

(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

2013 年 6 月 20 日 (20.06.2013) W I P O | P C T

国际公布号
WO 2013/086871 A 1

- (51) 国际分类号 :
C07C 45/51 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01)
C07C 47/19 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN20 12/0807 12
- (22) 国际申请日 : 2012 年 8 月 29 日 (29.08.2012)
- (25) 申报语言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 :
201 110424533.9 201 1 年 12 月 16 日 (16.12.201 1) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号 Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人 及
(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 李灿 (LI, Can) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号 Liaoning 116023 (CN)。种瑞峰 (CHONG, Ruifeng) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号 Liaoning 116023 (CN)。李军 (LI, Jun) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号 Liaoning 116023 (CN)。马艺 (MA, Yi) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号 Liaoning 116023 (CN)。韩晶峰 (HAN, Jingfeng) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号 Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人 : 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号 Liaoning 110004 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING GLYCOLALDEHYDE FROM GLYCERIN

(54) 发明名称 : 一种利用甘油制备乙醇醛的方法

(57) Abstract: The present invention provides a new method for preparing glycolaldehyde with glycerin as a raw material. By using an optical-thermal coupling method, with TiO_2 that supports a metal promoter as a catalyst, glycerin is further converted to glycolaldehyde, formic acid, and hydrogen in an aqueous solution. By adopting the glycerin conversion method in the present invention, glycolaldehyde can be prepared with high selectivity; the selectivity may be up to 80% and more, and the yield is up to 35% and more. The reaction condition is mild; no acid, alkali or organic solution needs to be added; the reaction does not require a high temperature or a high pressure. The present invention provides a new approach for preparing glycolaldehyde, which is cheap and green.

(57) 摘要: 本发明提供了一种以甘油为原料制备乙醇醛的新方法, 即利用光热耦合的方法, 以担载金属助催化剂的 TiO_2 为光催化剂, 在水溶液将甘油一步转化为乙醇醛, 甲酸和氢气。利用本发明中甘油转化的方法, 可以高选择性制备乙醇醛, 其选择性可达 80% 以上, 收率达 35% 以上。该反应条件温和, 无需添加酸、碱以及有机溶剂, 不需要高温、高压的条件。本发明提供了一条廉价、绿色的乙醇醛制备的新途径。



W 2013 086871 A1

一种利用甘油制备乙醇醛的方法

技术领域

本发明涉及一种以甘油为原料制备乙醇醛的新方法。具体而言本发明涉及 1) 在光热条件下，一步将甘油转化为乙醇醛的反应工艺；2) 相应 TiO_2 光催化剂的制备方法。

背景技术

目前存在的资源和环境两大问题大大推动了对可再生的生物质能源的研究，生物质资源包括油脂、淀粉、纤维素、半纤维素和木质素等。随之，发达工业国家纷纷制定出相应的生物质利用的方案，意味着燃料和化学工业从不可再生的“碳氢化合物 (Hydrocarbons)”时代迈向可再生的“碳水化合物 (carbohydrates)”时代。例如美国预计到 2030 年将从生物质资源获得有 20% 以上的液体燃料和 25% 以上的有机化学品 (Talysis Today, 2006, 111, 119-132.)。

甘油是可以从生物质中获得的最小的多元醇。甘油是植物或动物的油脂中富含的甘油三酸酯通过酯交换反应制备生物柴油的副产物。随着对生物柴油需求的增长，其产量逐年大幅度增加，2010 年，世界范围的甘油超过 12000 万吨，造成副产物甘油的大量过剩。因此以廉价的甘油为原料制备高附加值的化学品和清洁的燃料受到了极大的关注。

目前利用甘油制备高附加值的化学品主要采用以下技术：(1) 选择性氧化 (化学法选择性氧化和电催化选择性氧化)：其中化学法选择性氧化主要采用过氧化氢、氧气或空气作为氧化剂，将甘油选择性的转化为二羟基丙酮，甘油酸等产品。代表性的体系主要有：(1) Hutchings 等人采用 1% Au/ 石墨烯为催化剂 (Chem. Commun., 2002, 696-697.)，在 NaOH 溶液中，较温和的条件下 (氧分压 0.3 - 0.6 MPa、温度 333 K、反应 3 h、水为溶剂) 催化氧化甘油。甘油的转化率为 72%，甘油酸的选择性降低为 86%。(2) Prati 研究小组发现在酸性溶液中以 1% AuPt (6:4) / 氢化丝光沸石为催化剂可一步将甘油转变为甘油酸，转化率 70% 时，选择性高达 83% (Angew. Chem. Int. Ed., 2010, 49, 4499-4502.)，该方法主要采用贵金属 Au, Pt 等作为催化剂，其在载体上的负载量高达 1%-5%，使生产成本较高。在碱性条件下，以 AuPt/ 活性炭为催化剂制备二羟基丙酮，二羟基丙酮的选择性较低约为 36% (Appl. Catal. B, 2007, 70, 637-643.)。(3) 电催化选择性氧化：甘油可以通过在银电极阳极上发生氧化反应而生成甘油酸、二羟基丙酮。甘油电催化氧化的催化剂主要为有机酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基 (TEMPO 族化合物)，由于其较好的选择性和较高的催化活性以及所用氧化剂的多样性，这种催化剂可以将醇类化合物氧化为羰基化或羧基化合物。Cirimin 等采用一锅法以 TEMPO 基溴为催化剂，NaOCl 为氧化剂，在 275 K、pH

=10 的水中，以掺杂 TEMPO 的微孔水玻璃为催化剂时，溶液中加入 6.5 mol % TEMPO, 30 min 后，产物中开始有丙酮酸生成。当甘油的转化率为 100% 时，丙酮酸的选择性为 98% (Adv. Synth. Tal, 2003, 345, 383-388.)。该方法中氧化剂 NaOCl 的回收较困难。(II) 选择性氢解：该方法是甘油在 H_2 存在条件下，在催化剂作用下发生氢解反应，得到产品 1,2-丙二醇，1,3-丙二醇以及乙二醇。Dasari 等采用亚铬酸铜为催化剂，在温度为 200 °C，氢气压力 1.4 MPa 的条件下，将 80% 的甘油水溶液氢解生成 1,2-丙二醇的选择性为 85%、产率为 46.6% (Appl. Tal. A: Gen., 2005, 281: 225-231.)。Shell 公司于 2000 年开发了一种利用均相体系催化甘油氢解合成 1,3-丙二醇的方法 (US 6080898)。该法以含铂系金属 (如 Pd 或 Pt) 的配合物为催化剂，加入甲磺酸或三氟甲磺酸作添加物，在水或环丁砜作溶剂的条件下，甘油被氢解生成 1,3-丙二醇，其选择性可达 30.8%，但同时会产生有毒的丙烯醛。但是氢解工艺需要大量宝贵的氢气作为原料并需要苛刻的反应条件。(III) 脱水反应：主要技术是甘油在过酸催化和超临界水状态下，脱水制备丙烯醛。Bijhle 等人采用加压热水装置，反应温度 573-747 K，压力 25-45 MPa，停留时间 16-100s，甘油的水溶液转化率为 31%，选择性为 37% (J. Supercrit. Fluids, 2002, 22, 37-53.)。Watanabe 等人发现在甘油水溶液中加入 H_2SO_4 ，可以提高丙烯醛的产率。在超临界水条件下 (673 K and 34.5 MPa)，甘油的转化率 90% 时，丙烯醛的选择性约为 80% (Bioresour. Technol., 2007, 98, 1285-1290.)。该方法反应条件苛刻，对反应设备要求较高。

本发明以甘油为原料，无氧条件下，利用光-热耦合的方法，以担载极少量金属助催化剂的 TiO_2 为催化剂，在水溶液中，一步将甘油转化为乙醇醛，同时得到甲酸和 H_2 。

乙醇醛是一种重要的医药原料，可用作合成 D,L-丝氨酸的中间体。乙醇醛加氢是制备大宗化学品乙二醇制备有发展前景的方法。目前乙醇醛主要是通过乙二醇或二羟马来酸为原料制备，但是这些合成途径成本较高，不适合大规模生产。

25

发明内容

本发明的目的在于提供一种利用光-热方法转化甘油到乙醇醛的新途径；

本发明的又一目的在于提供上述工艺使用催化剂的制备方法。

一种利用甘油制备乙醇醛的方法，利用担载助催化剂的 TiO_2 为光催化剂，采用光-热耦合的方法，在水中，在无氧条件下，通过一步反应将甘油转化为乙醇醛，甲酸和 H_2 ；

光-热耦合方法中所述的热是指使反应体系的反应温度在 20-150 °C；在水中是指原料甘油水溶液的浓度 0.1-40%。100ml 甘油水溶液中催化剂的加入量为 0.04-0.2g。

该反应中伴随有甘油醛，甲酸， CO_2 ，以及少量 CO 和痕量 CH_4 的生成。

反应式如下： $CH_2OH-CH_2OH-CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_2OH-CHO + 2H_2 + HCOOH$ 。

35

光-热耦合方法采用的光源包括氙灯、汞灯、氙汞灯、碘钨灯或太阳光，光的波长最佳范围 190 - 400 nm。热源：可以利用额外的辅助加热设备，也可以直接利用光源照射产生的热量加热。

反应为无氧条件指的是抽真空方法或惰性气体排除反应容器内的空气，惰性气体为氮气、氦气或氩气。

担载助催化剂的TiO₂是指于TiO₂上的担载助催化剂活性成份，助催化剂活性成份Pt、Rh、Pd、Au、Ir、Cu、Ni中的一种或多种，助催化剂担载量是TiO₂的0.01-5.0wt%。

本发明所述担载助催化剂的TiO₂光催化剂的制备步骤如下：

1. TiO₂的合成：

适当的钛源和不同体积 (0.5-20 mL) 的无机酸混合，在 120-200 °C 水热条件下，反应 6-48 h。分别制备锐钛矿、含锐钛矿和金红石的混合晶相、金红石相的TiO₂ (J. Cryst. Growth, 2009, 312: 79-85)。

其中采用的钛源包括钛酸四丁酯、异丙醇钛、四氯化钛、四氟化钛、硫酸钛，优选异丙醇钛。采用的酸包括盐酸、硫酸、氢氟酸、硝酸、磷酸，优选盐酸。

2. 助催化剂的担载：

光催化剂TiO₂的表面担载 0.01-5.0% (质量百分数) 的金属作为助催化剂，采用原位光还原沉积 (JAm Chem Soc, 1978, 100:4317-4318) 或浸渍还原 (J Catal, 1998, 178: 34-48) 的方法担载，优选原位光还原沉积法。

本发明所述的担载贵金属的TiO₂光催化剂包括商品的二氧化钛(P25) 和水热合成的TiO₂，助催化剂包括金属Rh、Pt、Pd、Au、Ir、Ni、Cu。

具体为：将TiO₂加入助催化剂活性成份的可溶性前躯体溶液 0.001mg-1mg/L (H₂PtCl₆·6H₂O, PdCl₂, H₂AuCl₆·6H₂O, H₂IrCl₆·6H₂O, Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂) 中，采用光还原或将TiO₂加入助催化剂活性成份的可溶性前躯体溶液 (1-10 mL) 中浸渍烘干后，氢气 300 °C 还原 2 小时。

本发明催化剂的合成方法简单、易控、重复性好。其中以异丙醇钛为原料的金红石相TiO₂在反应中表现出很好的催化活性，并且对乙醇醛具有较高的选择性。

本发明与已知的甘油转化技术相比，具有如下优点：

1、本发明中以甘油为原料一步制备高品质的乙醇醛，与目前文献中由甘油转化的产物均不相同。在反应中同时可以制备清洁的、高燃烧值的H₂。

2、本发明中采用甘油的水溶液，无需额外添加酸、碱、以及有机溶剂。

3、本发明中所采用光催化剂为无毒、廉价的TiO₂，催化剂易于分离回收，可重复利用；

4、该工艺有潜力直接利用太阳光作为光-热源。不需要额外的能耗。

附图说明

图 1 为 乙醇醛 的质谱图；

图 2 为 TiO_2 光催化剂的 X 射线粉末衍射谱图。本发明中 T1 主要为锐钛矿相，T2 和 T4 为混合晶相，T3 和 T5 为金红石相。

5 具体实施方式

光热耦合工艺的具体实施步骤为：

1. 在质量浓度为 0.1-40% 的甘油水溶液中加入担载贵金属助催化剂的 TiO_2 光催化剂；
2. 开启搅拌，将上述反应体系抽真空约 20-40 min，或使用保护气（惰性气体）排除空气，然后密闭体系；
3. 将反应溶液温度升温至 20-150 V，然后进行光照，反应时间为 6-24 h；
4. 将上述体系在循环水作用下，冷却至 20℃，通过在线气相色谱分析气体组成及含量；
5. 将反应产物溶液与催化剂过滤分离，催化剂回收。
6. 液体产物经高效液相色谱鉴定分析。

为了进一步说明本发明，列举以下实施例，但它并不限制各附加权利要求所定义的发明范围。

实施例 1

锐钛矿 TiO_2 光催化剂的制备

- 20 将 2mL 浓度为 37 wt%HCl 分别与 15 ml 钛酸四丁酯混合进行水热，水热合成条件 180℃，反应 36 h，所得产品离心三次，真空 60℃干燥 24 h，得到 T1。

实施例 2

混合晶相 TiO_2 光催化剂的制备

- 25 将 4mL 浓度为 37 wt%HCl 分别与 15 ml 钛酸四丁酯混合进行水热，水热合成条件 180℃，反应 36 h，所得产品离心三次，真空 60℃干燥 24 h，得到 T2。

将 2 mL 浓度为 37 wt% HCl 分别与 15 ml 异丙醇钛混合进行水热，水热合成条件 180 V，反应 36 h，所得产品离心三次，真空 60℃干燥 24 h，得到 T4。

实施例 3

金红石相 TiO_2 光催化剂的制备

- 30 将 12 mL 浓度为 37 wt%HCl 分别与 15 ml 钛酸四丁酯混合进行水热，水热合成条件 180℃，反应 36 h，所得产品离心三次，真空 60℃干燥 24 h，得到 T3。

将 9 mL 浓度为 37 wt%HCl 分别与 15 ml 异丙醇钛混合进行水热，水热合成条件 180℃，反应 36 h，所得产品离心三次，真空 60℃干燥 24 h，得到 T5。

实施例 4

- 35 商品 TiO_2 (P25) 在光热催化甘油水溶液反应中产氢，乙醇醛的选择性和甘油的

转化率考评。

在 100 mL 浓度 1 wt% 甘油水溶液中加入 0.54 mL RhCl_3 溶液 (Rh 含量为 0.187 mg/mL), 在搅拌的情况下加入 0.1 g 商品 TiO_2 (P25), 反应体系抽空后, 保持反应温度 20°C , 光照 (光源为 300 W Xe 灯) 反应液, 反应 12 h, 通过在线气相色谱分析气体组成及含量, 通过高效液相检测液体的组成及含量。(反应结果见表 1)

实施例 5

本发明所涉及的光催化剂 T1-5 在光热催化甘油水溶液反应后的产物 H_2 、乙醇醛的选择性和甘油转化率的考评。

方法同实施例 4, 不同之处在于: 只是将实施例 4 中商品 TiO_2 (P25) 换成本发明所涉及的光催化剂 T1-5 (反应结果见表 1)。

实施例 6

担载不同金属助催化剂在光热催化甘油溶液反应中水溶液反应中产氢, 乙醇醛的选择性和甘油的转化率考评。

方法同实施例 4, 不同之处在于: 只是将催化剂 0.1 g 的 P25 换成本发明所涉及的 0.1 g T5, 将反应液中加入的 RhCl_3 溶液分别换成 0.1 mL $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Pt 含量为 0.1 mg/mL), 0.1 mL PdCl_2 (Pd 含量为 0.1 mg/mL), 0.1 mL $\text{H}_2\text{AuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Au 含量为 0.1 mg/mL), 0.1 mL $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ir 含量为 0.1 mg/mL), 2 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Cu 含量为 1 mg/mL), 2 mL $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Ni 含量为 1 mg/mL)。贵金属 (Pt、Pd、Au、Ir) 担载量相对于 T5 约为 0.1wt%, 非贵金属 (Cu、Ni) 的担载量相对于 T5 约为 2wt% (反应结果见表 2)。

实施例 7

60°C 时 T5 光热催化甘油水溶液反应中产氢, 乙醇醛的选择性和甘油的转化率考评。

在 40 mL 浓度 0.11 mmol/L 甘油水溶液中加入 0.27 mL RhCl_3 溶液, 在搅拌的情况下加入 0.05 g T5, 反应体系抽空后, 将反应器置于油浴中升温至 60°C , 光照 (光源为 300 W Xe 灯) 反应液, 反应 10 h, 反应结束后, 将体系在循环水作用下冷却至 20°C 。通过在线气相色谱分析气体组成及含量, 通过高效液相检测液体的组成及含量。(反应结果见表 3)

实施例 8

本发明所涉及的 TiO_2 光催化剂 T5 在温度变化时光热催化甘油水溶液反应中产氢, 乙醇醛的选择性和甘油的转化率考评。

方法同实施例 7, 只是将实施例 7 中温度 60°C 分别换成 40°C , 80°C , 100°C , 120°C 反应结果见表 3)。

表 1、不同晶相 TiO_2 催化剂光催化甘油转化率、乙醇醛的选择性以及产氢量

催化剂	甘油转化率 (mol%)	乙醇醛 选择性 (%)	乙醇醛 收率 (mol%)	甲酸 (mmol)	氢气 (mmol)
P25	25.8	35.5	8.4	0.16	5.40
T1	6.8	62.3	4.2	0.030	2.62
T2	9.2	86.4	7.9	0.085	2.10
T3	9.7	94.7	9.2	0.22	2.11
T4	9.9	72.5	7.2	0.086	1.99
T5	13.0	97.2	12.6	0.41	3.20

表 2、负载不同助催化剂的 T5，光催化甘油转化率、乙醇醛的选择性以及产氢量

助催化剂	甘油转化率 (mol%)	乙醇醛 选择性 (%)	乙醇醛 收率 (mol%)	甲酸 (mmol)	氢气 (mmol)
Rh	10.3	95.6	9.8	0.41	2.24
Pt	11.6	93.2	10.8	0.45	2.45
Pd	6.5	92.0	6.0	0.23	1.42
Au	4.7	90.2	4.2	0.18	0.96
Ir	2.4	90.8	2.2	0.10	0.52
Cu	8.0	82.8	6.6	0.26	1.6
Ni	7.3	87.7	6.4	0.24	1.4

表 3、不同温度下甘油转化率、乙醇醛的选择性以及产氢量

反应温度 (°C)	甘油转化率 (mol%)	乙醇醛 选择性 (%)	乙醇醛 收率 (mol%)	甲酸 (mmol)	氢气 (mmol)
40	25.5	97.0	24.7	0.45	2.4
60	30.0	90.3	27.1	0.54	3.4
80	41.7	84.3	35.2	1.04	5.4
100	42.4	83.9	35.6	1.04	5.6
120	52.4	42.9	22.5	1.17	5.7

- 5 利用本发明中甘油转化的方法，可以高选择性制备乙醇醛，其选择性可达 80% 以上，收率达 35% 以上。产物乙醇醛是重要的化工原料中间体。反应工艺简单，反应条件温和，无需添加酸、碱以及有机溶剂，不需要高温、高压的条件。光热催化甘油反应与现有技术（选择性氧化、选择性氢解、脱水反应等）相比，反应介质完全绿色环保，催化剂廉价易得，并可多次重复使用的优点。

权 利 要 求 书

1、一种利用甘油制备乙醇醛的方法，其特征是：利用担载助催化剂的 TiO_2 为光
5 催化剂，采用光-热耦合的方法，在水中，在无氧条件下，通过一步反应将甘油转化
为乙醇醛；

光-热耦合方法中所述的热是指使反应体系的反应温度在 $20-150\text{ }^\circ\text{C}$ ；在水中是指
原料甘油水溶液的浓度 $0.1-40\%$ 。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：

反应式如下： $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHO} + 2\text{H}_2 + \text{HCOOH}$ 。

10 3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：担载助催化剂的 TiO_2 是指于 TiO_2
上的担载助催化剂活性成份，助催化剂活性成份 Pt、Rh、Pd、Au、Ir、Cu、Ni 中的
一种或多种，助催化剂担载量是 TiO_2 的 $0.01-5.0\text{wt}\%$ 。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：

15 光-热耦合方法采用的光源包括氙灯、汞灯、氙汞灯、碘钨灯或太阳光，光的波
长最佳范围 $190 - 400\text{ nm}$ 。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征是：

反应为无氧条件指的是抽真空方法或惰性气体排除反应容器内的空气，惰性气体
为氮气、氦气或氩气；

100ml 甘油水溶液中催化剂的加入量为 $0.04-0.2\text{g}$ 。

20 6、根据权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征是：

光催化剂的制备：

1) TiO_2 采用水热法合成，利用钛源在无机酸存在下，在水热釜中 $120-200\text{ }^\circ\text{C}$ 下
制备而成；反应时间为 $6-48\text{ h}$ ；

2) 所担载的助催化剂采用原位光还原沉积或浸渍还原的方法来实现；

25 具体为：将 TiO_2 加入助催化剂活性成份的可溶性前躯体溶液中，采用光还原；
或将 TiO_2 加入助催化剂活性成份的可溶性前躯体溶液中浸渍烘干后， $300\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气还
原处理 3 h 。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征是：合成中采用的钛源包括钛酸四丁酯、
异丙醇钛、四氯化钛、四氟化钛或硫酸钛

30 采用的酸包括盐酸、硫酸、氢氟酸、硝酸或磷酸；

钛源用量为 15 mL 时，酸的用量为 $0.5-20\text{ mL}$ 。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征是：钛源优选钛酸四丁酯和异丙醇钛；
采用的酸优选盐酸。

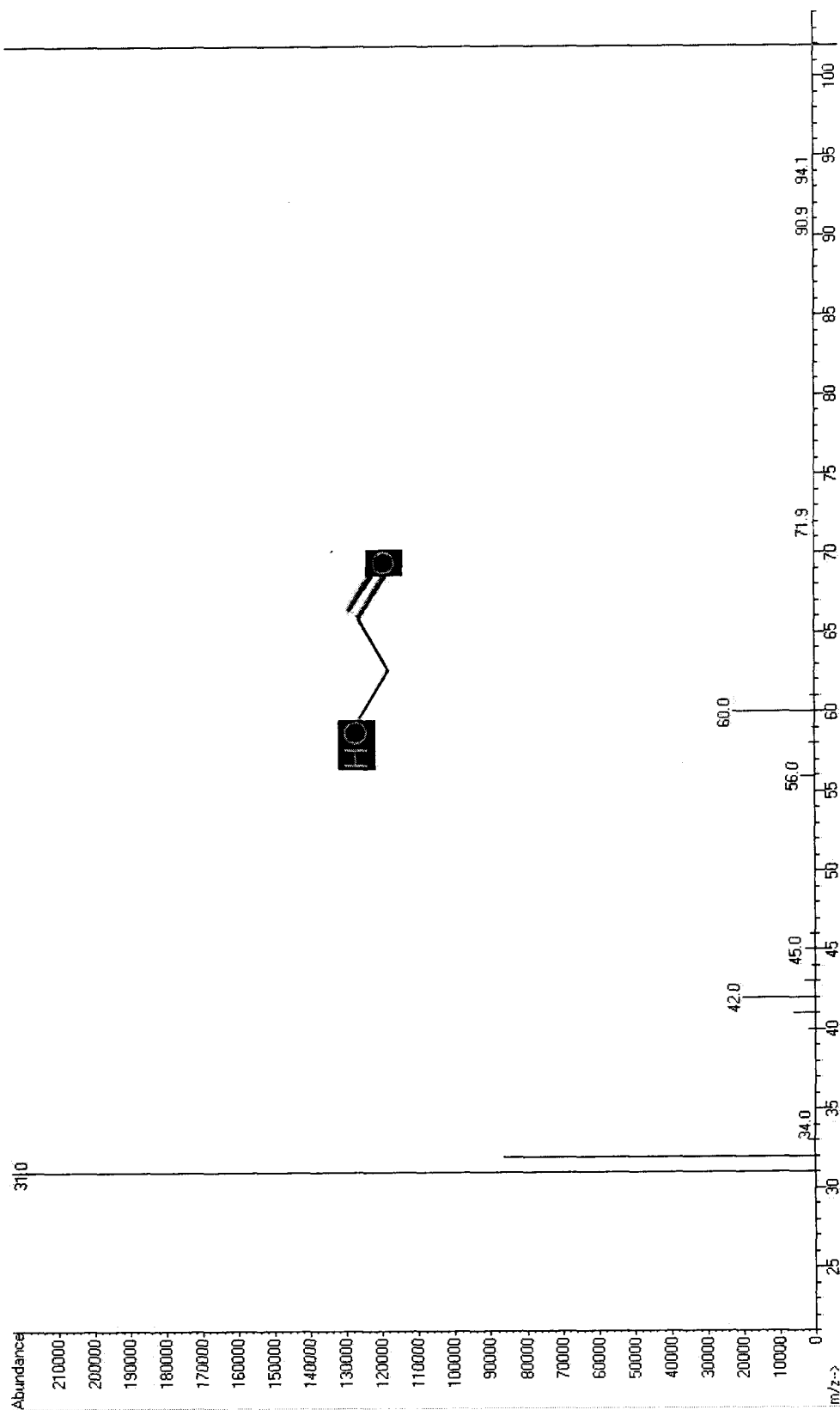


图 1

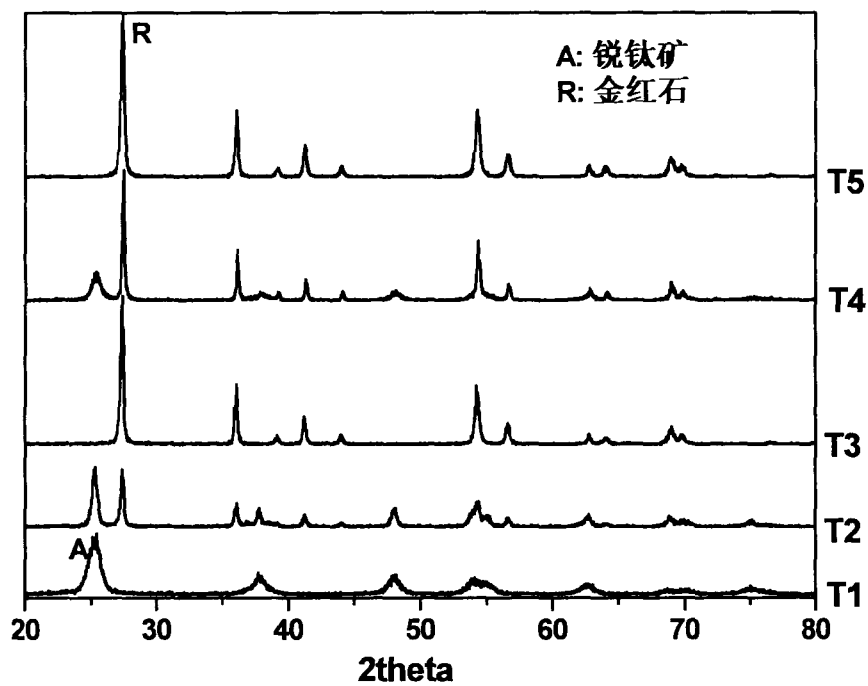


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/080712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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: C07C 45/-; C07C 47/-; B01J 21/-

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)

WPI; EPODOC; CPRS; CNKI; REGISTRY; CAPLUS; DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES; LI, Can; CHONG, Ruifeng; LI, Jun; MA, Yi; HAN, Jingfeng; +photo+, glycerol?, glycerin?, propanetriol?, dihydroxy w propanol?, trihydroxypropane?, glycol w alcohol?, hydroxyacetaldehyde?, hydroxy w acetaldehyde?, glycolaldehyde?, hydroxyethanal?, hydroxy w ethanal?, oxoethanol?, oxo w ethanol?, +methylolformaldehyde?, +methylol w formaldehyde?, glycolic w aldehyde?, 56-81-5, 141-46-8

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI, Min et al., Photocatalytic Hydrogen Generation Using Glycerol Wastewater over Pt/TiO ₂ , JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS (CHINA), 15 April 2008 (15.04.2008), vol. 22, no. 2, pages 166-171, ISSN 1001-3555, sections 1.1-1.2, 1.4 and 2.5-2.6, and figure 6	1-8

II 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 21 November 2012 (21.11.2012)	Date of mailing of the international search report 13 December 2012 (13.12.2012)	
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Ying Telephone No.: (86-10) 62084568	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/080712

CONTINUATION

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 45/51 (2006.01) i

C07C 47/19 (2006.01) n

B01J 21/06 (2006.01) n

A. 主题的分类

参见附加页

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: C07C 45/-; C07C 47/-; B01J 21/-

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))

WPI; EPODOC; CPRS; CNKI; REGISTRY; CAPLUS; 中国科学院大连化学物理研究所, 李灿, 种瑞峰, 李军, 马艺, 韩晶峰, 甘油, 丙三醇, 二羟基丙醇, 二羟丙醇, 三羟基丙烷, 三羟丙烷, 乙醇酸, 羟基乙醛, 氧代乙醇, 羟甲基甲酸, 光, +photo+, glycerol?, glycerin?, propanetriol?, dihydroxy w propanol?, trihydroxypropane?, glycol w alcohol?, hydroxyacetaldehyde?, hydroxy w acetaldehyde?, glycolaldehyde?, hydroxyethanal?, hydroxy w ethanal?, oxoethanol?, oxo w ethanol?, +methylolformaldehyde?, +methylol w formaldehyde?, glycolic w aldehyde?, 56-81-5, 141-46-8

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
X	李敏等, 利用甘油废水 Pt/TiO ₂ 光催化制氢, 分子催化, 15.4 月 2008 (15.04.2008), 第 22 卷, 第 2 期, 第 166-171 页, ISSN 1001-3555, 第 1.1-1.2、1.4、2.5-2.6 部分, 图 6	1-8



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%4%4%4% 公布的在先申请或1%4%

"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

21. 11 月 2012 (21. 11.2012)

国际检索报告邮寄日期

13.12 月 2012 (13.12.2012)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

王 王 莹

电话号码: (86-10) 62084 568

续

A. 主题的分类

C07C 45/51 (2006.01) !
D01D 42/19 (J006.01) n
B01J Z J06 (Z006.01) »

国际 4³/4³/5

国际申请号 PCT/CN012/080Z12