(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 10 月 1 日 (01.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/192477 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 29/04 (2006.01) *B01J 31/28* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/079587

(22) 国际申请日: 2020 年 3 月 17 日 (17.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910222291.1 2019年3月22日 (22.03.2019) CN

(71) 申请人: 浙江新和成股份有限公司 (ZHEJIANG NHU COMPANY LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省绍兴市新昌县大道西路418号, Zhejiang 312500 (CN)。
山东新和成药业有限公司 (SHANDONG NHU PHARMACEUTICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 261108 (CN)。

(72) 发明人: 马啸 (MA, Xiao); 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 262737 (CN)。 殷治国 (YIN, Zhiguo); 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 262737 (CN)。 张金钟 (ZHANG, Jinzhong); 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 262737 (CN)。 于明 (YU, Min); 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 262737 (CN)。 王寒寒 (WANG, Hanhan); 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 262737 (CN)。 曲莉 (QU, Li); 中国山东省潍坊市滨海经济开发区香江西二街001999号, Shandong 262737 (CN)。

(74) 代理人: 杭州知闲专利代理事务所 (特殊普通合伙) (HANGZHOU ZHIXIAN PATENT AGENCY); 中国浙江省杭州市西湖区同人精华大厦1号楼1246室张勋斌, Zhejiang 310030 (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, 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, 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,

(54) **Title:** CATALYST AND METHOD FOR PREPARING ISOPENTYL DIOL

(54) **发明名称**: 一种制备异戊二醇的催化剂和方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a catalyst and method for preparing isopentyl diol, the catalyst being a supported catalyst; said supported catalyst consists of active metal and metal-organic framework materials; the method uses 3-methyl-3-butene-1-ol and water as raw materials, and isopentyl diol is prepared under the effect of the described catalyst. The beneficial effects of the present invention are: the present invention uses a supported catalyst to prepare isopentyl diol, the amount of catalyst used is small, the yield is high and product purity is high, and the reaction is completed within 6 hours, at high reaction efficiency, which is advantageous to industrial production. The method has a mild reaction temperature, the reaction temperature being 50-90 ° C; the reaction is carried out at atmospheric pressure, and the requirements of reaction equipment for industrial production are reduced; at the same time, the safety of the process is improved, the catalyst can be applied stably, the amounts of waste water, gas, and solids are small, the process is simple, there is no corrosion to equipment, and costs are low, such that the invention is suitable for industrial production.

(57) **摘要**: 本发明提供了一种制备异戊二醇的催化剂和方法，该催化剂为负载型催化剂；所述负载型催化剂，由活性金属和金属有机骨架材料组成；该方法以3-甲基-3-丁烯-1-醇和水作为原料，在上述催化剂的作用下制备异戊二醇。本发明的有益效果为：本发明使用负载型催化剂制备异戊二醇，催化剂使用量少，具有收率高，产物纯度高，并且在6小时以内完成反应，反应效率高，利于工业化生产。该方法反应温度温和，反应温度为50-90℃，常压反应，降低了工业化生产对反应设备的要求，同时提高了工艺的安全性，催化剂可稳定套用，三废量少，工艺简单，对设备无腐蚀，成本低的优点，适合工业化生产。

WO 2020/192477 A1

[见续页]

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))。

一种制备异戊二醇的催化剂和方法

技术领域：

本发明涉及一种异戊二醇的制备方法，具体涉及以金属有机骨架材料作载体的负载型催化剂，催化 3-甲基-3-丁烯-1-醇和水制备异戊二醇。

背景技术：

异戊二醇是一种均衡性能良好的化妆品基础材料，具有卓越的保湿性、抗菌性，有一定低气味，与各类原料的配合度较好，被广泛使用于护发、护肤等各种化妆品、卫生间用品等领域。例如，由于具有修补头发表层的作用，常被使用于护发素等产品中。目前异戊二醇的合成方法主要有以下 3 种：（1）使用均相酸催化剂水解 4,4-二甲基-1,3-二噁烷制备异戊二醇；（2）使用异丁烯与甲醛水溶液反应制备异戊二醇；（3）使用 3-甲基-3-丁烯-1-醇和水反应制备异戊二醇。其中方法（1）和方法（2）中使用的 4,4-二甲基-1,3-二噁烷和甲醛原料具有刺激性而且容易对环境造成污染。方法（3）采用的原料是一种环境友好型、选择性高且原子经济性的合成路线。

专利 CN103102229A 中以异丁烯与甲醛水溶液作原料，以 SnO_2 等酸性氧化物、酸性分子筛以及杂多酸作为催化剂制备异戊二醇，该工艺异戊二醇收率较低，成本高。DE2029560 公开了由 3-甲基-3-丁烯-1-醇在硫酸催化下水合制备异戊二醇的工艺，但是硫酸作为催化剂存在对设备腐蚀问题，因此对相应设备材质提出更高要求，同时反应后处理过程中会有废盐产生，产生了环保问题需要解决。在专利 CN102206135A 中报道，以 3-甲基-3-丁烯-1-醇和水为原料，使用单一氧化物类、复合氧化物类、杂多酸类、沸石分子筛类或阳离子交换树脂类作催化剂，在高温高压条件下制备异戊二醇，反应温度为 50-200℃，反应压力为 0.1-2MPa，通过该专利的实施例可以看出，只有实施例 6（反应温度为 50℃，压力为 0.1MPa）和实施例 18（反应温度为 60℃，压力为 0.1MPa），是采用的常压，但是这两个实施例的反应时间都长达 10h，反应收率分别为 63.7%和 72.8%；其他实施例均是采用的高温高压条件，当把反应温度提高到 90℃，压力提高到 0.2MPa 时，其反应时间也长达 8h，收率为 87.5%（见该专利的实施例 11）；反应产率最高的实施例 5，收率为 94.4%，但是其反应温度达 140℃，反应压力为 0.4MPa，反应时

间为 5h。

可见，其如果采用常压进行反应，存在反应时间长、收率低的缺陷；采用高温高压的反应条件，对设备要求高，安全性差，不利于工业化生产。

发明内容：

针对现有技术中存在的不足，本发明提供一种制备异戊二醇的催化剂和方法，实现以下发明目的：

（1）采用的反应压力为常压；

（2）提高反应收率；

（3）缩短反应时间；

为解决上述技术问题，本发明采用以下技术方案：

本发明提供了一种制备异戊二醇的催化剂，所述的催化剂为负载型催化剂；所述负载型催化剂，由活性金属和金属有机骨架材料组成；金属有机骨架材料作为载体。

本发明发现，由活性金属和金属有机骨架材料组成的负载型催化剂对 3-甲基-3-丁烯-1-醇制备异戊二醇有良好的催化活性，且反应条件温和。推测在采用本发明的负载型催化剂制备异戊二醇中的反应过程如下：（1）两种反应物质扩散到金属有机骨架材料中，并吸附在催化剂内部活性位点上；（2）含双键的物质在活性金属的作用下，与水中的氢离子形成π-络合物；（3）π-络合物经过电子转移形成碳正离子；（4）碳正离子与水作用，水分子以一对未共用电子对于碳正离子结合，形成正氧离子；（5）正氧离子脱落下一个质子，生成水合产物。本发明的金属有机骨架材料具有较大比表面积和较高的孔隙率，有利于吸附有机物质以及反应物质的进出，促进反应物与催化活性位点的充分接触，提高反应物质在催化剂中扩散速度，进而提高反应速率，因此本发明的金属有机骨架材料可以作为优良的载体负载上活性组分，形成负载型催化剂。金属有机骨架材料自身具有丰富的配位不饱和位点和功能化的有机配体，具有一定的催化活性，使得活性金属催化剂高密度的催化位点能够均匀分散，有利于从整体上提高催化剂的催化活性。

优选的，所述活性金属为 Cu、Fe、Zn、Sn、Co、Ru、Mg、Mn、Al、Ni 中的一种。

进一步优选的，所述活性金属为 Zn、Mn、Al、Ni 中的一种。

优选的，活性金属的负载量为 0.5-5wt%。

优选的，所述金属有机骨架材料型号为 MOF-5、HKUST-1、ZIF-67、ZIF-8 中的一种。

优选的，所述负载型催化剂采用浸渍法制备。

进一步优选的，先将金属有机骨架材料于 300-400℃下煅烧 4-7h 进行预处理，然后将其浸渍在活性金属组分盐溶液中，浸渍 16-48h，其中，活性金属组分盐溶液浓度为 0.01-1.0M，浸渍后于 100-200℃烘箱中干燥 5-10h，制得的催化剂前体于 300-500℃煅烧 3-4h，然后在氢气氛围中，100-200℃条件下还原 3-8h，得到本发明的负载型催化剂。

本发明还提供了一种所述异戊二醇的制备方法，采用 3-甲基-3-丁烯-1-醇和水为原料，在所述负载型催化剂的作用下，得到异戊二醇；所述 3-甲基-3-丁烯-1-醇、水和负载型催化剂的质量比为 1：2-8：0.01-0.05。

该异戊二醇的制备方法，具体包括以下步骤：

步骤一：将 3-甲基-3-丁烯-1-醇、水和负载型催化剂加入反应瓶中，升温，常压进行反应；

步骤二：待反应结束后，降温、反应液过滤除去催化剂，滤出的催化剂继续套用，反应液经脱水、脱重、精馏得到异戊二醇。

反应结束后过滤出催化剂，催化剂可直接用于下一次反应。

反应后处理过程产生的废水可直接用于下一次反应。

本发明制备异戊二醇的方法，采用的反应压力为常压，反应温度为 50-90℃，反应时间为 2-5.6h；反应收率为 60.3-98.3%；产物纯度为 97.6-99.9%；催化剂与 3-甲基-3-丁烯-1-醇的质量比例为 0.01-0.05:1；

现有技术中当反应温度为 50-90℃，反应压力为 0.1-0.2MPa 时，反应时间一般在 8-10h 以上；

专利 CN102206135A，反应温度为 50℃，压力为常压时，产物收率为 63.7%，和本发明的最低收率没有显著区别，但是其反应时间为 10h。

在本发明所述的制备方法中，作为进一步的优选，活性金属优选为 Zn、Mn、Al、Ni 中的一种；金属有机骨架材料型号优选为 MOF-5；活性金属的负载量优

选为 1%-5wt%。

所述 3-甲基-3-丁烯-1-醇、水和负载型催化剂的质量比为 1：3-5：0.01-0.05。

所述的异戊二醇的制备方法，反应温度为 50-70℃。

所述的异戊二醇的制备方法，反应时间为 2-4.9h;

反应收率为 73.1-98.3%；产物纯度为 98.9-99.9%；

本发明更进一步优选的技术方案为：

所述的异戊二醇的制备方法，负载型催化剂由活性金属和金属有机骨架材料作为载体组成；活性金属为 Ni；金属有机骨架材料型号为 MOF-5；金属负载量为 2.5%。

所述 3-甲基-3-丁烯-1-醇、水和负载型催化剂的质量比为 1：4：0.03。

所述的异戊二醇的制备方法，反应温度为 70℃。

所述的异戊二醇的制备方法，反应时间为 3h。

产物收率高达 98.3%，产物纯度高达 99.9%，反应时间为 3h。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

（1）本发明使用负载型催化剂制备异戊二醇，催化剂使用量少，反应收率为 60.3-98.3%；产物纯度为 97.6-99.9%，并且在 6 小时以内完成反应，反应效率高，利于工业化生产。

（2）该方法反应温度温和，反应温度为 50-90℃，常压反应，降低了工业化生产对反应设备的要求，同时提高了工艺的安全性。

（3）该方法使用的催化剂载体稳定性好，负载活性金属后，催化效果较好，并且能够实现稳定的套用，降低了成本。

（4）该方法产生的废水可以套用，避免了废水的产生，是一种绿色环保的工艺。

（5）该方法反应过程、催化剂分离以及后处理过程简单，便于操作，利于工业化生产。

具体实施方式

为了对本发明进行进一步详细说明，下面给出几个具体的实施案例，但本发明不仅限于这些实施例。

以下实施例中，所述负载型催化剂采用浸渍法制备。先将金属有机骨架材料

于 300-400℃下煅烧 4-7h 进行预处理，然后将其浸渍在活性金属组分盐溶液中，浸渍 16-48h，其中，活性金属组分盐溶液浓度为 0.01-1.0M，按照不同金属负载量计算所需金属组分盐溶液的用量，浸渍后于 100-200℃烘箱中干燥 5-10h，制得的催化剂前体于 300-500℃煅烧 3-4h，然后在氢气氛围中，100-200℃条件下还原 3-8h，得到本发明的负载型催化剂。

催化剂制备例 1

将金属有机骨架型号为 MOF-5 的材料于 320℃下煅烧 5.0h 进行预处理，然后将其浸渍在活性金属组分硝酸铜溶液中，浸渍 36 h，其中，活性金属组分盐溶液浓度为 0.01 M，按照不同金属负载量计算所需金属组分盐溶液的用量，浸渍后于 160℃烘箱中干燥 7.5h，制得的催化剂前体于 420℃煅烧 3.8h，然后在氢气氛围中，190℃条件下还原 6.0h，得到金属及负载量为 Cu / 1.0%的 MOF-5 负载型催化剂。

催化剂制备例 2

将金属有机骨架型号为 ZIF-8 的材料于 320℃下煅烧 4.5h 进行预处理，然后将其浸渍在活性金属组分硝酸铁溶液中，浸渍 24 h，其中，活性金属组分盐溶液浓度为 0.01 M，按照不同金属负载量计算所需金属组分盐溶液的用量，浸渍后于 140℃烘箱中干燥 6.0h，制得的催化剂前体于 460℃煅烧 3.5h，然后在氢气氛围中，150℃条件下还原 5.5h，得到金属及负载量为 Fe / 1.0%的 ZIF-8 负载型催化剂。

实施例 1

于 1L 三口圆底烧瓶中，加入水 600g，3-甲基-3-丁烯-1-醇 150g，1%Cu/MOF-5 型金属有机骨架材料催化剂 4.5g，升温至 70℃，反应至 3-甲基-3-丁烯-1-醇 GC 检测含量≤0.1%；降温至室温，过滤除去催化剂，反应液经脱水、脱重、精馏（200pa，釜温 110℃，顶温 70℃）得到异戊二醇。实验结果列于表 1。

实施例 2-14

不同负载金属催化剂以及不同反应温度制备异戊二醇，其余操作同实施例 1。

表 1 不同负载金属催化剂反应对比表

实施例	金属有机骨架材料	金属及负载量/%	3-甲基-3-丁烯-1-醇：水：催化剂(质量/g)	温度/℃	总反应时间/h	异戊二醇		
						质量/g	纯度/%	收率/%
1	MOF-5 型	Cu /1.0	150:600:4.5	70	4.5	138.8	98.1	75.1
2	MOF-5 型	Fe /1.0	150:600:4.5	70	5.0	113.8	97.9	61.4
3	MOF-5 型	Zn/1.0	150:600:4.5	70	3.2	147.5	99.1	80.6
4	MOF-5 型	Ni/1.0	150:600:4.5	70	3.5	174.3	99.7	94.3
5	MOF-5 型	Al/1.0	150:600:4.5	70	3.2	164.6	99.2	83.2
6	MOF-5 型	Co/1.0	150:600:4.5	70	4.7	130.9	98.7	71.2
7	MOF-5 型	Mn/1.0	150:600:4.5	70	2.2	157.0	98.9	85.6
8	MOF-5 型	Cu /1.0	150:600:4.5	50	4.9	120.3	97.6	65.1
9	MOF-5 型	Fe /1.0	150:600:4.5	50	5.6	111.4	98.1	60.3
10	MOF-5 型	Zn/1.0	150:600:4.5	50	4.1	135.0	99.2	73.1
11	MOF-5 型	Ni/1.0	150:600:4.5	50	4.9	161.1	99.3	87.2
12	MOF-5 型	Al/1.0	150:600:4.5	50	4.0	148.9	99.0	80.6
13	MOF-5 型	Co/1.0	150:600:4.5	50	5.2	126.2	98.5	68.3
14	MOF-5 型	Mn/1.0	150:600:4.5	50	2.7	150.7	99.1	81.6

实施例 15

于 1L 三口圆底烧瓶中，加入水 600g，3-甲基-3-丁烯-1-醇 150g，1%Ni/HKUST-1 型金属有机骨架材料催化剂 4.5g，升温至 70℃，反应至 3-甲基-3-丁烯-1-醇 GC 检测含量≤0.1%；降温至室温，过滤除去催化剂，反应液经脱水、脱重、精馏（200pa，釜温 110℃，顶温 70℃）得到异戊二醇。实验结果列于表 2。

实施例 16-17

不同金属有机骨架材料载体催化剂制备异戊二醇，其余操作同实施例 15。

表 2 不同金属有机骨架材料载体的催化剂反应对比表

实施例	金属有机骨架材料	金属及含量/%	3-甲基-3-丁烯-1-醇：水：催化剂(质量/g)	温度/℃	总反应时间/h	异戊二醇		
						质量/g	纯度/%	收率/%
15	HKUST-1	Ni /1.0	150:600:4.5	70	3.8	162.0	99.3	88.7
16	ZIF-67	Ni /1.0	150:600:4.5	70	3.5	170.3	99.7	93.6
17	ZIF-8	Ni /1.0	150:600:4.5	70	2.7	169.0	99.5	92.7

实施例 18

于 1L 三口圆底烧瓶中，加入水 600g，3-甲基-3-丁烯-1-醇 150g，0.5%Ni/MOF-5 型金属有机骨架材料催化剂 4.5g，升温至 70℃，反应至 3-甲基-3-

丁烯-1-醇 GC 检测含量≤0.1%；降温至室温，过滤除去催化剂，反应液经脱水、脱重、精馏（200pa，釜温 110℃，顶温 70℃）得到异戊二醇。实验结果列于表 3。

实施例 19-25

不同金属负载量的催化剂制备异戊二醇，其余操作同实施例 18。

表 3 不同金属负载量的催化剂反应对比表

实施例	金属有机骨架材料	金属及含量/%	3-甲基-3-丁烯-1-醇：水：催化剂(质量/g)	温度/℃	总反应时间/h	异戊二醇		
						质量/g	纯度/%	收率/%
18	MOF-5 型	Ni /0.5	150:600:4.5	70	4.7	167.4	99.5	91.8
19	MOF-5 型	Ni /1.5	150:600:4.5	70	3.2	172.1	99.7	94.6
20	MOF-5 型	Ni /2.0	150:600:4.5	70	3.2	175.9	99.7	96.7
21	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:4.5	70	3.0	178.5	99.9	98.3
22	MOF-5 型	Ni /3.0	150:600:4.5	70	2.8	177.4	99.9	97.7
23	MOF-5 型	Ni /3.5	150:600:4.5	70	2.6	177.4	99.8	97.6
24	MOF-5 型	Ni /4.0	150:600:4.5	70	2.3	175.4	99.6	96.3
25	MOF-5 型	Ni /5.0	150:600:4.5	70	2.0	174.8	99.3	95.7

实施例 26

于 1L 三口圆底烧瓶中，加入水 600g，3-甲基-3-丁烯-1-醇 150g，2.5%Ni/MOF-5 型金属有机骨架材料催化剂 1.5g，升温至 70℃，反应至 3-甲基-3-丁烯-1-醇 GC 检测含量≤0.1%；降温至室温，过滤除去催化剂，反应液经脱水、脱重、精馏（200pa，釜温 110℃，顶温 70℃）得到异戊二醇。实验结果列于表 4。

实施例 27-29

不同催化剂用量制备异戊二醇，其余操作同实施例 26。

表 4 不同催化剂用量反应对比表

实施例	金属有机骨架材料	金属及含量/%	3-甲基-3-丁烯-1-醇：水：催化剂(质量/g)	温度/℃	总反应时间/h	异戊二醇		
						质量/g	纯度/%	收率/%
26	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:1.5	70	4.6	176.7	99.7	97.1
27	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:3.0	70	3.8	177.6	99.7	97.6
28	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:6.0	70	2.7	178.1	99.8	98.0
29	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:7.5	70	2.3	177.9	99.7	97.8

实施例 30

于 1L 三口圆底烧瓶中，加入水 600g，3-甲基-3-丁烯-1-醇 150g，2.5%Ni/MOF-5 型金属有机骨架材料催化剂 4.5g，升温至 50℃，反应至 3-甲基-3-

丁烯-1-醇 GC 检测含量≤0.1%；降温至室温，过滤除去催化剂，反应液经脱水、脱重、精馏（200pa，釜温 110℃，顶温 70℃）得到异戊二醇。实验结果列于表 5。

实施例 31-33

不同反应温度制备异戊二醇，其余操作同实施例 30。

表 5 不同反应温度反应对比表

实施例	金属有机骨架材料	金属及含量/%	3-甲基-3-丁烯-1-醇：水：催化剂(质量/g)	温度/℃	总反应时间/h	异戊二醇		
						质量/g	纯度/%	收率/%
30	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:4.5	50	4.5	175.4	99.5	96.2
31	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:4.5	60	4.2	176.7	99.5	96.9
32	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:4.5	80	2.5	178.1	99.9	98.1
33	MOF-5 型	Ni /2.5	150:600:4.5	90	2.1	177.9	99.7	97.8

以上实施例仅用来说明本发明，而并非作为对本发明的限定。对本发明实施例所作的任何简单修改、变更及等效变化，均在本发明范围内。

权利要求书

1.一种制备异戊二醇的催化剂，其特征在于：为负载型催化剂；所述负载型催化剂，由活性金属和金属有机骨架材料组成。

2.根据权利要求 1 所述的制备异戊二醇的催化剂，其特征在于：所述活性金属为 Cu、Fe、Zn、Sn、Co、Ru、Mg、Mn、Al、Ni 中的一种。

3.根据权利要求 1 所述的制备异戊二醇的催化剂，其特征在于：所述活性金属为 Zn、Mn、Al、Ni 中的一种。

4.根据权利要求 1 所述的制备异戊二醇的催化剂，其特征在于：活性金属的负载量为 0.5-5wt%。

5.根据权利要求 4 所述的制备异戊二醇的催化剂，其特征在于，活性金属的负载量为 1-5wt%。

6.根据权利要求 1 所述的制备异戊二醇的催化剂，其特征在于：所述金属有机骨架材料型号为 MOF-5、HKUST-1、ZIF-67、ZIF-8 中的一种。

7. 根据权利要求 1 所述的制备异戊二醇的催化剂，其特征在于：所述负载型催化剂采用浸渍法制备。

8.一种异戊二醇的制备方法，其特征在于，所使用的催化剂为权利要求 1~7 任一项所述的负载型催化剂。

9.根据权利要求 8 所述的异戊二醇的制备方法，其特征在于：所述制备方法，原料为 3-甲基-3-丁烯-1-醇、水；所述 3-甲基-3-丁烯-1-醇、水和负载型催化剂的质量比为 1：2-8：0.01-0.05。

10.根据权利要求 8 所述的异戊二醇的制备方法，其特征在于：反应温度为 50-90℃；反应压力为常压，反应时间为 2-5.6h。

11. 根据权利要求 8 所述的异戊二醇的制备方法，其特征在于：所述制备方法，包括以下步骤：

步骤一：将 3-甲基-3-丁烯-1-醇、水和负载型催化剂加入反应瓶中，升温，常压进行反应；

步骤二：待反应结束后，降温、反应液过滤除去催化剂，滤出的催化剂继续套用，反应液经脱水、脱重、精馏得到异戊二醇。

12.根据权利要求 11 所述的异戊二醇的制备方法，其特征在于：步骤二的回收催

化剂和回收水均可进行套用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/079587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 29/04(2006.01)i; C07C 31/20(2006.01)n; B01J 31/28(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)

C07C 29;C07C 31;B01J31

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; CNTXT; SIPOABS; VEN; CNKI; CASREACT: 新和成, 异戊二醇, 负载催化剂, 活性金属, 金属有机骨架, MOF, isopentyldiol, 3-methyl-3-butene-1-ol, supported catalyst, active metal, metal organic framework

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109796303 A (SHANDONG NHU PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 24 May 2019 (2019-05-24) claims 1-9, and description, paragraphs 5 and 7	1-12
X	CN 106582655 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 April 2017 (2017-04-26) description, paragraphs 6-19	1-5, 7
X	CN 107497495 A (TIANGONG UNIVERSITY) 22 December 2017 (2017-12-22) description, paragraphs 8-15	1, 6
X	CN 108383721 A (XINYI ZHONGNUO NEW MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 August 2018 (2018-08-10) claims 1-2	1-3, 6
X	李庆远等 (LI, Qingyuan et al.). "金属-有机骨架材料及其在催化反应中的应用 (Non-official translation: Metal-Organic Framework Material and Its Application in Catalytic Reaction)" *化学进展 (Progress in Chemistry),* Vol. 24, No. (8), 31 August 2012 (2012-08-31), ISSN: 1005-281X, page 1513 and section 3.3	1-2, 4, 6

☑ 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	Date of mailing of the international search report
29 May 2020	**23 June 2020**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102206135 A (INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 October 2011 (2011-10-05) description, paragraphs 4-17, and embodiment 5	8-12
A	US 4413151 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO.) 01 November 1983 (1983-11-01) entire document	1-12
A	CN 108821306 A (SOUTHEAST UNIVERSITY) 16 November 2018 (2018-11-16) description, paragraphs 5-23	1-7
A	FAN, Pei et al. "Molybdenum-Catalyzed Hydroxyl-Directed Anti-Dihydroxylation of Allylic and Homoallylic Alcohols" *ACS Catalysis,* Vol. 8, No. (8), 31 December 2018 (2018-12-31), ISSN: 2155-5435, pages 6820-6826	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/079587

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109796303 A	24 May 2019	None	
CN 106582655 A	26 April 2017	None	
CN 107497495 A	22 December 2017	CN 107497495 B	25 June 2019
CN 108383721 A	10 August 2018	None	
CN 102206135 A	05 October 2011	None	
US 4413151 A	01 November 1983	EP 0102154 A1	07 March 1984
		CA 1194502 A	01 October 1985
		JP S5927840 A	14 February 1984
CN 108821306 A	16 November 2018	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/079587

A. 主题的分类

C07C 29/04(2006.01)i; C07C 31/20(2006.01)n; B01J 31/28(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)

C07C 29;C07C 31;B01J31

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））

CNABS;CNTXT;SIPOABS;VEN;CNKI;CASREACT:新和成，异戊二醇，负载催化剂，活性金属，金属有机骨架，MOF，isopentyldiol，3-methyl-3-butene-1-ol，supported catalyst，active metal，metal organic framework

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
PX	CN 109796303 A (山东新和成药业有限公司) 2019年 5月 24日 (2019-05-24) 权利要求1-9，说明书5、7段	1-12
X	CN 106582655 A (太原理工大学) 2017年 4月 26日 (2017-04-26) 说明书第6-19段	1-5，7
X	CN 107497495 A (天津工业大学) 2017年 12月 22日 (2017-12-22) 说明书第8-15段	1，6
X	CN 108383721 A (新沂市中诺新材料科技有限公司) 2018年 8月 10日 (2018-08-10) 权利要求1-2	1-3，6
X	李庆远等. "金属-有机骨架材料及其在催化反应中的应用" 化学进展，第24卷，第8期，2012年 8月 31日 (2012-08-31)， ISSN：1005-281X, 第1513页3.3部分	1-2，4，6
A	CN 102206135 A (中国科学院山西煤炭化学研究所) 2011年 10月 5日 (2011-10-05) 说明书第4-17段，实施例5	8-12
A	US 4413151 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 1983年 11月 1日 (1983-11-01) 全文	1-12

☑ 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

"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	国际检索报告邮寄日期
2020年 5月 29日	2020年 6月 23日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451	受权官员 李勇 电话号码 62084574

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/079587

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 108821306 A (东南大学) 2018年 11月 16日 (2018-11-16) 说明书第5-23段	1-7
A	Pei Fan等. "Molybdenum-Catalyzed Hydroxyl-Directed Anti-Dihydroxylation of Allylic and Homoallylic Alcohols" ACS Catalysis, 第8卷, 第8期, 2018年 12月 31日 (2018-12-31), ISSN: 2155-5435, 第6820-6826页	1-12

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/079587

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	109796303	A	2019年 5月 24日	无			
CN	106582655	A	2017年 4月 26日	无			
CN	107497495	A	2017年 12月 22日	CN	107497495	B	2019年 6月 25日
CN	108383721	A	2018年 8月 10日	无			
CN	102206135	A	2011年 10月 5日	无			
US	4413151	A	1983年 11月 1日	EP	0102154	A1	1984年 3月 7日
				CA	1194502	A	1985年 10月 1日
				JP	S5927840	A	1984年 2月 14日
CN	108821306	A	2018年 11月 16日	无			