(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 12 月 30 日 (30.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/258408 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 29/132 (2006.01) *C07D 307/36* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/096266

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 17 日 (17.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910566424.7 2019年6月26日 (26.06.2019) CN

(71) 申请人: 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: 何静(**HE, Jing**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 赵文芳(**ZHAO, Wenfang**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 朱彦儒(**ZHU, Yanru**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 安哲(**AN, Zhe**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 宋红艳(**SONG, Hongyan**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 舒心(**SHU, Xin**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。 项顼(**XU, Xiang**); 中国北京市朝阳区北三环东路15号, Beijing 100029 (CN)。

(74) 代理人: 北京思海天达知识产权代理有限公司(**BEIJING SHTD IP AGENCY LTD.**); 中国北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学旧图东配楼302室, Beijing 100124 (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, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR EFFICIENT HYDRO-CONVERSION OF FURFURYL ALCOHOL, AND HIGH-DISPERSION SUPPORTED PT CATALYST

(54) 发明名称: 一种高效加氢转化糠醇的方法及高分散负载型Pt催化剂

(57) **Abstract:** Disclosed are a method for the efficient hydro-conversion of furfuryl alcohol, and a high-dispersion supported Pt catalyst, belonging to the field of biomass catalytic conversion. The use of the high-dispersion supported Pt catalyst belongs to the field of biomass catalytic conversion. The method is performed on-line on a piece of micro fixed bed reaction equipment, and involves, at a certain H_2 pressure and reaction temperature, introducing furfuryl alcohol into a gasification chamber of the equipment through a liquid pressure pump, mixing same with a reaction gas, i.e. hydrogen gas, until uniform, and introducing same into a reactor. A Pt-containing metal catalyst is composed of uniformly dispersed Pt metal active centers, and a composite oxide obtained by means of the calcination of hydrotalcite, and the active centers of the catalyst are highly disperse Pt single atoms and Pt atom clusters at atomic level. The advantages of the invention lie in that the reaction can be carried out continuously and stably for a long time, and the Pt and a carrier in the catalyst form a strong interaction. On the single atom Pt, the conversion rate of the furfuryl alcohol is 87%, and the selectivity of 2-methylfuran reaches 93%. On the atom cluster Pt, the conversion rate of the furfuryl alcohol is 100%, and the selectivity of 1,2-pentanediol reaches 86%.

(57) 摘要: 一种高效加氢转化糠醇的方法及高分散负载型Pt催化剂，属于生物质催化转化领域。采用高分散负载型Pt催化剂，属于生物质催化转化领域。在微型固定床反应装置上在线进行，在一定的H_2压力和反应温度下，糠醇通过液体压力泵进入装置气化室与反应气氢气混合均匀进入反应器。含Pt金属催化剂为均匀分散的Pt金属活性中心及水滑石煅烧所得的复合氧化物组成，催化剂活性中心原子水平高分散的Pt单原子和Pt原子簇。本发明优点在于反应能够长期连续稳定运行，催化剂中Pt与载体形成强相互作用。在单原子Pt上，糠醇转化率87%，2-甲基呋喃选择性达到93%。在原子簇Pt上，糠醇转化率100%，1,2-戊二醇选择性达到86%。

WO 2020/258408 A1

[见续页]

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))。

一种高效加氢转化糠醇的方法及高分散负载型 Pt 催化剂

技术领域

本发明属于生物质催化转化技术领域，特别是提供了一种高效加氢转化糠醇的方法及高分散负载型 Pt 催化剂。

背景技术

生物质资源具有分布广泛，储量丰富和可再生等特点，由生物质及其平台分子生产燃料和精细化学品逐渐引起广泛的关注。糠醛 (FFA) 是生物质中最重要的平台分子之一，被认为是木质纤维素生物质生产的最重要的化学品之一。目前，糠醛的生产主要是通过酸催化生物质原料中的戊聚糖来实现的。糠醇 (FA)，通过糠醛 C=O 键的加氢得到，是来自糠醛加氢产物中最重要的一种化学品。据估计，全球每年生产的糠醛中有 62 %转化为了糠醇。糠醛/糠醇可通过加氢反应，生产一系列高附加值精细化学品。选择性加氢和氢解被认为是将呋喃化合物转化为有价值化学品的最有效方法。糠醛/糠醇可以通过选择性加氢转化为各种燃料成分和精细化学品。例如：当 FA/FFA 呋喃环侧链上的 C-O 键发生氢解时，产物为 2-甲基呋喃 (2-MF)。2-MF 是一种易燃且不溶于水的无色液体，可用作溶剂和生产抗疟药物，农药，甲基四氢呋喃，香料中间体的原料。FA/FFA 呋喃环上两个 C=C 加氢可生成四氢糠醇 (THFA)。它是一种水溶性呋喃化学品，可用作脂肪和树脂的溶剂。四氢糠醇也被认为是一种环保型的溶剂，毒性较小且容易在自然界中降解，广泛用于工业中的各种领域。FA/FFA 呋喃环上的 C-O 键发生选择性氢解会生成 1, 2-戊二醇和 1, 5-戊二醇。1, 2-戊二醇 (1, 2-PeD) 是一种具有抗菌活性的水溶性多元醇，可用作化妆品和消毒剂中的防腐剂。此外，它还可被用作主链中含有酯官能团的聚酯单体。这种聚酯具有广泛的应用，如纺织品，包装材料和工程塑料。1, 5-戊二醇 (1, 5-PeD) 是一种重要的化工中间体，被广泛用于化学工业中的各个领域，如聚氨酯、聚酯、增塑和香料。所有这些组分在工业上都有各自重要的应用，但它们在绿色反应条件下的合成是一项重大挑战。

由于生物质及其平台分子中化学键的多样性 (C=C, C-O-C, C-O-H 和 C=O)，反应中往往存在竞争或连续的反应过程，特定化学键的选择性活化和定向转化是一个巨大的挑战，存在目标产物选择性不高的问题。生物质平台分子加氢转化为高附加值化学品过程中应对催化剂结构进行有效的控制。然而，控制合成具有高

活性和针对目标产物高选择性的金属催化剂仍然是一个难点。可以改变金属催化剂的尺寸、形状以及电子结构等来调控活性位的电子结构和几何结构。通过对金属催化剂结构控制，可以显著提高催化剂加氢性能。

发明内容

本发明的目的在于提供一种高效加氢转化糠醇的方法及高分散负载型 Pt 催化剂。

为实现上述目的，在微型固定床反应装置上进行，催化剂为含 Pt 催化剂，反应压力在 0～3 MPa 且不为 0，糠醇的乙醇溶液通过液体压力泵进入装置气化室与反应气体 H_2 混合均匀进入反应器，反应温度在 160 °C～300 °C。优选糠醇与 H_2 的比例为 1/100 mol。

所述的催化剂用于催化糠醇加氢反应制备 1,2-戊二醇。

本发明的含 Pt 催化剂为由均匀分散的 Pt 金属活性中心及水滑石煅烧所得的复合氧化物组成，催化剂活性中心为 Pt 金属活性中心，优选催化剂 Pt 金属活性中心的含量为 0.08～1.67 wt%，Pt 金属活性中心为单原子或原子簇 (粒径为 0.9-1.6 nm)。

含 Pt 催化剂的制备：双金属复合氢氧化物又称为水滑石（Layered Double Hydroxides, 简写为 LDHs）为载体，水滑石层板二价阳离子选择 Mg^{2+}，三价阳离子选择 Al^{3+}。利用原位生长法，将水滑石原位生长在 γ -Al_2O_3 表面。制备的水滑石载体浸渍 Pt^{2+}溶液，将浸渍 Pt^{2+}后的水滑石样品前驱体在 H_2 气氛中还原，还原温度控制在 300-400 ℃，还原时间控制在 60-120 min，即可得到含 Pt 催化剂，如 Pt/Mg(Al)O-IR。为了得到单原子的 Pt 金属活性中心在 H_2 还原之前进行在空气中煅烧，煅烧的温度为 300-400 ℃，时间控制在 60-120 min。

本发明具有如下优点：

1. 本发明催化剂由均分散的金属活性中心铂和载体镁铝复合氧化物组成。利用水滑石层板元素呈原子级均分散，晶格诱导效应原位制备了原子水平高分散的 Pt 催化剂。

2. 催化性能能够长时间保持稳定，其反应活性和产物选择性在反应后能够迅速达到一个稳定值。

3. 本发明的负载型 Pt 催化剂制备方法简单，有利于应用在工业生产的过程中。

4、本发明可以使糠醇得转化率达到100%，产品1,2-戊二醇的选择性比较高。

如在单原子Pt上，糠醇转化率87%，2-甲基呋喃选择性达到93%。在原子簇Pt上，糠醇转化率100%，1, 2-戊二醇选择性达到86%。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步说明，但本发明并不限于以下实施例。

所述的Pt催化剂应用于催化糠醇转化制备高附加值化学品的反应过程。反应条件如下：负载的Pt催化剂的催化性能评价催化在微型管式催化剂评价装置上进行，反应管的规格是内径d=10 mm，长度l=380 mm。评价装置包含俩条气体进料路和一条液体进料路，气体进料路一般为H_2和N_2，液体进料路通过压力泵将液体反应物泵入装置。鉴于催化剂评价反应需要高温条件，同时存在H_2、乙醇等易燃易爆物质，因此在每一次装管评价反应前必须进行憋压、验漏测验，确保装置气密性良好，无漏气、漏液现象。

实施例1

步骤A：利用原位生长法，将MgAl-LDHs原位生长在γ-Al_2O_3表面。首先，用5.5 mL去离子水将11 mmol $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$和33 mmol尿素溶解，配置成Mg^{2+}-尿素溶液。然后，将配置好的溶液倒入已经装有γ-Al_2O_3小球 (5 g) 的15 ml高压反应釜中，随后放入摇床内，振荡1 h。最后，在120 ºC烘箱中晶化12 h。晶化结束后，将得到的固体用去离子水冲洗多次直到呈中性。在60 ºC下干燥过夜。制得MgAl-LDHs@Al_2O_3。

步骤B：采用初湿浸渍法在MgAl-LDHs@Al_2O_3上负载Pt^{2+}。将$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$溶解在去离子水中。将混合均匀的溶液逐滴加入到装有已经制备成功的MgAl-LDHs@Al_2O_3 10 ml烧瓶中，随后放入摇床内，振荡1 h。在60ºC下干燥过夜得到Pt^{2+}理论负载量分别为0.10 %的Pt^{2+}/MgAl-LDHs@Al_2O_3前驱体。

用上述所得的前驱体在微型管式催化剂评价装置上进行，称取1 g Pt金属催化剂前体，装入热电偶所及反应管之处，剩余部分用石英砂填充。首先将催化剂在线原位还原，通入空气，体积空速设为在空气氛围下 (40 mL min^{-1}), 5 ºC min 升温至400 ºC保持2 h。切换成N_2，进行吹扫。待温度降到300 ºC后，切换成H_2，保温1 h，得到Pt单原子催化剂。待反应管降温至反应温度200 ºC后，通过背压阀将整个装置的压力升至3 MPa。通过液体进料泵将糠醇的乙醇溶液以

100 μl·min^{-1} 注入反应器，打开循环冷凝装置，在气液分离罐内收集液体产物，每间隔 1 h 取一次样。催化产物采用气相色谱在线分析，测得反应稳定状态下，糠醇转化率 87 %，2-甲基呋喃选择性 93 %。

实施例 2

步骤 A：利用原位生长法，将 MgAl-LDHs 原位生长在 γ-Al_2O_3 表面。首先，用 5.5 mL 去离子水将 11 mmol $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 和 33 mmol 尿素溶解，配置成 Mg^{2+}-尿素溶液。然后，将配置好的溶液倒入已经装有 γ-Al_2O_3 小球 (5 g) 的 15 ml 高压反应釜中，随后放入摇床内，振荡 1 h。最后，在 120 °C 烘箱中晶化 12 h。晶化结束后，将得到的固体用去离子水冲洗多次直到呈中性。在 60 °C 下干燥过夜。制得 MgAl-LDHs@Al_2O_3

步骤 B：采用初湿浸渍法在 MgAl-LDHs@Al_2O_3 上负载 Pt^{2+}。首先将 $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ 溶解在去离子水中。将混合均匀的溶液逐滴加入到装有已经制备成功的 MgAl-LDHs@Al_2O_3 10 ml 烧瓶中，随后放入摇床内，振荡 1 h。在 60°C 下干燥过夜得到 Pt^{2+}理论负载量分别为 1.80 % 的 Pt^{2+}/MgAl-LDHs@Al_2O_3。

用实施例 2 的 Pt 金属催化剂前驱体在微型管式催化剂评价装置上进行。称取 1 g Pt 金属催化剂前体，装入热电偶所及反应管之处，剩余部分用石英砂填充。首先将催化剂在线原位还原，通入还原气 H_2，体积空速设为在 H_2 氛围下 (40 mL min^{-1}), 5 °C min 升温至 400 °C 保持 2 h。得到 Pt 金属中心平均尺寸约为 1.6 nm 原子簇。待反应管降温至反应温度 200 °C 后，通过背压阀将整个装置的压力升至 3 MPa，然后将预热箱的温度升至 160 °C，管路保温加热带的温度升温至 140 °C。通过液体进料泵将糠醇的乙醇溶液以 100 μl·min^{-1} 注入反应器，打开循环冷凝装置，在气液分离罐内收集液体产物，每间隔 1 h 取一次样。催化产物采用气相色谱在线分析，测得反应稳定状态下，糠醇转化率 100 %，1,2-戊二醇选择性 86 %。四氢糠醇选择性 6 %。

对比例 2

步骤 A：利用原位生长法，将 MgAl-LDHs 原位生长在 γ-Al_2O_3 表面。首先，用 5.5 mL 去离子水将 11 mmol $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 和 33 mmol 尿素溶解，配置成 Mg^{2+}-尿素溶液。然后，将配置好的溶液倒入已经装有 γ-Al_2O_3 小球 (5 g) 的 15 ml 高压反应釜中，随后放入摇床内，振荡 1 h。最后，在 120 °C 烘箱中晶化 12 h。晶化结束后，将得到的固体用去离子水冲洗多次直到呈中性。在 60 °C 下干燥过

夜。制得 MgAl-LDHs@Al_2O_3。

步骤 B：采用初湿浸渍法在 MgAl-LDHs@Al_2O_3 上负载 Pt^{2+}。首先将 $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ 溶解在去离子水中。将混合均匀的溶液逐滴加入到装有已经制备成功的 MgAl-LDHs@Al_2O_3 10 ml 烧瓶中，随后放入摇床内，振荡 1 h。在 60°C 下干燥过夜得到 Pt^{2+}理论负载量分别为 0.10 %的 Pt^{2+}/MgAl-LDHs@Al_2O_3。

用对比例 2 的 Pt 金属催化剂的催化性能评价在微型管式催化剂评价装置上进行。称取 1 g Pt 金属催化剂前体，装入热电偶所及反应管之处，剩余部分用石英砂填充。首先将催化剂在线原位还原，通入还原气 H_2，体积空速设为在 H_2 氛围下 (40 mL min^{-1}), 5 °C min 升温至 400 °C 保持 2 h。得到 Pt 金属中心平均尺寸小于 0.8 nm 原子簇。待反应管降温至反应温度 200 °C 后，通过背压阀将整个装置的压力升至 3 MPa。通过液体进料泵将糠醇的乙醇溶液以 100 μl·min^{-1} 注入反应器，打开循环冷凝装置，在气液分离罐内收集液体产物，每间隔 1 h 取一次样。催化产物采用气相色谱在线分析，测得反应稳定状态下，糠醇转化率 41 %，1,2-戊二醇选择性 43 %。四氢糠醇选择性 37 %。

实施例 3

步骤 A：利用原位生长法，将 MgAl-LDHs 原位生长在 γ-Al_2O_3 表面。首先，用 5.5 mL 去离子水将 11 mmol $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 和 33 mmol 尿素溶解，配置成 Mg^{2+}-尿素溶液。然后，将配置好的溶液倒入已经装有 γ-Al_2O_3 小球 (5 g) 的 15 ml 高压反应釜中，随后放入摇床内，振荡 1 h。最后，在 120 °C 烘箱中晶化 12 h。晶化结束后，将得到的固体用去离子水冲洗多次直到呈中性。在 60 °C 下干燥过夜。制得 MgAl-LDHs@Al_2O_3

步骤 B：采用初湿浸渍法在 MgAl-LDHs@Al_2O_3 上负载 Pt^{2+}。首先将 $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ 溶解在去离子水中。将混合均匀的溶液逐滴加入到装有已经制备成功的 MgAl-LDHs@Al_2O_3 10 ml 烧瓶中，随后放入摇床内，振荡 1 h。在 60°C 下干燥过夜得到 Pt^{2+}理论负载量分别为 0.15 %的 Pt^{2+}/MgAl-LDHs@Al_2O_3。

用实施例 3 的 Pt 金属催化剂前驱体在微型管式催化剂评价装置上进行。称取 1 g Pt 金属催化剂前体，装入热电偶所及反应管之处，剩余部分用石英砂填充。首先将催化剂在线原位还原，通入还原气 H_2，体积空速设为在 H_2 氛围下 (40 mL min^{-1}), 5 °C min 升温至 400 °C 保持 2 h。得到 Pt 金属中心平均尺寸约为 0.9 nm 原子簇。待反应管降温至反应温度 200 °C 后，通过背压阀将整个装置的压力升

至 3 MPa。通过液体进料泵将糠醇的乙醇溶液以 100 μl·min^{-1} 注入反应器，打开循环冷凝装置，在气液分离罐内收集液体产物，每间隔 1 h 取一次样。催化产物采用气相色谱在线分析，测得反应稳定状态下，糠醇转化率 65 %，1,2-戊二醇选择性 64 %。四氢糠醇选择性 15 %。

实施例 4

步骤 A：利用原位生长法，将 MgAl-LDHs 原位生长在 γ-Al_2O_3 表面。首先，用 5.5 mL 去离子水将 11 mmol $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ 和 33 mmol 尿素溶解，配置成 Mg^{2+}-尿素溶液。然后，将配置好的溶液倒入已经装有 γ-Al_2O_3 小球 (5 g) 的 15 ml 高压反应釜中，随后放入摇床内，振荡 1 h。最后，在 120 ℃ 烘箱中晶化 12 h。晶化结束后，将得到的固体用去离子水冲洗多次直到呈中性。在 60 ℃ 下干燥过夜。制得 MgAl-LDHs@Al_2O_3

步骤 B：采用初湿浸渍法在 MgAl-LDHs@Al_2O_3 上负载 Pt^{2+}。首先将 $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ 溶解在去离子水中。将混合均匀的溶液逐滴加入到装有已经制备成功的 MgAl-LDHs@Al_2O_3 10 ml 烧瓶中，随后放入摇床内，振荡 1 h。在 60℃ 下干燥过夜得到 Pt^{2+}理论负载量分别为 0.78 %的 Pt^{2+}/MgAl-LDHs@Al_2O_3。

用实施例 4 的 Pt 金属催化剂前驱体在微型管式催化剂评价装置上进行。称取 1 g Pt 金属催化剂前体，装入热电偶所及反应管之处，剩余部分用石英砂填充。首先将催化剂在线原位还原，通入还原气 H_2，体积空速设为在 H_2 氛围下 (40 mL min^{-1}), 5 ℃ min 升温至 400 ℃ 保持 2 h。得到 Pt 金属中心平均尺寸约为 1.2 nm 的原子簇。待反应管降温至反应温度 200 ℃ 后，通过背压阀将整个装置的压力升至 3 MPa。通过液体进料泵将糠醇的乙醇溶液以 100 μl·min^{-1} 注入反应器，打开循环冷凝装置，在气液分离罐内收集液体产物，每间隔 1 h 取一次样。催化产物采用气相色谱在线分析，测得反应稳定状态下，糠醇转化率 98 %，1,2-戊二醇选择性 83 %。四氢糠醇选择性 7 %

权 利 要 求 书

1、一种高效加氢转化糠醇的方法，其特征在于，在微型固定床反应装置上进行，催化剂为含 Pt 催化剂，反应压力在 0～3 MPa 且不为 0，糠醇的乙醇溶液通过液体压力泵进入装置气化室与反应气体 H_2 混合均匀进入反应器，反应温度在 160 ℃～300 ℃。

2、按照权利要求所述的一种高效加氢转化糠醇的方法，其特征在于，糠醇与 H_2 的比例为 1/100 mol。

3、按照权利要求所述的一种高效加氢转化糠醇的方法，其特征在于，含 Pt 催化剂为由均匀分散的 Pt 金属活性中心及水滑石煅烧所得的复合氧化物组成，催化剂活性中心为 Pt 金属活性中心，优选催化剂 Pt 金属活性中心的含量为 0.08～1.67 wt%，Pt 金属活性中心为单原子或原子簇 ，原子簇粒径为 0.9-1.6 nm。

4、按照权利要求 1 所述的一种高效加氢转化糠醇的方法，其特征在于，用于催化糠醇加氢反应制备 1,2-戊二醇。

5、制备权利要求 3 中所述的含 Pt 催化剂的方法，其特征在于，包括以下步骤：含 Pt 催化剂的制备：双金属复合氢氧化物又称为水滑石（Layered Double Hydroxides, 简写为 LDHs）为载体，水滑石层板二价阳离子选择 Mg^{2+}，三价阳离子选择 Al^{3+}。利用原位生长法，将水滑石原位生长在 γ-Al_2O_3 表面。制备的水滑石载体浸渍 Pt^{2+}溶液，将浸渍 Pt^{2+}后的水滑石样品前驱体在 H_2 气氛中还原，还原温度控制在 300-400 ℃，还原时间控制在 60-120 min，即可得到含 Pt 催化剂；为了得到单原子的 Pt 金属活性中心在 H_2 还原之前进行在空气中煅烧，煅烧的温度为 300-400 ℃，时间控制在 60-120 min。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/096266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 29/132(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; C07C 31/20(2006.01)n; C07D 307/36(2006.01)n; B01J 23/42(2006.01)n; B01J 35/00(2006.01)n

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)

C07C29/-; C07C31/-; C07D307/-; B01J23/-; B01J35/-; B01J37/-

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; EPODOC; WPI; CNKI; STN-REGISTRY; STN-CAPLUS: 舒心, 宋红艳, 赵文芳, 何静, 朱彦儒, 安哲, 项顼, 北京化工大学, 铂, pt, 水滑石, LDH, 分散, 糠醇, 戊二醇, 甲基呋喃, 氢化, 加氢, hydrogenat+, furfuryl alcohol, furanmethanol, hydroxymethylfurfural, pentanediol, pentylenglykol, methylfuran, layered double hydroxides, hydrotalcite, platinum, dispers+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108620122 A (HEBEI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 09 October 2018 (2018-10-09) description, paragraphs 6-21	1, 2, 4
X	US 2014066666 A1 (KOCH, O. et al.) 06 March 2014 (2014-03-06) claims, and embodiments 1-13	1, 2, 4
X	CN 104016831 A (EVONIK INDUSTRIES AG) 03 September 2014 (2014-09-03) claims, description, and specific embodiments	1, 2, 4
X	王硕 (WANG, Shuo). "Pt、Pd基金属纳米晶催化生物质加氢转化 (Hydrogenation of Biomass-derived Compounds Catalyzed by Pt, Pd Nanocrystals)" *中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (China Doctoral Dissertations Full-Text Database, Engineering Science and Technology I),* 15 June 2016 (2016-06-15), section 3.3.4	1, 2, 4
A	CN 104148120 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 19 November 2014 (2014-11-19) entire document	3, 5

☑ 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
20 March 2020	**26 March 2020**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/096266

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	朱彦儒 (ZHU, Yanru). "基于层状前体构筑高分散Pt催化剂及其选择性加氢/脱氢性能研究 (Highly Dispersed Pt Catalysts Based on Layered Double Hydroxides for Selective Hydrogention/Dehydrogention)" *中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑 (China Doctoral Dissertations Full-Text Database, Engineering Science and Technology I),* 15 January 2019 (2019-01-15), entire document	3, 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/096266

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108620122	A	09 October 2018	None			
US	2014066666	A1	06 March 2014	US	8921617	B2	30 December 2014
				WO	2012152849	A1	15 November 2012
				JP	2014523864	A	18 September 2014
				EP	2707351	A1	19 March 2014
				KR	101881747	B1	24 August 2018
				KR	20140011387	A	28 January 2014
				JP	6072775	B2	01 February 2017
				EP	2707351	B1	06 November 2019
CN	104016831	A	03 September 2014	EP	2772489	A1	03 September 2014
				US	2014243562	A1	28 August 2014
				DE	102013203420	A1	28 August 2014
				JP	2014169268	A	18 September 2014
CN	104148120	A	19 November 2014	CN	104148120	B	22 February 2017

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/096266

A. 主题的分类

C07C 29/132(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; C07C 31/20(2006.01)n; C07D 307/36(2006.01)n; B01J 23/42(2006.01)n; B01J 35/00(2006.01)n

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)

C07C29/-; C07C31/-; C07D307/-; B01J23/-; B01J35/-; B01J37/-

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;EPODOC;WPI;CNKI;STN-REGISTRY;STN-CAPLUS:舒心，宋红艳，赵文芳，何静，朱彦儒，安哲，项顼，北京化工大学，铂，pt，水滑石，LDH，分散，糠醇，戊二醇，甲基呋喃，氢化，加氢，hydrogenat+, furfuryl alcohol, furanmethanol, hydroxymethylfurfural, pentanediol, pentylenglykol, methylfuran, layered double hydroxides, hydrotalcite, platinum, dispers+

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	CN 108620122 A (河北科技大学) 2018年 10月 9日 (2018-10-09) 说明书第6-21段	1-2，4
X	US 2014066666 A1 (KOCH OSKAR等) 2014年 3月 6日 (2014-03-06) 权利要求书，实施例1-13	1-2，4
X	CN 104016831 A (赢创工业集团股份有限公司) 2014年 9月 3日 (2014-09-03) 权利要求书，说明书具体实施方式	1-2，4
X	王硕. "Pt、Pd基金属纳米晶催化生物质加氢转化" 中国博士学位论文全文数据库工程科技I辑，2016年 6月 15日 (2016-06-15)， 第3.3.4节	1-2，4
A	CN 104148120 A (北京化工大学) 2014年 11月 19日 (2014-11-19) 全文	3，5
A	朱彦儒. "基于层状前体构筑高分散Pt催化剂及其选择性加氢/脱氢性能研究" 中国博士学位论文全文数据库工程科技I辑，2019年 1月 15日 (2019-01-15)， 全文	3，5

☐ 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 3月 20日	2020年 3月 26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 王莹 电话号码 (86-10) 62084568

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/096266

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	108620122	A	2018年 10月 9日	无			
US	2014066666	A1	2014年 3月 6日	US	8921617	B2	2014年 12月 30日
				WO	2012152849	A1	2012年 11月 15日
				JP	2014523864	A	2014年 9月 18日
				EP	2707351	A1	2014年 3月 19日
				KR	101881747	B1	2018年 8月 24日
				KR	20140011387	A	2014年 1月 28日
				JP	6072775	B2	2017年 2月 1日
				EP	2707351	B1	2019年 11月 6日
CN	104016831	A	2014年 9月 3日	EP	2772489	A1	2014年 9月 3日
				US	2014243562	A1	2014年 8月 28日
				DE	102013203420	A1	2014年 8月 28日
				JP	2014169268	A	2014年 9月 18日
CN	104148120	A	2014年 11月 19日	CN	104148120	B	2017年 2月 22日