

(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 9 月 24 日 (24.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/186421 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 31/18 (2006.01) **C07D 307/44** (2006.01)
B01J 27/188 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/078471

(22) 国际申请日: 2019 年 3 月 18 日 (18.03.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 江南大学(JIANGNAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号
张勇, Jiangsu 214122 (CN)。

(72) 发明人: 王 海军 (WANG, Haijun); 中国江苏省
无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122
(CN)。 徐 广 志 (XU, Guangzhi); 中国江苏省
无锡市蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122
(CN)。 刘 晨 (LIU, Chen); 中国江苏省无锡市
蠡湖大道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 胡
爱 云 (HU, Aiyun); 中国江苏省无锡市蠡湖大

道 1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。 夏咏梅
(XIA, Yongmei); 中国江苏省无锡市蠡湖大道
1800 号张勇, Jiangsu 214122 (CN)。

(74) 代理人: 哈尔滨市阳光惠远知识产权代
理有限公司 (HARBIN SHINEIP INTELLECTUAL
PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国黑龙江省
哈尔滨市松北区科技一街 99 号 18 栋 E501
张勇, Heilongjiang 150028 (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,

(54) Title: COORDINATE ZIRCONIUM PHOSPHOTUNGSTATE CATALYST AND USE THEREOF IN CATALYTIC HYDRO-
GENATION OF FURFURAL

(54) 发明名称: 一种配位型磷钨酸锆催化剂及其在催化氢化糠醛中的应用

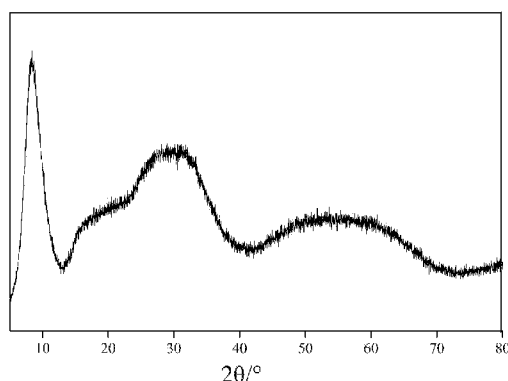


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a coordinate zirconium phospho-
tungstate catalyst and the use thereof in the catalytic hydrogenation
of furfural, belonging to the field of heterogeneous catalysis. The
zirconium phosphotungstate catalyst obtained in the present inven-
tion not only has a good catalytic effect on the conversion of fur-
fural to furfuryl alcohol, but also requires mild reaction conditions
such that a yield of furfuryl alcohol of 98.64% can be achieved af-
ter reacting at 120 ° C for 1 h. The amount of the catalyst is less,
and the energy consumption required in the prior art is substantially
reduced. In addition, the zirconium phosphotungstate catalyst ob-
tained in the present invention is easy to separate, has a very good
stability for the catalytic hydrogenation reaction of furfural to fur-
furyl alcohol, and is a new, efficient and green catalyst.

(57) 摘要: 本发明公开了一种配位型磷钨酸锆催化
剂及其在催化氢化糠醛中的应用, 属于非均相催化
领域。本发明制备得到的磷钨酸锆催化剂不仅对糠
醛转化为糠醇具有良好的催化效果, 而且反应条件
温和, 能够在 120 °C 下反应 1h 即可实现糠醇的收率为
98.64%, 且催化剂的用量较少, 大大减少了现有技术
中所需的能耗。此外, 本发明制备得到的磷钨酸锆易
于分离, 对催化氢化糠醛到糠醇的反应具有很好的
稳定性, 是一种新型、高效、绿色的催化剂。

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))。

一种配位型磷钨酸钼催化剂及其在催化氢化糠醛中的应用

技术领域

本发明涉及一种配位型磷钨酸钼催化剂及其在催化氢化糠醛中的应用，属于非均相催化领域。

背景技术

随着社会快速发展，化石能源的供不应求，资源的过度开采以及浪费，所以寻找新型、绿色、可再生的能源收到了广泛的关注。生物质不仅是一种可再生的资源，而且在地球上分布最广泛、数量和种类最多的能源，所以引起很多研究者极大的关注。通过生物质的基本的物质平台，以这些基本物质为原料生产高附加值的化合物越来越多，所以开发新的生产技术、生产路线，以及生产高附加值得化合物对实际的生产和现代化工业的发展具有深远的影响。

糠醛作为生物质的基本平台物质，是一种五碳化合物，衍生于一些小麦、玉米芯等农产品中，其储量丰富，具有很广泛的用途。糠醛可以作为基本的原料合成很多高附加值得化合物，其中糠醇就是一种高附加值的化合物，糠醇可以用于生产树脂、燃料、合成纤维、橡胶、塑料、农药等广泛的工业行业中。

但目前工业上仍以高温和高氢气压力下氢化糠醛到糠醇的生产路线，使用的是石油所衍生传统化石能源，而且反应条件比较苛刻，给能源和经济方面都带来了很大的负担。近年来，不断有以配位型催化剂的出现催化糠醛为原料合成糠醇的报道出现，但这些报道中制备方法的反应条件仍比较苛刻，很多都需要在高于 120℃ 的反应温度或需要在氢气下进行，或者在反应温度低于 120℃ 下反应时间较长等问题。例如，CN107445923A 公开了一种利用糠醛加氢制备糠醇的工艺，其利用铜负载多聚谷氨酸/N-羟甲基丙烯酰胺作为催化剂，以氢气作为氢源。CN107963998A 公开了糠醛甲酸转移加氢制备糠醇的方法，以 Pd/C 与 CuO 为复合催化剂，甲酸为氢供体，需要在 170℃ 反应 3h 才能取得较好的催化效果。

因此，需要寻找一种新的催化剂，以解决现有技术中催化糠醛加氢转化为糠醇时反应条件苛刻以及贵金属的使用等问题，比如： H_2 的使用、较高的反应温度或 Pd 的使用。

磷钨酸具有酸性和氧化还原性，是一种多功能的新型催化剂，具有很高的催化活性，稳定性好，可作均相及非均相反应，其主要用于作为有机合成反应的催化剂、生化试剂及色谱分析试剂。磷钨酸作为催化剂具有反应活性高、绿色无污染和可以循环多次使用，活性损失少等优点。

发明内容

[技术问题]

现有技术中催化糠醛加氢转化为糠醇时反应条件苛刻以及贵金属的使用等问题。

[技术方案]

为了解决现有技术中催化糠醛加氢转化为糠醇时反应条件苛刻以及贵金属的使用等问题，本发明提供了一种具有高效的催化能力的配位型磷钨酸锆催化剂，其在催化糠醛转化为糠醇的过程中，糠醇的收率在 120℃ 下反应 1 h 即可达到 98.64%，能够在温和的反应条件下实现较高的催化活性，而且易于回收再利用。

具体的，本发明首先提供了所述配位型磷钨酸锆催化剂的制备方法，所述方法包括以下步骤：将磷钨酸和 ZrCl_4 分别溶于 DMF 中，超声处理后，在 5~30min 内向 ZrCl_4 溶液内逐滴加入磷钨酸溶液，待均匀混合后，加入三乙胺，然后在室温下反应 3~6h，老化时间大于 4h，分别用 DMF、甲醇、无水乙醚洗涤 1~3 次，在 70~100℃ 进行真空干燥，干燥时间大于 8h，即得配位型磷钨酸锆催化剂。

在本发明的一种实施方式中，所述超声处理的时间为 5~30 min，所述超声的频率为 40~60 kHz。

在本发明的一种实施方式中，所述磷钨酸和 ZrCl_4 的摩尔比为 3:1 ~ 1:3。

在本发明的一种实施方式中，磷钨酸的浓度为(0.05~0.15) mol/L， ZrCl_4 的浓度为(0.05~0.15) mol/L。

在本发明的一种实施方式中，所述三乙胺的添加量为 1~3 mL/mmol 磷钨酸。

其次，本发明还提供了上述制备方法制备得到的配位型磷钨酸锆催化剂。

再者，本发明提供了一种催化糠醛加氢制备糠醇的方法，以上述方法制备得到的配位型磷钨酸锆为催化剂，以糠醛为底物，按照 0.1~0.3 g 配位型磷钨酸锆/mmol 糠醛加入催化剂，于 110~150℃ 反应 0.5~4 h，其中，以异丙醇为氢源，其加入量为 5~10 mL/mmol 糠醛。

在本发明的一种实施方式中，反应温度优选为 120℃。

在本发明的一种实施方式中，反应时间优选为 1 h。

在本发明的一种实施方式中，异丙醇的加入量为 5 mL/mmol 糠醛。

在本发明的一种实施方式中，配位型磷钨酸锆的加入量优选为 0.2 g/mmol 糠醛。

最后，本发明还提供了上述一种催化糠醛加氢制备糠醇的方法在制备树脂、燃料、合成纤维、橡胶、塑料、农药中的应用。

本发明相对于现有技术，具有以下优点和效果：

(1) 本发明使用的催化剂为配位型磷钨酸锆，不仅对糠醛转化为糠醇具有良好的催化效

果，而且反应条件温和，在 120℃ 下反应 1 h 即可实现糠醇的收率为 98.64%，大大减少了现有技术中所需的能耗。

(2) 本发明的催化剂所选用的原料磷钨酸具有特殊的结构，能为反应提供一个良好的微环境，从而提高了糠醇的产率与选择性；本发明使用的催化剂的活性部位为金属锆，它具备良好的性质，在较为温和的反应条件下实现了糠醛到糠醇的高效转化。

(3) 本发明的配位型磷钨酸锆催化剂为非均相型，反应结束后通过简单的过滤可将催化剂回收并用于下一次反应中，而且多次循环后仍具有良好的催化效果，体现了绿色化学的方针。

附图说明

图 1 为实施例 1 制备得到的配位型磷钨酸锆催化剂的 XRD 图。

图 2 为实施例 1 制备得到的配位型磷钨酸锆催化剂的 SEM (a) 和 TEM (b) 照片。

图 3 为实施例 4 中不同类型金属磷钨酸锆催化剂催化氢化糠醛反应的糠醇产率。

图 4 为实施例 5 中配位型磷钨酸锆催化剂在不同温度下催化氢化糠醛反应的糠醇产率。

图 5 为实施例 6 中配位型磷钨酸锆催化剂在不同时间下催化氢化糠醛反应的糠醇产率。

图 6 为实施例 7 中配位型磷钨酸锆催化剂在不同催化剂用量下催化氢化糠醛反应的糠醇产率。

图 7 为实施例 8 中配位型磷钨酸锆催化剂在不同反应溶剂下催化氢化糠醛反应的糠醇产率。

具体实施方式

气相色谱(GC)测定糠醛的方法：用糠醛（FF）和糠醇（FA）峰面积的比例进行计算出，其中苯作为参比样。

转化率的计算公式：
$$\text{FF conversion (mol \%)} = \left(1 - \frac{\text{moles of FF}}{\text{initial moles of FF}}\right) \times 100\% \quad (1)。$$

产率的计算公式：
$$\text{Yield of FA (mol \%)} = \left(\frac{\text{moles of FA}}{\text{initial moles of FF}}\right) \times 100\% \quad (2)。$$

下面结合实施例对本发明作进一步的描述，但本发明的实施方式不限于此。

实施例 1

(1) 原料的预处理：将含有结晶水的磷钨酸进行 100℃ 真空干燥 10h，然后将其在研钵中磨成粉末状。

(2) 磷钨酸锆（Zr-PW）的制备：取 2.88g 的步骤（1）预处理过的磷钨酸溶于 DMF 中，

磷钨酸的浓度为 0.05 mol/L，并在超声波中处理 20min，然后取 0.466g 的 ZrCl_4 溶于 DMF 中， ZrCl_4 的浓度为 0.1 mol/L，并在超声波中处理 20min。将超声处理的 ZrCl_4 溶液置于圆底烧瓶中，在 30min 之内逐滴加入超声处理的磷钨酸溶液。待上述溶液均匀混合后，逐滴加入 3ml 三乙胺溶液，然后在室温下反应 4h，老化 4h，分别用 DMF、甲醇、无水乙醚洗三次，在 80℃ 的真空干燥中干燥 12h，将其研磨成粉末即可制备得到磷钨酸锆（Zr-PW）。

对制备得到的磷钨酸锆（Zr-PW）进行表征，其 XRD 图和电镜图分别如图 1 和 2 所示，可见，本发明制备得到的催化剂为一种不规则的介孔结构。

实施例 2

（1）原料的预处理：将含有结晶水的磷钨酸进行 100℃ 真空干燥 10h，然后将其在研钵中磨成粉末状。

（2）磷钨酸锆（Zr-PW）的制备：取 2.88g 的步骤（1）预处理过的磷钨酸溶于 DMF 中，磷钨酸的浓度为 0.10 mol/L，并在超声波中处理 15min，然后取 0.466g 的 ZrCl_4 溶于 DMF 中， ZrCl_4 的浓度为 0.10 mol/L，并在超声波中处理 20min。将超声处理的 ZrCl_4 溶液置于圆底烧瓶中，在 20min 之内逐滴加入超声处理的磷钨酸溶液。待上述溶液均匀混合后，逐滴加入 3ml 三乙胺溶液，然后在室温下反应 3h，老化 5h，分别用 DMF、甲醇、无水乙醚洗三次，在 100℃ 的真空干燥中干燥 10h，将其研磨成粉末即可制备得到磷钨酸锆（Zr-PW）。

实施例 3

（1）原料的预处理：将含有结晶水的磷钨酸进行 100℃ 真空干燥 10h，然后将其在研钵中磨成粉末状。

（2）不同配比磷钨酸锆（Zr-PW）的制备及其催化性能：分别取 ZrCl_4 :PW(磷钨酸)的摩尔比为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 的配比进行合成磷钨酸锆，将上述取得两种原料各自溶于 20ml 的 DMF 中，并将其超声处理 20min。待上述溶液均匀混合后，逐滴加入 3ml 三乙胺溶液，然后在室温下反应 4h，老化 4h，分别用 DMF、甲醇、无水乙醚洗三次，在 80℃ 的真空干燥中干燥 12h，将其研磨成粉末即可制备得到磷钨酸锆催化剂。

将制备得到的磷钨酸锆催化剂分别作为催化糠醛的催化剂：

（1）分别称取 200mg 上述催化剂于 20 mL 聚四氟乙烯内衬中，加入定量的萘（此处的萘作为参比样，下同）和 5 mL 的异丙醇；

（2）称取 1 mmol 糠醛加入到步骤（1）的体系中，将聚四氟乙烯内衬放入不锈钢反应釜，在磁力搅拌下加热至 150℃，反应 3h，反应结束，待反应釜冷却至室温后，用离心机将固液分离，待取液相测样；

(3) 用进样器移取 0.2 μL 步骤 (2) 中反应液，用气相色谱仪测定糠醇的产率。

表 1 不同配比的磷钨酸锆催化剂的催化性能

比例	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3
C_{FF}	100	92.3	90.03	100	99.14
Y_{FA}	35	58.37	40.24	39.86	42.22

可见，优选当 $\text{ZrCl}_4:\text{PW}$ (磷钨酸)的摩尔比为 2:1 时制备得到的磷钨酸锆作为催化剂，进行后续的研究。

实施例 4

按照实施例 1 的方法，将 ZrCl_4 换成 AlCl_3 ，制备得到对应的催化剂磷钨酸铝 (Al-PW)；此外，分别按照实施例 1 的方法单独用磷钨酸、 ZrCl_4 作为反应原料制备得到催化剂磷钨酸、 ZrCl_4 。

按照实施例 1 的方法，将磷钨酸换成磷钼酸 (PM)，分别与 ZrCl_4 和 AlCl_3 ，反应制备得到对应的催化剂磷钼酸锆 (Zr-PM) 和磷钼酸铝 (Al-PM)，此外，分别按照实施例 1 的方法单独用磷钼酸制备得到催化剂磷钼酸。

将实施例 1 制备得到的催化剂 Zr-PW 和实施例 4 制备得到的催化剂 Al-PW、磷钨酸、 ZrCl_4 、磷钼酸锆 Zr-PM、磷钼酸铝 Al-PM 或磷钼酸 PM 分别作为催化糠醛的催化剂：

(1) 分别称取 200mg 上述催化剂 (Zr-PW、Al-PW、磷钨酸、 ZrCl_4 、Zr-PM、Al-PM 或 PM) 于 20 mL 聚四氟乙烯内衬中，加入定量的萘 (此处的萘作为参比样，下同) 和 5 mL 的异丙醇；

(2) 称取 1mmol 糠醛加入到步骤 (1) 的体系中，将聚四氟乙烯内衬放入不锈钢反应釜，在磁力搅拌下加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，反应 1h，反应结束，待反应釜冷却至室温后，用离心机将固液分离，待取液相测样；

(3) 用进样器移取 0.2 μL 步骤 (2) 中反应液，用气相色谱仪测定糠醇的产率。

经测定，结果如图 3 所示，以 Zr-PM、PM、PW、 ZrCl_4 、Al-PW、Al-PM 或 Zr-PW 为原料所制得的催化剂催化氢化糠醛，糠醇的产率分别为 31.56%、0.32%、0.81%、3.26%、5.11%、0%、98.64%，可见，只有磷钨酸锆催化剂 Zr-PW 对糠醛制备糠醇有良好的催化性能。

实施例 5

(1) 称取 200mg 实施例 1 制备得到的配位型磷钨酸锆于 20 mL 聚四氟乙烯内衬中，加入定量的萘和 5 mL 的异丙醇；

(2) 称取 1mmol 糠醛加入步骤 (1) 的反应体系中，将聚四氟乙烯内衬放入不锈钢反应

釜，在磁力搅拌下分别加热至 110℃~150℃，反应 1h，反应结束，待反应釜冷却至室温后，用离心机将固液分离，待取液相测样；

(3) 用进样器移取 0.2 μL 步骤 (2) 中反应液，用气相色谱仪测定糠醇的产率。

经测定，结果如图 4 所示，当反应温度分别为 110℃、120℃、130℃、140℃、150℃时，糠醇的产率分别为 46.24%、98.64%、92.89%、92.86%、80.41%。可见，本发明制备得到的配位型磷钨酸钼催化剂在 120℃、反应 1h 即可实现较高的糠醇产率。

实施例 6

(1) 称取 200 mg 实施例 1 制备得到的配位型磷钨酸钼催化剂于 20 mL 聚四氟乙烯内衬中，加入定量的萘和 5 mL 异丙醇；

(2) 称取 1mmol 糠醛加入步骤 (1) 的反应体系中，将聚四氟乙烯内衬放入不锈钢反应釜，在磁力搅拌下加热至 120℃，反应 0.5~4h，反应结束，待反应釜冷却至室温后，用离心机将固液分离，取其液相作为待测样；

(3) 用进样器移取 0.2 μL 步骤 (2) 中反应液，用气相色谱仪测定糠醇的产率。

经测定，结果如图 5 所示，当反应时间分别为 0.5h、1h、2h、3h、4h 时，糠醇的产率分别为 52.82%、98.64%、96.72%、92.67%、91.38%。可见，随着反应的时间增加，糠醇的产率逐渐升高，之后有所降低。

实施例 7

(1) 分别称取 100mg、150mg、200mg、250mg 或 300mg 实施例 1 制备得到的配位型磷钨酸钼催化剂于 20 mL 聚四氟乙烯内衬中，加入定量的萘和 20 mL 异丙醇；

(2) 称取 1mmol 糠醛加入步骤 (1) 的反应体系中，将聚四氟乙烯内衬放入不锈钢反应釜，在磁力搅拌下加热至 120℃，反应 1h，反应结束待反应釜冷却至室温后，用离心机将固液分离，取液体为待测样；

(3) 用进样器移取 0.2 μL 步骤 (2) 中反应液，用气相色谱仪测定糠醇的产率。

经测定，结果如图 6 所示，当催化剂的用量分别为 100mg、150mg、200mg、250mg、300mg 时，糠醇的产率分别为 87.76%、92.61%、98.64%、93.52%、93.52%。

实施例 8

(1) 称取 200mg 实施例 1 制备得到的配位型磷钨酸钼催化剂于 20 mL 聚四氟乙烯内衬中，加入定量的萘，分别加入溶剂甲醇、乙醇、正戊醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇；

(2) 称取 1mmol 糠醛加入步骤 (1) 的反应体系中，将聚四氟乙烯内衬放入不锈钢反应釜，在磁力搅拌下加热至 120℃，反应 1h，反应结束，待反应釜冷却至室温后，用离心机将

固液分离，取液体为待测样；

(3) 用进样器移取 0.2 μL 步骤 (2) 中反应液，用气相色谱仪测定糠醇的产率。

经测定，结果如图 7 所示，当反应溶剂为甲醇、乙醇、正戊醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇时，糠醇的产率分别为 0%，21.08%，23.75%，33.75%，31.35%，0%。

实施例 9

(1) 称取 200 mg 实施例 1 制备得到的配位型磷钨酸铈催化剂于 20 mL 聚四氟乙烯内衬中，加入定量的萘和 5 mL 异丙醇；

(2) 称取 1mmol 糠醛加入步骤 (1) 的反应体系中，将聚四氟乙烯内衬放入不锈钢反应釜，在磁力搅拌下加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，反应 1h，反应结束，待反应釜冷却至室温后，用离心机将固液分离，取其液相作为待测样；

(3) 用进样器移取 0.2 μL 步骤 (2) 中反应液，用气相色谱仪测定糠醇的产率。

反应结束后，通过过滤的催化剂，洗净烘干，再投入到上述催化反应中，循环使用。

经实验计算，配位型磷钨酸铈循环使用 6 次后，糠醇的产率仍高达 82.44%。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上，但其并非用以限定本发明，任何熟悉此技术的人，在不脱离本发明的精神和范围内，都可做各种的改动与修饰，因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

权 利 要 求 书

1、一种配位型磷钨酸锆催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：将磷钨酸和 ZrCl_4 分别溶于 DMF 中得到磷钨酸溶液、 ZrCl_4 溶液，超声处理后，在 5~30min 内向 ZrCl_4 溶液内逐滴加入磷钨酸溶液，待均匀混合后，加入三乙胺，然后在室温下反应 3~6h，老化时间大于 4h，分别用 DMF、甲醇、无水乙醚洗涤 1~3 次，在 70~100℃ 进行真空干燥，干燥时间大于 8h，即得配位型磷钨酸锆催化剂。

2、根据权利要求 1 所述的一种配位型磷钨酸锆催化剂的制备方法，其特征在于，所述磷钨酸和 ZrCl_4 的摩尔比为 3:1 ~ 1:3。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的一种配位型磷钨酸锆催化剂的制备方法，其特征在于，所述磷钨酸溶液的浓度为(0.05~0.15) mol/L，所述 ZrCl_4 溶液的浓度为(0.05~0.15) mol/L。

4、根据权利要求 1~3 任一所述的一种配位型磷钨酸锆催化剂的制备方法，其特征在于，所述超声处理的时间为 5~30 min。

5、权利要求 1~4 任一所述的一种配位型磷钨酸锆催化剂的制备方法制备得到的配位型磷钨酸锆催化剂。

6、一种催化糠醛加氢制备糠醇的方法，其特征在于，所述方法以权利要求 5 所述的配位型磷钨酸锆为催化剂，以糠醛为底物，按照 0.1~0.3 g 配位型磷钨酸锆/mmol 糠醛加入催化剂，于 110~150℃ 反应 0.5~4 h。

7、根据权利要求 6 所述的一种催化糠醛加氢制备糠醇的方法，其特征在于，以异丙醇为氢源，其加入量为 5~10 mL/mmol 糠醛。

8、根据权利要求 7 所述的一种催化糠醛加氢制备糠醇的方法，其特征在于，所述异丙醇的加入量为 5 mL/mmol 糠醛。

9、根据权利要求 6~8 任一所述的一种催化糠醛加氢制备糠醇的方法，其特征在于，反应温度为 120 °C。

10、根据权利要求 6~9 任一所述的一种催化糠醛加氢制备糠醇的方法，其特征在于，反应时间为 1 h。

11、权利要求 6~10 任一所述的一种催化糠醛加氢制备糠醇的方法在制备树脂、燃料、合成纤维、橡胶、塑料或农药中的应用

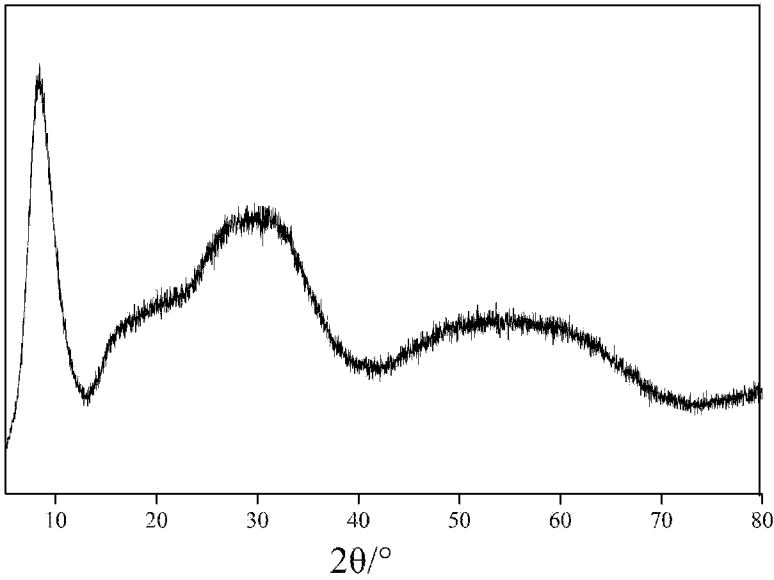


图 1

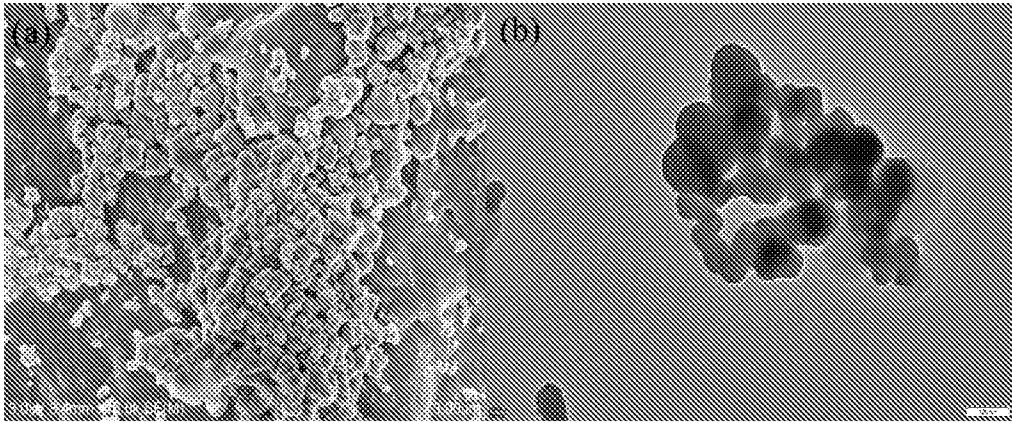


图 2

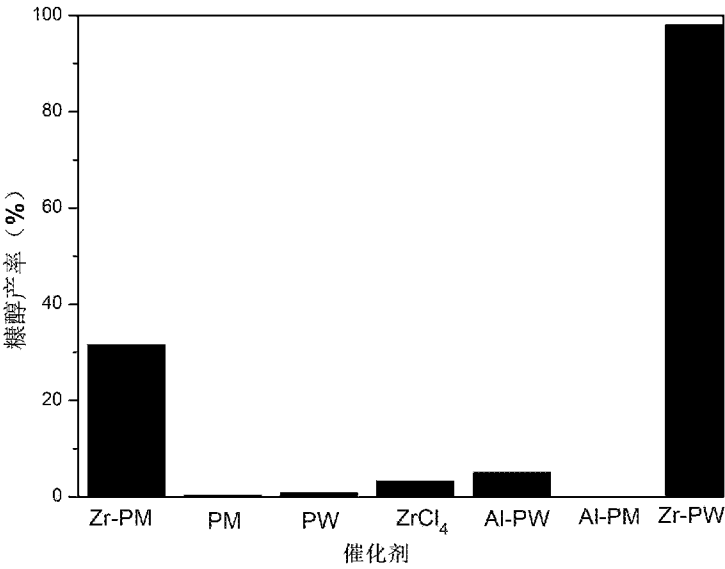


图 3

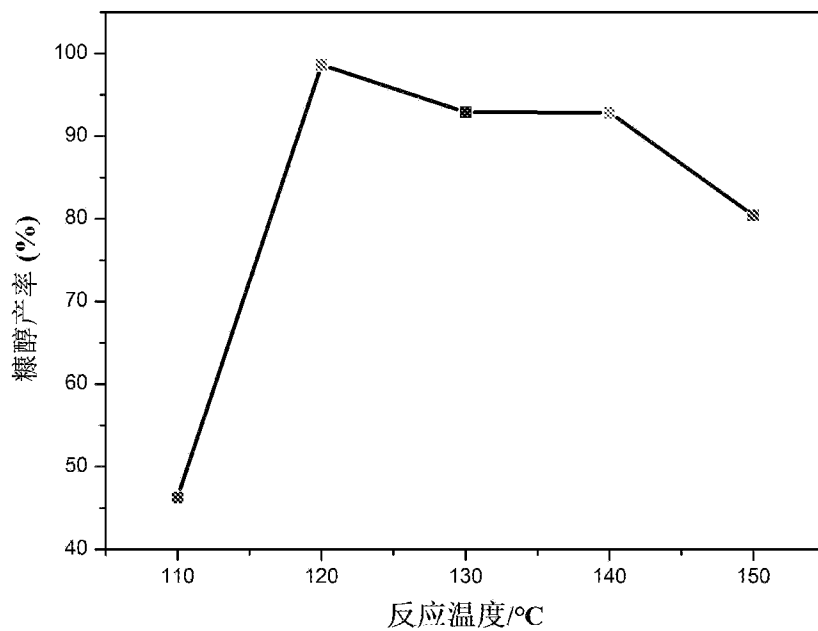


图 4

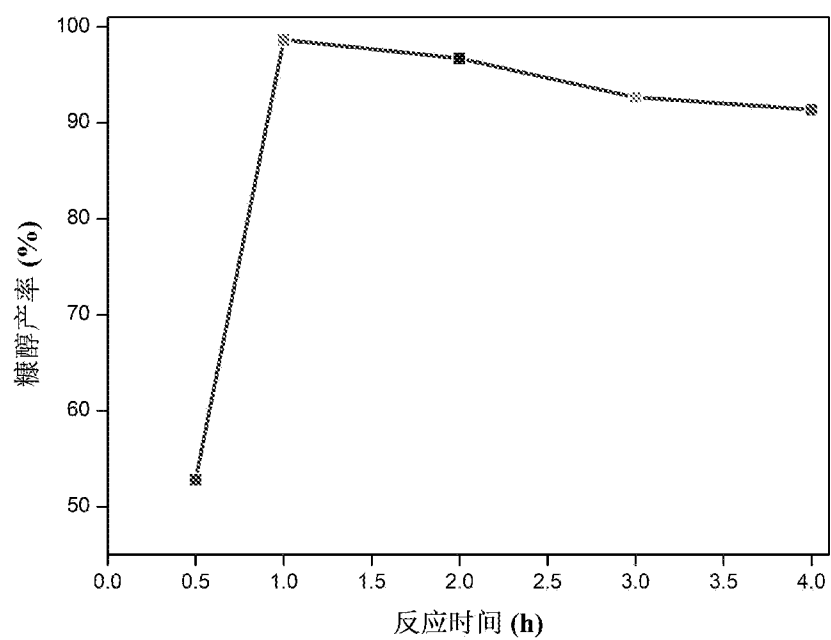


图 5

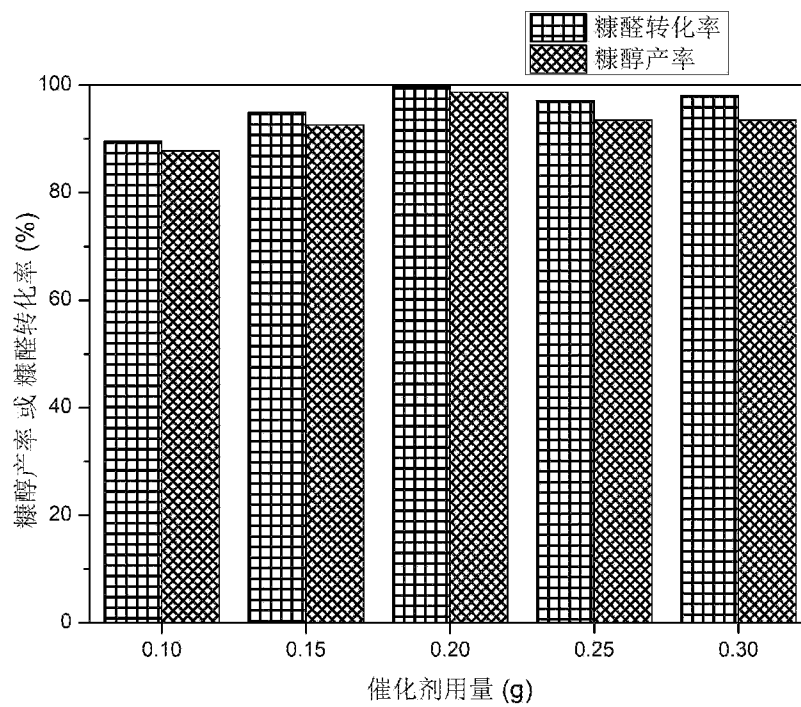


图 6

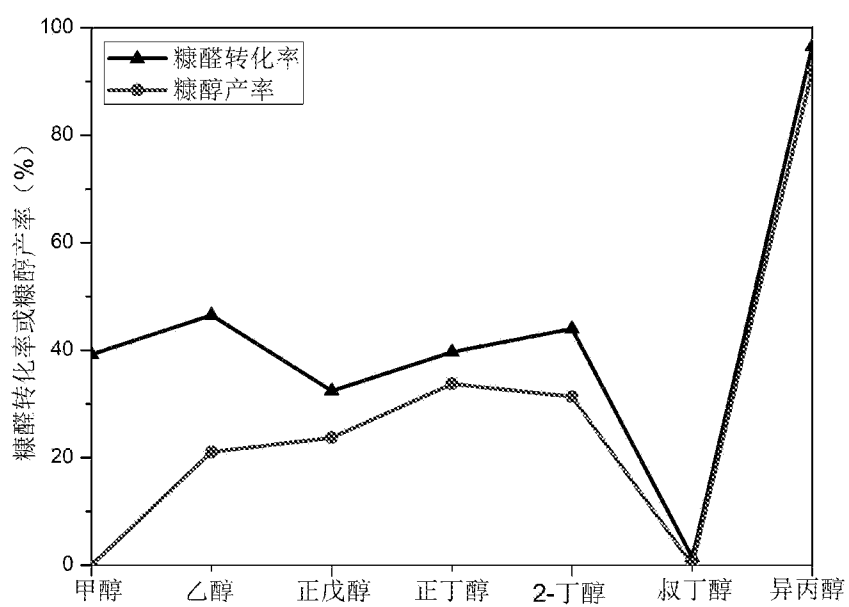


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 31/18(2006.01)i; B01J 27/188(2006.01)i; C07D 307/44(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)

B01J31/-;B01J27/-; C07D307/-

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, CNKI, VEN, web of science: 磷钨酸锆, 钨磷酸锆, 锆, 杂多酸, 磷钨酸, 磷钼酸, 催化, 糠醛, 糠醇, 加氢, 氢化, phosphotungstate, zirconium, heteropoly acid, tungstophosphoric acid, molybdphosphoric acid, cataly+, furfural, furfuryl alcohol, hydrogen+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102066301 A (ARKEMA FRANCE) 18 May 2011 (2011-05-18) description, paragraphs [0022]-[0048], and embodiment 5	1-5
X	CN 102764664 A (ZHANG, Qi) 07 November 2012 (2012-11-07) description, paragraphs [0009]-[0028]	1-5
A	CN 105645372 A (KUNMING TITAN TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 June 2016 (2016-06-08) entire document	1-11
A	CN 108295878 A (WUHAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 July 2018 (2018-07-20) entire document	1-11
A	CN 106008207 A (SHAOYANG UNIVERSITY) 12 October 2016 (2016-10-12) entire document	1-11
A	CN 108276364 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 13 July 2018 (2018-07-13) entire document	1-11



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

10 November 2019

Date of mailing of the international search report

09 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078471

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2017320790 A1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 09 November 2017 (2017-11-09) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/078471

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102066301	A	18 May 2011	WO	2009128555	A2	22 October 2009
				US	8252960	B2	28 August 2012
				TW	I444361	B	11 July 2014
				WO	2009128555	A3	11 March 2010
				EP	2265565	A2	29 December 2010
				PT	2265565	E	06 November 2012
				BR	PI0910629	B1	16 January 2018
				KR	20110004872	A	14 January 2011
				JP	5512543	B2	04 June 2014
				US	2011160491	A1	30 June 2011
				JP	2011518111	A	23 June 2011
				EP	2265565	B1	01 August 2012
				ES	2393304	T3	20 December 2012
				CN	102066301	B	17 December 2014
				WO	2009127889	A1	22 October 2009
				TW	201006793	A	16 February 2010
				KR	101818242	B1	21 February 2018
				BR	PI0910629	A2	22 September 2015
				MY	149709	A	30 September 2013
CN	102764664	A	07 November 2012	None			
CN	105645372	A	08 June 2016	None			
CN	108295878	A	20 July 2018	None			
CN	106008207	A	12 October 2016	CN	106008207	B	02 October 2018
CN	108276364	A	13 July 2018	WO	2019144668	A1	01 August 2019
US	2017320790	A1	09 November 2017	KR	101856709	B1	10 May 2018
				KR	20170124866	A	13 November 2017
				US	10195592	B2	05 February 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/078471

A. 主题的分类

B01J 31/18(2006.01)i; B01J 27/188(2006.01)i; C07D 307/44(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)

B01J31/-;B01J27/-; C07D307/-

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, CNKI, VEN, web of science:磷钨酸锆, 钨磷酸锆, 锆, 杂多酸, 磷钨酸, 磷钼酸, 催化, 糠醛, 糠醇, 加氢, 氢化, phosphotungstate, zirconium, heteropoly acid, tungstophosphoric acid, molybdphosphoric acid, cataly+, furfural, furfuryl alcohol, hydrogen+

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 102066301 A (阿肯马法国公司) 2011年 5月 18日 (2011 - 05 - 18) 说明书第22-48段, 实施例5	1-5
X	CN 102764664 A (张麒) 2012年 11月 7日 (2012 - 11 - 07) 说明书第9-28段	1-5
A	CN 105645372 A (云南铁坦新材料科技股份有限公司) 2016年 6月 8日 (2016 - 06 - 08) 全文	1-11
A	CN 108295878 A (武汉大学) 2018年 7月 20日 (2018 - 07 - 20) 全文	1-11
A	CN 106008207 A (邵阳学院) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 全文	1-11
A	CN 108276364 A (江南大学) 2018年 7月 13日 (2018 - 07 - 13) 全文	1-11

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2019年 11月 10日

国际检索报告邮寄日期

2019年 12月 9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

授权官员

韩翻珍

电话号码 86-010-62084854

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2017320790 A1 (KOREA RES INST CHEMICAL TECH) 2017年 11月 9日 (2017 - 11 - 09) 全文	1-11

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/078471

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	102066301	A	2011年 5月 18日	WO	2009128555	A2	2009年 10月 22日
				US	8252960	B2	2012年 8月 28日
				TW	I444361	B	2014年 7月 11日
				WO	2009128555	A3	2010年 3月 11日
				EP	2265565	A2	2010年 12月 29日
				PT	2265565	E	2012年 11月 6日
				BR	PI0910629	B1	2018年 1月 16日
				KR	20110004872	A	2011年 1月 14日
				JP	5512543	B2	2014年 6月 4日
				US	2011160491	A1	2011年 6月 30日
				JP	2011518111	A	2011年 6月 23日
				EP	2265565	B1	2012年 8月 1日
				ES	2393304	T3	2012年 12月 20日
				CN	102066301	B	2014年 12月 17日
				WO	2009127889	A1	2009年 10月 22日
				TW	201006793	A	2010年 2月 16日
				KR	101818242	B1	2018年 2月 21日
				BR	PI0910629	A2	2015年 9月 22日
				MY	149709	A	2013年 9月 30日
CN	102764664	A	2012年 11月 7日	无			
CN	105645372	A	2016年 6月 8日	无			
CN	108295878	A	2018年 7月 20日	无			
CN	106008207	A	2016年 10月 12日	CN	106008207	B	2018年 10月 2日
CN	108276364	A	2018年 7月 13日	WO	2019144668	A1	2019年 8月 1日
US	2017320790	A1	2017年 11月 9日	KR	101856709	B1	2018年 5月 10日
				KR	20170124866	A	2017年 11月 13日
				US	10195592	B2	2019年 2月 5日