

# (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  
2019年1月17日 (17.01.2019)



(10) 国际公布号  
**WO 2019/011005 A1**

(51) 国际专利分类号:

*B01J 23/72* (2006.01)      *B01J 35/10* (2006.01)  
*B01J 21/08* (2006.01)      *C07C 29/149* (2006.01)  
*B01J 35/08* (2006.01)      *C07C 31/20* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/080544

(22) 国际申请日: 2018年3月26日 (26.03.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710571590.7      2017年7月13日 (13.07.2017)      CN  
201710572107.7      2017年7月13日 (13.07.2017)      CN

(71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 马新宾 (MA, Xinbin); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。 王悦 (WANG,

Yue); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。 药大卫 (YAO, Dawei); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。 吕静 (LV, Jing); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。 赵玉军 (ZHAO, Yujun); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。 王胜平 (WANG, Shengping); 中国天津市南开区卫津路92号, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 北京市领专知识产权代理有限公司 (BEIJING LINGZHUAN INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD); 中国北京市海淀区花园东路30号花园饭店5号楼5418室杨兵, Beijing 100083 (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,

(54) Title: METHOD FOR CATALYTICALLY HYDROGENATING OXALATE

(54) 发明名称: 一种对草酸酯进行催化加氢的方法

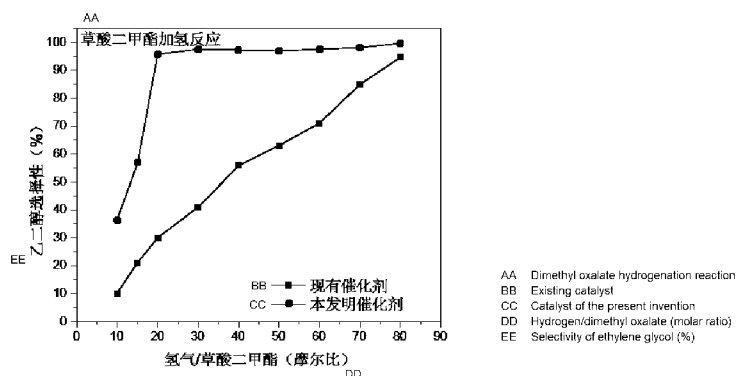


图 6

(57) Abstract: Disclosed is a method for catalytically hydrogenating an oxalate, the method involving bringing the oxalate and hydrogen gas into contact with a sphere-tube-type composite catalyst, resulting in a glycolate or ethylene glycol as a product, wherein the main chemical components of the catalyst are copper and silicon oxide, wherein the copper represents 5-60 wt.% of the weight of the catalyst, and the silicon oxide represents 40-95 wt.% of the weight of the catalyst; the catalyst has a specific surface area of 450-500 m<sup>2</sup>/g, an average pore volume of 0.5-1 cm<sup>3</sup>/g, and an average pore size of 5-6 nm; and the structure of the catalyst is made up of nanotubes assembled on a hollow sphere, wherein the hollow sphere has a diameter of 50-450 nm and a wall thickness of 10-20 nm, and the nanotubes are perpendicularly arranged on the surface of the hollow sphere, with the nanotubes having a tube diameter of 3-5 nm and a tube length of 40-300 nm. By means of the method, an excellent oxalate hydrogenation activity and ethylene glycol selectivity can still be exhibited at a lower H<sub>2</sub>/DMO feed ratio, thereby reducing the amount of recirculation of hydrogen gas and saving on power costs and equipment costs; furthermore, the selectivities of the ethylene glycol and the glycolate can be flexibly modulated, so that same has a high industrial prospect and application value.

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, 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))。

---

(57) 摘要: 一种对草酸酯进行催化加氢的方法, 该方法使草酸酯和氢气与球管复合型催化剂接触, 产物为乙醇酸酯或乙二醇, 该催化剂主要化学成分为铜和氧化硅, 其中铜占催化剂重量的5-60wt.%, 氧化硅占催化剂重量的40-95wt.%, 催化剂的比表面积为450-500m<sup>2</sup>/g, 平均孔容为0.5-1cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径为5-6nm; 催化剂结构为空心球上组装着纳米管, 空心球的直径为50-450nm, 壁厚为10-20nm; 纳米管垂直设置在空心球表面, 管径为3-5nm, 管长为40-300nm。该方法能够在较低的H<sub>2</sub>/DMO进料比下仍表现出优异的草酸酯加氢活性及乙二醇选择性, 降低了氢气循环量, 节约了动力成本及设备成本, 并可灵活调变乙二醇和乙醇酸酯的选择性, 具有很高的工业前景和应用价值。

## 一种对草酸酯进行催化加氢的方法

### 技术领域

本发明属于催化加氢工艺技术领域，特别是涉及一种对草酸酯进行催化加氢的方法。

### 背景技术

乙二醇作为一种重要的化工原料或溶剂，被广泛地应用于聚酯及其下游产品、防冻剂、润滑油等生产中，市场前景广阔。用合成气经一氧化碳偶联制草酸二甲酯（缩写为 DMO）、草酸二甲酯再加氢制乙二醇的工艺，具有原子经济性高、反应条件温和、产品选择性高、绿色环保等特点，是以非石油路线合成乙二醇的重要路径之一。其中，草酸二甲酯加氢是该工艺的核心环节。其它类型的草酸酯例如草酸二乙酯或草酸二丁酯等，加氢后也能生成乙二醇，并副产相应的乙醇酸乙酯或乙醇酸丁酯。

铜基催化剂在该反应体系中取得了较好的活性和选择性，但反应进料所需的氢酯比（即氢气与草酸二甲酯的摩尔比  $H_2/DMO$ ）较高和产物分布调控难的问题尚难以得到有效的解决。目前，草酸二甲酯加氢反应进料中需大大过量的氢气（ $H_2/DMO$  摩尔进料比一般在 80 到 200 之间）以获得高于 90% 的乙二醇收率。然而工业应用中，如此高的氢酯比将导致氢气循环量加大，提高了对压缩机等设备参数的要求，使得该工艺所需的设备成本和动力成本大大增加。因此，设计新型的高活性铜基催化剂，使草酸二甲酯加氢反应在低氢酯比的条件下也可以达到乙二醇的高选择性和收率，是优化合成气制乙二醇工艺技术的关键。

本发明旨在解决上述问题。

### 发明内容

本发明提出了一种对草酸酯进行催化加氢的方法，该方法使草酸酯和氢气与球管复合型催化剂接触，生成包含乙醇酸酯或乙二醇的产物，该催化剂主要化学成分为铜和氧化硅，其中铜占催化剂重量的 5-60 wt.%，氧化硅占催化剂重量的 40-95 wt.%，所述催化剂的比表面积为 450-500  $m^2/g$ ，平均孔容为 0.5-1  $cm^3/g$ ，平均孔径为 5-6 nm；所述催化剂结构为空心球上组装着纳米管，所述空心球的直径为 50-450 nm，壁厚为 10-20nm；所述纳米管垂直设置在空心球表面，管径为 3-5 nm，管长为 40-300 nm。

本文中术语“硅球”仅仅是技术人员的一种简略称呼，其真实含义是指“二氧化硅球”，因此本专利中“硅球”与“二氧化硅球”是同义语。

优选地，所述的铜在催化剂中占的比重为 10-40 wt.%，氧化硅占催化剂重量的 60-90 wt.%。

优选地，所述催化剂的比表面积为 460-470  $m^2/g$ ，平均孔容为 0.7-0.8  $cm^3/g$ ，平均孔径为

5.1-5.5 nm。

优选地，所述空心球的直径为 200-350 nm，壁厚为 10-15nm。

优选地，所述纳米管的管径为 3.5-4 nm，管长优选为 180-230 nm。

优选地，使用纳米管长度为40-65 nm、更优选为40-60nm的所述球管复合型催化剂，以使得产物中乙醇酸酯的选择性达到84%~100%。

优选地，使用纳米管长度为110-300 nm的球管复合型催化剂，以使得产物中乙二醇的选择性达到85%~98%。

进一步优选地，使用本发明的球管复合型催化剂，氢气与草酸酯的摩尔比可以低至20，即 $H_2/DMO \geq 20$ ，反应温度为160-220℃，反应压力为1.5-3MPa，液时质量空速为 $0.5-5h^{-1}$ ，此条件下乙二醇产率仍能高于95%。其中液时质量空速是指草酸酯的质量空速。

其中所述球管复合型催化剂本身及其制备方法是现有技术中已知的，例如参见Wang Y, et al., Chem. Commun., 6555-6557 (2008)以及Sheng Y, et al., Chem. Mat., 27, 658-667 (2015)。

一种常见的制备方法包括以下步骤：

步骤1：利用硅源作为原料，与不同体积比例的碱性剂和水混合，碱性剂和水的体积比例为0.13-1.9，制备具有规则的几何形状、粒径为50-450 nm的超纯硅球材料，温度30-80℃，pH为8.5-13.5。其中所述的硅源为硅酸钠、硅溶胶或者正硅酸乙酯；所述的碱性剂为氨水、氯化铵或者氢氧化钠。

步骤2，将得到的超纯硅球材料与铜前驱体盐溶液均匀混合，以金属氧化物计的加入铜的含量为5-60wt.%，硅球在碱性环境下不断溶解，铜前驱体盐溶液与之反应并逐渐沉积蜷曲形成管状结构，在碱性条件下进行水热处理5-30h，水热处理温度为120-180℃，干燥焙烧后得到组装着纳米管的空心球纳米材料，将其称为催化剂前体。其中所述的铜前驱体盐溶液为醋酸铜或者硝酸铜。

步骤3，将得到的组装着纳米管的空心球纳米材料在50-120℃下干燥4-12h；然后在300-700℃下焙烧3-12h，焙烧的气氛为空气，每克催化剂焙烧所需空气流量为6-150mL/min；最后以在线原位还原方式还原得到所述的催化剂，还原温度为150-400℃，还原气氛为氢气或10%氢/氩混合气，每克催化剂还原所需氢气流量为40-200mL/min。其中所述的干燥方法为普通干燥方法或者真空干燥方法。

优选地，所述的硅源为正硅酸乙酯。

优选地，所述的碱性剂为氨水。

优选地，所述的铜前驱体盐溶液为硝酸铜。

优选地，所述的干燥方法为真空干燥方法。

在所述的步骤1中可通过调整碱性剂和水的体积比例来控制超纯硅球的大小。例如，当碱性剂为氨水时，氨水和水的体积比例为0.15时可以得到粒径为84 nm的超纯二氧化硅微球；氨水和水的体积比例为0.77时可以得到粒径为369 nm的超纯二氧化硅微球。其他碱性剂也有类似规律，碱性剂与水的比例越高，则得到的超纯二氧化硅微球直径越大。

在所述的步骤2中通过调整水热处理时间控制纳米管的长度。例如，当水热时间从5 h延长到30 h时，纳米管长度可以从63 nm延长到232 nm。基本上水热时间越长，纳米管长度也就越长，但当溶液中的铜离子或硅酸根离子消耗尽后，纳米管长度基本上就不再随水热时间的延长而增长了。

本发明的优点及有益效果：

1、本发明首次将现有技术中用于催化其它反应的球管复合型催化剂移植过来用于催化草酸二甲酯加氢反应，并意外发现，该催化剂解决了加氢反应中所需较高氢分压或高氢酯比的问题。实验中发现，在诸如反应温度、压力、反应时间等其他因素基本相同的条件下，本发明的方法在低氢酯比（ $H_2/DMO=20$ ）下仍能表现出卓越的催化活性和目标产物选择性（草酸二甲酯转化率 $>98\%$ ，乙二醇产量和选择性均 $>97\%$ ），使所需氢气循环量下降75%，大大节约了气体压缩机动力消耗并提高了单位体积反应器的处理能力。

2、本发明还能通过改变空心球上纳米管的长度来灵活调变乙醇酸酯、乙二醇的产物分布，赋予了更大的生产调节灵活性；

3、本发明的方法因该催化剂在加氢过程中表现出的优异稳定性而具有生产工艺稳定性。

## 附图说明

图1为本发明中使用的球管复合型催化剂的透射电镜图，其中A和B为该催化剂在未被 $H_2$ 还原前的透射电镜图，C和D为催化剂本身的透射电镜图。

图2为不同水热处理时间下合成的催化剂前体的透射电镜效果图，其中水热处理时间为A：5 h，B：10 h，C：15 h，D：20 h，E：25 h，F：30 h；标尺：100 nm；

图3为图2所示各催化剂前体在氢气还原后得到的各催化剂还原后的透射电镜图，其中水热处理时间A：5 h，B：10 h，C：15 h，D：20 h，E：25 h，F：30 h；标尺：20 nm；

图4为本发明中使用的球管复合型催化剂的纳米管管径统计图。

图5为草酸二甲酯加氢制乙二醇的催化剂寿命数据图。

图6为本发明催化剂和现有催化剂在不同氢气/草酸二甲酯摩尔比下的催化性能评价图。其中现有催化剂为当前在草酸酯加氢生成乙二醇反应中具有良好活性的蒸氨法制备的

Cu/SiO<sub>2</sub>催化剂, 参见Gong J, et al. J. Am. Chem. Soc., **134**, 13922-13925 (2012)以及Chen L, et al. J. Catal., **257**, 172-180 (2008)。

图7是本发明的催化剂和现有催化剂在不同氢气/草酸二乙酯摩尔比下的催化性能评价图。其中现有催化剂同图6中所使用的现有催化剂。

图8是本发明的催化剂和现有催化剂在不同氢气/草酸二丁酯摩尔比下的催化性能评价图。其中现有催化剂同图6中所使用的现有催化剂。

图9为本发明中使用的球管复合型催化剂的X射线衍射(XRD)图谱。

### 具体实施方式

下面结合附图与具体的实施方式对本发明作进一步详细描述。需要说明的是：下述实施例是说明性的，不是限定性的，不能以下述实施例来限定本发明的保护范围。以下实施例和对比例中所需要的原料均为市售，所述的碱性剂（氨水、氯化铵、氢氧化钠）均为水溶液。

#### 实施例 1

##### 超纯硅球的制备：

称取正硅酸乙酯 80 g，与 200 mL 乙醇中搅拌溶解，得到澄清溶液 A；量取氨水 132 mL 与 98 mL 去离子水，86 mL 乙醇混合均匀，得到澄清溶液 B；在 40 °C 下将 A、B 两种溶液混合并搅拌 5 h，得到表面均匀、粒径均一的超纯硅球溶液。

##### 催化剂前体制备：

称取三水合硝酸铜 18 g，与氨水 80 mL 一起溶解于 200 mL 去离子水中，搅拌均匀得到澄清溶液，然后将超纯硅球溶液逐滴加入（每秒 1 滴），并在 60 °C 下搅拌 1 h，得到均匀分散的溶液。将溶液置于密闭容器中，在 150 °C 下水热处理 30 h，分离出固体物质并在 80 °C 下真空干燥 6 h，500 °C 下焙烧 6 h，得到催化剂。

##### 催化剂在线还原和催化效果评价：

本发明中气相草酸二甲酯加氢反应在固定床反应器中进行。将焙烧完毕的催化剂压片，并筛分成 40-60 目大小的颗粒，称取 0.58 g 置于等温反应器中，并通入 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛中在 300 °C 下进行还原，还原时间 4 小时，在线还原后得到本发明所用的催化剂。还原后降温到反应温度 190 °C，将草酸二甲酯气化并与氢气混合进入反应管中，氢酯比为 20，草酸二甲酯质量空速为 3 h<sup>-1</sup>，在 3 MPa 下进行反应。利用气相色谱对产物进行分析得到草酸二甲酯(DMO)、乙二醇(EG)、乙醇酸甲酯(MG)和乙醇(EtOH)的成分，并分析得出草酸二甲酯的转化率及各个产物的选择性。催化剂评价结果见表 1。

还用 XRD 对本发明的催化剂（即在线还原后的产物）进行表征，从图 9 本发明催化剂的 X 射线衍射(XRD)图谱中可以看出 2θ = 22° 处有一个较宽的衍射峰，该峰归属为无定型的

SiO<sub>2</sub>的特征衍射峰,说明其中硅以氧化硅形式存在。 $2\theta = 37.0^\circ$  处的特征衍射峰为 Cu<sub>2</sub>O(111)的衍射峰(JCPDS 34-1354),而  $2\theta$  为  $43.3^\circ$ 、 $50.6^\circ$  和  $74.1^\circ$  处的特征衍射峰为金属铜(Cu)的衍射峰(JCPDS 65-9743),这些峰均较弱且宽泛,说明 Cu 和 Cu<sub>2</sub>O 在还原后催化剂中高度分散,催化剂活性好。

#### 比较例 1

超纯硅球的制备:

超纯硅球制备方法同实施例 1。

催化剂前体的制备:

称取二水合氯化铜 13 g,与氨水 80 mL 一起溶解于 200 mL 去离子水中,搅拌均匀得到澄清溶液,然后将超纯硅球溶液逐滴加入(每秒 1 滴),并在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 1 h,得到均匀分散的溶液。将溶液置于密闭容器中,在  $150^\circ\text{C}$  下水热处理 30 h,分离出固体物质并在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 6 h,  $500^\circ\text{C}$  下焙烧 6 h,得到催化剂。

催化剂评价:

催化剂评价方法同实施例 1,结果见表 1。

#### 比较例 2

超纯硅球的制备:

超纯硅球制备方法同实施例 1。

催化剂制备:

称取三水合醋酸铜 22 g,与氨水 80 mL 一起溶解于 200 mL 去离子水中,搅拌均匀得到澄清溶液,然后将超纯硅球溶液逐滴加入(每秒 1 滴),并在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 1 h,得到均匀分散的溶液。将溶液置于密闭容器中,在  $150^\circ\text{C}$  下水热处理 30 h,分离出固体物质并在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 6 h,  $500^\circ\text{C}$  下焙烧 6 h,得到催化剂。

催化剂评价:

催化剂评价方法同实施例 1,结果见表 1。

#### 比较例 3

超纯硅球的制备:

超纯硅球制备方法同实施例 1。

催化剂制备:

称取五水合硫酸铜 19 g,与氨水 80 mL 一起溶解于 200 mL 去离子水中,搅拌均匀得到澄清溶液,然后将超纯硅球溶液逐滴加入(每秒 1 滴),并在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 1 h,得到均匀分散的溶液。将溶液置于密闭容器中,在  $150^\circ\text{C}$  下水热处理 30 h,分离出固体物质并在  $80^\circ\text{C}$

下真空干燥 6 h, 500 °C 下焙烧 6 h, 得到催化剂。

催化剂评价:

催化剂评价方法同实施例 1, 结果见表 1。

比较例 4

超纯硅球的制备:

超纯硅球制备方法同实施例 1。

催化剂制备:

称取三水合硝酸铜 18 g, 与氨水 80 mL 一起溶解于与 200 mL 去离子水中, 搅拌均匀得到澄清溶液, 然后将超纯硅球溶液快速加入 (成连续水柱加入), 并在 60 °C 下搅拌 1 h, 得到均匀分散的溶液。将溶液置于密闭容器中, 在 150 °C 下水热处理 30 h, 分离出固体物质并在 80 °C 下真空干燥 6 h, 500 °C 下焙烧 6 h, 得到催化剂。

催化剂评价:

催化剂评价方法同实施例 1, 结果见表 1, 可以看出: 把硝酸铜作为铜盐前驱体, 并将超纯硅球溶液逐滴加入 (每秒 1 滴) 时草酸二甲酯 (DMO) 的转化率高达 100%, 乙二醇 (EG) 的选择性为 98%。实施例 1 的稳定性评价见图 5, 可以看出本发明的催化剂表现出优异的稳定性。

表 1 使用不同方法和前驱体制备的催化剂评价

	铜盐前驱体	硅球加入方法	Cu 含量/%	DMO 转化率/%	EG 选择性/%
实施例 1	硝酸铜	逐滴加入	20	100	98
比较例 1	氯化铜	逐滴加入	20	87	75
比较例 2	醋酸铜	逐滴加入	20	100	86
比较例 3	硫酸铜	逐滴加入	20	95	78
比较例 4	硝酸铜	快速加入	20	82	70

实施例 2-5

催化剂制备方法和评价条件与实施例 1 相同, 通过改变三水合硝酸铜的加入量分别得到不同铜负载量的催化剂(5 wt%、10 wt%、30 wt%、40 wt%), 催化剂结果评价见表 2, 可以看出当 Cu 负载量大于 20wt.% 时, 乙二醇的选择性高于 90%。

表 2 不同负载量的催化剂性能评价

	Cu 负载量 wt.%	DMO 转化率/%	EG 选择性/%
实施例 1	20	100	98

实施例 2	5	95	80
实施例 3	10	98	85
实施例 4	30	100	96
实施例 5	40	100	92

#### 实施例 6-10

催化剂制备方法和评价条件与实施例 1 相同，通过改变水热处理的时间分别得到组装着不同长度纳米管的空心球催化剂，纳米管的长度由 TEM 确定，见图 2 和图 3，纳米管的管径见图 4。催化剂结果评价见表 3，可以看出当催化剂中纳米管长度小于 65 nm 时主要产物为乙醇酸甲酯，当催化剂中纳米管长度大于 110 nm 时主要产物为乙二醇。

表 3 不同纳米管长度的催化剂性能评价

	水热处理时间/h	纳米管长度/nm	DMO 转化率/%	MG 选择性/%	EG 选择性/%
实施例 1	30	232	100	2	98
实施例 6	5	63	92	84	15
实施例 7	10	70	95	47	53
实施例 8	15	92	100	27	72
实施例 9	20	119	100	12	87
实施例 10	25	180	100	5	94

#### 实施例 11-14

所评价的催化剂与实施例 1 中的催化剂相同，改变反应条件中的反应温度，其他反应条件不变，得到实施例 11-14，催化剂结果评价见表 4，可以看出反应温度为 190-200℃时，催化剂对乙二醇的选择性高达 95%以上。

表 4 不同反应温度下的催化剂性能评价

	反应温度/℃	DMO 转化率/%	MG 选择性/%	EG 选择性/%	EtOH 选择性/%
实施例 1	190	100	2	98	0
实施例 11	180	81	63	37	0
实施例 12	185	98	17	83	0
实施例 13	200	100	0	95	5
实施例 14	205	100	0	92	8

#### 比较例 5

称取三水合硝酸铜 18 g 并加入去离子水搅拌溶解，之后缓慢加入适宜量的 28 %氨水配成

铜氨溶液并补加一定量的去离子水。然后向铜氨溶液中加入 30 % 的硅溶胶溶液 77 g，持续搅拌老化 4 小时。升温至 80 °C 去除溶液中的氨至 pH = 6-7。过滤分离出固体物质并在 80 °C 下真空干燥 6 h，500 °C 下焙烧 6 h，得到现有技术文献（Gong J, et al. Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts with Balanced Cu<sup>0</sup>-Cu<sup>+</sup> Sites. Journal Of the American Chemical Society 134, 13922-13925 (2012)；Chen L, et al. Cu/SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by the Ammonia-Evaporation Method: Texture, Structure, and Catalytic Performance in Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol. Journal of Catalysis 257, 172-180 (2008).）中报导过的现有催化剂，该催化剂为金属物种活性点位均匀分散在多孔载体内外表面上的常规负载型催化剂。

将实施例 1 中本发明中使用的催化剂和比较例 5 中现有催化剂在不同氢酯比下进行草酸二甲酯、草酸二乙酯和草酸二丁酯加氢制乙二醇反应评价，其他反应条件和实施例 1 中相同，结果如附图中图 6-图 8 所示，可以看出采用本发明的球管复合型催化剂，对于草酸二甲酯加氢反应，在保证乙二醇产率高于 95% 的情况下，原料中氢酯比可以低至 20，而对于草酸二乙酯和草酸二丁酯加氢反应，原料中氢酯比可以低至 30。这说明本发明的方法取得了意外技术效果。

以上对本发明做了示例性的描述，应该说明的是，在不脱离本发明的核心的情况下，任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

## 权利要求书

1、一种对草酸酯进行催化加氢的方法，其特征在于：使草酸酯和氢气与球管复合型催化剂接触，生成包含乙醇酸酯或乙二醇的产物，该催化剂主要化学成分为铜和氧化硅，其中铜占催化剂重量的5-60 wt.%，氧化硅占催化剂重量的40-95 wt.%，所述催化剂的比表面积为450-500 m<sup>2</sup>/g，平均孔容为0.5-1 cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为5-6 nm；所述催化剂结构为空心球上组装着纳米管，所述空心球的直径为50-450 nm，壁厚为10-20nm；所述纳米管垂直设置在空心球表面，管径为3-5 nm，管长为40-300 nm。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：使用纳米管长度为40-65nm、优选为40-60nm的所述球管复合型催化剂，以使得产物中乙醇酸酯的选择性达到84%~100%。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：使用纳米管长度为60-300nm、优选为110-300nm的球管复合型催化剂，以使得产物中乙二醇的选择性达到85%~98%。

4、根据权利要求3所述的方法，其特征在于，氢气与草酸酯的摩尔比 $\geq 20$ ，反应温度为160-220℃，反应压力为1.5-3MPa，液时质量空速为0.5-5h<sup>-1</sup>，此条件下乙二醇产率高于95%。

5、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述的铜在催化剂中占的比重为10-40 wt.%，氧化硅占催化剂重量的60-90 wt.%。

6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述催化剂的比表面积为460-470 m<sup>2</sup>/g，平均孔容为0.7-0.8 cm<sup>3</sup>/g，平均孔径为5.1-5.5 nm。

7、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述空心球的直径为200-350 nm，壁厚为10-15nm。

8、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述纳米管的管径为3.5-4 nm，管长为180-230 nm。

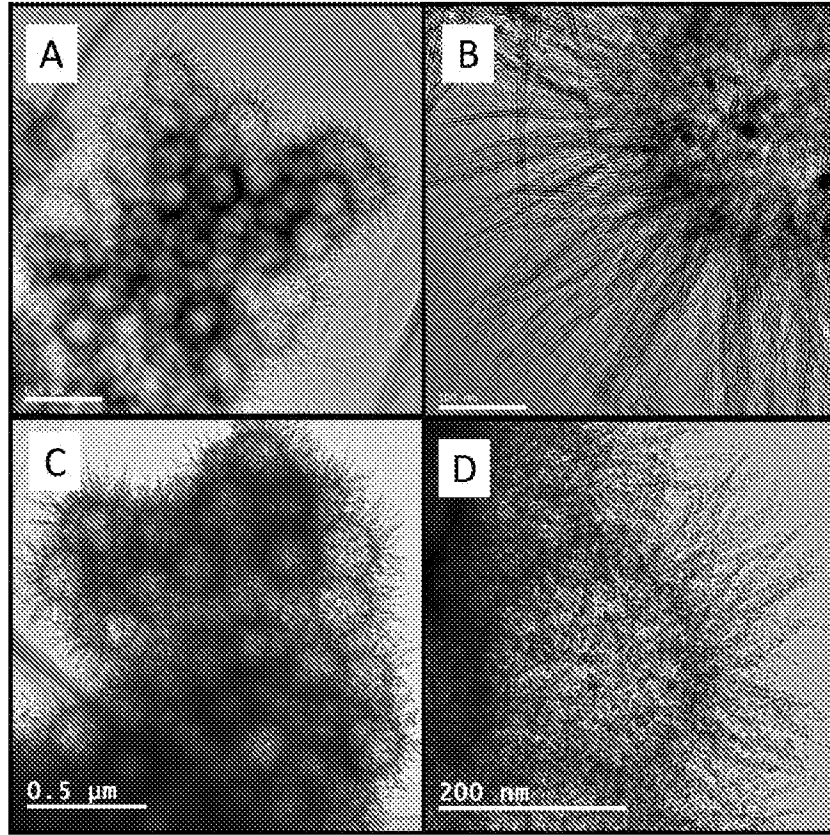


图 1

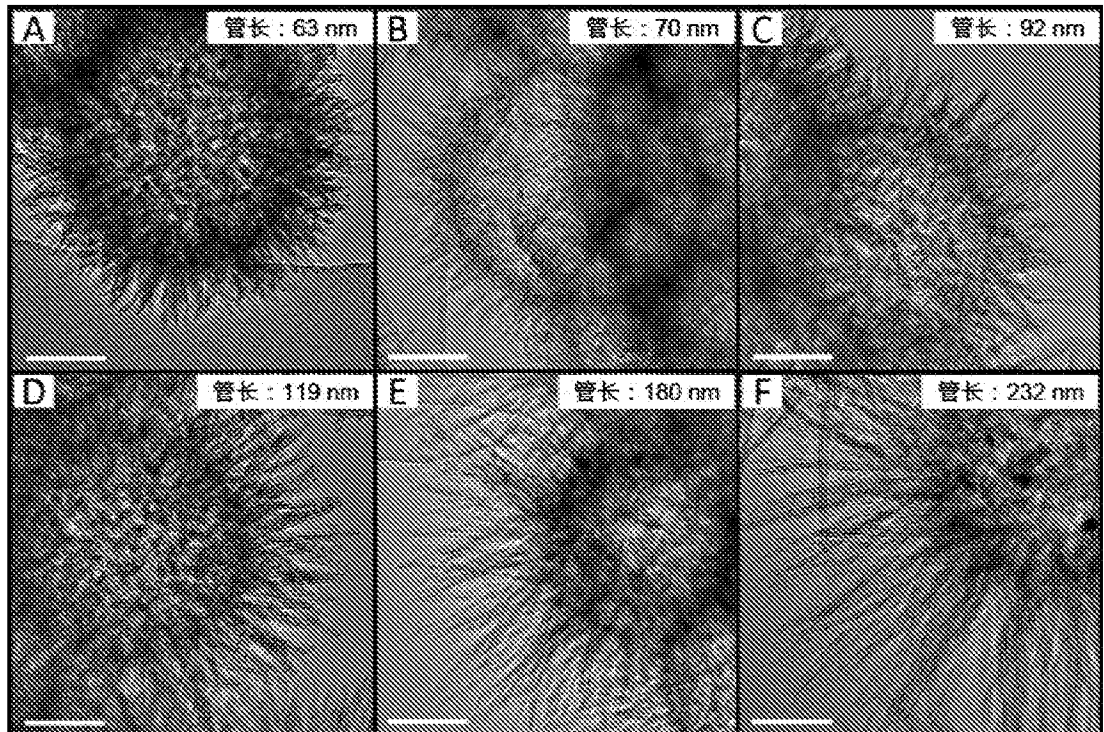


图 2

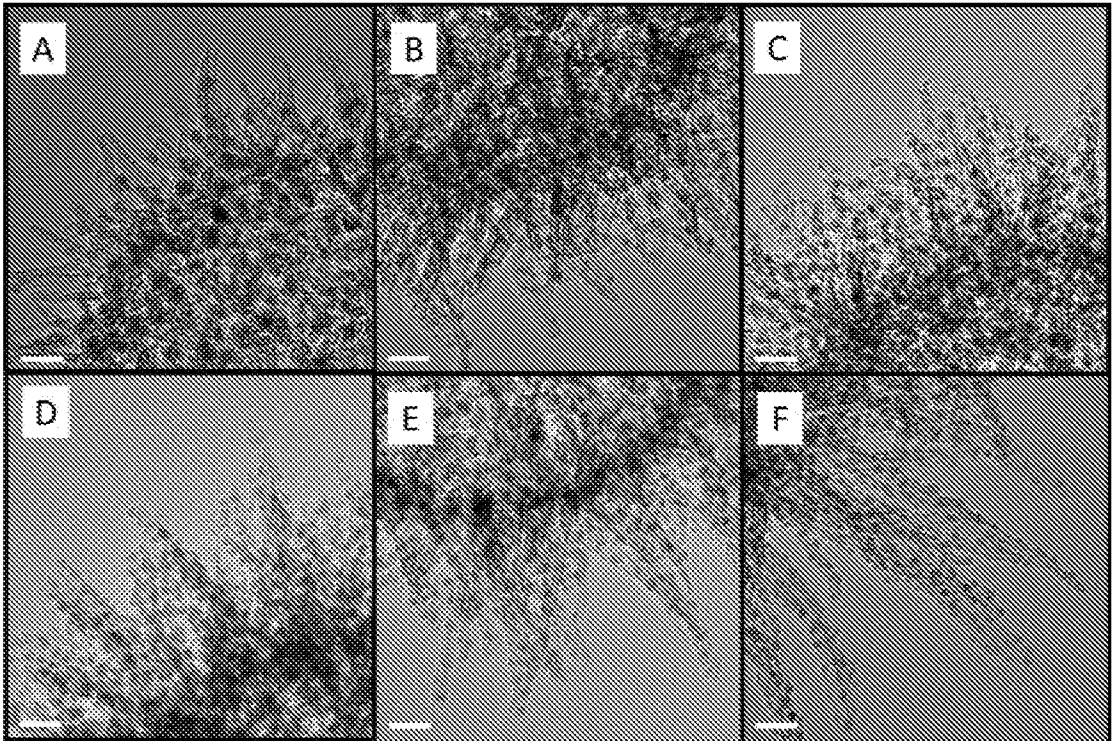


图 3

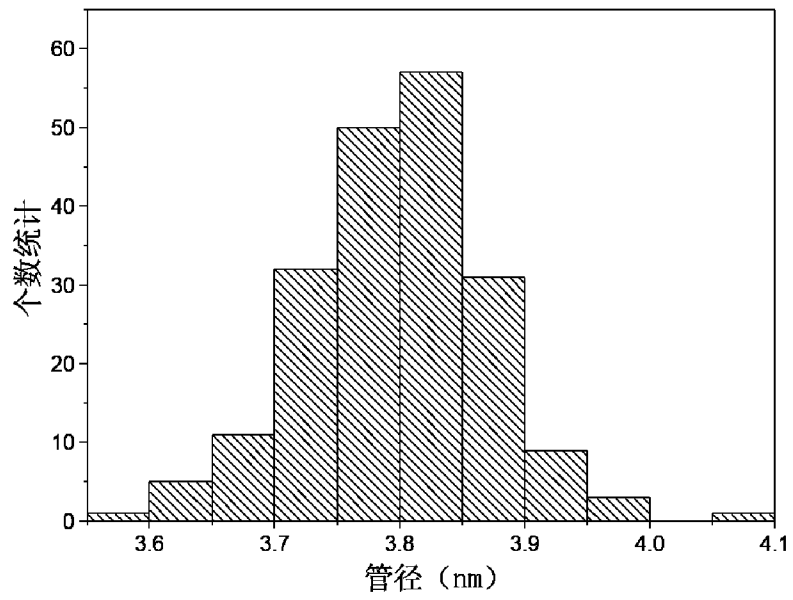


图 4

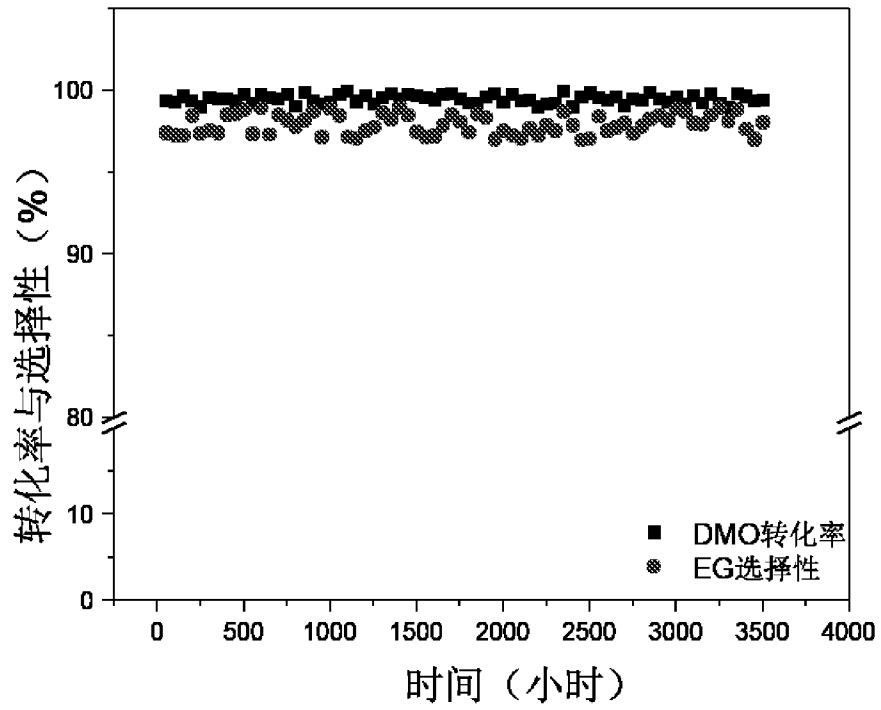


图 5

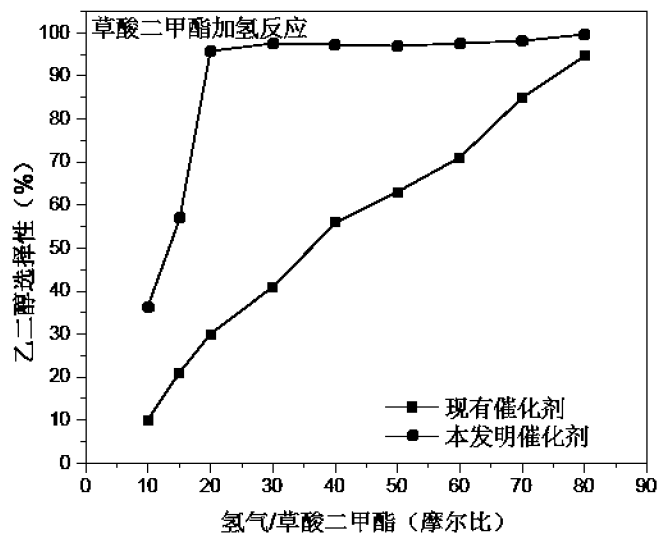


图 6

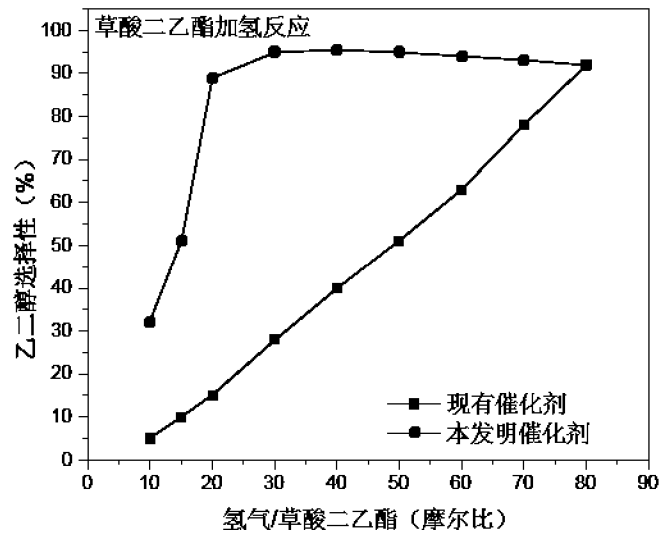


图 7

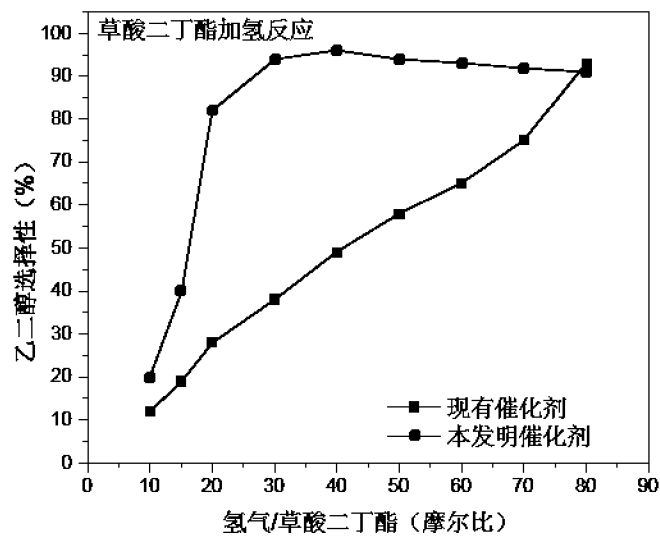


图 8

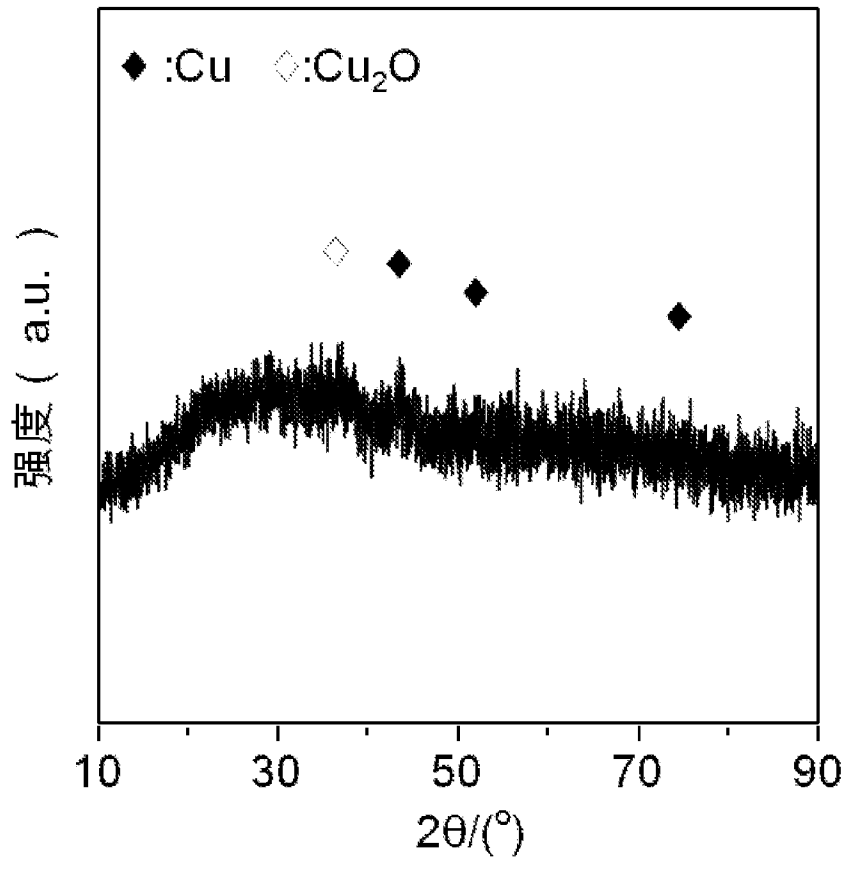


图 9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/080544

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/72 (2006.01) i; B01J 21/08 (2006.01) i; B01J 35/08 (2006.01) i; B01J 35/10 (2006.01) i; C07C 29/149 (2006.01) i; C07C 31/20 (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)

B01J 23/-, B01J 21/-, B01J 35/-, C07C 29/-, C07C 31/-

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, VEN, GOOGLESCHOLAR: 组装, 纳米管, 空心, 中空, 球, 硅, 铜, 酯, 加氢, assembl+, nanotube, hollow, sphere, silica, SiO<sub>2</sub>, Cu, copper, ester, hydrogenation

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	马新宾等. 纳米构筑 Cu/SiO <sub>2</sub> 催化剂在酯加氢中的应用. 中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第三十三分会: 绿色化学. 01 July 2016 (01.07.2016), p. 1. (MA, Xinbin et al. Nano-structured Cu/SiO <sub>2</sub> Catalysts for Ester Hydrogenation Systems.), non-official translation (Abstract Book of the 30 <sup>th</sup> Annual Academic Meeting of the Chinese Chemical Society-Thirty-Third Session: Green Chemistry)	1-8
Y	WANG, Yongqiang et al. One-pot Synthesis of Nanotube-based Hierarchical Copper Silicate Hollow Spheres. Chem. Commun. 11 November 2008 (11.11.2008), no. 2008, pp. 6555-6557	1-8
A	CN 101757915 A (XIAMEN UNIVERSITY) 30 June 2010 (30.06.2010), entire document	1-8
A	WO 03062372 A2 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 31 July 2003 (31.07.2003), entire document	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">31 May 2018</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">22 June 2018</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">PAN, Hui</p> <p>Telephone No. (86-10) 62084769</p>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2018/080544

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101757915 A	30 June 2010	CN 101757915 B	27 June 2012
WO 03062372 A2	31 July 2003	WO 03062372 A3	04 March 2004
		US 2003082237 A1	01 May 2003
		AU 2002365255 A1	02 September 2003
		US 7563457 B2	21 July 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/080544

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>B01J 23/72(2006.01)i; B01J 21/08(2006.01)i; B01J 35/08(2006.01)i; B01J 35/10(2006.01)i; C07C 29/149(2006.01)i; C07C 31/20(2006.01)i</p> <p>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</p>																	
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J23/-, B01J21/-, B01J35/-, C07C29/-, C07C31/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS, CNKI, VEN, GOOGLESCHOLAR: 组装, 纳米管, 空心, 中空, 球, 硅, 铜, 酯, 加氢, assembl+, nanotube, hollow, sphere, silica, SiO2, Cu, copper, ester, hydrogenation</p>																	
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>马新宾等. "纳米构筑Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂在酯加氢中的应用" 中国化学会第30届学术年会摘要集-第三十三分会: 绿色化学, 2016年 7月 1日 (2016 - 07 - 01), 第1页</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Yongqiang Wang等. "One-pot synthesis of nanotube-based hierarchical copper silicate hollow spheres" Chem. Commun., 第2008期, 2008年 11月 11日 (2008 - 11 - 11), 第6555-6557页</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101757915 A (厦门大学) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 03062372 A2 (UNIV CALIFORNIA) 2003年 7月 31日 (2003 - 07 - 31) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 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          "&amp;" 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	马新宾等. "纳米构筑Cu/SiO <sub>2</sub> 催化剂在酯加氢中的应用" 中国化学会第30届学术年会摘要集-第三十三分会: 绿色化学, 2016年 7月 1日 (2016 - 07 - 01), 第1页	1-8	Y	Yongqiang Wang等. "One-pot synthesis of nanotube-based hierarchical copper silicate hollow spheres" Chem. Commun., 第2008期, 2008年 11月 11日 (2008 - 11 - 11), 第6555-6557页	1-8	A	CN 101757915 A (厦门大学) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 全文	1-8	A	WO 03062372 A2 (UNIV CALIFORNIA) 2003年 7月 31日 (2003 - 07 - 31) 全文	1-8
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	马新宾等. "纳米构筑Cu/SiO <sub>2</sub> 催化剂在酯加氢中的应用" 中国化学会第30届学术年会摘要集-第三十三分会: 绿色化学, 2016年 7月 1日 (2016 - 07 - 01), 第1页	1-8															
Y	Yongqiang Wang等. "One-pot synthesis of nanotube-based hierarchical copper silicate hollow spheres" Chem. Commun., 第2008期, 2008年 11月 11日 (2008 - 11 - 11), 第6555-6557页	1-8															
A	CN 101757915 A (厦门大学) 2010年 6月 30日 (2010 - 06 - 30) 全文	1-8															
A	WO 03062372 A2 (UNIV CALIFORNIA) 2003年 7月 31日 (2003 - 07 - 31) 全文	1-8															
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																
2018年 5月 31日	2018年 6月 22日																
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																
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	潘慧																
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(010)-62084769																

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/080544

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	101757915	A	2010年 6月 30日	CN	101757915	B	2012年 6月 27日
WO	03062372	A2	2003年 7月 31日	WO	03062372	A3	2004年 3月 4日
				US	2003082237	A1	2003年 5月 1日
				AU	2002365255	A1	2003年 9月 2日
				US	7563457	B2	2009年 7月 21日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)