

(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
2017 年 5 月 18 日 (18.05.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/079999 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 31/20 (2006.01) B01J 23/14 (2006.01)
C07C 29/00 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/095590
- (22) 国际申请日: 2015 年 11 月 26 日 (26.11.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510770769.6 2015 年 11 月 12 日 (12.11.2015) 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: 孙睿岩 (SUN, Ruiyan); 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)。 张涛 (ZHANG, Tao); 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)。 姜宇 (JI-

ANG, Yu); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王爱琴 (WANG, Aiqin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王晓东 (WANG, Xiaodong); 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY PREPARING LOW-CARBON DIHYDRIC ALCOHOL FROM CARBOHYDRATE BY USING ALLOY CATALYST

(54) 发明名称: 合金催化剂用于碳水化合物催化制备低碳二元醇的方法

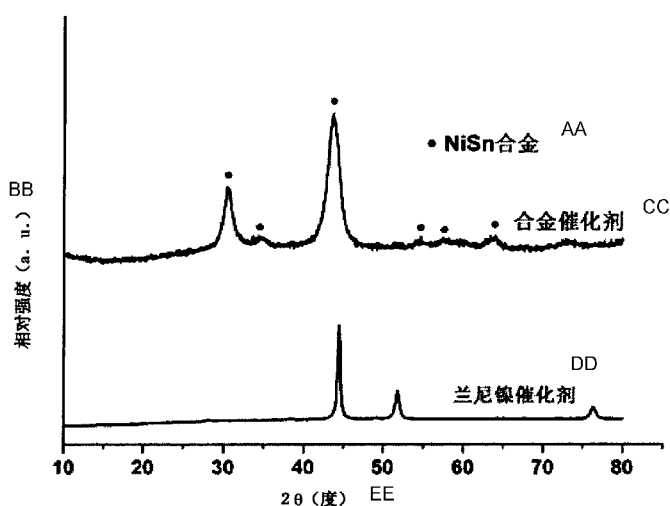


图1

AA NiSn alloy
BB Relative intensity (a.u.)
CC Alloy catalyst

DD Raney nickel catalyst
EE 2θ (degree)

(57) Abstract: The present invention provides a method for catalytically preparing a low-carbon dihydric alcohol from a carbohydrate by using an alloy catalyst. The method comprises: using a carbohydrate as a reaction material; using water as a solvent; using an alloy consisting of tin and one or more of transition metals, such as iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, iridium, platinum, and copper, as a catalyst; and performing a one-step catalytic conversion process under hydrothermal conditions at a temperature of 120-300°C and a hydrogen pressure of 1-13 MPa, thereby implementing preparation of a low-carbon dihydric alcohol, such as ethylene glycol, from a carbohydrate at high efficiency, high selectivity and high yield. Compared with the existing petroleum based ethylene glycol synthesis route, the reaction provided by the present invention has advantages of use of renewable resources as raw materials, high atom economy, and environmental friendliness. In addition, compared with other technologies of preparing polyols by using biomass as a raw material, the present process has advantages of high catalyst stability, extremely low catalyst loss, good cycle performance, and easy recycling.

(57) 摘要:

[见续页]



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))。

本发明提供了一种合金催化剂用于碳水化合物催化制备低碳二元醇的方法。该方法以碳水化合物为反应原料，以水作溶剂，以锡与过渡金属铁、钴、镍、钨、铈、钼、铑、铂、铜中的一种或两种以上二者构成的合金为催化剂，在 120-300°C，氢气压力 1-13MPa 的水热条件下经过一步催化转化过程，实现碳水化合物高效、高选择性、高收率制备乙二醇等低碳二元醇。与现有的石油基乙二醇合成路线相比较，本发明所提供的反应具有原料为可再生资源、原子经济性高、环境友好的优点。此外，与其他的以生物质为原料制多元醇的技术相比较，本过程具有催化剂稳定流失量极低、循环性好、易于回收等优点。

合金催化剂用于碳水化合物催化制备低碳二元醇的方法

技术领域

5 本发明涉及一种合金催化剂用于催化转化碳水化合物到低碳二元醇的方法，具体地说是碳水化合物在水热条件下经催化制备乙二醇的过程。

背景技术

乙二醇等低碳二元醇是重要的能源液体燃料，也是非常重要的聚酯合成原料。乙二醇主要用于合成聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN），还可以用作防冻剂、润滑剂、增塑剂、表面活性剂，是用途广泛的有机化工原料。

10 目前，乙二醇的工业生产主要是采用石油原料路线，即乙烯环氧化后得到环氧乙烷，然后水合得到乙二醇【文献 1：崔小明，国内外乙二醇生产发展概况，化学工业，2007，25，（4），15-21. 文献 2：Process for preparing ethanediol by catalyzing epoxyethane hydration, Patent No. CN1463960-A; CN1204103-C】。乙二醇的合成方法依赖于不可再生的石油资源，而且生产过程中包括选择氧化或环氧化步骤，技术难度大，效率低，副产物多，能耗高且污染严重。

20 利用具有可再生性的生物质制备乙二醇，可以减少人类对化石能源物质的依赖，有利于实现环境友好和经济可持续发展。纤维素等碳水化合物是地球上产量最大的可再生资源，来源非常丰富，利用成本非常低廉。利用纤维素等碳水化合物制乙二醇不仅可以开辟新的合成路径，实现由廉价的碳水化合物得到高经济价值的产品。而且，由于纤维素等部分碳水化合物不能被人类食用，因而不会对人类的粮食安全造成影响。

35 目前，通过水热条件下催化加氢转化纤维素制备乙二醇【文献1：Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8510-8513; 文献2：Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol, ChemSusChem 2010, 3, 63-66; 文献3：CN 102190562 A，一种多羟基化合物制乙二醇的方法】。该方法以钨基催化剂和加氢催化剂组成的复合催化剂对纤维素进行催化转化，从而获得60-75%的乙二醇。

40 类似地，通过玉米芯水解获得木糖，进而通过催化加氢裂解同样可以得到乙二醇、丙二醇和甘油的混合物【文献4：CN 101704710 A 一种玉米芯催化转化制乙二醇、丙二醇、丙三醇的方法】。该方法可以获得30%的乙二醇和丙二醇的选择性。

本发明所提供的方法以碳水化合物为原料，以水为反应介质，在合金催化剂作用下，通过一步反应过程，即可以实现碳水化合物高效转化为低碳二元醇。此方法不仅操作简单，成本低廉，而且催化剂稳定流失量极低，循环性好、易于回收。

发明内容

50 本发明的目的在于提供一种快速、高效催化转化碳水化合物到低碳二元醇的方法，所述低碳二元醇为乙二醇、1,2-丙二醇。较常规过程此方法操作简单，成本低廉，催化剂稳定流失量极低，循环性好、易于回收等特点。

为实现上述目的，本发明采取的技术方案为：

以碳水化合物为反应原料，在高压反应釜内，于水中进行催化加氢反应，所采用的合金催化剂由至少两种以上的金属前驱体制备得到；

合金催化剂中含有金属锡，其余金属元素为过渡金属铁、钴、钨、铈、钼、铟、铂、铜中的一种或二种以上，合金催化剂中金属锡与其余金属的重量比在 0.01-100 范围之

间;

或, 催化剂使用前由复合前体构成, 其中一种前驱体为锡的单质或化合物中的一种或二种以上, 其余的金属前驱体为过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铋、铂、铜中的单质或化合物中一种或二种以上, 反应过程中形成合金, 合金催化剂中金属锡与其余金属的重量比在 0.01-100 范围之内;

或催化剂为金属锡与金属镍合金构成的骨架金属催化剂;

反应于密闭间歇式、连续式或半连续式高压反应釜中搅拌进行; 反应前反应釜中充填氢气, 反应温度 $\geq 120^{\circ}\text{C}$, 反应时间不少于 5 分钟, 或液体反应空速不大于 20h^{-1} 。

在使用过程中, 合金催化剂的重量浓度为反应物与反应溶剂质量总合的 0.1%-50%。

反应前反应釜中充填氢气, 室温时氢气的初始压力为 1-12MPa; 反应温度 $\geq 120^{\circ}\text{C}$, 温度上限以反应产物不发生热分解为准。

反应温度为 $200-280^{\circ}\text{C}$, 室温下反应釜中氢气压力 3-7 MPa, 对于密闭间歇式反应釜的反应时间为 0.5-5 h, 对于半连续或连续式高压反应釜, 反应空速 GWSV 为 $0.1-50\text{h}^{-1}$, GWSV 代表流动状态下反应物每小时进入反应器的干基重量与反应器中催化剂重量的比值。半连续高压反应釜工作方式: 在反应温度和压力条件下, 物料采用连续注入的方式进入到反应釜中, 物料加入完毕后, 停止物料加入并待反应结束后, 一次性取出反应产物。

所述合金催化剂为非负载型催化剂, 即以合金金属作为催化剂骨架的骨架金属催化剂, 骨架金属催化剂中金属锡与其余金属的重量比在 0.1-10 范围之内, 反应釜中合金骨架催化剂的重量浓度为 1%-30%。

所述骨架金属催化剂中金属锡与其余金属的重量比在 0.5-2 范围之内, 反应体系中合金催化剂的重量浓度在 2%-20%。

所述合金催化剂为负载型催化剂, 将金属锡组分与金属组分铁、钴、钕、铈、钡、铋、铂、铜中的一种或两种以上共同负载在同一载体上, 所述载体为活性炭、氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化锆、氧化锌、二氧化钛一种载体或二种以上的复合载体, 合金于催化剂上的含量在 0.01-50 wt%, 金属锡与其余金属的重量比在 0.1-10 范围之内。合金于催化剂上的优选含量在 1-35 wt%, 金属锡与其余金属的重量比优选在 0.5-2 范围之内。

将锡的单质或化合物中的一种或二种以上作为载体, 将过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铋、铂、铜中的单质或化合物中一种或二种以上担载在作为载体的锡的单质或化合物上, 过渡金属于催化剂上的含量在 0.01-50 wt%;

或, 将过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铋、铂、铜中的单质或化合物中一种或二种以上作为载体, 将锡的单质或化合物中的一种或二种以上担载在作为载体的过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铋、铂、铜中的单质或化合物上, 锡于催化剂上的含量在 0.01-50 wt%。

反应原料与水的用量以反应条件下反应物料部分或完全为液态即可; 所述碳水化合物为纤维素、淀粉、半纤维素、菊芋、蔗糖、葡萄糖、甘露糖、果糖、果聚糖、木糖、阿拉伯糖、可溶性低聚木糖、赤藓糖、壳聚糖、中的一种或二种以上;

锡的单质或化合物为金属锡、氟化亚锡、氯化亚锡、溴化亚锡、碘化亚锡、氟化锡、氯化锡、溴化锡、碘化锡、氢氧化锡、氢氧化亚锡、氧化亚锡、二氧化锡、硫酸亚锡、醋酸锡、草酸亚锡、锡酸钠、锡酸钾、锡酸钙、磷化锡、焦磷酸锡中的一种或二种以上;

过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铋、铂、铜中的单质或化合物为金属铁、金属钴、金属钕、金属铈、金属钡、金属铋、金属铂、金属铜、兰尼铁、兰尼钴、兰尼铜、硝酸铁、硝酸钴、硝酸钕、硝酸铈、硝酸钡、硝酸铋、硝酸铂、硝酸铜、氯化铁、氯化钴、氯化钕、氯化铈、氯化钡、氯化铋、氯化铂、氯化铜、三氧化二铁、四氧化三铁、氧化亚铁、硫酸铁、氧化亚钴、三氧化二钴、四氧化三钴、硫酸钴、硫酸镍、氧化铜、硫酸

铜中的一种或二种以上。

本发明有如下优点:

1. 以自然界生物质中产量的最大的纤维素等类碳水化合物为原料,其来源广泛,成本低廉。而且,相对于现有的乙二醇工业合成路线中使用乙烯为原料,本发明所提供的反应过程不消耗化石资源,具有原料资源可再生的优点,符合可持续发展的要求,对废物利用、农民增收具有重要的意义。

2. 此合金催化剂结构稳定, 金属流失量极低。

3. 在催化剂稳定使用状态下, 催化剂呈中性或弱碱性, 因而长期使用对反应装置腐蚀性小, 可大大节省设备投入, 工业应用前景好。

4. 作为多相催化剂, 此合金催化剂易于从反应液中分离, 循环性能好。

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。

附图说明

图 1 为水热法制备的骨架型镍锡合金催化剂的 XRD 图谱。

具体实施方式

实施例 1

负载型合金催化剂制备：将活性炭、氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化锆、氧化锌、二氧化钛一种或二种以上作为载体，将锡的金属盐水溶液和过渡金属铁、钴、镍、钨、铈、钼、铟、铂的金属盐水溶液通过等体积浸渍法共同负载到载体上，在 120℃ 下干燥过夜。用氢气在 300℃ 下还原 2h，在 1% O₂/N₂ (V/V) 气氛下钝化 4 h。

实施例 2

二氧化锡负载镍催化剂制备：称取 1.5g SnO_2 ，1.8g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，将氯化钨溶于 20ml 水中，再将 SnO_2 加入到溶解完全的氯化钨溶液中，在 25°C 水浴条件下，搅拌 12h 至溶液蒸发完全。在 120°C 烘箱中干燥 8h，在 N_2 气氛， 300°C 下焙烧 2h，然后在 H_2 气氛， 300°C 下还原 2h。

实施例 3

三氧化二铁负载锡催化剂制备：称取 1.5g Fe_2O_3 ，0.9 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，将四氯化锡溶于 20ml 水中，再将 Fe_2O_3 加入到溶解完全的四氯化锡溶液中，在 25℃ 水浴条件下，搅拌 12h 至溶液蒸发完全。在 120℃ 烘箱中干燥 8h，在 N_2 气氛，300℃ 下焙烧 2h，然后在 H_2 气氛，300℃ 下还原 2h。

实施例 4

金属加氢催化剂制备：将活性炭、氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化锆、氧化锌、二氧化钛一种或二种以上作为载体，将氯铂酸、氯化钨、氯化钼、氯化铈、氯化铈、硝酸镍、硝酸铁、硝酸钴、硝酸铜的水溶液通过等体积浸渍法分别负载到载体上，在 120℃ 下干燥过夜。

以上负载钨、钼、钼、铑、铂等贵金属的催化剂在使用前,需用氢气在 250 °C 下还原 2h,在 1% O₂/N₂ (V/V) 气氛下钝化 4 h;负载镍、铁、钴、铜等非贵金属的催化剂在使用前,需用氢气在 450 °C 下还原 2 h,在 1% O₂/N₂ (V/V) 气氛下钝化 4 h。

实施例 5

合金催化剂原位制备：将锡的单质或化合物中的一种或二种以上与金属加氢催化剂或骨架型金属催化剂共同加入到反应釜中，按照实施例 7 的反应条件加入反应物和溶剂水，充入氢气，升至反应温度开始反应，在反应中原位生成合金催化剂。

实施例 6

骨架型合金催化剂制备：采用水热制备方法。将含有 0.6g 金属锡与 1.0g 骨架型金属催化剂兰尼镍共同加入到水热合成釜中，加入 10-100mL 的水作溶剂，充入 7 MPa 压力的氢气，在 250 °C 下水热处理 3h，将过滤得到催化剂在 120 °C 下干燥过夜。由图 1 可以看出制备得到的合金催化剂，经 XRD 表征确认形成了镍锡合金。

实施例 7

催化转化实验：将 0.25g 碳水化合物，一定质量的复合催化剂和 25 ml 水加入到 75 ml 反应釜中，然后通入氢气置换六次气体后，充氢气至 5 MPa，升温到一定温度，反应 30-240 min。反应结束后，降至室温，取离心后的上清液体，在高效液相色谱上分析检测。产物收率中仅对目标产物乙二醇、丙二醇以及六元醇（包括山梨醇、甘露醇）进行计算。

实施例 8

负载型合金催化剂下微晶纤维素的催化转化结果对比。合金催化剂中，一种金属组分为锡，负载量为 3%，另一种金属组分为不同过渡金属，负载量为 5%，反应条件同实施例 7。

表一 负载型合金催化剂下纤维素催化转化的结果(负载型合金催化剂质量为 0.1 g；反应温度为 245 °C，反应时间为 95 min)

催化剂	纤维素转化率%	乙二醇收率%	丙二醇收率%	六元醇收率%
Ni/AC	100	7.3	6.6	29.4
Ru/AC	100	8.1	5.7	19.2
Pt/AC	98	5.6	5.3	22.9
Ir/AC	90	7.8	11.2	20.3
NiSn/AC	100	38.7	9.5	6.1
RuSn/AC	100	39.8	9.7	5.4
PtSn/AC	100	43.6	7.5	1.5
IrSn/AC	100	54.4	13.2	4.6
Ni/SnO ₂	100	45.6	10.1	5.2
Sn/Fe ₂ O ₃	100	26.8	11.9	6.1

如表一所示，负载型合金催化剂对乙二醇的生成具有促进作用，对比合金催化剂和单过渡金属加氢催化剂上乙二醇和六元醇的收率，可以看到合金的形成促使乙二醇的收率明显提高，六元醇收率明显降低。

实施例 9

非负载型合金催化剂下微晶纤维素的催化转化结果对比。非负载型合金催化剂中，一种金属组分为锡，另一种金属组分为不同过渡金属，反应条件同实施例 7。

表二 非负载型合金催化剂下纤维素催化转化的结果（非负载型合金催化剂质量为 0.05 g，催化剂中锡与镍、铜、钴的质量比分别为 1:3, 1:5, 1:2.5；反应温度为 245 °C，反应时间为 95 min）

催化剂	纤维素转化率%	乙二醇收率%	丙二醇收率%	六元醇收率%
兰尼镍	82	6.4	11.5	20.1
兰尼铜	85	4.3	9.6	27.9
兰尼钴	76	5.8	4.5	18.9
兰尼镍锡	100	54.5	13.3	4.6

兰尼铜锡	100	56.9	10.3	5.9
兰尼钴锡	100	50.2	11.3	6.1

如表二所示, 非负载型合金催化剂对乙二醇的生成也具有促进作用, 对比合金催化剂和兰尼单金属催化剂上乙二醇和六元醇收率, 可以看到合金的形成促使乙二醇的收率明显提高, 六元醇收率明显降低。

实施例 10

- 5 合金催化剂为负载型合金催化剂 RuSn/AC, Sn 与 Ru 的质量比为 1:3.5, Ru 在催化剂上的负载量为 5%。反应条件同实施例 7, 催化剂在不同碳水化合物上的催化转化结果 (表三)。

表三 合金催化剂在不同碳水化合物上的催化转化结果 (RuSn/AC 质量为 0.1 g; 反应温度为 245 °C, 反应时间为 95 min)

碳水化合物	乙二醇收率%	丙二醇收率%	甘油收率%	山梨醇收率%
纤维素	58.7	9.5	1.8	6.1
菊芋	11.3	24.0	3.5	4.8
可溶性淀粉	27.0	19.7	6.4	16.8
果糖	17.3	24.2	25	0.8
木糖	49.4	20.9	12	1.5
蔗糖	21.8	23.8	22	2.4
葡萄糖	27.3	21.2	20	3.7
山梨醇	2.2	2.9	1.2	87.2
木糖醇	2.5	2.4	1.0	92.5 (木糖醇)
甘油	3.1	5.0	93	—

- 10 如表三所示, RuSn 合金催化剂在碳水化合物转化过程中对乙二醇和丙二醇的总选择性要高于山梨醇, 说明此合金催化剂对含有不饱和化学键的糖类碳水化合物具有很好的断裂碳碳键的作用。以纤维素作原料得到的乙二醇的收率高于其他碳水化合物。反应中, 乙二醇、丙二醇的相对选择性与原料的种类由一定的关系, 当原料中含有果糖或者可以被异构为果糖时, 丙二醇的收率提高。另一方面, 该合金催化剂对山梨醇催化活性极低, 不能选择性断裂山梨醇中的碳碳键生成乙二醇和丙二醇, 类似地对木糖醇、甘油的转化效果也很差。

实施例 11

反应时间的影响。合金催化剂为负载型合金催化剂 PtSn/AC (0.5%Sn, 5%Pt) 不同反应时间下纤维素催化转化结果 (表四)。除反应时间不同外, 反应条件同实施例 7。

- 20 表四 不同反应时间下合金催化剂上纤维素催化转化结果 (PtSn/AC 质量为 0.1 g; 反应温度为 245 °C)

反应时间/min	纤维素转化率%	乙二醇收率%	丙二醇收率%	六元醇收率%
10	69	29.9	4.5	7.4
20	86	40.6	8.1	7.4
45	94	46.4	8.5	6.7
70	98	50.4	9.0	5.2
95	100	52.3	9.5	6.5
120	100	52.6	8.4	6.4
150	100	50.2	7.3	5.8

如表四所示,在一定时间范围内,此合金催化体系均有较好的乙二醇收率。较佳时间为 1h-2.5h。

实施例 12

反应温度的影响。合金催化剂为负载型合金催化剂 5%Ir3.5%Sn/AC,不同反应温度下纤维素催化转化结果(表五),反应条件同实施例 7。

表五 不同反应温度下合金催化剂上纤维素催化转化结果(IrSn/AC 质量为 0.2 g; 反应时间为 95 min)

反应温度 /°C	纤维素转化 率%	乙二醇收 率%	丙二醇收 率%	六元醇收 率%
215	48	18.7	2.3	11.7
225	67	34.1	2.8	7.2
235	90	52.3	9.5	5.7
245	100	64.7	9.5	6.1
255	100	50.5	9.3	3.8
265	100	46.8	6.8	1.6

如表五所示,在一定温度范围内,此合金催化体系均有较好的乙二醇收率。较佳温度为 230-260 °C。

实施例 13

合金催化剂上锡铱质量比例的影响。合金催化剂为负载型合金催化剂 IrSn/AC,不同 Sn/Ir 质量比例下纤维素催化转化结果(表六),反应条件同实施例 7。

表六 合金催化剂中不同锡铱质量比例下纤维素催化转化结果(IrSn/AC 质量为 0.1 g; 反应温度为 245 °C, 反应时间为 95 min)

Sn/Ir	纤维素转化 率%	乙二醇收 率%	丙二醇收 率%	六元醇收 率%
3.2	100	46.4	10.2	5.1
1.8	100	53.6	9.2	4.9
1.2	100	58.6	9.5	6.5
0.6	100	51.6	6.3	8.9
0.3	100	40.3	7.8	11.2

如表六所示,在一定锡铱质量比例范围内,此合金催化体系均有较好的乙二醇收率。合金催化剂中锡铱较佳质量比例为 0.6-1.8。

实施例 14

连续式反应中液体反应空速影响。合金催化剂为负载型合金催化剂 5%Ir4%Sn/AC,考查不同液体空速的影响(表七)反应条件同实施例 7。

表七 不同液体反应空速下木糖转化的结果(IrSn/AC 质量为 5 g, 木糖反应液浓度 20 wt%, 反应温度为 245 °C)

液体空速 h ⁻¹	木糖转化 率%	乙二醇收 率%	丙二醇收 率%	六元醇收 率%
0.2	100	36.4	11.2	6.1
0.5	100	41.6	14.5	4.9
0.8	100	45.7	18.2	3.2
1.1	100	39.2	13.4	7.9
1.7	100	31.3	7.8	11.2

如表七所示,在一定的液体空速范围内,此合金催化体系均有较好的乙二醇和丙二

醇的总收率。连续式反应中较佳液体反应空速为 0.8 h^{-1} 。

实施例 15

合金催化剂循环性的考查与对比。合金催化剂为非负载型兰尼镍锡催化剂（镍锡质量比为 3:1）以及活性炭负载的 5%Ni3%Sn/AC, 5%Ir3%Sn/AC 催化剂，考查此催化剂的循环性（表八），反应条件同实施例 7。

表八 纤维素催化转化反应中，兰尼镍锡循环使用考查结果（兰尼镍锡催化剂质量为 0.08 g, NiSn/AC 催化剂质量为 0.1 g, 反应温度为 245 °C, 反应时间为 95 min）

催化剂	循环次数	乙二醇收率%	丙二醇收率%	六元醇收率%
兰尼镍锡	第一次	60.4	13.2	4.6
兰尼镍锡	第二次	59.8	10.9	4.2
兰尼镍锡	第三次	54.9	11.1	5.8
兰尼镍锡	第四次	53.7	13.6	2.9
NiSn/AC	第一次	38.7	9.5	6.1
NiSn/AC	第二次	28.5	8.2	5.4
NiSn/AC	第三次	20.3	6.5	4.5
NiSn/AC	第四次	14.4	4.2	3.1
IrSn/AC	第一次	54.4	13.2	4.6
IrSn/AC	第二次	52.3	13.0	4.0
IrSn/AC	第四次	50.1	12.0	4.7

如表八所示，骨架型合金催化剂兰尼镍锡前四次循环均能得到较高的乙二醇收率。反应后溶液中的离子分析检测结果显示，使用兰尼镍锡催化剂每次循环得到的反应溶液中，镍、锡离子的浓度小于 1ppm，催化剂活性组分流失量极低。贵金属 Ir 与锡的合金催化剂同样表现出了非常好的选择性以及稳定性。与此不同，活性炭负载型镍锡催化剂 NiSn/AC 的乙二醇的收率以及稳定性均明显差于骨架型催化剂。骨架型镍锡催化剂具有相对更为优异的催化效果。

本发明中的合金催化体系可以实现碳水化合物高效转化为乙二醇、丙二醇。此方法不仅操作简单，成本低廉，而且催化剂稳定流失量极低、循环性好、易于回收等优点。

权利要求书

1. 合金催化剂用于碳水化合物催化制备低碳二元醇的方法，其特征在于：其以碳水化合物为反应原料，在高压反应釜内，于水中进行催化加氢反应；

5 所采用的合金催化剂由至少两种以上的金属组成；

合金催化剂中含有金属锡和其余金属元素，其余金属元素为过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铟、铂、铜中的一种或二种以上，合金催化剂中金属锡与其余金属的重量比在 0.01-100 范围之内；

10 或，催化剂使用前由金属锡前驱体和其余金属元素前驱体构成，其中一种前驱体为锡的单质或化合物中的一种或二种以上，其余金属元素前驱体为过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铟、铂、铜中的单质或化合物中一种或二种以上，反应过程中金属锡和其余金属元素形成合金，合金催化剂中金属锡与其余金属的重量比在 0.01-100 范围之内；

反应于密闭间歇式、连续式或半连续式高压反应釜中搅拌进行；反应前反应釜中充填氢气，反应温度 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ，反应时间不少于 5 分钟，或液体反应空速不大于 20h^{-1} ；

15 在使用过程中，合金催化剂的重量浓度为反应物与反应溶剂质量总和的 0.1%-50%；所述低碳二元醇为乙二醇或 1,2-丙二醇中的一种或二种。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：反应前反应釜中充填氢气，室温时氢气的初始压力为 1-12MPa；反应温度 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ，温度上限以反应产物不发生热分解为准。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：反应温度为 $200-280^{\circ}\text{C}$ ，室温下反应釜中氢气压力 3-7 MPa，对于密闭间歇式反应釜的反应时间为 0.5 -5 h，对于半连续或连续式高压反应釜，反应空速 GHSV 为 $0.1-50\text{h}^{-1}$ ，GHSV 代表流动状态下反应物每小时进入反应器的干基重量与反应器中催化剂重量的比值。

4. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述合金催化剂为非负载型催化剂，其以合金金属作为催化剂骨架的骨架金属催化剂；优选催化剂为锡镍合金构成的骨架金属催化剂；骨架金属催化剂中金属锡与其余金属元素的重量比在 0.1-10 范围之内，反应釜中合金骨架催化剂的重量浓度为反应物与反应溶剂质量总和的 1%-30%。

5. 按照权利要求 4 所述的方法，其特征在于：所述骨架金属催化剂中金属锡与其余金属元素的重量比在 0.5-2 范围之内，反应体系中合金催化剂的重量浓度在 2%-20%。

6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述合金催化剂为负载型催化剂，将金属锡组分与金属组分铁、钴、钕、铈、钡、铟、铂、铜中的一种或两种以上共同负载在同一载体上，所述载体为活性炭、氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化锆、氧化锌、二氧化钛一种载体或二种以上的复合载体，合金于催化剂上的含量在 0.01-50 wt%，金属锡与其余金属的重量比在 0.1-10 范围之内。

7. 按照权利要求 6 所述的方法，其特征在于：合金于催化剂上的含量在 1-35 wt%，金属锡与其余金属的重量比在 0.5-2 范围之内。

8. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：将锡的单质或化合物中的一种或二种以上作为载体，将过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铟、铂、铜中的单质或化合物中一种或二种以上担载在作为载体的锡的单质或化合物上，过渡金属于催化剂上的含量在 0.01-50 wt%；

40 或，将过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铟、铂、铜中的单质或化合物中一种或二种以上作为载体，将锡的单质或化合物中的一种或二种以上担载在作为载体的过渡金属铁、钴、钕、铈、钡、铟、铂、铜中的单质或化合物上，锡于催化剂上的含量在 0.01-50 wt%。

9. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：反应原料与水的用量以反应条件下反应物料部分或完全为液态即可；

所述碳水化合物为纤维素、淀粉、半纤维素、菊芋、蔗糖、葡萄糖、甘露糖、果糖、果聚糖、木糖、阿拉伯糖、可溶性低聚木糖、赤藓糖、壳聚糖、中的一种或二种以上。

10. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：

锡的单质或化合物为金属锡、氟化亚锡、氯化亚锡、溴化亚锡、碘化亚锡、氟化锡、
5 氯化锡、溴化锡、碘化锡、氢氧化锡、氢氧化亚锡、氧化亚锡、二氧化锡、硫酸亚锡、
醋酸锡、草酸亚锡、锡酸钠、锡酸钾、锡酸钙、磷化锡、焦磷酸锡中的一种或二种以上；

过渡金属铁、钴、钨、铈、钪、钼、铑、铜中的单质或化合物为金属铁、金属钴、
金属钨、金属铈、金属钪、金属钼、金属铑、金属铜、兰尼铁、兰尼钴、兰尼铜、硝酸
铁、硝酸钴、硝酸钨、硝酸铈、硝酸钪、硝酸钼、硝酸铑、硝酸铜、氯化铁、氯化钴、
10 氯化钨、氯化铈、氯化钪、氯化钼、氯化铑、氯化铜、三氧化二铁、四氧化三铁、氧化
亚铁、硫酸铁、氧化亚钴、三氧化二钴、四氧化三钴、硫酸钴、硫酸镍、氧化铜、硫酸
铜中的一种或二种以上。

15

20

25

30

35

40

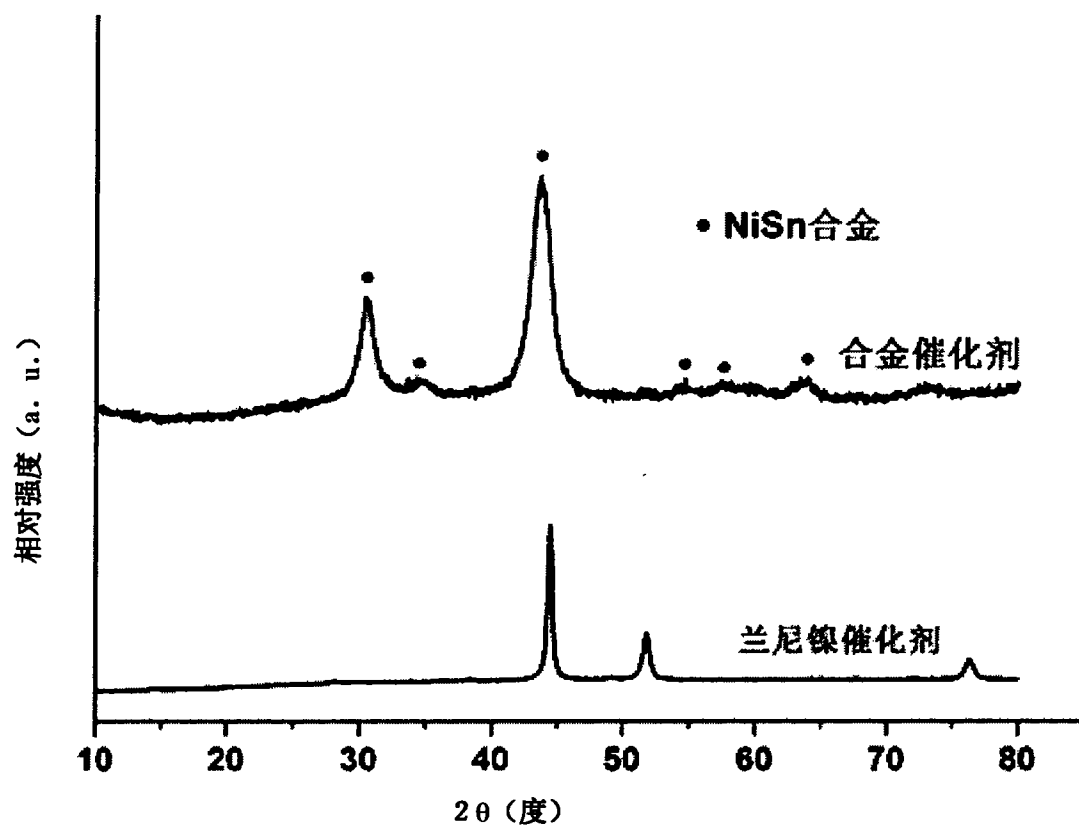


图1

替换页(细则第26条)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/095590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 31/20 (2006.01) i; C07C 29/00 (2006.01) i; B01J 23/14 (2006.01) i; B01J 23/755 (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/-; 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)

CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge: dihydric alcohol, dalian institute of chemical physics, chinese academy of sciences, alloy, cataly+, glycol, propyl, propanediol, Sn, Tin, Fe, Iron, Co, Cobalt, Ru, Ruthenium, Rh, Rhodium, Pd, Palladium, Ir, Iridium, Pt, Platinum, Cu, 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 101199930 A (MA, Bo) 18 June 2008 (18.06.2008) description, page 5, paragraph [0007], and embodiment 4	1-10
A	CN 104119207 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 29 October 2014 (29.10.2014) the whole document	1-10
A	CN 104710277 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 17 June 2015 (17.06.2015) the whole document	1-10

☒ 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 June 2016	Date of mailing of the international search report 23 June 2016
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, Zuyuan Telephone No. (86-10) 62084691

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/095590

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104119203 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 29 October 2014 (29.10.2014) the whole document	1-10
A	JP 2013060379 A (UNIV CHIBA) 04 April 2013 (04.04.2013) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/095590

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101199930 A	18 June 2008	WO 2008071090 A1	19 June 2008
CN 104119207 A	29 October 2014	None	
CN 104710277 A	17 June 2015	None	
CN 104119203 A	29 October 2014	CN 104119203 B	22 July 2015
JP 2013060379 A	04 April 2013	None	

A. 主题的分类 C07C 31/20(2006.01)i; C07C 29/00(2006.01)i; B01J 23/14(2006.01)i; B01J 23/755(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) C07C 31/-; C07C 29/-; 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)) CNABS, CNKI, EPODOC, WPI, ISI Web of Knowledge; 合金, 催化剂, 二元醇, 乙二醇, 丙二醇, 二醇, 锡, 铁, 钴, 钨, 铈, 钼, 铌, 铂, 铜, 中国科学院大连化学物理研究所, alloy, cataly+, glycol, propyl, propanediol, Sn, Tin, Fe, Iron, Co, Cobalt, Ru, Ruthenium, Rh, Rhodium, Pd, Palladium, Ir, Iridium, Pt, Platinum, Cu, 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 101199930 A (马波) 2008年 6月 18日 (2008 - 06 - 18) 说明书第5页第7段, 实施例4	1-10
A	CN 104119207 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文	1-10
A	CN 104710277 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2015年 6月 17日 (2015 - 06 - 17) 全文	1-10
A	CN 104119203 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文	1-10
A	JP 2013060379 A (UNIV CHIBA) 2013年 4月 4日 (2013 - 04 - 04) 全文	1-10
☐ 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
2016年 6月 12日		2016年 6月 23日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
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		王祖鹁 电话号码 (86-10)62084691

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/095590

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	101199930	A	2008年 6月 18日	WO	2008071090	A1	2008年 6月 19日
CN	104119207	A	2014年 10月 29日	无			
CN	104710277	A	2015年 6月 17日	无			
CN	104119203	A	2014年 10月 29日	CN	104119203	B	2015年 7月 22日
JP	2013060379	A	2013年 4月 4日	无			