

(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
2014 年 1 月 9 日 (09.01.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/005251 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 29/00 (2006.01) B01J 23/86 (2006.01)
C07C 31/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/001155
- (22) 国际申请日: 2012 年 8 月 28 日 (28.08.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210230079.8 2012 年 7 月 4 日 (04.07.2012) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **易高环保能源研究院有限公司 (ECO ENVIRONMENTAL ENERGY RESEARCH INSTITUTE LIMITED)** [CN/CN]; 中国香港特别行政区北角渣华道 363 号 23 楼, Hong Kong (CN)。 **大连理工大学 (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): **梁长海 (LIANG, Changhai)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。 **肖子辉 (XIAO, Zihui)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。 **徐彬 (XU, Bin)** [CN/CN]; 中国香港特别行政区新界大埔白石角香港科学园科技大道西 10 号科学园 2 期浚湖楼 7 楼 712 室, Hong Kong (CN)。 **王欢 (WANG, Huan)** [CN/CN]; 中国香港特别行政区新界大埔白石角香

港科学园科技大道西 10 号科学园 2 期浚湖楼 7 楼 712 室, Hong Kong (CN)。

- (74) 代理人: **北京嘉和天工知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING ARETE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY)**; 中国北京市朝阳区八里庄西里 98 号住邦 2000 商务中心 3 号楼 1201 室, Beijing 100022 (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 ISOPROPANOL BY CATALYTIC CONVERSION OF CELLULOSE

(54) 发明名称: 催化转化纤维素制异丙醇的方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing isopropanol from cellulose, characterized by subjecting a cellulose to a catalytic reaction for the conversion into isopropanol in the presence of a copper chromite catalyst; wherein the copper chromite catalyst comprises a CuCr_2O_4 active phase or contains an active phase of a group consisting of CuO and Cr_2O_3 ; the weight ratio of cellulose to water is less than 15wt%; and the temperature of the catalytic reaction is 200°C to 270°C .

(57) 摘要: 一种纤维素制异丙醇的方法, 其特征在于: 在铜铬催化剂的存在下, 将纤维素进行催化反应以转化或成异丙醇; 其中, 所述铜铬催化剂包括一种 CuCr_2O_4 活性相或包含一种 CuO 及 Cr_2O_3 所成群组的活性相; 所述纤维素与水的质量比为 15wt% 以下; 以及, 所述催化反应的温度为 200°C 至 270°C 。



WO 2014/005251 A1

催化转化纤维素制异丙醇的方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种制造异丙醇的方法，具体地，涉及一种由纤维素制造异丙醇的方法。

背景技术

- 10 异丙醇是重要的化工产品和原料，是一种性能优良的溶剂，能与乙醇、乙醚、氯仿和水等混溶。异丙醇也是多种有机化合物合成途径中的中间体，可广泛应用于制药、化妆品、塑料、香料、涂料等领域，其中，涂料和油墨是其主要应用领域，约占异丙醇总消费量的50%。此外，异丙醇经脱水即可获得另一种重要的工业品丙烯，工业上对丙烯的需求量极高。

- 15 目前现有生产异丙醇的主要方法是丙烯水合法，根据是否生成中间产品，又可分为丙烯间接水合法和丙烯直接水合法。然而，由于丙烯可用于生产聚丙烯、苯酚、丙酮、丁醇、辛醇、丙烯腈、环氧丙烷、丙烯酸以及异丙醇等产品，因此对于丙烯的需求量极高，必然导致丙烯的资源短缺。因此，仍有需要开发其它生产异丙醇的工艺，特别是不同于丙烯的原料。

- 20 纤维素是地球上产量最大的可再生资源，来源丰富，例如农业生产中剩余的秸秆，林业生产的废料等等。因此充分利用廉价的纤维素转化为高价值的化学品具有很重要的意义。与其它可再生资源相比较，由于纤维素不能被食用，从而最大限度地消除了生物质能源转化过程可能对人类的粮食安全造成不良的影响。

- 25 由于纤维素存在分子键及分子内氢键，具有非常稳定的结构，现有技术通常先以酸作为催化剂将纤维素水解为葡萄糖，然后再氢解为其它化学品。

- 30 在从纤维素的催化转化制多元醇的工艺中，大多采用分子筛负载的贵金属催化剂，此种催化剂的成本很高，且产物选择率不易控制。已有采用镍-钨（Ni-W）催化剂对纤维素进行催化，但主要产物是乙二醇，例如可参考中国专利 CN 101723802、CN101735014A等。目前还没有从纤维素催化制备以异丙醇为主的产物的已有技术。

- 35 在纤维素催化转化的其它先前技术中，为了增加转化率和目标产物的收率，也会在反应体系中加入一些矿物酸，因此产生大量的废水。并且，因为添加了酸，对反应设备的要求也会增加。

另有先前技术显示，在催化转化的步骤之前，纤维素必需经过若干前期处理才能达到比较好的催化效果，例如机械球磨、切碎、打浆、氢氧化钠溶液或液氨等其它化学试剂处

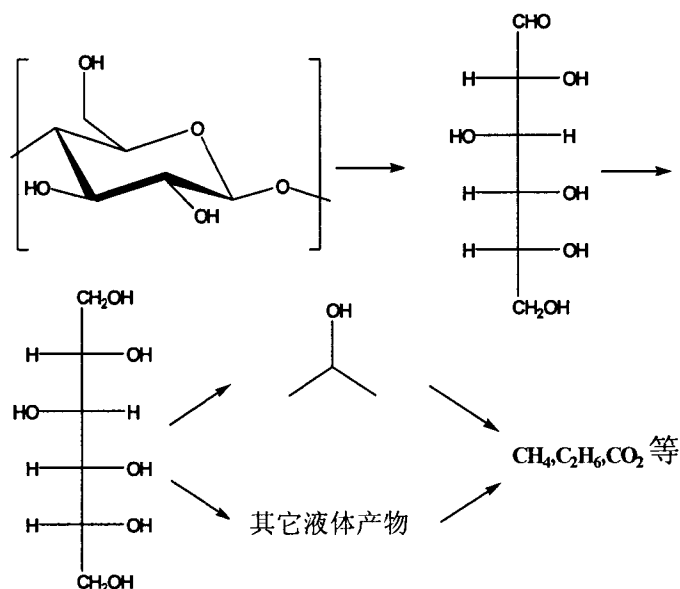
理、离子电子辐射、微波超声处理、蒸汽爆破等，以降低纤维素的结晶度，并提高纤维素的反应性。这些繁琐的前期处理提高了制造成本，不利于工业化的应用。

除了前述酸的添加与前期处理的难点以外，已有很多文献和专利都显示了在催化工艺中，无法提高纤维素与水的质量比，其反应浓度很低，同时对产品分离和提纯要求都很高。尤其是在高纤维素与水的质量比的条件下，容易产生结焦的现象，大幅地影响催化转化的进行，更不利于设备的运作及管理。

发明内容

本发明提供了一种从纤维素制异丙醇的方法，其特征在于：在铜铬催化剂的存在下，将较纯的纤维素原料进行一步催化反应以转化成异丙醇。较纯的纤维素原料是指纤维素含量超过 85wt% 的原料。纤维素主要来源有麻、麦秆、稻草、甘蔗渣等。其中主要的杂质有半纤维素，木质素及部分矿物盐，所以大量的杂质会影响催化活性及目标产物的产率，一般需要一个提纯的前处理过程，纯度达到 85% 以上即可，提纯过程可参考《染整技术, 2011, 33, 12-16》。

藉由本发明所提供的铜铬催化剂，可将纤维素一步直接催化转化成异丙醇，且所述铜铬催化剂具有优异的异丙醇选择率。使用铜铬催化剂催化转化纤维素的反应路径如下所示，首先将纤维素水解成葡萄糖，接着将葡萄糖加氢形成山梨醇，进而氢解而形成包括异丙醇的产物。本发明的转化能够“一步”完成，即上述“水解—加氢—氢解”等反应能够在实际的工业系统中的单个反应环节中完成。



于一实施例中，所述铜铬催化剂包括一种 CuCr₂O₄ 活性相，或是包括一种 CuCr₂O₄ 活性相以及一种 CuO 及 Cr₂O₃ 所成群组的活性相，例如，CuCr₂O₄ 的结构、CuCr₂O₄/CuO 的结构、CuCr₂O₄/Cr₂O₃ 的结构等，其中所包含的铜与铬的摩尔比为 0.25 或以上，例如，Cu/Cr

的摩尔比为 0.3、0.5、1、1.5、2、2.5、4、5、6、8 等。于一较佳实施例中，Cu/Cr 的摩尔比为 0.5 或以上。

与现有技术相比较，本发明的方法能在较高的纤维素与水的质量比（以水为介质，纤维素质量/水的质量）下进行催化。于一些实施例中，纤维素与水的质量比为 0.1-10 wt%，并可达 15 wt%。

于一实施例中，所述催化反应的温度为 200℃ 以上至 270℃ 以下，较佳为 220℃ 以上至 260℃ 以下。

依据本发明的催化反应的介质可以为水。于一实施例中，将包含纤维素与水的质量比为 15 wt% 以下的纤维素的原料，在以水为介质的环境中，200℃ 至 270℃ 的反应温度下，在包括 CuCr_2O_4 活性相且铜/铬的摩尔比为 0.25 或以上的铜铬催化剂的存在下，一步催化转化成异丙醇。

于一较佳实施例中，将包含纤维素与水的质量比为 0.1-10 wt% 的纤维素的原料，在以水为介质的环境中，220℃ 至 260℃ 的反应温度及 5-8 MPa 的反应压力下，藉由铜铬催化剂一步催化转化成异丙醇；其中，所述铜铬催化剂包括 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ 的结构，且铜/铬的摩尔比为 0.5 或以上。于较佳实施例中，依据本发明的方法所得异丙醇的收率，以用于催化反应的纤维素总重为基础计算，可达 25% 以上，通常可达 45% 以上。于更佳实施例中，异丙醇的收率达 50% 以上，例如 55% 以上、60% 以上、65% 以上、70% 以上、80% 以上等。

本发明提供了一种从纤维素一步直接催化转化制异丙醇的技术，以水为介质，不需要另外添加酸等添加剂，采用铜铬催化剂进行催化转化，可达到很好的活性及选择性。以本发明的技术，能在较高的纤维素与水的质量比下进行催化，并有效的防止结焦现象，且即使纤维素没有经过前处理，仍能达到比较理想的结果。本发明的技术兼具绿色简单且能达到较高的异丙醇收率，极适合应用于工业量产。依据本发明的方法可使纤维素的转化率达 30% 以上，通常可达 50% 以上。于部分实施例中，依据所设定的反应参数，纤维素的转化率达 60% 以上，较佳可达 80% 以上，更佳可达 90% 以上或甚至 100%。

附图说明

图 1 显示铜铬催化剂的 X 光衍射 (XRD) 图谱。

具体实施方式

一、铜铬催化剂制备

本实施例中的催化剂的制备可参考 C. Liang, Z. et al., Catal. Lett. (2009), 130,

169-176; Z. Ma et al., J. Mater. Chem. (2010), 20,755-760; 以及 Z. Xiao et al., Ind. Eng. Chem. Res. (2011), 50, 2031-2039, 此处以参考文献的方式将全文并入本发明。具体可以采用如下方法:

5 (1) 溶胶凝胶法

配制 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液 (金属质量浓度为 0.3 公克/毫升 (g/mL)), 控制金属 Cu/Cr 摩尔比分别为 0.25、0.5、1、2 和 4。在 60°C 下, 边搅拌边加入环氧丙烷 18mL 得到凝胶。经 85°C 干燥过夜后, 在 500°C 空气气氛下焙烧 2 小时(h) 得到铜铬催化剂。

10

(2) 碳模板法

配制 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇和水的混合溶液, 控制金属 Cu/Cr 摩尔比为 0.5, 在室温下等体积浸渍在高比表活性炭上。经 85°C 干燥过夜后, 在 500°C 空气气氛下焙烧 2 小时得到铜铬催化剂。

15

(3) 商业催化剂

商业铜铬催化剂购自南方化学, 催化剂呈现柱状, 需研磨成粉末状方可使用。

20 对于本发明所采用的铜铬催化剂, 以不同的 Cu/Cr 摩尔比进行制备会影响催化剂的晶相。此外, 活性相 CuCr_2O_4 的生成对所述铜铬催化剂也相当重要, 因为活性相 CuCr_2O_4 相对而言能实现较高的纤维素转化率和异丙醇收率。图 1 显示以溶胶凝胶法制备的铜铬催化剂的 X 光衍射 (XRD) 图谱, 结果显示除了 300°C 焙烧所得的催化剂外, 表 1 所列 Cu-Cr 催化剂皆可形成活性相 CuCr_2O_4 。

25

表 1、以不同的 Cu/Cr 摩尔比制备的催化剂晶相

Cu/Cr 摩尔比	主要晶相
0.25	CuCr_2O_4 , Cr_2O_3
0.5	CuCr_2O_4
1	CuCr_2O_4 , CuO
2	CuCr_2O_4 , CuO
4	CuCr_2O_4 , CuO
4 ^a	CuO , Cr_2O_3

^a 项使用的催化剂焙烧温度为 300°C, 其它为 500°C。

二、对纤维素的催化反应

30

在进行催化反应前, 先将铜铬催化剂在氢气下以 300°C 还原 2 小时。

在一个实施例中，将纤维素（例如购自百灵威化学，型号为 Avicel pH-101 的纤维素）和一定量的水加入到 50mL 高压反应釜中进行反应，反应气氛为氢气，反应压力控制在 4-8MPa 之间，温度范围为 200-270℃，纤维素与水的质量比选取范围为 15wt% 以下。催化反应所得产物主要为液相产物，而气相产物（如 CH₄、C₂H₄、CO₂ 等）很少。分析所得液相产物，并计算转化率和收率，计算公式为：

转化率（%）= 被转化的纤维素质量/初始纤维素总质量 × 100%

收率（%）= 产品的质量/初始纤维素总质量 × 100%。

发明人分别测试了各参数条件对催化反应的影响。

(1) Cu/Cr 摩尔比对催化反应的影响

以前述不同制备方法、来源、Cu/Cr 摩尔比的铜铬催化剂进行测试。反应条件为：纤维素与水的质量比 1 wt%，催化剂 0.3g，反应压力 6MPa，反应温度 220℃，搅拌速度 900rpm，反应时间为 0.5h。结果如表 2 所示。

表 2、Cu/Cr 摩尔比对催化反应的影响

Cu/Cr 摩尔比	纤维素 转化率（%）	收率（%）				
		异丙醇	乙二醇	1,2-丙二醇	山梨醇	其它 ^a
0.25	52.1	16.8	3.3	4.2	17.5	10.3
0.5	64.2	25.1	4.2	5.9	18.1	10.9
0.5 ^b	60.2	1.1	11.3	10.7	7.5	29.6 (甘油 14.3)
0.5 ^c	65.1	10.4	9.6	13.5	13.6	18.0 (甘油 9.1)
1	71.9	33.6	3.1	5.6	16.2	13.4
2	80.2	53.5	2.7	4.1	11.4	8.5
4	91.1	61.9	0.2	1.8	10.1	17.4
4 ^d	20.4	3.4	1.6	8.9	2.1	4.4

^a 项包含一些不能确定其组成的液相产物和气相产物。

^b 项使用商业铜铬催化剂，^c 项使用碳模板法制备的铜铬催化剂、其余为溶胶凝胶法制备的铜铬催化剂，^d 项为 300℃焙烧的催化剂。

比较上述三种铜铬催化剂，在相同 Cu/Cr 摩尔比的情况下，以溶胶凝胶法制备的催化剂和以碳模板法制备的催化剂对纤维素的转化率相当（64.2%与 65.1%），但溶胶凝胶法制备的催化剂的异丙醇收率明显高很多。碳模板法制备的催化剂对产品的选择性则分布较广。商业铜铬催化剂对纤维素转化率活性略差，约 60.2%，且所得产物主要为甘油、1,2-丙二醇和乙二醇，此三者的收率相似，但对异丙醇的选择率很差，仅 1.1%。对于相同 Cu/Cr 摩尔比的铜铬催化剂而言，该等催化反应的差异可能归因于催化剂的一些物理化学性质的

变化，例如比表面积、表面物种等因素。

又，如表 2 所示，对于溶胶凝胶法制备的铜铬催化剂，随着 Cu/Cr 摩尔比的增加，纤维素的转化率增加，且异丙醇的收率增高，此结果与 Cu-Cr 催化剂的结构有关。参照表 1 的主要晶相及表 2 的催化反应结果，当 Cu/Cr 摩尔比小于形成 CuCr_2O_4 的化学计量比 0.5 时，形成一种 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 的结构，已可使纤维素的转化率达 50% 以上，且以异丙醇及山梨醇为主要产物；而当该比例大于 0.5 时，则形成 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ 的结构，其中 CuCr_2O_4 的形成能增加铜铬催化剂的分散度，使来源于 CuCr_2O_4 的铜具有更高的催化活性，且当催化剂的总量相同时，Cu/Cr 摩尔比增加使得活性铜的含量也增加，在反应时间 0.5 小时已使纤维素转化率达 60% 以上，甚至可达 90% 以上，而异丙醇的选择率也显著提升，可达 25%-62%。对于没有形成活性相 CuCr_2O_4 的催化剂来说，显示了较低的纤维素转化率和异丙醇的收率。表 2 证实了 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ 的结构更有利于催化反应的进行及目标产品异丙醇的选择率。同时活性相 CuCr_2O_4 的形成能够明显提高催化剂的活性。

(2) 反应温度对催化反应的影响

以溶胶凝胶法制备的铜铬催化剂 (Cu/Cr=4) 进行催化反应。反应条件为：纤维素与水的质量比 1 wt%，催化剂 0.3g，反应压力 6MPa，搅拌速度 900rpm，反应时间为 0.5h。结果如表 3 所示。

表 3、反应温度对催化反应的影响

反应温度 (°C)	纤维素 转化率 (%)	收率 (%)				
		异丙醇	乙二醇	1,2-丙二醇	山梨醇	其它 ^a
200	32.5	11.6	0.5	0.3	1.6	18.5
220	91.1	61.9	0.2	1.8	10.1	17.1
245	100	68.1	7.1	4.6	16.0	4.2
260	100	70.2	12.3	5.1	3.4	9.0
270	100	40.3	14.3	14.7	2.8	27.9

^a 包含一些不能确定其组成的液相产物和气相产物

如表 3 所示，随着反应温度的增加，纤维素转化率也迅速提升。反应温度从 200°C 增加到 220°C 时，纤维素转化率立即跃升至超过 90%，而反应温度达 240°C 以上时，转化率即达 100%。大体而言，异丙醇的收率亦随温度增加而升高，但反应温度超过 260°C，异丙醇的收率则开始降低。

由于高温有利于纤维素水解和后续的氢解作用，所以在适当的温度范围内，随着温度的升高，纤维素的转化率、异丙醇和山梨醇的收率均明显增加。但是当温度升高到一定程度 (245°C) 时，纤维素水解趋于完全；若继续升温 (260°C)，会使山梨醇的氢解作用变得尤其明显，亦即，山梨醇会继续氢解成其它小分子产品而使得收率降低，但此时对异丙

醇影响低，其仍维持相当良好的收率。若再继续升温（270℃），异丙醇在高温下也会进一步氢解成其它气相产物，因而在 270℃ 的反应温度下，异丙醇收率降低，其它未知产品的收率则明显提升。

5 (3) 反应压力对催化反应的影响

以溶胶凝胶法制备的铜铬催化剂（Cu/Cr=4）进行催化反应。反应条件为：纤维素与水的质量比 1 wt%，催化剂 0.3g，反应温度 220℃，搅拌速度 900rpm，反应时间为 0.5h。结果如表 4 所示。

10

表 4、反应压力对催化反应的影响

反应压力 (MPa)	纤维素 转化率 (%)	收率 (%)				
		异丙醇	乙二醇	1,2-丙二醇	山梨醇	其它 ^a
4	42.1	20.5	2.2	4.9	7.8	6.7
5	79.6	53.4	1.6	3.4	9.6	11.6
6	91.1	61.9	0.2	1.8	10.1	17.1
7	100	63.2	7.3	6.4	12.4	10.7
8	100	60.1	8.9	8.4	8.3	14.3

^a 包含一些不能确定其组成的液相产物和气相产物

15 如表 4 所示，当氢压增大，纤维素转化率随之提升，而目标产物异丙醇的收率则先迅速增加，接着趋于稳定。另外，观察山梨醇的收率则呈现抛物线的趋势，显然增加反应压力有利于纤维素转化，但进一步增加反应压力，则使山梨醇的氢解作用增强，使山梨醇的收率降低，从而使乙二醇和 1,2-丙二醇的收率增加。当反应压力达 8MPa 时，异丙醇可能发生后续氢解，使得收率略降，但总体而言，反应压力对异丙醇后续氢解的影响没有反应温度的影响大。

20

(4) 反应时间对催化反应的影响

25 以溶胶凝胶法制备的铜铬催化剂（Cu/Cr=4）进行催化反应。反应条件为：纤维素与水的质量比 1 wt%，催化剂 0.3g，反应温度 220℃，反应压力 6MPa，搅拌速度 900rpm。结果如表 5 所示。

表 5、反应时间对催化反应的影响

反应时间 (h)	纤维素 转化率 (%)	收率 (%)				
		异丙醇	乙二醇	1,2-丙二醇	山梨醇	其它 ^a
0.25	50.5	34.2	0.3	1.2	7.8	7.0
0.5	91.1	61.9	0.2	1.8	10.1	17.1
1	100	62.4	2.4	3.7	11.6	19.9
2	100	62.6	4.3	3.4	8.4	21.3
4	100	60.4	3.5	4.6	7.9	23.6

^a 包含一些不能确定其组成的液相产物和气相产物

反应时间 1 小时即可达到 100%的纤维素转化率，而异丙醇的收率在反应时间 0.5 小时即可达到稳定，4 小时则开始略降，应为长时间的反应条件使得后续氢解发生的机率较高所致，观察山梨醇的收率也呈现同样趋势。

(5) 纤维素与水的质量比对催化反应的影响

以溶胶凝胶法制备的铜铬催化剂 (Cu/Cr=4) 进行催化反应。反应条件为：催化剂 0.3g，反应温度 220℃，反应压力 6MPa，搅拌速度 900rpm，反应时间分别为 0.5h 及 5h。结果如表 6 所示。

表 6、纤维素与水的质量比对催化反应的影响

纤维素 与水的 质量比 (wt%)	反应 时间 (h)	纤维素 转化率 (%)	收率 (%)					
			异丙醇	己二醇	1,2,6-己三醇	异山梨醇	山梨醇	其它 ^a
3	0.5	60.6	15.1	5.7	8.5	1.9	10.7	18.7
6	0.5	49.8	10.2	4.5	4.1	1.6	12.6	16.8
10	0.5	33.4	9.1	3.4	3.2	1.2	8.1	8.4
15	0.5	29.6	8.4	5.6	2.6	1.4	9.3	2.3
3	5	100	6.2	14.9	19.5	4.1	21.3	34.0
6	5	100	5.3	13.8	18.7	4.7	25.8	31.7
10	5	95.6	5.0	15.5	14.6	6.8	27.0	31.1

^a 包含一些不能确定其组成的液相产物和气相产物

如表 6 所示，纤维素与水的质量比对催化反应有显著影响。当纤维素与水的质量比增加时，纤维素的转化率呈下降趋势，异丙醇的收率也慢慢降低，这可能与反应物和产物在催化剂上的吸附平衡和传质有关，大量的纤维素覆盖着活性位点，产生的产品又不能有效的从活性位点脱附，导致转化率降低。

延长反应时间，发现仅纤维素的转化率增加，但是并未增进异丙醇的收率，正如前面所说，延长时间会使异丙醇发生后续氢解。在高纤维素与水的质量比条件下，产生了如异山梨醇，己二醇和己三醇高碳多元醇，进一步说明产品竞争吸附的问题，催化剂没有足够的活性位点将山梨醇氢解为低碳多元醇。

5

另外，在此实验条件下，即使纤维素与水的质量比增加到 15 wt%，也没有出现结焦的现象，说明此种铜铬催化剂很好地防止了高纤维素与水的质量比氢解过程中结焦的现象。

10

(6) 高纤维素与水的质量比对催化反应的影响

以溶胶凝胶法制备的铜铬催化剂 (Cu/Cr=4) 进行催化反应。反应条件为：纤维素与水的质量比 10wt%，催化剂 0.3g，反应温度 220℃，反应压力 6MPa，搅拌速度 900rpm。结果如表 7 所示。

15

表 7、反应时间对催化反应的影响

反应时间 (h)	纤维素转化率 (%)	收率 (%)					
		异丙醇	己二醇	1,2,6-己三醇	异山梨醇	山梨醇	其它 ^a
0.5	33.4	15.1	3.4	3.2	1.2	8.1	2.4
1	56.2	11.5	4.1	5.8	2.5	12.0	20.3
2	76.8	8.2	7.6	11.4	4.1	18.1	27.4
5	95.6	5.0	15.5	14.6	6.8	27.0	26.7
8	98.6	4.4	13.8	16.3	7.1	15.6	41.4
23	100	4.0	13.9	17.7	7.2	10.1	47.1

^a 包含一些不能确定其组成的液相产物和气相产物

在 10wt% 的高纤维素与水的质量比条件下，其反应时间对催化反应的影响，类似于使用低纤维素与水的质量比。整体而言，纤维素转化率随时间延长而增加，但异丙醇收率随之降低，显然在高纤维素与水的质量比的条件下，延长反应时间更有利于异丙醇及山梨醇等后续的氢解作用，造成其它产物的收率提高。

本发明首次开发出一种从生物质制异丙醇的新工艺路径，可从纤维素一步直接催化转化制异丙醇，不需要另外添加酸等添加剂，因此对设备要求不高，也不会制程中产生大量的废水。且本发明的铜铬催化剂可达到很好的活性及选择性，且制备过程简单，价格低廉。以本发明的技术，生产条件比较温和，能耗较低，且能在较高的纤维素与水的质量比下进行催化，并有效的防止结焦现象。

从纤维素一步直接催化转化制异丙醇，解决了现有从丙烯水合制异丙醇的原料短缺的问题。同时，利用本发明方法所制得的异丙醇经脱水后即可形成丙烯，反而能作为丙烯的

来源，有效弥补丙烯市场供不应求的现况。

总的来说，本发明的技术兼具绿色简单且能达到较高的异丙醇收率，极适合应用于工业量产。

5

上面以示例性而非限制性的方式描述了本发明及其若干实施例。本领域的普通技术人员在阅读了本说明书后能够联想到其他可替代的实施方案，这些实施方案也在本发明的范围之内。

权利要求

1.一种从纤维素制备异丙醇的方法，其特征在于：在铜铬催化剂的存在下，将纤维素进行催化反应以转化成异丙醇。

5

2. 依据权利要求 1 所述的方法，其中，所述转化在单个工业反应环节中完成。

3. 依据权利要求 1 所述的方法，其中，所述铜铬催化剂包括 CuCr_2O_4 活性相。

10

4.依据权利要求 1 所述的方法，其中，所述铜铬催化剂包括 CuO 或 Cr_2O_3 的活性相。

5.依据权利要求 1-4 中任意之一所述的方法，其中，所述铜铬催化剂以溶胶凝胶法制备。

15

6.依据权利要求 1-4 中任意之一所述的方法，其特征在于，所述催化反应不存在酸添加剂。

7.依据权利要求 1-4 中任意之一所述的方法，其中，所述铜铬催化剂中的铜/铬的摩尔比为 0.25 以上。

20

8.依据权利要求 7 所述的方法，其中，所述铜铬催化剂中铜/铬的摩尔比为 0.5 以上。

9.依据权利要求 1-4 中任意之一所述的方法，其中，所述催化反应的介质为水。

25

10.依据权利要求 9 所述的方法，其中纤维素与水的质量比为 15 wt%以下。

11.依据权利要求 10 所述的方法，其中，所述纤维素与水的质量比为 0.1-10 wt%。

12.依据权利要求 1-4 中任意之一所述的方法，其中，所述催化反应的温度为 200°C 至 270°C 。

30

13.依据权利要求 12 所述的方法，其中，所述催化反应的温度为 220°C 至 260°C 。

14. 依据权利要求 1-4 中任意之一所述的方法，其中，所述催化反应的压力为 5 至 8 MPa。

35

15.一种纤维素制异丙醇的方法，其特征在于：在以水为介质，纤维素与水的质量比为 0.1-10 wt%，反应温度为 220°C 至 260°C 及压力为 5-8 MPa 的反应条件下，藉由铜铬催化剂一步催化转化成异丙醇；其中，所述铜铬催化剂包括 $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{CuO}$ 的结构，且铜/铬

的摩尔比为 0.5 以上。

16.依据权利要求 15 所述的方法，其中，所述铜铬催化剂是以溶胶凝胶法制备。

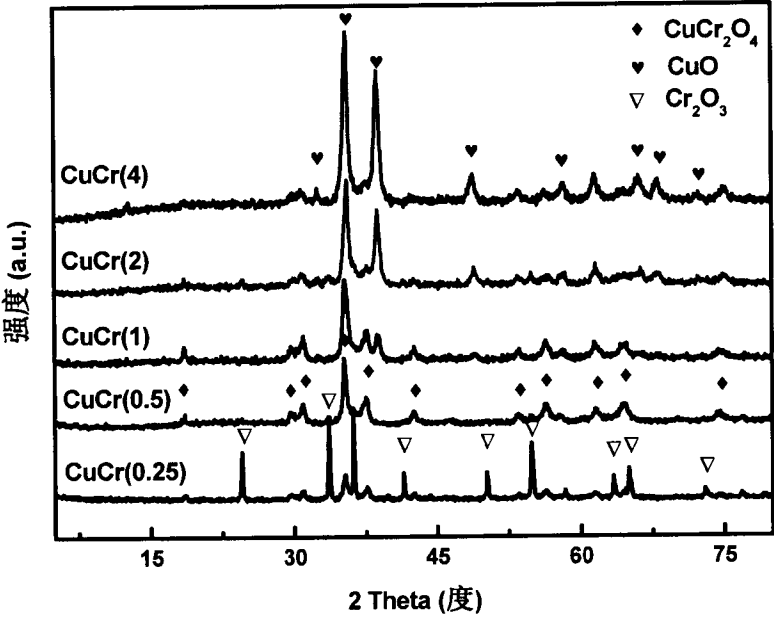


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/001155

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 29/-; C07C 31/-; B01J 23/-

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, ISI: ECO ENVIRONMENTAL PROT ENERGY RES INST CO LTD, UNIV DALIAN TECHNOLOGY, changhai liang, zihui xiao, bin xu, huan wang, +propanol?, +propyl w alcohol?, cellulose+, copper, cuprum, cu, chrome, chromium, cr

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Li Yinyan, Production Technology and Market Trends of Isopropyl Alcohol, Fine and Specialty Chemicals, December 2011, vol. 19, no. 12, pages 8-11, ISSN 1008-1100, part 1	1-16
A	CN 1927794 A (AIR PROD & CHEM INC.) 14 March 2007 (14.03.2007) the whole document	1-16
A	CN 101723802 A (CAS DALIAN CHEM & PHYSICAL INST) 09 June 2010 (09.06.2010) the whole document	1-16

☐ 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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“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	“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 March 2013 (19.03.2013)	Date of mailing of the international search report 28 March 2013 (28.03.2013)
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, Ying Telephone No. (86-10) 62084568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/001155

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1927794 A	14.03.2007	AU 2006204662 A1	22.03.2007
		AU 2006204662 B2	28.08.2008
		CA 2558194 A1	07.03.2007
		CA 2558194 C	14.07.2009
		CN 1927794 B	29.09.2010
		DE 602006003160 D1	27.11.2008
		EP 1762554 A1	14.03.2007
		EP 1762554 B1	15.10.2008
		IN 200601615 I4	22.06.2007
		IN 232251 B	27.03.2009
		JP 2007070358 A	22.03.2007
		KR 20070028230 A	12.03.2007
		MX 2006010144 A1	01.03.2007
		MX 264246 B	30.01.2009
		TW 200712043 A	01.04.2007
		US 7041857 B1	09.05.2006
		ZA 200607424 A	25.06.2008
CN 101723802 A	09.06.2010	CA 2725248 A1	29.04.2010
		EP 2338867 A1	29.06.2011
		MX 2010011284 A	10.11.2010
		MX 305208 B	13.11.2012
		US 2010256424 A1	07.10.2010
		US 7960594 B2	14.06.2011
		WO 2010045766 A1	29.04.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/001155

Continuation:

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 29/00 (2006.01) i

C07C 31/10 (2006.01) n

B01J 23/86 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/001155

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 29/-; C07C 31/-; B01J 23/-

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; ISI; 易高环保能源, 大连理工, 梁长海, 肖子辉, 徐彬, 王欢, 丙醇, 异丙醇, 仲丙醇, 二甲基丙醇, 甲基乙醇, 纤维素, 糖, 铜, 铬, +propanol?, +propyl w alcohol?, cellulose+, copper, cuprum, cu, chrome, chromium, cr

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	李银彦, 异丙醇生产技术及市场展望, 精细与专用化学品, 12 月 2011, 19 卷, 第 12 期, 第 8-11 页, ISSN 1008-1100, 第 1 部分	1-16
A	CN 1927794 A (气体产品与化学公司) 14.3 月 2007 (14.03.2007) 全文	1-16
A	CN 101723802 A (中国科学院大连化学物理研究所) 09.6 月 2010 (09.06.2010) 全文	1-16

☐ 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
19.3 月 2013 (19.03.2013)

国际检索报告邮寄日期
28.3 月 2013 (28.03.2013)

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) **62084568**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/001155

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1927794 A	14.03.2007	AU 2006204662 A1	22.03.2007
		AU 2006204662 B2	28.08.2008
		CA 2558194 A1	07.03.2007
		CA 2558194 C	14.07.2009
		CN 1927794 B	29.09.2010
		DE 602006003160 D1	27.11.2008
		EP 1762554 A1	14.03.2007
		EP 1762554 B1	15.10.2008
		IN 200601615 I4	22.06.2007
		IN 232251 B	27.03.2009
		JP 2007070358 A	22.03.2007
		KR 20070028230 A	12.03.2007
		MX 2006010144 A1	01.03.2007
		MX 264246 B	30.01.2009
		TW 200712043 A	01.04.2007
		US 7041857 B1	09.05.2006
		ZA 200607424 A	25.06.2008
CN 101723802 A	09.06.2010	CA 2725248 A1	29.04.2010
		EP 2338867 A1	29.06.2011
		MX 2010011284 A	10.11.2010
		MX 305208 B	13.11.2012
		US 2010256424 A1	07.10.2010
		US 7960594 B2	14.06.2011
		WO 2010045766 A1	29.04.2010

续

A. 主题的分类

C07C 29/00 (2006.01) i

C07C 31/10 (2006.01) n

B01J 23/86 (2006.01) n