

(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



PCT



(10) 国际公布号

WO 2010/054552 A1

(43) 国际公布日
2010 年 5 月 20 日 (20.05.2010)

- (51) 国际专利分类号:
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 21/16* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *C01F 7/00* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/072453
- (22) 国际申请日: 2009 年 6 月 25 日 (25.06.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810226494.X 2008 年 11 月 13 日 (13.11.2008) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 北京化工大学 (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 张法智 (ZHANG, Fazhi) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 陈鹏 (CHEN, Peng) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 侯荣 (HOU, Rong) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 陈加利 (CHEN, Jiali) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 高超 (GAO, Chao) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 张慧 (ZHANG, Hui) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环

东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 李殿卿 (LI, Dianqing) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 李峰 (LI, Feng) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。 段雪 (DUAN, Xue) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路 15 号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUN-PING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路 9 号银谷大厦 509 室, Beijing 100190 (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, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (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,

[见续页]

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING CATALYST COMPRISING PALLADIUM SUPPORTED ON CARRIER

(54) 发明名称: 一种负载型金属钯催化剂的制备方法

(57) Abstract: A process for preparing a catalyst comprising palladium supported on a carrier via a layered precursor, comprising the following steps: (1) synthesis of hydrotalcite layered precursor which comprises promoting metal element and aluminium on the surface of the carrier of Al_2O_3 microspheres, the atoms of the promoting metal and aluminium being highly dispersed by each other and bonded firmly to the carrier due to the crystal lattice positioning effect of the hydrotalcite crystal; (2) introduction of palladium into the carrier through impregnation; (3) drying; and (4) calcination and reduction with H_2 , the hydrotalcite layered precursor being converted into a composite oxide which consists of oxides of the promoting metal and aluminium, and the promoting metal element and aluminium being highly dispersed by each other and being able to separate and disperse the mainly active palladium element loaded later. The process has the advantages of improving the catalytic performance of the catalyst, enhancing the stability of the catalyst, and achieving the object of reducing the consumption of the precious metal-palladium.

(57) 摘要:

一种经层状前体制备负载型钯催化剂的方法, 该方法包括步骤: (1) 在载体 Al_2O_3 微球表面合成含催化助剂金属元素和铝元素的水滑石前体, 助剂金属原子和铝原子由于水滑石晶体的晶格定位效应而相互高度分散并且与载体牢固结合; (2) 通过浸渍在所述载体中引入钯元素; (3) 进行干燥步骤; 和(4) 进行煅烧和用 H_2 进行还原, 水滑石前体在煅烧期间转变为助剂金属和铝的复合氧化物, 助剂金属和铝相互高度分散并且能够对较后负载的催化剂主活性金属元素钯起到隔离和分散作用。此方法能够提高催化剂整体催化性能, 增强催化剂稳定性, 以及减少贵金属钯的用量。

WO 2010/054552 A1

WO 2010/054552 A1



SE, SI, SK, 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))。

一种负载型金属钯催化剂的制备方法

技术领域

本发明属于催化剂技术领域，特别是提供了一种负载型金属钯催化剂的制备方法。

背景技术

负载型催化剂以其优良的传热传质性能，以及容易实现连续化反应等特点，在石油化工过程，特别是在烃类转化、烯烃选择性氧化、以及选择性加氢等重要反应过程中获得了广泛使用，其使用量占催化剂总量的 70%以上。

而常见的重要石油化工过程中所用的负载型催化剂的制备过程中，多采用浸渍法、喷淋法或者涂覆法等方法将助剂金属添加到催化剂中。对于用这些方法负载的助剂金属，在制备过程中容易受到溶剂化效应和金属组分的团簇效应影响，而且在后续高温焙烧过程中易产生金属组分微晶凝并现象，从而导致助剂金属组分分散性差，催化剂结构不稳定，活性金属分散度较低，制备过程能耗高和贵金属消耗量大的结果。

水滑石类化合物包括水滑石(Hydrotalcite)和类水滑石(Hydrotalcite-like compound)，其主体一般由两种金属的氢氧化物构成，因此又称为层状双羟基复合金属氧化物(Layered Double Hydroxide，简称为 LDH)。LDH 的插层化合物称为插层水滑石。水滑石、类水滑石和插层水滑石统称为水滑石类插层材料(LDHs)。该材料为六方片层结构，片层本身具有极强的刚性，极难制备出形貌可控的片状结构。该类材料是一种具有独特结构特性的无机材料：如元素组成在较宽范围内的可调变性、孔结构的可调变性以及层间插层阴离子种类的可设计性等奠定了这类材料有可能成为具有潜在应用前景的工业催化剂或催化剂前驱体的基础。

专利 CN 1269260A 中公开了一种制备负载型水滑石的方法，该方法通

过单滴法或双滴法利用碱土金属盐和可溶性三价金属盐的反应在 Al_2O_3 载体表面及内孔组装含有二价金属的水滑石前体，再经过焙烧成为的催化剂在生成醇醚醋酸酯的反应中有很好的活性；在 *Journal of catalysis* 231(2005)92-104 中提到过在镁铝复合氧化物表面负载有 Ni 作为催化剂，这对提高 Ni 的活性起到了良好的效果；另外由于水滑石层板金属离子间的相互作用对金属原子有很好的隔离作用，该方法在提高催化剂的催化性能，增强催化剂的稳定性和减少贵金属消耗量方面将有较好的效果。

发明内容

本发明的方法首先在 Al_2O_3 微球（载体）表面上形成含有催化剂助剂金属元素和铝元素的水滑石前体。利用水滑石晶体的晶格定位效应使助剂金属原子和铝原子相互高度分散并与载体牢固结合；在随后进行的干燥和焙烧过程中，上述得到的水滑石前体转变为相互高度分散的助剂金属和铝的复合氧化物，并且能够对随后要负载上的催化剂主活性金属钯元素起到隔离和分散作用。本方法能够提高催化剂整体催化性能，增强催化剂稳定性，此外，本发明的方法还能减少贵金属钯消耗量。

本发明的具体制备步骤如下：

1、 M^{2+} Al-LDHs/ Al_2O_3 前体的制备

称取一定量的尿素溶于去离子水中配置成溶液，使得到的溶液中尿素的浓度为 0.2~2mol/L；将粒度为 26~100 目的具有一定几何形状的 Al_2O_3 载体加入上述溶液中，所述 Al_2O_3 载体加入的量为每 100 ml 的上述溶液中加入 1~6g 的 Al_2O_3 ，在 80~150℃ 下搅拌 3~15 小时，得到混合溶液。称取一定量的可溶性 M^{2+} 盐溶于去离子水配置成 M^{2+} 盐溶液，按照一定比例加入到上述混合溶液中，使其中 M^{2+} 离子的浓度保持在 0.1~1 mol/L，在 80~160℃ 下搅拌 3~15 小时，冷却过滤，用去离子水洗涤，于 80~120℃ 下干燥，得到

M^{2+} Al-LDHs/ Al_2O_3 前体。

其中, M^{2+} 表示二价金属阳离子, 优选地, 所述 M^{2+} 可以是 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pt^{2+} 和 Cu^{2+} 中的任意一种或者是多种, 更优选为 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 或 Ca^{2+} 中的一种或多种。

所述使其中 M^{2+} 离子的浓度保持在 0.1~1 mol/L 指的是将 M^{2+} 盐溶液加入混合溶液中还未发生反应时体系中的 M^{2+} 离子的浓度为 0.1~1 mol/L。

其中 Al_2O_3 载体的形状可以是球型、三叶草型和片状等形状中的一种或者是多种, Al_2O_3 载体的晶形可以是 δ 、 β 、 γ 、 θ 和 η 中的任意一种或多种。

通过 X 射线衍射(XRD)、傅立叶变换红外(FT-IR)、X 光电子能谱(XPS)等表征方法证实, 根据本发明的方法所得到的 M^{2+} Al-LDHs/ Al_2O_3 前体中 M^{2+} Al-LDHs 位于 Al_2O_3 载体的表层及内孔表面上。

2、负载型催化剂的制备

称取一定质量的氯化钯配置成氯化钯水溶液, 使得到的氯化钯水溶液中氯化钯的浓度保持在 0.03~0.3 mol/L, 将步骤 1 中得到的 M^{2+} Al-LDHs/ Al_2O_3 前体加入到上述氯化钯水溶液中, 在 50~90℃的水浴摇床中放置 1~24 小时后过滤, 将得到的固体用去离子水洗涤, 于 80~120℃下干燥, 然后在 300~900℃的温度下焙烧 2~24 小时, 将焙烧过的样品放置于固定床还原装置中, 用 H_2 在 200~600℃的温度下还原处理 2~24 小时, 得到负载型催化剂。

通过电感耦合等离子发射光谱可测得该催化剂中 Pd 的量为 0.1 重量%~5 重量%。

由于在尿素作用下, 载体三氧化二铝的表面可以形成铝的活化层, 从而为水滑石前体提供铝元素。本发明的方法使用了层状前体法, 该方法是指先在材料表面制备形成具有层状结构的物质, 而在后续处理过程中该层状结构逐渐消失的过程, 因此, 本发明的特点在于, 通过本发明的方法能够使 M^{2+} Al-LDHs 层状前体生长在 Al_2O_3 载体的表面及内孔表面, 由于 LDHs 的

晶格定位效应，分布在载体表面的助剂金属元素和铝元素受到晶格的束缚而被定向间隔分离且均匀分布，在随后的焙烧过程中也不容易发生离子的迁移，并且能够使接下来负载的 Pd 元素得到更好地相互隔离和分散，因此助剂金属元素和主活性金属都能均匀稳定的分布在载体的表面，从而提高了催化剂整体的稳定性和催化性能，并且还减少了贵金属催化剂的使用量。

将本发明制备的催化剂通过固定床催化加氢微反应装置，进行对苯二甲酸二甲酯催化加氢生成 1,4-环己烷二甲酸二甲酯反应评价，反应物转化率为 90%~97%，产物选择性在 90%~98%。用传统的浸渍法制备的 Pd/Al₂O₃ 在相同条件下进行对苯二甲酸二甲酯催化加氢生成 1,4-环己烷二甲酸二甲酯反应评价，反应物转化率为 85%~95%，产物选择性在 75%~88%。因此，与传统共浸渍或者分步浸渍引入助剂的金属钯催化剂相比，根据本发明的方法制备的催化剂具有更高的催化加氢反应活性和选择性。

附图说明

图 1 是根据本发明的方法的实施例 1-3 所使用的固定床催化加氢微反应装置示意图。

图 2 是根据本发明的方法的实施例 1 制得的 MgAl-LDHs/Al₂O₃ 的 XRD 谱图。

图 3 是根据本发明的方法的实施例 2 制得的 NiAl-LDHs/Al₂O₃ 的氮气吸附脱附等温线图，其中，P 为氮气的分压，P₀ 为待测材料的饱和蒸汽压。

具体实施方式

通过下面实施例对本发明予以具体说明。

在以下实施例中，使用如下方法测定各实施例中制得的根据本发明的产品：

以日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行结构分析，Cu K α 光源 ($\lambda =$

0.154 nm), 电压 40 Kv, 电流 30 mA, 连续扫描, 扫描速度 2°/min。

以美国康塔公司 AS-1C-VP 型比表面-孔径分布测试仪进行结构分析, 在 373K 温度下脱气处理 2h 后在液氮气氛下进行氮气吸脱附测试。

实施例 1:

称取 4 g 的尿素溶于去离子水配置成 80 ml 的溶液, 将 2 g 粒度为 60 目球形 η - Al_2O_3 加入上述溶液中, 在 130°C 条件下搅拌 12 小时。称取 12 g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水配置成 20 ml 溶液, 加入到按上述得到的混合物中, 130°C 温度下搅拌 12 小时, 冷却过滤, 用去离子水洗涤, 于 80°C 下干燥, 得到 $\text{MgAl-LDHs/Al}_2\text{O}_3$ 。

称取 0.04 g 的氯化钼配置成氯化钼水溶液, 将得到的 $\text{MgAl-LDHs/Al}_2\text{O}_3$ 加入氯化钼水溶液中, 在 50°C 的水浴摇床中放置 24 小时, 过滤, 将得到的固体用去离子水洗涤, 于 80°C 下干燥, 然后在 450°C 的温度下焙烧 8 小时, 将焙烧过的样品放置于固定床还原装置中, 用 H_2 在 300°C 的温度下还原处理 3 小时, 得到本发明的负载型催化剂。

通过 XRD 图得知, 制得的为 $\text{MgAl-LDHs/Al}_2\text{O}_3$ 。

催化剂性能测试: 通过固定床催化加氢微反应装置 (MRCS-2000DR 微反色谱系统), 用制得的负载型催化剂进行对苯二甲酸二甲酯催化加氢生成 1,4-环己烷二甲酸二甲酯, 反应条件包括: 反应温度 220°C, H_2 压为 80 atm, 氢油比为 80, 采用乙酸乙酯做溶剂, 溶剂用量为 100 ml/3 g 的对苯二甲酸二甲酯, 反应时间为 6h, 结果对苯二甲酸二甲酯转化率为 91%, 1,4-环己烷二甲酸二甲酯选择性为 98%。

对比例 1

作为比较, 称取 12 g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.04 g 氯化钼通过共浸渍法在 Al_2O_3 载体上进行制备得到催化剂, 按照与实施例 1 相同的方法进行催化

剂性能测试，得到结果为对苯二甲酸二甲酯转化率为 88%，1,4-环己烷二甲酸二甲酯选择性为 80%。

实施例 2:

称取 8 g 的尿素溶于去离子水配置成 70 ml 的溶液，将 3 g 的粒度为 100 目球形 θ - Al_2O_3 加入上述溶液中，在 100℃ 条件下搅拌 15 小时。称取 16 g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水配置成 30 ml 的溶液，加入到按上述得到的混合物中，在 110℃ 的温度下搅拌 14 小时，冷却过滤，用去离子水洗涤，于 100℃ 下干燥，得到 $\text{NiAl-LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

称取 0.3 g 的氯化钯配置成水溶液，将得到的 $\text{NiAl-LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加入氯化钯水溶液中，在 80℃ 的水浴摇床中放置 12 小时，过滤，将得到的固体用去离子水洗涤，于 120℃ 下干燥，然后在 500℃ 的温度下焙烧 6 小时，将焙烧过的样品放置于固定床还原装置中，用 H_2 在 400℃ 的温度下还原处理 2.5 小时，得到本发明的负载型催化剂。

通过 XRD 图得知，制得的为 $\text{NiAl-LDHs}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

按照与实施例 1 相同的方法对所制得的催化剂进行催化剂性能测试，结果对苯二甲酸二甲酯转化率为 90%，1,4-环己烷二甲酸二甲酯选择性为 94%。

对比例 2

作为比较，称取 16 g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.3g 的氯化钯通过共浸渍法在 Al_2O_3 载体上进行制备得到催化剂，按照与实施例 1 相同的方法进行催化剂性能测试，得到结果为对苯二甲酸二甲酯转化率为 92%，1,4-环己烷二甲酸二甲酯选择性为 88%。

实施例 3:

称取 6 g 的尿素溶于去离子水配置成 60 ml 的溶液，将 3 g 的粒度为 40 目球形 γ - Al_2O_3 加入上述溶液中，在 100℃ 条件下搅拌 15 小时。称取 9 g 的氯化钙溶于去离子水配置成 60 ml 的溶液，加入到按上述得到的混合物中，在 120℃ 温度下搅拌 10 小时，冷却过滤，用去离子水洗涤，于 90℃ 下干燥，得到 CaAl-LDHs/ Al_2O_3 。

称取 0.3 g 的氯化钡配置成水溶液，将得到的 CaAl-LDHs/ Al_2O_3 加入氯化钡水溶液中，在 90℃ 的水浴摇床中放置 14 小时，过滤，将得到的固体用去离子水洗涤，于 100℃ 下干燥，然后在 400℃ 的温度下焙烧 9 小时，将焙烧过的样品放置于固定床还原装置中，用 H_2 在 300℃ 的温度下还原处理 4 小时，得到本发明的负载型催化剂。

通过 XRD 图得知，制得的为 CaAl-LDHs/ Al_2O_3 。

按照与实施例 1 相同的方法对所制得的催化剂进行催化剂性能测试，结果对苯二甲酸二甲酯转化率为 92%，1,4-环己烷二甲酸二甲酯选择性为 90%。

对比例 3

作为比较，，称取 18 g 的氯化钙和 0.3 g 的氯化钡通过共浸渍法在 Al_2O_3 载体上进行制备得到催化剂，按照与实施例 1 相同的方法进行催化剂性能测试，得到结果为对苯二甲酸二甲酯转化率为 85%，1,4-环己烷二甲酸二甲酯选择性为 78%。

权利要求书

1、一种负载型金属钯催化剂的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) M^{2+} Al-LDHs/ Al_2O_3 前体的制备

称取一定量的尿素溶于去离子水配置成溶液，使得到的溶液中尿素的浓度为 $0.2\sim 2\text{mol/L}$ ；将粒度为 $26\sim 100$ 目的具有一定几何形状的 Al_2O_3 载体加入上述溶液中，所述 Al_2O_3 载体加入的量为每 100 ml 的上述溶液中加入 $1\sim 6\text{g}$ 的 Al_2O_3 ，在 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 下搅拌 $3\sim 15$ 小时，得到混合溶液；称取一定量的可溶性 M^{2+} 盐溶于去离子水配置成 M^{2+} 盐溶液，按照比例加入到所述混合溶液中，使其中 M^{2+} 离子的浓度保持在 $0.1\sim 1\text{mol/L}$ ，在 $80\sim 160^\circ\text{C}$ 下搅拌 $3\sim 15$ 小时，冷却过滤，用去离子水洗涤，于 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 下干燥，得到 M^{2+} Al-LDHs/ Al_2O_3 前体；

(2) 负载型催化剂的制备

称取一定质量的氯化钯配置成氯化钯水溶液，使所述氯化钯水溶液中氯化钯的浓度保持在 $0.03\sim 0.3\text{ mol/L}$ ，将步骤(1)中得到的 M^{2+} Al-LDHs/ Al_2O_3 前体加入到所述氯化钯水溶液中，在 $50\sim 90^\circ\text{C}$ 的水浴摇床中放置 $1\sim 24$ 小时后过滤，将得到的固体用去离子水洗涤，于 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 下干燥，然后在 $300\sim 900^\circ\text{C}$ 的温度下焙烧 $2\sim 24$ 小时，将焙烧过的样品放置于固定床还原装置中，用 H_2 在 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 的温度下还原处理 $2\sim 24$ 小时，得到所述负载型金属钯催化剂。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述 Al_2O_3 载体的形状为球型、三叶草型和片状中的一种或者多种，所述 Al_2O_3 载体的晶形为 δ 、 β 、 γ 、 θ 和 η 中的任意一种或者多种。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述的 M^{2+} 离子为 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Pt^{2+} 和 Cu^{2+} 中的任意一种或者多种。

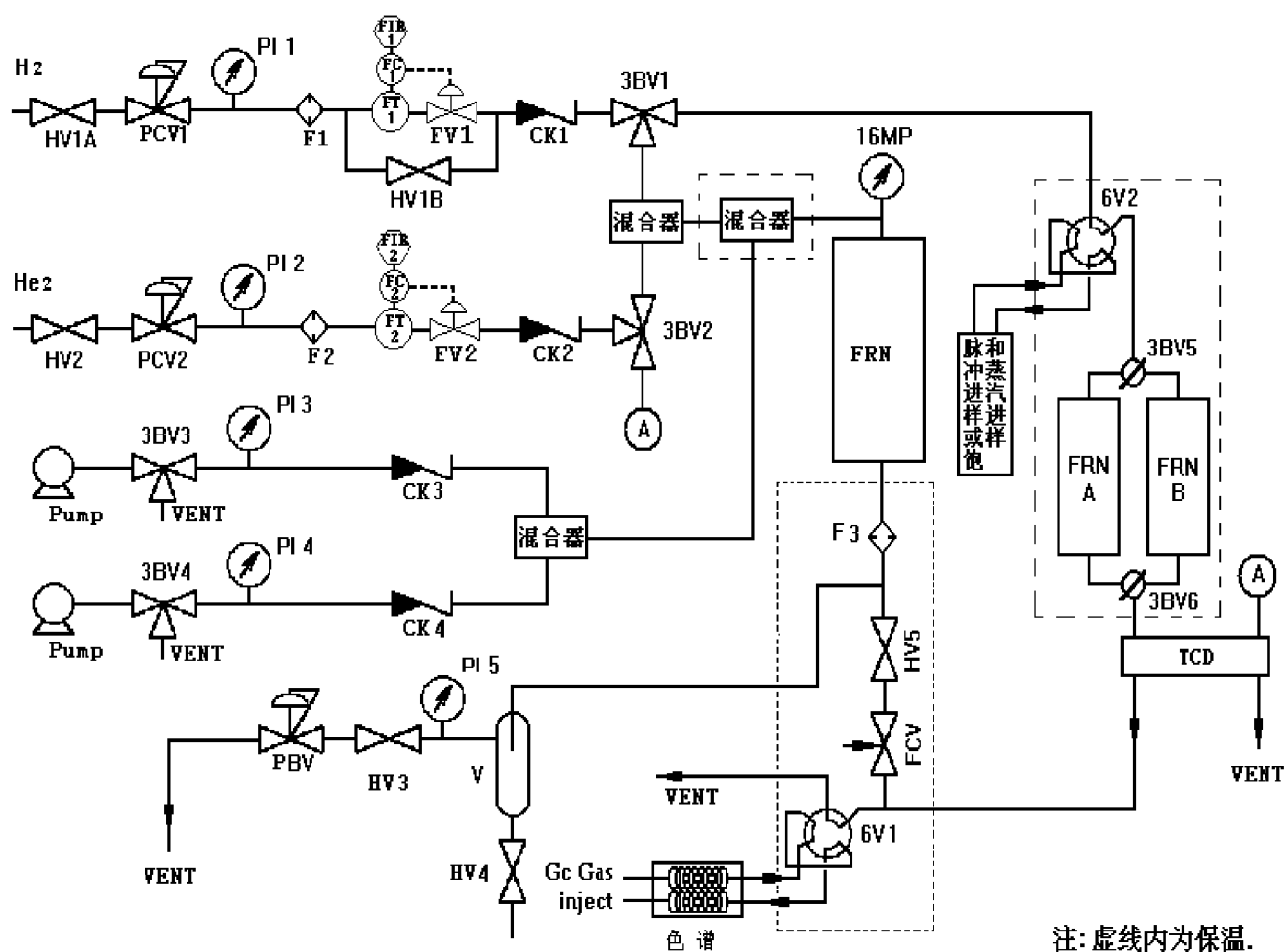


图 1

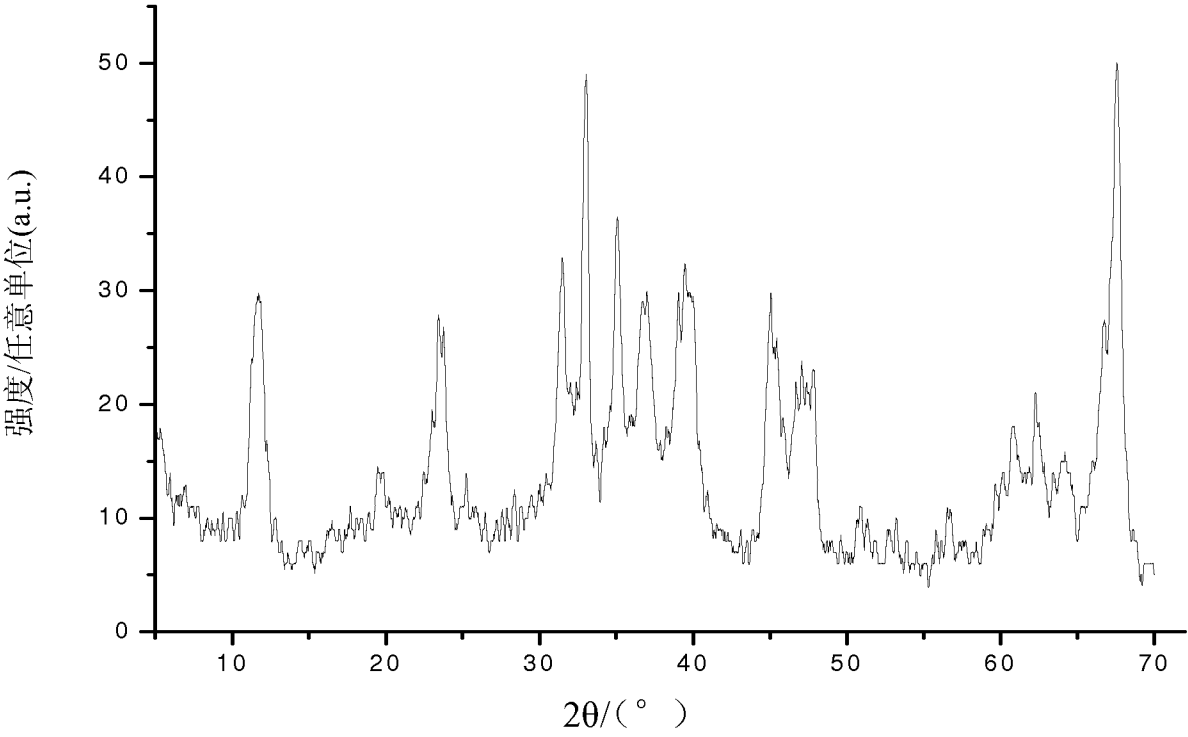


图 2

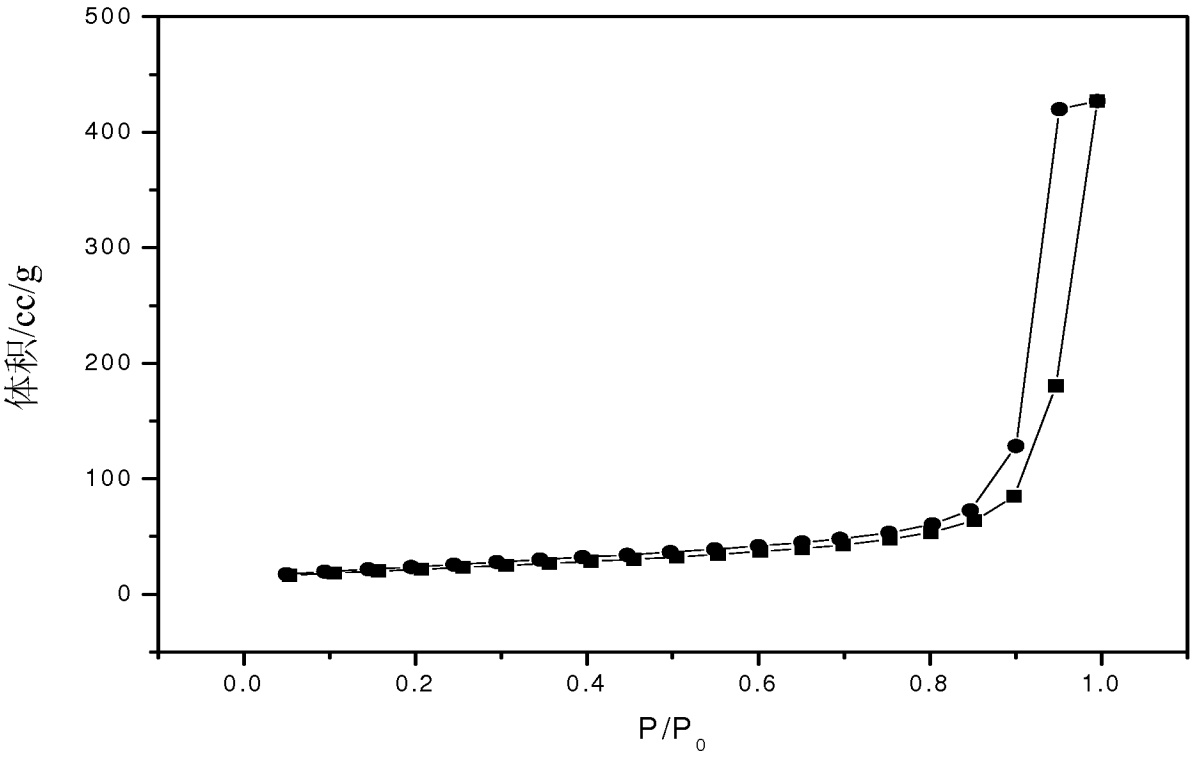


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/072453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See 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: B01J, C01F

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)

hydrotalcite, layered double hydroxide?, precursor, carrier?, support?, alumina, palladium, Pd, promoter, dispers+, noble w metal?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1483512A (UNIV BEIJING CHEM TECHNOLOG) 24 Mar. 2004 (24.03.2004) whole document	1-3
A	CN1483513A (UNIV BEIJING CHEM TECHNOLOG) 24 Mar. 2004 (24.03.2004) whole document	1-3
A	EP1870158A2 (HEESUNG ENGELHARD CORPORATION) 26 Dec. 2007 (26.12.2007) whole document	1-3
A	US6071433A (BP AMOCO CORPORATION) 6 Jun. 2000 (06.06.2000) whole document	1-3

☐ 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 12 Sep. 2009(12.09.2009)	Date of mailing of the international search report 01 Oct. 2009 (01.10.2009)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer WANG Xutao Telephone No. (86-10)62084761

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2009/072453

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1483512A	24.03.2004	CN1226088C	09.11.2005
		WO2004026474A1	01.04.2004
		AU2003248229A1	08.04.2004
CN1483513A	24.03.2004	CN1215904C	24.08.2005
EP1870158A2	26.12.2007	KR20070121880A	28.12.2007
		US2008026937A1	31.01.2008
		KR100836907B1	12.06.2008
US6071433A	06.06.2000	WO9903779A1	28.01.1999
		ZA9806391A	03.02.1999
		AU8175698A	10.02.1999
		NO991300A	17.03.1999
		EP0938446A1	01.09.1999
		EP0938446B1	14.01.2004
		CN1241164A	12.01.2000
		CN1199848C	04.05.2005
		BR9806034A	18.01.2000
		JP2000503624T	28.03.2000
		TW416943B	01.01.2001
		AU735720B	12.07.2001
		JP3380259B2	24.02.2003
		DK938446T	13.04.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/072453

CONTINUATION OF SECOND SHEET A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J37/02 (2006.01)i

B01J23/44 (2006.01)i

B01J21/16 (2006.01)i

C01F7/00 (2006.01)i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/072453

A. 主题的分类

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: B01J, C01F

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))

CNPAT,CNKI,WPI,PAJ,EPODOC: 水滑石, 层状双羟基, LDHs, 前体, 载体, 氧化铝, 钯, 助剂, 分散, hydrotalcite, layered double hydroxide?, precursor, carrier?, support?, alumina, palladium, Pd, promoter, dispers+, noble w metal?

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	CN1483512A (北京化工大学) 24.3 月 2004 (24.03.2004) 全文	1-3
A	CN1483513A (北京化工大学) 24.3 月 2004 (24.03.2004) 全文	1-3
A	EP1870158A2 (HEESUNG ENGELHARD CORPORATION) 26.12 月 2007 (26.12.2007) 全文	1-3
A	US6071433A (BP AMOCO CORPORATION) 6.6 月 2000 (06.06.2000) 全文	1-3

☐ 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
12. 9 月 2009 (12.09.2009)

国际检索报告邮寄日期
01.10 月 2009 (01.10.2009)

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

王旭涛
电话号码: (86-10) 62084761

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/072453

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1483512A	24.03.2004	CN1226088C	09.11.2005
		WO2004026474A1	01.04.2004
		AU2003248229A1	08.04.2004
CN1483513A	24.03.2004	CN1215904C	24.08.2005
EP1870158A2	26.12.2007	KR20070121880A	28.12.2007
		US2008026937A1	31.01.2008
		KR100836907B1	12.06.2008
US6071433A	06.06.2000	WO9903779A1	28.01.1999
		ZA9806391A	03.02.1999
		AU8175698A	10.02.1999
		NO991300A	17.03.1999
		EP0938446A1	01.09.1999
		EP0938446B1	14.01.2004
		CN1241164A	12.01.2000
		CN1199848C	04.05.2005
		BR9806034A	18.01.2000
		JP2000503624T	28.03.2000
		TW416943B	01.01.2001
		AU735720B	12.07.2001
		JP3380259B2	24.02.2003
		DK938446T	13.04.2004

续：第 2 页 A. 主题的分类

B01J37/02 (2006.01)i

B01J23/44 (2006.01)i

B01J21/16 (2006.01)i

C01F7/00 (2006.01)i