体燃料重整中。如对比文件 2 中表 5 所示，反应后的 $\text{NiO/CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的失重量（2.31 $\text{gC/g}_{\text{cat}}^{-1}$ ）大于 $\text{NiO/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的失重量（1.43 $\text{gC/g}_{\text{cat}}^{-1}$ ），这意味着 La 的修饰并没有提高催化剂的抗积碳能力。对比文件 2 研究的是甲烷重整反应，这也正说明了甲烷重整和液体燃料重整反应机理完全不同。

Table 5 Carbon deposition on nickel catalysts in the steam reforming determined by thermogravimetry

Catalysts	gC g _{cat} ⁻¹
NiO/ γ -Al ₂ O ₃	5.98
NiO/CeO ₂ -Al ₂ O ₃	1.43
NiO/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	2.31
NiO/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	2.37

最后，审查意见中“对比文件 2-3 并非对液体燃料制备富氢气体的水蒸气重整，但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。”对此，申请人持不同意见，“燃料电池中的重整反应的催化”是一个混淆概念的说法，燃料电池属于应用领域，而关键反应即重整催化是本申请的核心技术所涉及的化学反应。由于甲烷水蒸气重整和液体燃料水蒸气重整的反应机理和失活机理完全不同（具体见第一次意见陈述书），对比文件 3 即使公布了稀土元素助剂在催化剂中的用量，其解决的技术问题也有“提高催化剂的抗积碳能力”，也不能给予本申请“提高含硫液体燃料重整抗硫抗积碳能力”的技术启示。

2、即使对比文件 2-3 公布了 La、Pr 在重整催化剂中的使用，但是其作用机理完全不同。如第一次意见陈述书所述：（1）反应物分子链长度不同，失活机理不同；（2）反应物中含硫与否，失活机理不同。本申请限定了催化剂含有的具体稀土元素 La、Yb、Pr 与 Ni 形成协同作用，表面产生电子重新分布，改变催化剂表面的氧化还原性质，并调变表面失活-再生路径，镍、稀土元素与含铈复合载体相互作用改变了含硫中间体和积碳前体的吸附性能，进而改善了催化剂的活性和稳定性，减少了催化剂表面积碳、抑制硫中毒。本申请所选的稀土金属限制为 La、Pr、Yb，这几种元素可以进入 CeO₂ 体相与 Ce 置换，并削弱含硫中间体 H₂S 的吸附能，从而提高催化剂的抗硫中毒能力，抗硫中毒能力进而促进了抗积碳能力。对比文件 2 中，活性的增加可归因于特定的催化剂-促进剂相互作用，例如 CeO₂ 储存和释放氧的能力以及 La₂O₃ 对载体稳定性的影响；对比文件 3 中，稳定性的增加主要来源于良好的抗积碳和抗碱中毒能力，与本申请的抗硫中毒能力完全不同。因此，稀土元素在本申请和在对比文件 2-3 中所起的作用完全不同，解决的技术问题也完全不同，申请人没有动机将对比文件 2-3 所提到的稀土元素应用在本申请中。

3、对比文件 1 没有公开具体的稀土元素，虽然对比文件 2 给出了添加镧的作用，对比文件 3 公开了多种稀土元素助剂的选择以及用量，但是对比文件 2 和对比文件 3 并没有完全公开本申请使用的稀土元素 La, Yb, Pr，不同的稀土元素与镍、含铈复合载体的相互作用效果不同，本申请的稀土元素 La, Yb, Pr 是申请人通过创造性设计并不断地实验测试，不断

地进行优化获得的。

相对于对比文件 3，本申请不仅解决了完全不同的技术问题，并采用了较窄的催化剂配方（如下表所示）并取得了相应的有益技术效果，且这种技术效果显然是本领域技术人员无法预料的，属于“选择发明”。

表 1 本申请与对比文件 3 的催化剂配方比较

	Ni 含量（wt%）	稀土金属种类	稀土金属含量（wt%）
本申请	5-15	La、Pr、Yb	1-5
对比文件 3	5-25	Ce、La、Pr、Nd、Pm、 Sm、Eu、Gd	0-10

这无疑是符合《审查指南》第二部分第四章对于“**选择发明**”的定义：

“选择发明，是指从现有技术中公开的宽范围中，有目的地选出现有技术中未提到的窄范围或个体的发明。

在进行选择发明创造性的判断时，选择所带来的预料不到的技术效果是考虑的主要因素。

.....

(4)如果选择使得发明取得了预料不到的技术效果，则该发明具有突出的实质性特点和显著的进步，具备创造性。

值得说明的是，申请人在本工作中进行了大量的实验和理论计算分析，才筛选出了 La、Pr、Yb 三种元素及其相应的配方含量，并非所有稀土金属元素都具有本申请所能达到的技术效果。本申请的原料的质量分数、质量比是申请人通过创造性设计并不断地实验测试，不断地进行优化获得的最佳质量分数、质量比，包含了申请人大量的辛勤劳动经验和用心琢磨反复测试的心血，通过新权利要求 1 的原料的质量分数、质量比所制得的复合载体催化剂稳定性高、效果好。因此，本申请具备创造性。

三、关于新权利要求 1 的创造性

通过对新权利要求 1 与审查意见提及的最接近的现有技术即对比文件 1 对比分析，得到以下具体的区别技术特征。

新的权利要求 1 与对比文件 1 的区别技术特征汇总如下：

区别技术特征 1：新权利要求 1 限定了催化剂含有的具体稀土元素：La、Yb、Pr。

区别技术特征 2：新权利要求 1 具体公开了原料的质量分数、质量比。

区别技术特征 3：新权利要求 1 公开了采用浸渍法将硝酸铈附着在三氧化二铝载体上，通过煅烧形成二氧化铈-三氧化二铝复合载体，并在所述复合载体上负载镍和稀土元素形成双

活性金属，即复合载体催化剂。

现具体分析如下：

新权利要求 1 限定了催化剂含有的具体稀土元素 La、Yb、Pr 与 Ni 形成协同作用，表面产生电子重新分布，改变催化剂表面的氧化还原性质，并调变表面失活-再生路径，镍、稀土元素与含铈复合载体相互作用改变了含硫中间体和积碳前体的吸附性能，进而改善了催化剂的活性和稳定性，减少了催化剂表面积碳、抑制硫中毒。而对比文件 1 仅以实施例 1 的 S-1 CeO₂-Al₂O₃ 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，没有公开具体的稀土元素，对比文件 1 达不到新权利要求 1 的技术效果，因此，新权利要求 1 具备创造性。

本申请权利要求 1 解决的实际技术问题为：如何提高催化剂的抗硫能力，即提高催化剂的抗硫和抗积碳能力。对比文件 2 和对比文件 3 在催化剂稳定性方面并不能给予本申请任何启示作用，对比文件 2 给出 La 的添加会增加催化剂的积碳量，给出了相反的启示作用；对比文件 2-3 涉及的甲烷重整反应与本申请中的含硫液体燃料重整反应的积碳、硫中毒机理完全不同，无法给出任何启示作用。

虽然对比文件 2 给出了添加 La 的作用，对比文件 3 公开了多种稀土元素助剂的选择以及用量，但是对比文件 2 和对比文件 3 并没有完全公开本申请使用的稀土元素-La, Yb, Pr, 不同的稀土元素与镍、含铈复合载体的相互作用效果不同，新权利要求 1 的稀土元素-La, Yb, Pr 是申请人通过创造性设计并不断地实验测试，不断地进行优化获得的。

另外，对比文件 3 公开了的是甲烷重整催化剂中稀土元素助剂在催化剂中的用量，不同的催化剂的试剂的用量不同，效果也不同，新权利要求 1 的原料的质量分数、质量比是申请人通过创造性设计并不断地实验测试，不断地进行优化获得的最佳质量分数、质量比，包含了申请人大量的辛勤劳动经验和用心琢磨反复测试的心血，通过新权利要求 1 的原料的质量分数、质量比所制得的复合载体催化剂稳定性高、效果好。因此，新权利要求 1 具备创造性。

新权利要求 1 增加“采用浸渍法将硝酸铈附着在三氧化二铝载体上，通过煅烧形成二氧化铈-三氧化二铝复合载体，并在所述复合载体上负载镍和稀土元素形成双活性金属，即复合载体催化剂”扩展了新权利要求 1 的技术特征，是对比文件 1 不具备的技术特征。新权利要求 1 具体公开了原料的质量分数、质量比，所述三氧化二铝含量为催化剂总量质量的 55~70%；所述二氧化铈含量为催化剂总量质量的 10~30%；所述镍的含量为催化剂总量质量的 5~15%；稀土元素的含量为催化剂总量质量的 1~5%；稀土元素/镍质量比为 0.1~0.5；二氧化铈/三氧化铝质量比为 0.1~0.4；所述复合载体的三氧化二铝经过高温预处理焙烧，比表面积为 100~1000m²/g；这是对比文件 1 不具备的技术特征，新权利要求 1 的原料的质量分数、质量

比是申请人通过创造性设计并不断地实验测试，不断地进行优化获得的最佳质量分数、质量比，包含了申请人大量的辛勤劳动经验和用心琢磨反复测试的心血，通过新权利要求 1 的原料的质量分数、质量比所制得的复合载体催化剂稳定性高、效果好，因此，新权利要求 1 具备创造性。

本申请的新型催化剂体系能够应用于液体燃料水蒸气重整领域，在抗积碳和抗硫性能方面表现优异。新权利要求 1 技术方案经过了专业的研发和论证，明显优于对比文件和公知常识的技术效果，具备显著的进步。

由说明书图 3 可知，添加 La、Pr、Yb 之后，催化剂的稳定性显著提高，而未添加 La、Pr、Yb 的 Ni-Ce-Al 催化剂在 20 h 之后活性显著降低。由说明书图 4 可知，反应后 Ni-Ce-Al 催化剂的失重最高（0.327g/g_{cat}），添加 La、Pr、Yb 之后，催化剂的失重量显著降低（分别为 0.256g/g_{cat}、0.148g/g_{cat}、0.113g/g_{cat}），由此可知，本申请的技术效果取得了显著的技术进步，得到了不可预料到的效果。

本申请提供的镍、稀土元素与含铈复合载体相互作用改变了含硫中间体和积碳前体的吸附性能，进而改善了催化剂的活性和稳定性，减少了催化剂表面积碳、抑制硫中毒。催化剂制备过程简单易行，易在实际工业中应用。催化剂为非贵金属催化剂，成本低。

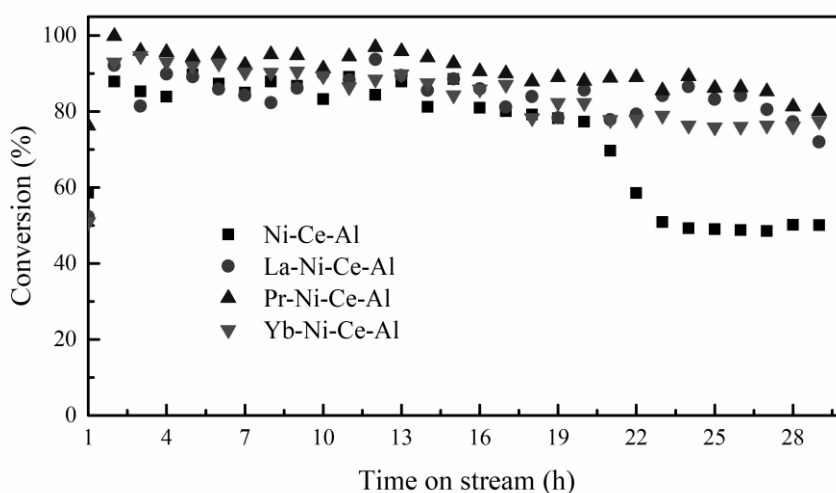


图 3

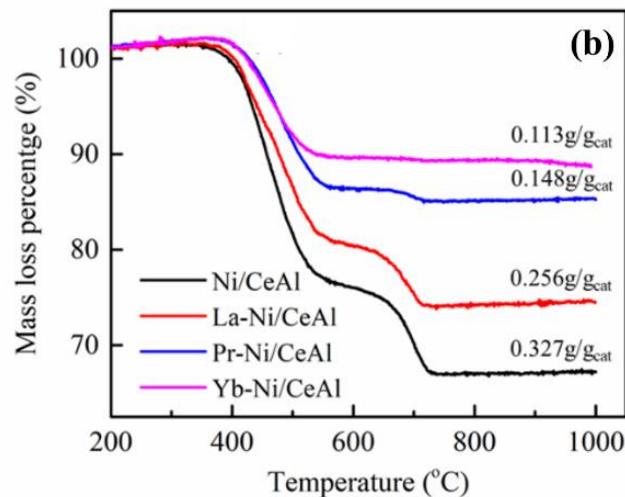


图 4

上述几方面证实了本申请的技术方案绝对不是根据对比文件和现有技术简单的就能获得的，仅靠现有技术的简单组合和现有技术启示也绝对得不到的，必须对现有技术的进行大力的研究和创新。

综上所述，我们经过分析论证，对比文件结合公知常识等技术方案根本无法解决该技术问题，也得不到解决该问题的技术启示。因为对比文件之间的技术方案之间存在难以结合的技术壁垒，从而很难得到针对上述区别技术特征的技术启示，从而也证明了权利要求的技术方案非显而易见的，具备专利法要求的创造性。对比文件之间或者对比文件与公知常识（包括惯用手段）之间结合起来的方案也无法解决区别技术特征所实际要解决的技术问题，也得不到解决该技术方案的技术启示，新权利要求 1 的技术方案也是具备创造性的。

四、关于从属权利要求的创造性

根据专利法的规定，在新权利要求 1 具备创造性的基础上，所有新的从属权利要求都具备创造性。

综上所述，通过对本申请技术问题与对比文件、现有技术、技术启示以及惯用手段等的单独对比或者结合对比，可以得到本申请解决的技术问题不同于审查意见提及的对比文件、现有技术等解决的技术问题；通过对本申请技术方案与对比文件、现有技术、技术启示以及惯用手段等的单独对比或者结合对比，可以明确的得到本申请的技术方案具备突出的实质性特点；通过对本申请技术效果与对比文件、现有技术、技术启示以及惯用手段等的单独对比或者结合对比，可以明确的得到本申请的技术效果具备显著的技术进步。所以，本申请的修改后的新权利要求保护的技术方案的符合专利法第二十三条第三款的规定，具备创造性。

附 页

申请人认为，本申请权利要求书已符合专利法及其实施细则的相关规定，希望审查员以此为基础尽快批准本申请的专利权。如果审查员认为本申请仍有不符合专利法及其实施细则的相关规定之处，恳请再给予一次陈述意见/修改/会晤的机会。