

(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
2016 年 11 月 17 日 (17.11.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/180000 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 31/20 (2006.01) *C07C 29/149* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/095076
- (22) 国际申请日: 2015 年 11 月 20 日 (20.11.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510246426.X 2015 年 5 月 13 日 (13.05.2015) CN
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 王爱琴 (WANG, Aiqin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 徐刚 (XU, Gang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 张涛 (ZHANG, Tao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 郑明远 (ZHENG, Mingyuan); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 庞纪峰 (PANG, Jifeng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王华 (WANG, Hua); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号, Liaoning 110004 (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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))。

(54) Title: TWO-STEP ETHYLENE GLYCOL AND 1,2-PROPYLENE GLYCOL PREPARATION METHOD USING CELLULOSE

(54) 发明名称: 一种纤维素两步法制备乙二醇和 1,2-丙二醇的方法

(57) Abstract: Provided is a two-step ethylene glycol and 1,2-propylene glycol preparation method using cellulose, comprising the following steps: (1) in an alcohol solvent system using cellulose as the raw material, reacting with alcohol under the effect of a first catalyst to produce glycolate and lactate; (2) adding a second catalyst to the mixed liquid product obtained from step (1), and performing hydrogenation by introducing hydrogen so as to obtain ethylene glycol and 1,2-propylene glycol. In the present invention, by means of the two-step reactions performed in alcohol, namely, esterification and hydrogenation, the cellulose conversion rate may reach 100% and the production rate for ethylene glycol and 1,2-propylene glycol may reach 70% or higher while reducing separation cost, thereby providing a new approach to comprehensive and highly effective cellulose usage.

(57) 摘要: 本发明提供了一种纤维素两步法制备乙二醇, 1,2-丙二醇的方法。包括如下步骤: (1) 醇溶剂体系中以纤维素为原料, 在第一催化剂作用下与醇反应生成乙醇酸酯, 乳酸酯; (2) 向步骤(1)得到的液体混合产物加入第二催化剂, 通入氢气进行加氢得到乙二醇、1,2-丙二醇。本发明通过醇中酯化和加氢两步反应, 纤维素转化率可达到 100%, 乙二醇、1,2-丙二醇产率可达 70% 以上, 同时降低了分离成本, 为高效综合利用纤维素提供了一条新途径。



WO 2016/180000 A1

一种纤维素两步法制备乙二醇和 1,2-丙二醇的方法

技术领域

5 本发明涉及纤维素生产领域，特别是涉及一种纤维素两步法制备乙二醇，1,2-丙二醇的方法。

背景技术

生物质是唯一可再生的有机碳资源，是替代石油生产燃料和化学品的理想选择。因此发展生物质转化制燃料和化学品的新路线和新方法，是未来可持续能源体系发展的重要目标。生物质中主要一部分是纤维素，因此纤维素的有效利用成为研究重点。

多元醇如乙二醇，1,2-丙二醇是重要的能源液体燃料，也是非常重要的聚酯原料，工业主要采用石油路线，即乙烯、丙烯环氧后水合得到乙二醇、1,2-丙二醇【文献 1：何立，乙二醇合成技术研究进展，工业催化，2010,14（6）,11-15.文献 2：郑军，1,2-丙二醇国内外生产现状及发展前景，热固性树脂，2009,24（1）,58-62】，该方法技术难度大，效率低，能耗高且污染严重。目前从生物质出发水解加氢制备乙二醇，1,2-丙二醇被视为纤维素转化的新型利用途径，【文献 3：一种纤维素制乙二醇的方法，CN101723802A.文献 4：一种生产乙二醇和 1,2-丙二醇的方法，CN101768050A.文献 5：碳化钨催化剂及其制备和在纤维素制乙二醇反应中的应用，CN101648140】，此方法不仅可以开辟新的合成路径，实现由廉价纤维素得到高经济价值的产品，而且在转化过程中纤维素中葡萄糖单元的羟基得到大量保留，整个过程原子经济性较高，显示了较强的工业利用前景。然而在另一面，纤维素水解加氢时的中间产物极不稳定，不利于串联反应的综合优化及催化体系调节，同时反应在水中进行，产物分离及溶剂回收成本较高。本发明所设计的纤维素两步法制备乙二醇，1,2-丙二醇的方法使得过程分步可控，催化剂可分别回收，且产物回收溶剂回收成本较低。

发明内容

本发明的目的在于提供一种纤维素制备乙二醇，1,2-丙二醇的方法，首先将纤维素催化转化为乙醇酸酯，乳酸酯，然后进行加氢得到乙二醇、1,2-丙二醇。

为实现上述目的，本发明采取的技术方案为：

30 醇溶剂体系中以纤维素为原料，在第一催化剂作用下与醇在 180-300℃反应 0.5-3h 生成乙醇酸酯，乳酸酯；向得到的液体混合产物加入第二催化剂，通入 0.5-7MPa 氢气于 140-220℃下进行加氢 0.1-3h 得到乙二醇和 1,2-丙二醇的混合物。

醇溶剂为甲醇，乙醇，正丙醇或异丙醇中的至少一种。第一催化剂为钨的氧化物，钨的硫化物，钨的氯化物，钨的碳化物，钨的氢氧化物，钨青铜，钨酸，钨酸盐，偏钨酸，偏钨酸盐，仲钨酸，仲钨酸盐，过氧钨酸，过氧钨酸盐，含钨杂多酸或含钨杂多酸盐中的至少一种。乙醇酸酯为乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丙酯或乙醇酸异丙酯中的至少一种，乳酸酯为乳酸甲酯，乳酸乙酯，乳酸丙酯或乳酸异丙酯中的至少一种。

第二催化剂采用二氧化硅为载体，以 Cu 为活性组分或主要活性组分，同时含有 Ag, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Co, Cr, Ni, Mn, Sn, Au, Pt, Pd, Ru 或 Re 中的一种或多种作为助剂，其中 Cu 的质量分数为 0.5-40%。助剂质量分数为 0-5%，其余为载体。

40 所述醇溶剂用量为纤维素质量的 10-200 倍，所述第一催化剂用量为纤维素质量的 5%-50%，所述第二催化剂用量为纤维素质量的 10-40%。

本发明具有如下优点：

1. 相对于已有的纤维素制备乙二醇, 1,2-丙二醇技术, 本发明所涉及的两步法制备工艺使得中间产物得以固定, 有更好的稳定性和可控性。

2. 本发明所涉及的步骤(2)的催化剂主要活性中心为 Cu, 相对于已有的 Ru, Ni 等贵金属相比, 催化剂成本更低。

5 3. 本发明涉及的醇溶剂相对于已有的水解加氢技术中的水溶剂沸点更低, 对于后续的产物分离及溶剂回收成本更低。

下面通过具体实施例对本发明进行详细说明, 但这些实施例并不对本发明的内容构成限制。

10 具体实施方式

实施例 1

$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂的制备

分别把 2.5 g Cs_2CO_3 和 18.12g 预处理得到的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成 0.1 mol·L⁻¹ 和 0.08 mol·L⁻¹ 的溶液, 0.1·mol·L⁻¹ 的 Cs_2CO_3 溶液以 1 mL·min⁻¹ 的速率在室温下滴加到 0.08
15 mol·L⁻¹ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 溶液中。滴加完毕, 继续搅拌 0.5 h 后, 于室温下静置 20 h。然后在 323 K 下缓慢蒸发水分, 得白色固体, 然后在 110℃左右烘干, 用前在 300℃焙烧 2 h, 比表面积为 108 m²·g⁻¹。

实施例 2

$\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$ 的制备: 称 50g 活性炭 (AC), 250mL 33wt% HNO_3 , 置于 500mL 三口烧瓶中, 80℃水浴处理 24h, 洗涤至中性, 120℃烘干 24h。将 1 g 预处理过的 AC 倒入含 0.588 g 偏钨酸铵的水溶液中, 经 120℃烘箱干燥后, 将此催化剂前体于氢气中进行程序升温还原, 具体反应过程为: 由室温以 8.8℃/min 的升温速率升至 550℃, 然后以 1℃/min 的升温速率升温至 900℃并保持 1 h, 氢气流速为 120 mL/min。所制备的催化剂中 W 的理论担载量为 30wt%。

25 实施例 3

取 0.3 g SBA-15 分散在 30 mL 乙醇中, 将 0.13 g 磷钨酸溶解在 10 mL 乙醇中, 然后滴加至上述悬浮液, 搅拌浸渍 24 h, 蒸干溶剂, 干燥, 制备成负载量为 30%的固载催化剂。其中 SBA-15 制备过程为: 取 2.0 g P123 溶解在 15 mL 水中, 然后滴加 55mL 盐酸, 升温至 40℃至少搅拌 2-3 h, 滴加 4.24 g 正硅酸乙酯, 在 40℃下反应 24 h, 然后转移至
30 水热反应釜中, 在 100℃静置 24 h, 用砂芯漏斗抽滤, 水洗至中性, 剩余固体先在 60℃下烘干后再置于 500℃下灼烧 6 h。

实施例 4

在室温下将 7.56 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 去离子水中, 加入浓氨水调节 pH 值至 9.0, 再加入 8.0 g SiO_2 。搅拌 20 min 后, 将混合物转移至冰水浴中, 在搅拌下以 15
35 mL·min⁻¹ 的速度加入去离子水, 稀释至 2 L 后过滤。用去离子水洗涤 3 次后, 在 120℃下干燥过夜, 然后在 450℃下焙烧 4 h。反应前在 350℃下还原 3h。得到 20%Cu/ SiO_2 。

实施例 5

将 1.90 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 100 mL 去离子水中, 向溶液中缓慢滴加 11 mL 28wt.% 的氨水后室温下搅拌 30 min, 向上述铜氨络合物溶液中加入含 4.0 g 不同氧化铁(氧化镁, 氧化钴)与二氧化硅比例的载体后, 再剧烈搅拌 2 h, 溶液初始 pH=11-12, 然后升温至 90℃蒸发过量的氨水和溶剂, 使得铜物种在此过程中沉积到氧化铁和氧化硅载体上, 至溶液呈中性时停止蒸发, 离心, 洗涤后在 120℃下干燥 12h, 然后在 450℃下焙烧 4h。反应前在 350℃下还原 3h。如此制得 5%Fe-15%Cu/ SiO_2 , 5%Mg-15%Cu/ SiO_2 , 5%Co-15%Cu/ SiO_2 。

实施例 6

催化转化实验：将 0.5 g 纤维素，0.2 g 第一催化剂 H_2WO_4 ，和 50 ml 甲醇加入到 100 ml 反应釜中，以 800 转/min 的速度进行搅拌，同时升温到 260℃，反应 2 h。反应结束后，降至室温、5000rpm 离心 10min 分离液体产物与催化剂。取 0.2 g 第二催化剂 20%Cu/SiO₂ 加入到液体产物中，通入 3MPa H_2 ，升温至 200℃反应 2h，反应结束后，降至室温、5000rpm 离心 10min 分离液体产物与催化剂。液体产物采用 Agilent 公司 7890B 气相色谱仪分析，配有氢火焰（FID）检测器，自动进样器。HP-INNOWAX 毛细管柱（30 m×250 μm×0.5 μm），载气为氮气，程序升温：45℃下停留 3min，然后以 5℃/min 速率升至 100℃，随后以 12℃/min 升至 250℃停留 3min。检测器温度 270℃，氢气流量 30ml/min，空气流量 400ml/min， N_2 流量 35ml/min。进样口温度 220℃，进样量 1μl，分流比 20:1。

纤维素转化率由下式计算：

$$\text{转化率}\% = \frac{\text{反应前纤维素质量} - \text{反应后剩余纤维素质量}}{\text{反应前纤维素质量}} \times 100\%$$

乙醇、正丙醇收率计算公式如下（其中反应物中纤维素含碳量由元素分析仪确定）：

$$\text{乙醇收率}\% = \frac{\text{产物中乙二醇的摩尔数} \times 2}{\text{反应物中纤维素含碳总摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{正丙醇收率}\% = \frac{\text{产物中 1, 2-丙醇的摩尔数} \times 3}{\text{反应物中纤维素含碳总摩尔数}} \times 100\%$$

其它液体产物及气体产物（CO，CO₂，CH₄ 等）未计算其收率。

实施例 7

替换第一催化剂及第二催化剂的种类，其他反应条件同实施例 6，比较各类含钨催化剂 H_2WO_4 ， WO_3 ， Na_2WO_4 ，AMT， $\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$ ，HPW/SBA-15， $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 及含铜催化剂 20%Cu/SiO₂，5%Fe-15%Cu/SiO₂，5%Mg-15%Cu/SiO₂，5%Co-15%Cu/SiO₂ 催化下纤维素的催化转化结果，见表 1。

表 1 各种催化剂上纤维素催化转化性能的比较

第一催化剂	第二催化剂	转化率%	收率%	
			乙二醇	1,2-丙二醇
H_2WO_4	Cu/SiO ₂	100	49.2	17.2
WO_3	Cu/SiO ₂	76	21.3	3.5
HPW/SBA-15	Cu/SiO ₂	100	42.1	12.2
$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	Cu/SiO ₂	83	32.0	3.8
$\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$	Cu/SiO ₂	100	50.9	10.8
$\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$	Fe-Cu/SiO ₂	100	64.3	8.6
$\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$	Mg-Cu/SiO ₂	100	53.4	12.3
$\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$	Co-Cu/SiO ₂	100	58.9	9.9

如表所示，纤维素能够在本发明中所涉及的各种含钨及含铜催化剂上高收率地转化为乙二醇，1,2-丙二醇。其中， $\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$ 5%Fe-15%Cu/SiO₂ 上能使乙二醇，1,2-丙二醇收率达 64.3%和 8.6%。

实施例 8

替换溶剂种类，其他反应条件同实施例 6，比较甲醇，乙醇，正丙醇体系中纤维素催化转化结果，见表 2。

表 2 各种醇溶剂中纤维素催化转化性能的比较

溶剂	转化率%	收率%	
		乙二醇	1,2-丙二醇

甲醇	100	49.2	17.2
乙醇	85	43.7	15.0
正丙醇	69	30.6	10.3
异丙醇	51	24.3	8.4

如表所示，纤维素能在本发明所涉及各类醇溶剂中有效转化为乙二醇，1,2-丙二醇。

实施例 9

不同反应温度下纤维素催化转化性能的比较。见表 3，除反应温度不同外，其他反应条件同实施例 6。

表 3 不同反应温度下纤维素催化转化性能的比较

步骤 1 温度℃	步骤 2 温 度℃	转化 率%	收率%	
			乙二醇	1,2-丙二醇
220	200	84	34.9	14.0
260	200	100	49.2	17.2
300	200	100	45.7	16.8
260	220	100	46.4	17.1
260	180	100	41.0	14.9
260	160	100	39.2	12.5

从表中可以看出，在一定的温度范围内，用 H_2WO_4 催化纤维素均有优良的乙二醇，1,2-丙二醇收率。

实施例 10

不同反应时间下纤维素催化转化性能的比较。见表 4，除反应时间不同外，其他反应条件同实施例 6。

表 4 不同反应时间下 H_2WO_4 催化剂上纤维素催化转化性能的比较

步骤 1 时间 h	步骤 2 时间 h	转化率%	收率%	
			乙二醇	1,2-丙二醇
1	2	76	28.6	8.9
2	2	100	49.2	17.2
3	2	100	48.7	16.1
2	3	100	46.5	15.5
2	1	100	40.4	13.7
2	0.5	100	25.8	8.3

从表中可以看出，在一定的时间范围内，纤维素均有优良的乙二醇，1,2-丙二醇收率。

权利要求书

1. 一种纤维素两步法制备乙二醇和 1,2-丙二醇的方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 醇溶剂中加入纤维素,在第一催化剂作用下发生反应;

5 (2) 向步骤(1)得到的混合产物加入第二催化剂,通入氢气进行反应得到乙二醇、1,2-丙二醇的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的醇溶剂为甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇中的一种或二种以上。

10 3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的第一催化剂为钨的氧化物、钨的硫化物、钨的氯化物、钨的碳化物、钨的氢氧化物、钨青铜、钨酸、钨酸盐、偏钨酸、偏钨酸盐、仲钨酸、仲钨酸盐、过氧钨酸、过氧钨酸盐、含钨杂多酸或含钨杂多酸盐中的一种或二种以上。

15 4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的第二催化剂以二氧化硅为载体,以 Cu 为活性组分,同时含有 Ag、Mg、Ca、Ba、Zn、Zr、Co、Cr、Ni、Mn、Sn、Au、Pt、Pd、Ru 或 Re 中的一种或二种以上作为助剂,其中 Cu 的质量分数为 0.5-40%;助剂质量分数为 0-5%,其余为载体。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述醇溶剂质量为纤维素质量的 10-200 倍,所述第一催化剂质量为纤维素质量的 5%-50%,步骤(2)中所述第二催化剂用量为步骤(1)中纤维素质量的 10-40%。

20 6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(1)中所述的反应,反应温度为 180-300℃,反应时间为 0.5-3h。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述的反应,反应温度为 140-220℃,反应时间为 0.5-3h,氢气压力为 0.5-7MPa。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/095076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 31/20 (2006.01) i; C07C 29/149 (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)

C07C 31, C07C 29

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, VEN, CNKI, CA: propanediol, cellulose, ethanol, propanol, glycol, tungs+, copper

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102442886 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 09 May 2012 (09.05.2012), claims 1-8	1-7
A	CN 103420798 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 04 December 2013 (04.12.2013), claims 1-8	1-7
A	CN 102643164 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 22 August 2012 (22.08.2012), claims 1-11	1-7
A	CN 102757310 A (ECO ENVIRONMENTAL ENERGY RESEARCH INSTITUTE LIMITED et al.), 31 October 2012 (31.10.2012), claims 1-16	1-7
A	CN 102921426 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 13 February 2013 (13.02.2013), claims 1-10	1-7
A	CN 102731247 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 17 October 2012 (17.10.2012), claims 1-18	1-7

☒ 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 16 February 2016 (16.02.2016)	Date of mailing of the international search report 25 February 2016 (25.02.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 ZHOU, Yuan Telephone No.: (86-10) 62084583

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/095076

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014128639 A1 (SHELL OIL CO.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims 1-18	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/095076

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102442886 A	09 May 2012	None	
CN 103420798 A	09 December 2015	CN 103420798 A	04 December 2013
		US 9085505 B2	21 July 2015
		US 2015057469 A1	26 February 2015
		WO 2013170767 A1	21 November 2013
CN 102643164 A	22 August 2012	CN 102643164 B	02 July 2014
CN 102757310 A	31 October 2012	TW 201402528 A	16 January 2014
		WO 2014005251 A1	09 January 2014
		CN 102757310 B	29 April 2015
CN 102921426 A	13 February 2013	CN 102921426 B	18 February 2015
CN 102731247 A	17 October 2012	CN 102731247 B	23 July 2014
US 2014128639 A1	08 May 2014	US 9181158 B2	10 November 2015
		WO 2014070581 A1	08 May 2014
		EP 2914696 A1	09 September 2015
		CN 104884580 A	02 September 2015
		AU 2013338281 A1	11 June 2015

A. 主题的分类 C07C 31/20(2006.01)i; C07C 29/149(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) C07C31, C07C29 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, VEN, CNKI, CA 纤维素, 乙醇, 丙醇, 乙二醇, 丙二醇, 钨, 铜, cellulose, ethanol, propanol, glycol, tungs+, copper		
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 102442886 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2012年 5月 9日 (2012 - 05 - 09) 权利要求1-8	1-7
A	CN 103420798 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2013年 12月 4日 (2013 - 12 - 04) 权利要求1-8	1-7
A	CN 102643164 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2012年 8月 22日 (2012 - 08 - 22) 权利要求1-11	1-7
A	CN 102757310 A (易高环保能源研究院有限公司等) 2012年 10月 31日 (2012 - 10 - 31) 权利要求1-16	1-7
A	CN 102921426 A (中国科学院过程工程研究所) 2013年 2月 13日 (2013 - 02 - 13) 权利要求1-10	1-7
A	CN 102731247 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2012年 10月 17日 (2012 - 10 - 17) 权利要求1-18	1-7
☒ 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 2016年 2月 16日		国际检索报告邮寄日期 2016年 2月 25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		授权官员 周元 电话号码 (86-10)62084583

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	US 2014128639 A1 (SHELL OIL CO) 2014年 5月 8日 (2014 - 05 - 08) 权利要求1-18	1-7

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/095076

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	102442886	A	2012年 5月 9日	无	
CN	103420798	A	2015年 12月 9日	CN	103420798 A 2013年 12月 4日
				US	9085505 B2 2015年 7月 21日
				US	2015057469 A1 2015年 2月 26日
				WO	2013170767 A1 2013年 11月 21日
CN	102643164	A	2012年 8月 22日	CN	102643164 B 2014年 7月 2日
CN	102757310	A	2012年 10月 31日	TW	201402528 A 2014年 1月 16日
				WO	2014005251 A1 2014年 1月 9日
				CN	102757310 B 2015年 4月 29日
CN	102921426	A	2013年 2月 13日	CN	102921426 B 2015年 2月 18日
CN	102731247	A	2012年 10月 17日	CN	102731247 B 2014年 7月 23日
US	2014128639	A1	2014年 5月 8日	US	9181158 B2 2015年 11月 10日
				WO	2014070581 A1 2014年 5月 8日
				EP	2914696 A1 2015年 9月 9日
				CN	104884580 A 2015年 9月 2日
				AU	2013338281 A1 2015年 6月 11日