

(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
2018 年 11 月 22 日 (22.11.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/209665 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 23/755 (2006.01) *C07C 15/46* (2006.01)
C07D 307/44 (2006.01) *C07C 213/02* (2006.01)
C07C 5/11 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/084988

(22) 国际申请日: 2017 年 5 月 19 日 (19.05.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710354155.9 2017年5月18日 (18.05.2017) CN

(71) 申请人: 北京化工大学(BEIJING UNIVERSITY OF
CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京
朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

(72) 发明人: 张法智(ZHANG, Fazhi); 中国北京市朝
阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。
韩静静(HAN, Jingjing); 中国北京市朝阳区北
三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 贾会敏
(JIA, Huimin); 中国北京市朝阳区北三环东
路15号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京太兆天元知识产权代理有限公司
(IPROPERTYONE INTELLECTUAL PROPERTY
CO., LTD.); 中国北京市海淀区马甸东路19号金
澳国际大厦1609室, Beijing 100088 (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,

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR NANO-NICKEL-BASED CATALYST WITH CONFINEMENT STRUCTURE AND
HEXAHEDRAL MORPHOLOGY, AND APPLICATION THEREOF FOR CATALYTIC HYDROGENATION

(54) 发明名称: 一种限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法及其催化加氢的应用

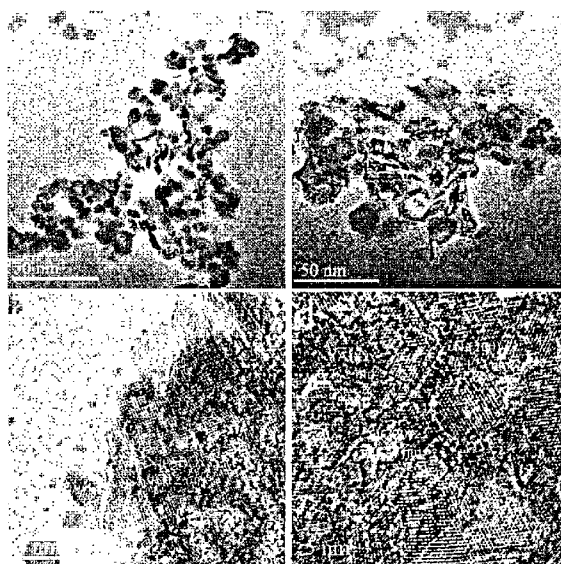


图 2

(57) Abstract: A preparation method for a nano-nickel-based catalyst with a confinement structure and hexahedral morphology. According to the method, a nickel-aluminum hydrotalcite precursor of an organic carbon chain intercalation is synthesized first, and the explosive in-situ uniform reduction of an organic carbon source is utilized to prepare a nickel-based catalyst with a confinement structure. The catalyst is structurally characterized in that metal nickel nanoparticles with high crystallinity, small size and hexagonal morphology are confined to Ni(Al)Ox/C. The metal nickel nanoparticles with small size and hexagonal morphology are confined to a matrix carrier to expose more active sites; the catalyst is used in the catalytic hydrogenation reaction of p-nitrophenol,



WO 2018/209665 A1

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, 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, 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, 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))。

so that the conversion rate and stability of the catalyst can be effectively improved; the catalyst can also be used for selective phenylacetylene hydrogenation and furfural hydrogenation reactions.

(57) 摘要: 一种限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法, 该方法首先合成出有机碳链插层的镍铝水滑石前体, 利用有机碳源的爆发性原位均匀还原制备得到限域结构的镍基催化剂。该催化剂结构特点为结晶度高、小尺寸的六面体形貌的金属镍纳米粒子限域在 $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x/\text{C}$ 上。小尺寸的六面体形貌金属镍纳米颗粒限域在基体载体中暴露出更多的活性位点, 将其用于对硝基苯酚催化加氢反应中, 可有效提高催化剂的转化率及稳定性, 还可用于苯乙炔选择加氢和糠醛加氢反应。

一种限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法 及其催化加氢的应用

技术领域

本发明属于催化剂制备技术领域，特别涉及一种利用水滑石层板间插入有机碳源后控制其爆发性原位均匀还原制备结晶度高、小尺寸的六面体形貌的纳米粒子限域在 $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x/\text{C}$ 上的纳米镍基催化剂，及其在对硝基苯酚催化加氢反应的应用。

背景技术

对氨基苯酚（PAP）是作为中间体用于止痛和退热药的制备有巨大的商业重要性。同时，对硝基苯酚（PNP）是在工业废水一种有毒的污染物，对硝基苯酚液相加氢也是一种高效，绿色环保的途径，因此 PNP 催化加氢生成 PAP 变得非常重要。到现在为止，报道了一些采用雷尼镍，纳米尺寸金属镍和几个贵金属催化剂如 Pt/C、Au 等的液相 PNP 加氢。贵金属催化剂具有优异的催化性能，但价格昂贵，不易净化。现在，非贵金属由于其低廉的价格和优异的性能，受到了越来越多的关注。在 PNP 的催化加氢中，金属和其支撑界面区可被认为是用于氢化反应的催化活性位点，此外由于 PNP 加氢是金属颗粒的表面反应，降低纳米颗粒的粒径大小，暴露更多的活性位能大大提高其催化性能。

LDHs 是由层间阴离子与带正电荷层板有序组装而形成的化合物，其化学组成通式一般如下： $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{x/n}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。由于 LDHs 具有主体层板金属离子组成可调变性、主体层板电荷密度及其分布可调变性、插层阴离子客体种类及数量可调变性、层内空间可调变性、主客体相互作用可调变性等结构特点，使得 LDHs 为我们发展新型催化剂、催化剂前体以及可调变结构及性质的催化剂载体提供了很有意义的平台。利用水滑石材料作为单一前驱体，经层板剥离、晶格限域、插层组装机阵列化等途径制备高含量、高度分散的多相催化剂材料具有显著的优势。

以 LDHs 作为前驱体，在一定条件（温度、时间）下经过还原气氛下热处理可得到金属催化材料，这类材料的结构良好，但是制备得到的活性金属纳米颗粒较大，分散性不高，反应活性受到限制。目前对于 C 材料负载已有大量研究，在非均相催化领域中，碳材料作为催化剂载体来负载和分散金属粒子具有十分诱人的

前景。

发明内容

本发明的目的是提供一种新的爆发性还原方式制备的小尺寸限域结构Ni基催化剂，制备方法以及将该催化剂应用于对硝基苯酚的催化加氢。

本发明首先合成出有机碳链插层的镍铝水滑石前体，利用有机碳源的爆发性原位均匀还原制备得到结晶度高、小尺寸的六面体形貌的纳米粒子限域在 $\text{Ni(Al)O}_x/\text{C}$ 上的结构催化剂。小尺寸的六面体形貌纳米颗粒限域在基体载体中暴露出更多的活性位点，将其用于对硝基苯酚催化加氢反应中，可有效提高催化剂的转化率及稳定性，还可用于苯乙炔选择加氢和糠醛加氢反应。

一种限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂，使用惰性气体条件下层间碳还原法，利用水滑石层板间插入有机碳源控制爆发性原位均匀还原制备六面体形貌的金属镍纳米粒子，小尺寸六面体形貌的金属镍纳米粒子限域在铝掺杂的金属氧化物边缘，外围由无定型碳相包围，制备得到的催化剂 $\text{Ni/Ni(Al)O}_x/\text{C}$ 为黑色粉末状物质，颗粒粒径大小为3-5 nm。

一种限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法，将催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石置于气氛炉中，采用流速为30-80 mL/min的氮气进行还原反应，还原温度为300-600 °C，升温速率为2-10 °C/min，还原时间为1-5 h，反应完成后得到限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂。

优选的，所述催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石的制备方法为：将硝酸根插层镍铝水滑石前体与有机酸溶于去 CO_2 水中，转移至四口烧瓶中，硝酸根插层镍铝水滑石前体与有机酸的质量比范围为0.5-1；在60-70 °C水浴锅中，惰性气体保护及不断搅拌下，向四口烧瓶中滴加浓度为1-2 mol/L 的NaOH溶液至pH值=6-7，搅拌1-2 h，经过过滤，洗涤，在60-70 °C真空条件下干燥20-24 h，得到催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石。

优选的，所述催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石的另一种制备方法为：

将硝酸根插层镍铝水滑石前体溶于去 CO_2 水中，转移至四口烧瓶中；将有机酸溶于去 CO_2 水中，转移至注射器中；将NaOH溶于去 CO_2 水中，转移至另一注射器中；硝酸根插层镍铝水滑石前体与有机酸的质量比范围为0.5-1；在60-70 °C水浴锅中，惰性气体保护及不断搅拌下，调节有机酸溶液和NaOH溶液的滴速，同时滴入四口

烧瓶中，维持pH值=6，经过过滤，洗涤，在60-70 °C真空条件下干燥20-24 h，得到催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石。

优选的，所述硝酸根插层镍铝水滑石前体中镍离子与铝离子摩尔比为2-3。

优选的，所述有机酸为酒石酸或月桂酸。

将上述方法制备得到的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂应用于对硝基苯酚催化加氢反应，其工艺条件是：量取2 mL浓度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} mol/L的对硝基苯酚的乙醇溶液，加入限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂0.003-0.005 g，17-20 mg的过量硼氢化钠，在室温下搅拌快速反应。在紫外可见分光光度计扫描范围250-500 nm内记录时间依赖性吸收光谱，每30 s扫一次，来分析反应物向产物的转化。

上述方法制备得到的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂应用于苯乙炔选择加氢和糠醛加氢反应中。

本发明首先合成出有机碳链插层的镍铝水滑石前体，采用水滑石前驱体控制还原的方法，利用有机碳源的爆发性原位均匀还原制备得到限域结构的纳米镍基催化剂。所述的爆发性的还原方式得到的结晶度高、小尺寸的六面体形貌纳米粒子，其限域在基体 $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x/\text{C}$ 上，增强了与载体间的相互作用，同时暴露出更多的活性位点，大大提高了对硝基苯酚催化加氢反应性能，其在400 °C还原处理后进行催化反应，常温下紫外测试对硝基苯酚转化完全仅需要180 s。并且该催化剂制备过程无需使用有机溶剂或添加剂，方法简便快速，环境绿色友好。该催化剂还可用于苯乙炔选择加氢和糠醛加氢等反应中。

附图说明

图1 是实施例1中交换前后 NiAl-LDHs-NO_3^- 和 NiAl-LDHs-TA 的XRD (a), FT-IR (b), TG-DTA (c,d)谱图。

图2 是实施例1中交换前后 NiAl-LDHs-NO_3^- 和 NiAl-LDHs-TA 的SEM (a,b)谱图，以及400 °C还原处理下催化剂样品的HRTEM图。

图3 是实施例1中 N_2 气氛下不同还原温度处理制备得到的催化剂样品XRD图。

图4 是实施例1中不同还原温度处理制备得到催化剂样品的HRTEM图。颗粒尺寸分布如图所示（基于每个样品100个颗粒计算）。

图5 是实施例2中不同还原温度处理得到的 $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x/\text{C}$ 催化对硝基苯酚的紫外吸收图谱。

图6是实施例2中不同样品催化剂催化对硝基苯酚的 $\ln(A/A_0)-t$ 的关系图,依据相应紫外吸收图谱中不同时间的400 nm处吸光度A。

图7是实施例5中500 °C、600 °C处理催化剂样品催化苯乙炔的转化率和选择性曲线图。

图8是实施例6中500 °C、600 °C处理催化剂样品催化糠醛的转化率和选择性曲线图。

具体实施方式

实施例1

A. 将14.4 g的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、6.19 g的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到100 mL去 CO_2 水中(摩尔比 $\text{Ni}^{2+}:\text{Al}^{3+}=3:1$),超声溶解得到混合盐溶液,转移至四口烧瓶中;将6.0 g的氢氧化钠加入到100 mL去 CO_2 水中,超声溶解得到碱溶液,转移至恒压滴管中;在70 °C水浴锅中,氮气保护下搅拌,然后逐步滴入碱溶液至pH为10;滴加完成后,将得到的浆液转移到250 mL的特氟龙高压釜中,120 °C下晶化24 h,过滤,用去 CO_2 水洗涤并过滤至pH为7,最后在70 °C下干燥24 h,得到硝酸根插层镍铝水滑石 NiAl-LDHs-NO_3^- 前体。将2 g NiAl-LDHs-NO_3^- 前体与4 g酒石酸溶于100 mL去 CO_2 水中,超声溶解得到混合溶液,转移至四口烧瓶中,称取4 g NaOH溶于100 mL去 CO_2 水中,转移至恒压滴定管中。在70 °C水浴锅中,氮气保护下搅拌搅拌,碱滴盐直至pH=7,搅拌2 h,经过过滤,洗涤,在70 °C真空条件下干燥24 h,得到有机酸插层的镍铝水滑石 NiAl-LDHs-TA ;交换前后XRD, FT-IR, TG-DTA谱图见图1, SEM谱图见图2;

B. 将步骤A中制备的水滑石 NiAl-LDHs-TA 放置于高温气氛炉中,通入纯度为99.999%的 N_2 ,流速为40 mL/min,升高炉内温度分别至300 °C、350 °C、400 °C、500 °C和600 °C,升温速率为5 °C/min,保持3 h,然后自然冷却至室温,得到限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂记为 $\text{Ni/NiAlO}_x/\text{C}$ (XRD图见图3)。

对得到的交换前后 NiAl-LDHs-NO_3^- 前体和 NiAl-LDHs-TA 进行XRD, FTIR, TG-DTA表征,结果见图1, SEM表征见图2,由图可以看出得到了类水滑石的层状结构,插层前后水滑石的XRD图可以看出,(003)(006)(009)衍射峰位置向低角度移动,层间距对应酒石酸分子大小。红外,热重分析同样证明酒石酸成功插入水滑石层间,且材料整体结构均匀一致。SEM结果显示交换前后,都保持规整的大约30 nm水滑石特征六方片结构。

不同温度下NiAl-LDHs-TA, N₂下还原产物的XRD图谱, 结果见图3。由图可知随着温度的升高, 水滑石层板结构逐渐坍塌, 从300 °C下爆发性还原的起点, 几个宽峰Ni(Al)O_x特征衍射峰逐渐向金属Ni特征衍射峰移动, 证明了C爆发性原位还原过程, R500 °C/R600 °C样品中仍有部分Ni(Al)O_x存在, 说明我们制备的插层C是一种窄温度范围的爆发性的还原。

对还原后催化剂进行HRETEM表征, 结果见图4, 由图4可以看出随着温度升高, 从350 °C、400 °C纳米尺寸3-5 nm的六面体形貌的金属Ni纳米粒子, 转化成了500 °C、600 °C下晶粒尺寸大约7-9 nm的类球形颗粒。其中低温度下我们得到了限域在Ni(Al)O_x/C基底上的小尺寸六面体形貌的Ni/Ni(Al)O_x/C催化剂。

上述制备的限域结构的镍基纳米粒子催化剂, 其组成结构为: 小尺寸的六面体形貌的金属纳米粒子限域在铝掺杂的金属氧化物边缘, 外围由无定型碳相包围的结构。该催化剂为黑色粉末状物质, 颗粒粒径大小约为3-5 nm。

实施例 2

将上述制备的限域结构的镍基纳米粒子催化剂应用于对硝基苯酚催化加氢反应, 其工艺条件是: 量取2 ml乙醇配制的浓度为 1×10^{-4} mol/L的对硝基苯酚溶液, 溶于标准(1 cm×1 cm×3 cm) 3 mL体积石英比色皿中。加入限域结构镍基催化剂0.005 g, 过量硼氢化钠约为17 mg, 在室温下搅拌快速反应。在紫外可见分光光度计扫描范围250-500 nm内记录时间依赖性吸收光谱, 每30 s扫一次, 来分析反应物向产物的转化。

对不同还原温度及催化剂用量、反应物浓度对反应对硝基苯酚催化加氢活性进行考察。反应条件如下, 紫外测试反应物转化率随各条件的变化如图5所示:

- a) 0.005 g还原处理350 °C镍基催化剂, 2 ml的 1×10^{-4} mol/L的对硝基苯酚溶液, 17 mg硼氢化钠, 室温搅拌 (图5);
- b) 0.005 g还原处理400 °C镍基催化剂, 2 ml的 1×10^{-4} mol/L的对硝基苯酚溶液, 17 mg硼氢化钠, 室温搅拌 (图5);
- c) 0.005 g还原处理500 °C镍基催化剂, 2 ml的 1×10^{-4} mol/L的对硝基苯酚溶液, 17 mg硼氢化钠, 室温搅拌 (图5);
- d) 0.005 g还原处理600 °C镍基催化剂, 2 ml的 1×10^{-4} mol/L的对硝基苯酚溶液, 17 mg硼氢化钠, 室温搅拌 (图5)。

本发明提供的限域结构的六面体形貌镍基纳米粒子催化剂, 特别适合用于对硝

基苯酚催化加氢反应。与传统的Ni基催化剂相比较，结果如图5图6所示：

1) 从图 5 图 6 中可以看出，在特定还原温度下形成的六面体形貌的Ni/Ni(Al)O_x/C 催化剂催化对硝基苯酚，400 nm 为反应物对硝基苯酚的吸收峰，300 nm 左右为生成物对氨基苯酚的吸收峰，反应在 180 s 内迅速的反应完全，斜率代表为速率常数计算为 $3.4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。

2) 从图 5 图 6 中可以看出，相比较于较高温度的还原样品及 H₂ 还原和购买的金属 Ni 基催化剂，Ni/Ni(Al)O_x/C 有较高的反应速率。这不仅体现在小颗粒尺寸对对硝基苯酚这种表面反应的催化性能优势，还体现在形貌对催化反应活性有较大影响，特殊的六面体形貌暴露出较多的活性位来，并且限域在 Ni(Al)O_x-C 中，金属与其接触面对反应物的吸附起到了至关重要的作用，因此也促进了其催化反应的活性提高。

实施例 3

采用双滴法合成制备水滑石前体，将 2 g NiAl-LDHs-NO₃⁻前体溶于 60 ml 去 CO₂ 水中，转移至四口烧瓶中，4 g 有机酸溶于 60 ml 去 CO₂ 水中，转移至注射器 1 中，将 NaOH 溶于 60 ml 去 CO₂ 水中，浓度为 1 mol/L，转移至注射器 2 中，在 70 °C 水浴锅中，惰性气体保护下搅拌，调节有机酸和碱的滴速，双滴前体溶液，维持 pH 值=6，经过过滤，洗涤，在 60 °C 真空条件下干燥 24 h，得到 NiAl-LDHs-有机酸前体。其他条件不变，同实施例 1 的步骤 B，探究不同条件合成前体对催化剂制备的影响。

实施例 4

将实施例 2 中催化对硝基苯酚的催化剂用量改为 0.003 g，探究不同催化剂用量对催化反应的影响。

实施例 5

将实施例1中得到的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂样品应用于苯乙炔选择加氢反应，结果如图7。图a为500 °C处理样品，图b为600 °C处理样品。由图可知，反应都能在130 s左右转化完全，转化率达到100 %，并且此时生成苯乙烯的选择性仍能保持在75%左右。由此可知在催化苯乙炔选择加氢反应中，限域结构Ni/Ni(Al)O_x/C催化剂有较高的催化活性和选择性。

实施例 6

将实施例1中得到的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂样品应用于糠醛选

择加氢反应, 结果如图8。图a为500 °C处理样品, 图b为600 °C处理样品。由图可知, 500 °C处理样品催化糠醛在8 h反应完全, 且此时选择生成糠醇的选择性为65%左右, 600 °C处理样品催化糠醛在7 h就能反应完全, 且此时选择生成糠醇的选择性为75%左右。由此可知升高还原处理的温度对限域结构Ni/Ni(Al)O_x/C催化剂催化糠醛有较高的催化活性和选择性。

可以理解的是, 以上是为了阐述本发明的原理和可实施性的示例, 本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言, 在不脱离本发明的精神和实质的情况下, 可以做出各种变型和改进, 这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

权利要求书

1. 一种限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂，其特征在于，使用惰性气体条件下层间碳还原法，利用水滑石层板间插入有机碳源控制爆发性原位均匀还原制备六面体形貌的金属镍纳米粒子，小尺寸六面体形貌的金属镍纳米粒子限域在铝掺杂的金属氧化物边缘，外围由无定型碳相包围，制备得到的催化剂为黑色粉末状物质，颗粒粒径大小为3-5 nm。

2. 一种限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法，其特征在于，将催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石置于气氛炉中，采用流速为30-80 mL/min的氮气进行还原反应，还原温度为300-600 °C，升温速率为2-10 °C/min，还原时间为1-5 h，反应完成后得到限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂。

3. 根据权利要求2所述的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法，其特征在于，所述催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石的制备方法为：将硝酸根插层镍铝水滑石前体与有机酸溶于去CO₂水中，转移至四口烧瓶中，硝酸根插层镍铝水滑石前体与有机酸的质量比范围为0.5-1；在60-70 °C水浴锅中，惰性气体保护及不断搅拌下，向四口烧瓶中滴加浓度为1-2 mol/L 的NaOH溶液至pH值=6-7，搅拌1-2 h，经过过滤，洗涤，在60-70 °C真空条件下干燥20-24 h，得到催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石。

4. 根据权利要求2所述的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法，其特征在于，所述催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石的制备方法为：将硝酸根插层镍铝水滑石前体溶于去CO₂水中，转移至四口烧瓶中；将有机酸溶于去CO₂水中，转移至注射器中；将NaOH溶于去CO₂水中，转移至另一注射器中；硝酸根插层镍铝水滑石前体与有机酸的质量比范围为0.5-1；在60-70 °C水浴锅中，惰性气体保护及不断搅拌下，调节有机酸溶液和NaOH溶液的滴速，同时滴入四口烧瓶中，维持pH值=6，经过过滤，洗涤，在60-70 °C真空条件下干燥20-24 h，得到催化剂前驱体有机酸插层的镍铝水滑石。

5. 根据权利要求3或4所述的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法，其特征在于，所述硝酸根插层镍铝水滑石前体中镍离子与铝离子摩尔比为2-3。

6. 根据权利要求3或4所述的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂的制备方法，其特征在于，所述有机酸为酒石酸或月桂酸。

7. 将权利要求1所述的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂应用于对硝基苯

酚催化加氢反应，其特征在于，量取2 mL浓度为 1×10^{-3} - 1×10^{-4} mol/L的对硝基苯酚的乙醇溶液，加入限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂0.003-0.005 g，17 -20 mg的过量硼氢化钠，在室温下搅拌快速反应。

8. 将权利要求1所述的限域结构六面体形貌纳米镍基催化剂应用于苯乙炔选择加氢和糠醛加氢反应中。

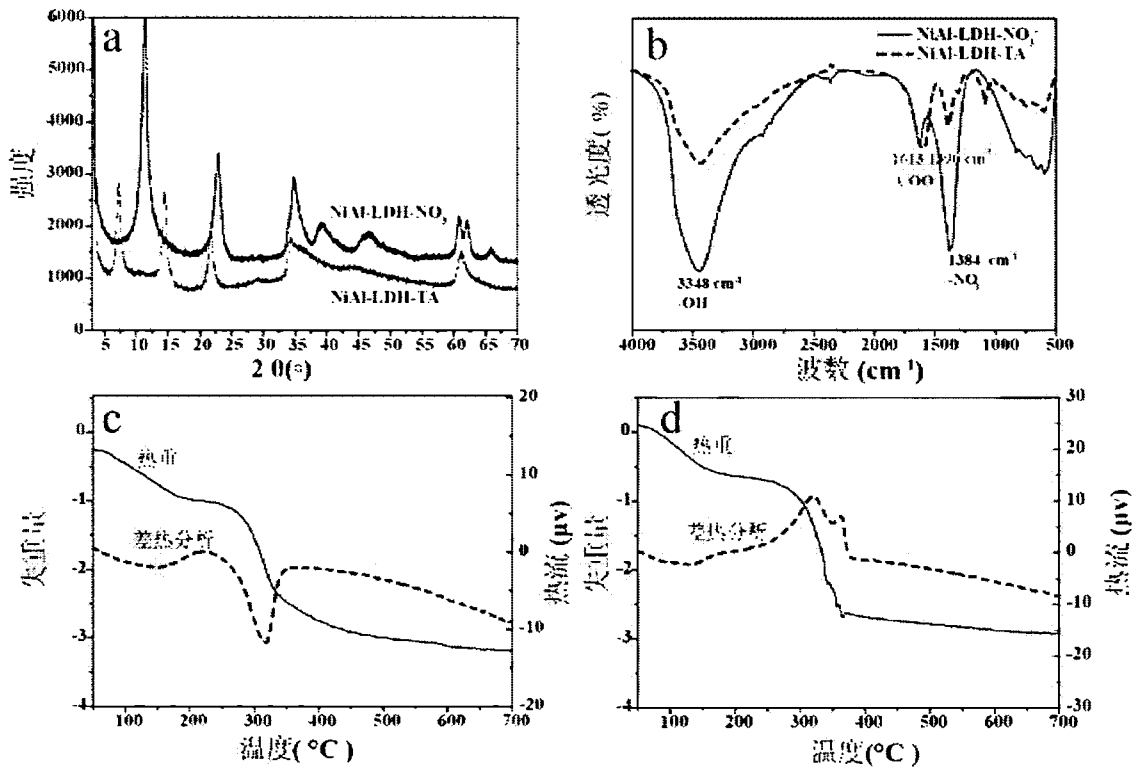


图 1

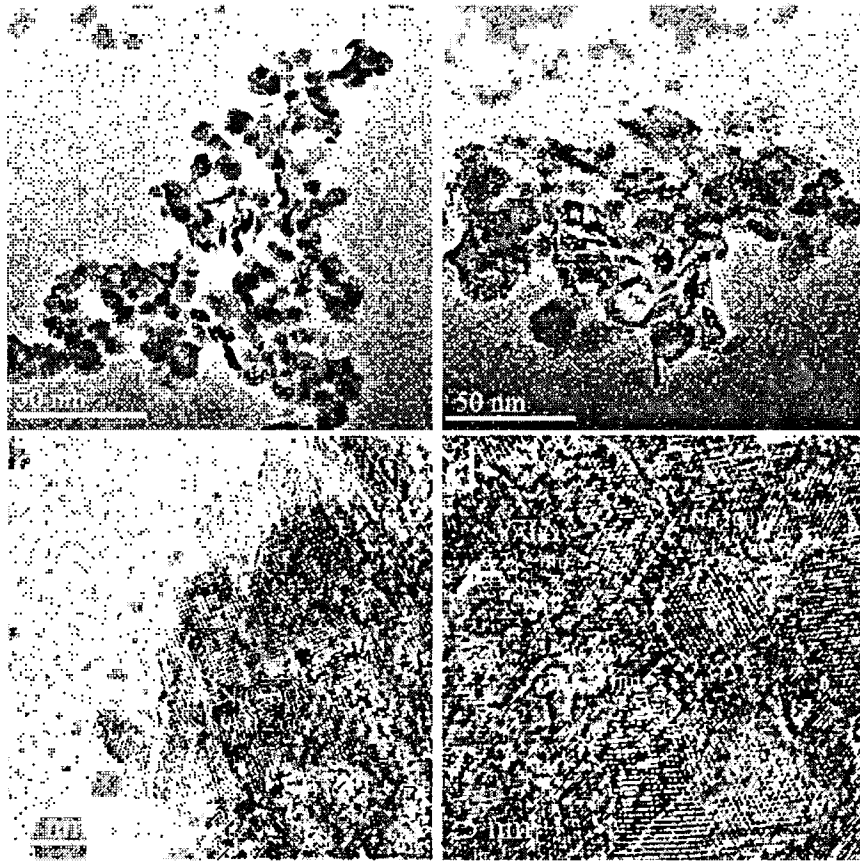


图 2

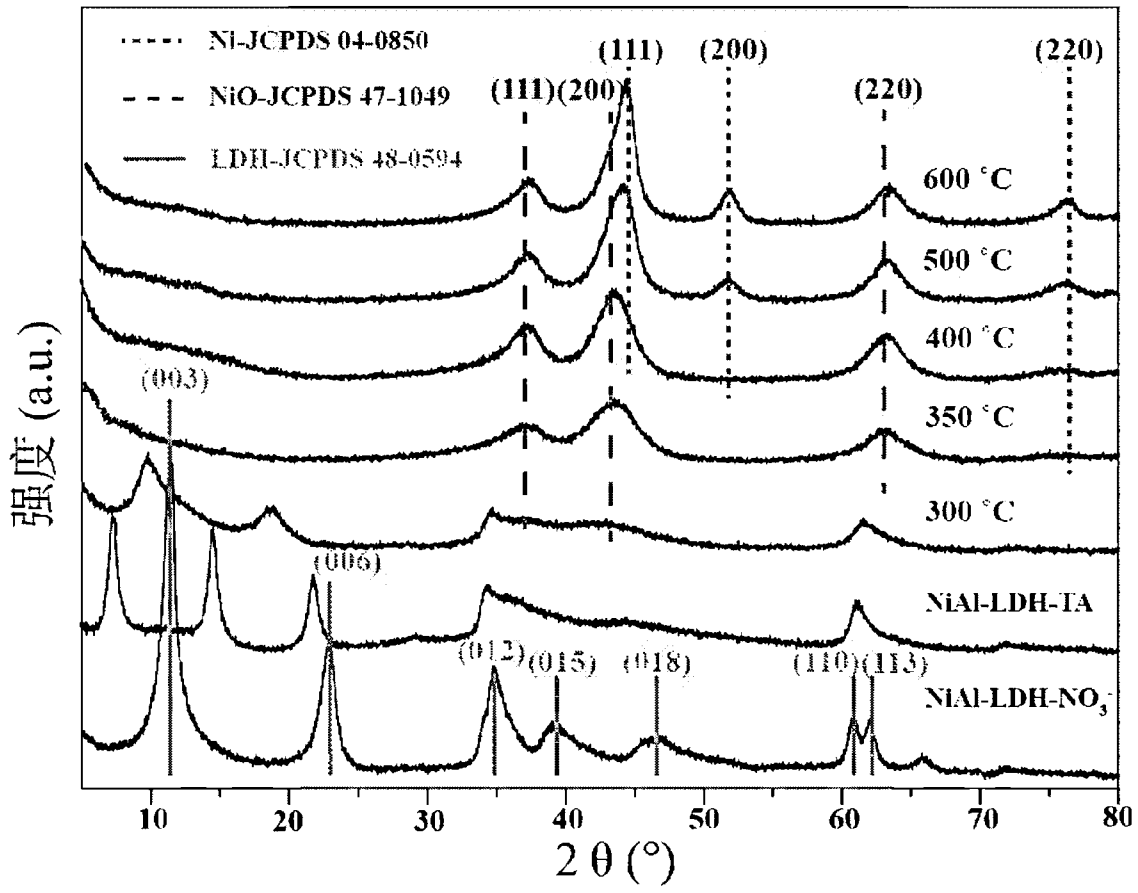


图 3

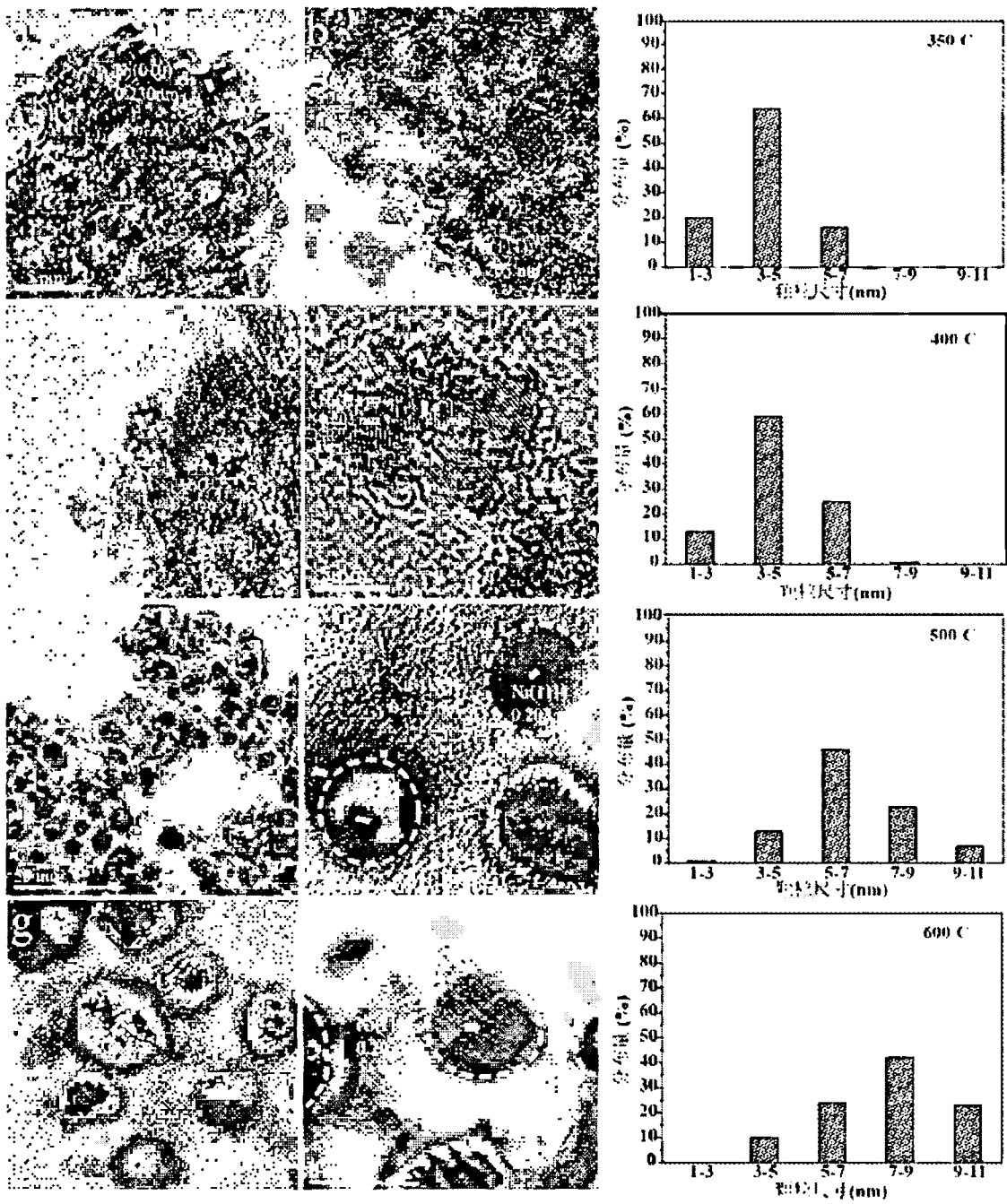


图 4

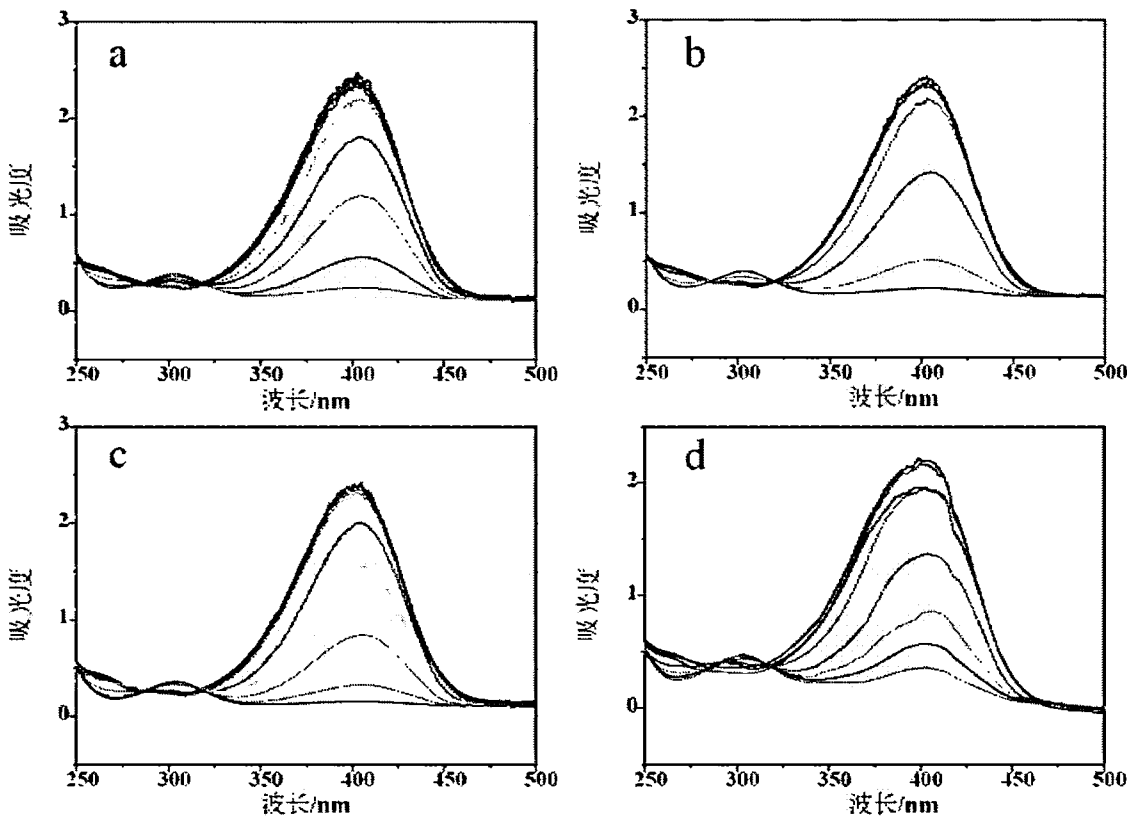


图 5

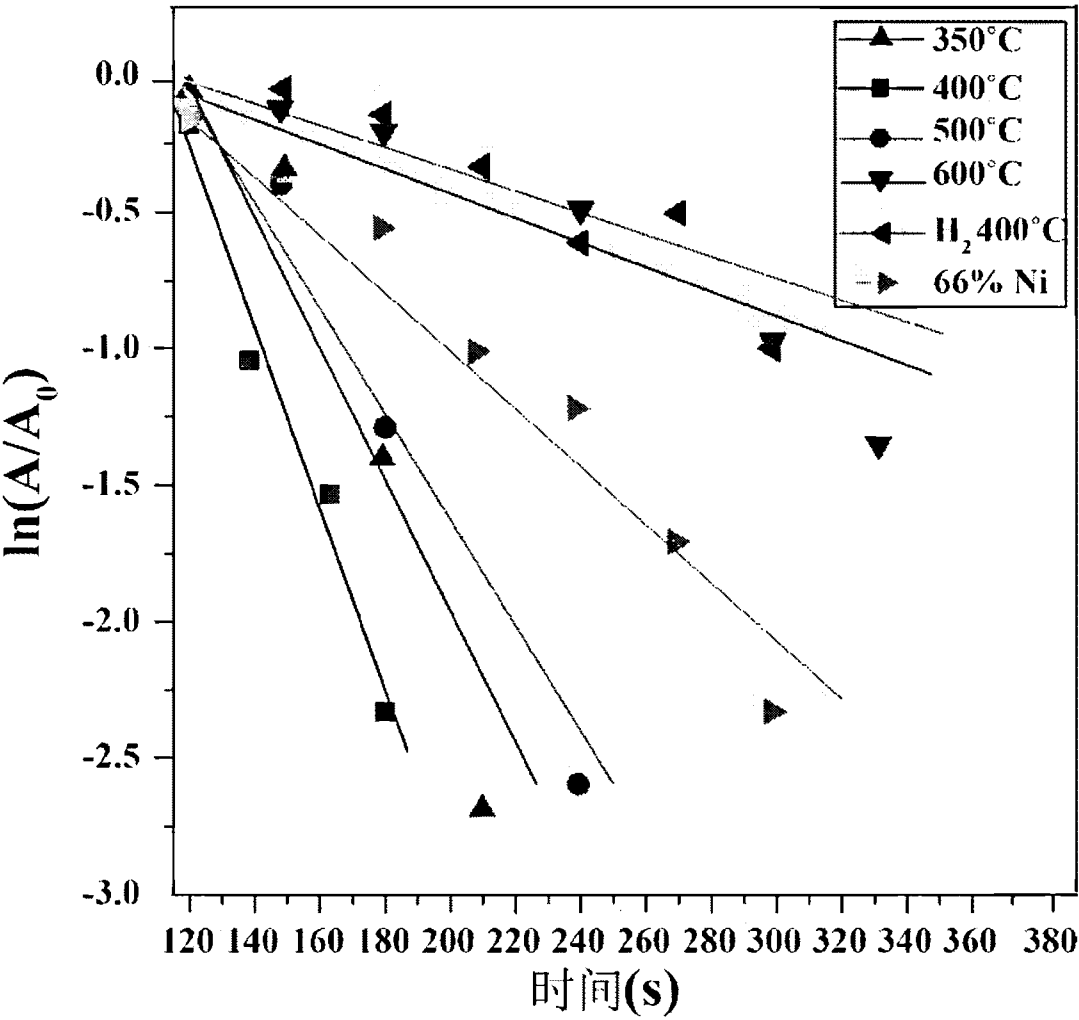


图 6

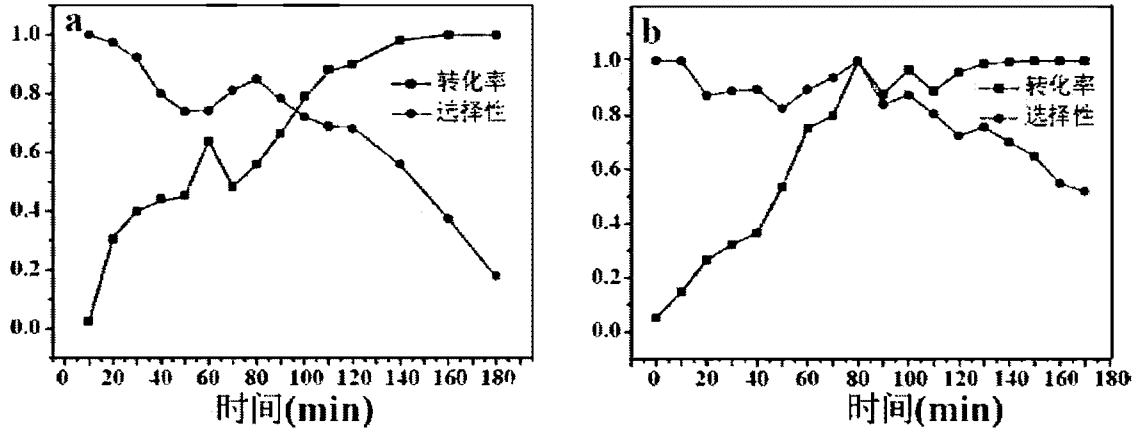


图 7

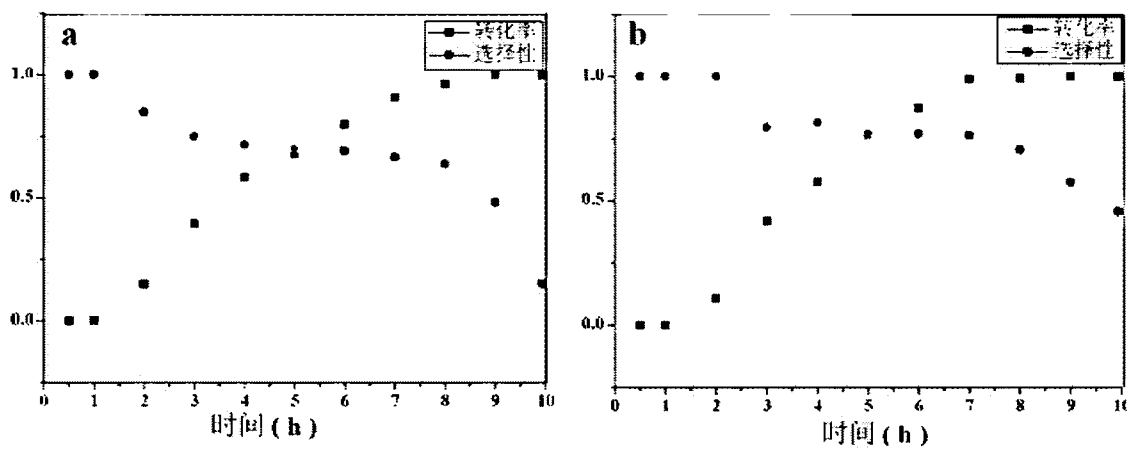


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/084988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/755 (2006.01) i; C07D 307/44 (2006.01) i; C07C 5/11 (2006.01) i; C07C 15/46 (2006.01) i; C07C 213/02 (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)

B01J 23/-, C07D 307/-, C07C 5/-, C07C 15/-, C07C 213/-

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, CNKI, VEN, ISI Web of Knowledge: 镍, 铝, 限域, 六面体, 催化剂, 加氢, 水滑石, 碳, 炭, Ni, nickel, Al, aluminium, confinement, catalyst, hydrogenation, layered double hydroxide, LDH, carbon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102872872 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 16 January 2013 (16.01.2013), entire description	1-8
A	CN 105964257 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 28 September 2016 (28.09.2016), entire description	1-8
A	CN 104966842 A (TSINGHUA UNIVERSITY), 07 October 2015 (07.10.2015), entire description	1-8
A	Xin Wen, et al., "An Egg-shell Type Ni/A1203 Catalyst Derived from Layered Double Hydroxides Precursor for Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline", Applied Catalysis A: General, volume 468, 31 August 2013 (31.08.2013), ISSN: 0926-860X, 204-215	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 February 2018	Date of mailing of the international search report 26 February 2018
Name and mailing address of the ISA 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, Zuyuan Telephone No. (86-10) 62084691

International application No.
PCT/CN2017/084988

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/084988

A. 主题的分类 B01J 23/755(2006.01)i; C07D 307/44(2006.01)i; C07C 5/11(2006.01)i; C07C 15/46(2006.01)i; C07C 213/02(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) B01J 23/-, C07D 307/-, C07C 5/-, C07C 15/-, C07C 213/- 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, CNKI, VEN, ISI Web of Knowledge: 镍, 铝, 限域, 六面体, 催化剂, 加氢, 水滑石, 碳, 炭, Ni, nickel, Al, aluminum, confinement, catalyst, hydrogenation, layered double hydroxide, LDH, carbon		
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 102872872 A (北京化工大学) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 说明书全文	1-8
A	CN 105964257 A (北京化工大学) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书全文	1-8
A	CN 104966842 A (清华大学) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 说明书全文	1-8
A	Xin Wen, et al. "An egg-shell type Ni/Al ₂ O ₃ catalyst derived from layered double hydroxides precursor for selective hydrogenation of pyrolysis gasoline" Applied Catalysis A: General, 第468卷, 2013年 8月 31日 (2013 - 08 - 31), ISSN: 0926-860X, 204-215	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 2018年 2月 5日		国际检索报告邮寄日期 2018年 2月 26日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(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 王祖鹁 电话号码 (86-10)62084691

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/084988

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	102872872	A	2013年 1月 16日	无	
CN	105964257	A	2016年 9月 28日	无	
CN	104966842	A	2015年 10月 7日	无	