

(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 9 月 18 日 (18.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2014/139064 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 35/10 (2006.01) C07C 31/08 (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01) C07C 29/149 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/000997
- (22) 国际申请日: 2013 年 8 月 23 日 (23.08.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310078653.7 2013 年 3 月 13 日 (13.03.2013) CN
- (71) 申请人: 中国石油天然气股份有限公司 (PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国北京市西城区六铺炕街 6 号 (联系人: 金杰), Beijing 100724 (CN)。
- (72) 发明人: 肖海成 (XIAO, Haicheng); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。刘殿华 (LIU, Dianhua); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。白玉洁 (BAI, Yujie); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。李建忠 (LI, Jianzhong); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。褚洪岭 (CHU, Hongling); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。房鼎业 (FANG, Dingye); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。王桂芝 (WANG, Guizhi); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。罗健 (LUO, Jian); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。杨春基 (YANG, Chunji); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。曾群英 (ZENG, Qunying); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。关伟宏 (GUAN, Weihong); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。杜海 (DU, Hai); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing

100724 (CN)。张宝军 (ZHANG, Baojun); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。贺德福 (HE, Defu); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。徐显明 (XU, Xianming); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。薛大庆 (XUE, Daqing); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。李文鹏 (LI, Wenpeng); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。李群英 (LI, Qunying); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。刘剑 (LIU, Jian); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。崔锡红 (CUI, Xihong); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。辛虹 (XIN, Hong); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。邢淑秋 (XING, Shuqiu); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。包静严 (BAO, Jingyan); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。陈丽晶 (CHEN, Lijing); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。徐群 (XU, Qun); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。郭桂悦 (GUO, Guiyue); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。梁立伟 (LIANG, Liwei); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。赵晶莹 (ZHAO, Jingying); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。王凤荣 (WANG, Fengrong); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。汲永钢 (JI, Yonggang); 中国北京市西城区六铺炕街 6 号, Beijing 100724 (CN)。

- (74) 代理人: 北京市中实友知识产权代理有限公司 (BEIJING ZHONGSHIYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LIMITED LIABILITY COMPANY); 中国北京市西城区安德路 112 号 1 号楼 108 室, Beijing 100120 (CN)。

[见续页]

(54) Title: CATALYST FOR PREPARING ETHANOL THROUGH ACETIC ACID CATALYTIC HYDROGENATION AND PREPARATION AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂及其制备和应用

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for preparing ethanol through acetic acid catalytic hydrogenation, and preparation and application thereof. The catalyst is composed of 0.5-5% of active metal, 0.1-10% of auxiliary metal, 1-15% of a carrier modifier and 70-95% of a carrier, the active constituent is platinum, and the carrier is one of or a mixture of more than two of silicon dioxide, activated carbon, active aluminum oxide and diatomite in any proportion; the auxiliary metal is one of or a combination of more than two of Li, Mg, Mn, Zn, Rh, Sn, Ni, Ru, Re, Pd and Ce in any proportion; the carrier modifier is one of or a combination of more than two of alkaline-earth oxides, alkaline metal oxides, alkaline-earth metal oxides, alkaline metal silicates, Group VII metal oxides, Group VII metal silicates, Group VIII metal oxides and Group VIII metal silicates in any proportion; the catalyst is used for preparing ethanol through acetic acid catalytic hydrogenation, and can reach a conversion rate of 80% and an ethanol selectivity of 80%.

(57) 摘要: 本发明涉及一种醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂及其制备和应用; 由活性金属 0.5-5%、助剂金属 0.1-10%、载体修饰剂 1-15%、载体 70-95% 组成, 活性组分为铂, 载体为二氧化硅、活性炭、活性氧化铝、硅藻土中的一种或两种以上任意比例的混合物; 助剂金属为 Li、Mg、Mn、Zn、Rh、Sn、Ni、Ru、Re、Pd、Ce 中的一种或者两种以上任意比例的组合; 载体修饰剂为碱土氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、碱金属硅酸盐、第七族金属氧化物、第七族金属硅酸盐、第八族金属氧化物、第八族金属硅酸盐中的一种或者是两种以上任意比例的组合; 本催化剂用于醋酸催化加氢制备乙醇, 转化率达 80%, 乙醇选择性达 80%。



WO 2014/139064 A1



(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, 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, 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, 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)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂及其制备和应用

技术领域

本发明涉及一种醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂及其制备和应用。

背景技术

乙醇作为乙醇汽油具有燃烧更完全、CO 排放量较低、燃烧性能与汽油相似等优点。世界各国都加快了燃烧乙醇推广应用的步伐，乙醇产量的 60%用作车用燃料。目前的燃料乙醇生产主要是以谷物为原料，玉米燃料乙醇在很多国家已经成为重要的能源供应来源。“十五”期间中国也建设了多个以玉米为原料的燃料乙醇生产项目，占燃料乙醇生产的 55%。但是随着世界粮食供应紧张，乙醇生产不得不转向以非粮食作物作为原料的发展方向。而我国的能源结构是“富煤、贫油、少气”，目前由煤制合成气，合成气制备氢气和一氧化碳，由一氧化碳和氢气制备甲醇，再由甲醇羰基化制备乙酸一系列工业化生产工艺条件成熟，以煤基乙酸为原料制备燃料乙醇是适合我国国情的工艺路线，该工艺路线的关键技术是醋酸加氢制备乙醇的高效催化剂。

发明内容

本发明的目的是提供一种醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂及其制备和应用。

本发明所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂由如下重量百分比的组分组成：

活性金属	0.5-5%
助剂金属	0.1-10%
载体修饰剂	1-15%
载体	70-95%

其中，上述活性金属为铂，所述助剂金属为 Li、Mg、Mn、Zn、Rh、Sn、Ni、Ru、Re、Pd、Ce 中的一种或者两种以上任意组合；所述载体修饰剂为碱土氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、碱金属硅酸盐、第七族金属氧化物、第七族金属硅酸盐、第八族金属氧化物、第八族金属硅酸盐或者是上述氧化物的混合物。所述载体为二氧化硅、活性炭、活性氧化铝或硅藻土。

优选地，上述的醋酸加氢制备乙醇的催化剂，由如下重量百分比的组分组成：

活性金属	0.8%
助剂金属	2.2%
载体修饰剂	13%
载体	84%

其中，上述活性金属为铂，所述助剂金属为 Li、Mg、Mn、Zn、Rh、Sn、Ni、Ru、Re、Pd、Ce 中的一种或者两种以上任意组合；所述载体修饰剂为碱土氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、碱金属硅酸盐、第七族金属氧化物、第七族金属硅酸盐、第八族金属氧化物、第八族金属硅酸盐，或者是上述氧化物的混合物。所述载体为二氧化硅、活性炭、活性氧化铝或硅藻土。

其中，上述催化剂的颗粒大小在 40-120 目，比表面积为 50-500 m²/g，孔容为 0.1-2.0 cm³/g，平均孔半径为 1-80 nm。

本发明提供一种制备上述催化剂的方法，包括如下步骤：

1) 所述载体为二氧化硅：载体预处理，取颗粒状的二氧化硅载体研磨至 40-120 目，置于马弗炉中，以 1-10 °C/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 1-5 个小时，然后冷却至室温待用。

2) 等体积浸渍负载，选取铂的可溶性盐和所述助剂金属的可溶性盐分别配制成水溶液，所述的水溶液中活性金属离子和助剂金属离子的总浓度为 0.1-2.0 M，分别取一定量的上述活性金属和助剂金属水溶液分别置于烧杯中。取载体修饰剂加入预处理后的载体中，并先后或同时往复合载体中滴加活性金属和助剂金属水溶液，边滴加边搅拌 1-3 个小时，静置 5-15 个小时待干燥。

3) 干燥，取 2) 中所述的催化剂前驱体，置于烘箱中 50-150 °C 干燥，干燥时间 2-5 个小时。

4) 焙烧，取 3) 中所述的催化剂前驱体，置于马弗炉中，以 1-10 °C/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 3-10 个小时，然后冷却至室温待用。

5) 还原，取 4) 中所述的催化剂前驱体转入反应器中，以还原性气体进行还原活化，即得。

其中，步骤 2) 中，上述铂的可溶性盐为硝酸铂、卤化铂、醋酸铂和氯铂酸中的一种或者两种以上任意组合；所述助剂金属的可溶性盐为 Li、Mg、Mn、Zn、Rh、Sn、Ni、Ru、Re、Pd 和镧系元素的硝酸盐、硫酸盐或氯化物中的一种或两种以上任意组合。

步骤2) 上述活性金属和助剂金属的负载顺序为, 先等体积浸渍负载活性金属, 干燥, 再负载助剂金属, 然后继续步骤3)。或先等体积浸渍负载助剂金属, 干燥, 再负载活性金属, 然后继续步骤3)。或同时对活性金属、助剂金属进行等体积负载, 然后继续步骤3)。

步骤5) 中, 上述的还原气体为氢气与氮气的混合气体或氢气。

步骤5) 中, 上述的还原气体的流量为 50-500 sccm, 还原温度在 300-600 °C, 还原时间为 3-15 个小时。

本发明提供的上述催化剂应用包括如下步骤:

1) 装填催化剂后, 调节反应器的温度, 保证反应恒温区的温度在 200-300 °C、压力在 1.0-6.0MPa, 醋酸气化后和氢气充分混合进入反应区域进行催化加氢反应。

2) 步骤1) 得到的产物经水冷却或空气冷却后, 去气液分离器分离, 最后进入储液罐, 收集液相产物。

其中, 步骤1) 中, 醋酸经气化后和氢气充分混合进入反应器进行催化加氢反应: 醋酸的流量(每克催化剂): 0.3~3 g/h, 氢气/醋酸(摩尔比) = 1:1~10:1。

本发明能够达到以下技术效果:

1)、醋酸催化加氢制乙醇的反应条件相对较温和。该催化剂在 2.1-2.3MPa、250 °C 下具有较高的活性, 降低了生产成本。

2)、催化剂的活性高、稳定性好、选择性高, 醋酸的转化率大于 99%, 乙醇的选择性大于 93%。高温活性好, 反应的副产物少, 主要是乙酸乙酯、乙醛以及少量的甲烷、乙烷, 目标产物容易分离提纯。

3)、催化剂的制备简单。

载体为活性炭催化剂的制备方法:

取 40-120 目活性炭, 加入到 17% (w/w) 硝酸溶液中, 活性炭与硝酸溶液的比为 1:5-1:20, 在 50-120 °C 下搅拌酸洗 4-10 小时, 过滤得处理后的活性炭, 并用去离子水冲洗至中性, 然后在烘箱中 50-150 °C 干燥, 干燥时间 2-5 个小时, 干燥完后取出待用。取铂的可溶性盐和所述助剂金属的可溶性盐分别配制成水溶液, 上述的水溶液中活性金属离子和助剂金属离子的总浓度为 0.1-2.0 M, 分别取一定量的上述活性金属和助剂金属水溶液分别置于烧杯中。取载体修饰剂加入预处理后的载体中, 并先后或同时往复合载体中滴加活性金属和助剂金属水溶液, 边滴加边搅拌 1-3 个小时, 静置 5-15 个小时, 取上述的催化剂前驱体, 置于烘箱中 50-150 °C 干燥, 干燥时间

2-5 个小时。将上述的催化剂前驱体，置于马弗炉中，在惰性气体保护下，以 1-10 k/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 3-10 个小时，然后冷却至室温待还原。取上述的催化剂前驱体转入反应器中，以还原性气体进行还原活化，即得。

载体为活性氧化铝催化剂的制备方法：

取颗粒状的活性氧化铝载体研磨至 40-120 目，置于马弗炉中，以 1-10 k/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 1-5 个小时，然后冷却至室温待用。取铂的可溶性盐和所述助剂金属的可溶性盐分别配制成水溶液，上述的水溶液中活性金属离子和助剂金属离子的总浓度为 0.1-2.0 M，分别取一定量的上述活性金属和助剂金属水溶液分别置于烧杯中。取载体修饰剂加入预处理后的载体中，并先后或同时往复合载体中滴加活性金属和助剂金属水溶液，边滴加边搅拌 1-3 个小时，静置 5-15 个小时，取上述的催化剂前驱体，置于烘箱中 50-150 °C 干燥，干燥时间 2-5 个小时。将上述的催化剂前驱体，置于马弗炉中，以 1-10 k/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 3-10 个小时，然后冷却至室温待还原。取上述的催化剂前驱体转入反应器中，以还原性气体进行还原活化，即得。

载体为硅藻土催化剂的制备方法：

取颗粒状的硅藻土载体研磨至 40-120 目，置于马弗炉中，以 1-10 k/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 1-5 个小时，然后冷却至室温待用。取铂的可溶性盐和所述助剂金属的可溶性盐分别配制成水溶液，上述的水溶液中活性金属离子和助剂金属离子的总浓度为 0.1-2.0 M，分别取一定量的上述活性金属和助剂金属水溶液分别置于烧杯中。取载体修饰剂加入预处理后的载体中，并先后或同时往复合载体中滴加活性金属和助剂金属水溶液，边滴加边搅拌 1-3 个小时，静置 5-15 个小时，取上述的催化剂前驱体，置于烘箱中 50-150 °C 干燥，干燥时间 2-5 个小时。将上述的催化剂前驱体，置于马弗炉中，以 1-10 k/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 3-10 个小时，然后冷却至室温待还原。取上述的催化剂前驱体转入反应器中，以还原性气体进行还原活化，即得。

反应在不锈钢加压固定床管式反应器中进行，反应器长 600mm， $\Phi 12\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 。反应压力由反应器前面的稳压减压阀和后面的背压阀控制，压力波动范围在 $\pm 0.05\text{MPa}$ ，温度波动范围在 ± 0.5 °C。反应器中装入 2.0 g 40-120 目催化剂前驱体，床层上下各装入 40 目以上的石英砂（充满整个反应器内腔）防止气体发生沟流或壁流。以氢气与氮气的混合气体或氢气，流量在 50-500sccm，控制还原温度在 300-600 °C，

还原时间为 3-15 个小时，得催化剂。然后调节至反应温度、反应压力和醋酸的进料量进行实验。醋酸由高压微量计量泵来控制其进入反应器的流量，来自钢瓶中的氢气经稳压减压阀减压后，由质量流量计控制并计量其流量，在床层上层填料中，醋酸气化并与氢气充分混合，进入催化床层进行催化加氢反应，反应产物由水或空气冷却后，进入气液分离器分离，最后进入储液罐，收集液相并进行分析。

发明的效果

催化剂比表面积为 $50-500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容为 $0.1-2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，平均孔半径为 $1-80 \text{ nm}$ 。在 $1.5-7.0 \text{ MPa}$ 、 $150-300 \text{ }^\circ\text{C}$ 的反应条件下，醋酸转化率可以达到 80% 以上，乙醇选择性达到 80% 以上。

具体实施方式

实施例 1

取颗粒状的活性氧化铝载体研磨至 40-120 目，置于马弗炉中，以 $1-10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度升温至 $400-700 \text{ }^\circ\text{C}$ ，并保持 1-5 个小时，然后冷却至室温待用。用氯铂酸做为活性金属前驱体，将 1 g 氯铂酸在乙醇中溶解，在 25 ml 容量瓶中定容。用二水合氯化亚锡做为助剂金属前驱体，取 2 g 二水合氯化亚锡在去离子水中溶解，在 25 ml 容量瓶中定容。取 4 g 上述处理后的活性氧化铝，置于 50 ml 烧杯中，取 6.01 ml 氯铂酸溶液和 1.08 ml 二水合氯化亚锡溶液置于同一 25 ml 烧杯中，称取 0.31 g 载体修饰物偏硅酸钙加入活性氧化铝中搅拌均匀，再向其中滴加氯铂酸和二水合氯化亚锡的混合溶液，边滴加边搅拌，搅拌时间维持 1-3 个小时，然后静置 5-15 个小时。取上述的催化剂前驱体，置于烘箱中 $50-150 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥，干燥时间 2-5 个小时。将上述的催化剂前驱体，置于马弗炉中，以 $1-10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度升温至 $400-700 \text{ }^\circ\text{C}$ ，并保持 3-10 个小时，然后冷却至室温待还原。取上述的催化剂前驱体转入反应器中，以还原气体的流量为 $50-500 \text{ sccm}$ ，还原温度在 $300-600 \text{ }^\circ\text{C}$ ，还原时间为 3-15 个小时，得催化剂。

调节至反应温度、反应压力和醋酸的进料量进行实验。醋酸由高压微量计量泵来控制其进入反应器的流量，来自钢瓶中的氢气经稳压减压阀减压后，由质量流量计控制并计量其流量，在床层上层填料中，醋酸气化并与氢气充分混合，进入催化床层进行催化加氢反应，反应产物由水或空气冷却后，进入气液分离器分离，最后进入储液罐，收集液相并进行分析。反应工艺条件及反应结果见下表 1。

本实施例制得的催化剂中各组分百分含量：Pt：2%；Sn：1%；载体修饰物：7%；活性氧化铝 90%。

经测定，本实施例制得的催化剂：比表面积为 50-500 m²/g，孔容为 0.1-2.0 cm³/g，平均孔半径为 1-80 nm。

实施例 2

取颗粒状的活性氧化铝载体研磨至 40-120 目，置于马弗炉中，以 1-10 k/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 1-5 个小时，然后冷却至室温待用。用氯铂酸做为活性金属前驱体，将 1 g 氯铂酸在乙醇中溶解，在 25 ml 容量瓶中定容。用二水合氯化亚锡做为助剂金属前驱体，取 2 g 二水合氯化亚锡在去离子水中溶解，在 25 ml 容量瓶中定容。取 4g 上述处理后的活性氧化铝，置于 50 ml 烧杯中，取 6.01 ml 氯铂酸溶液和 1.08ml 二水合氯化亚锡溶液置于同一 25 ml 烧杯中，称取 0.14 g 载体修饰物硅酸钙加入活性氧化铝中搅拌均匀，再向其中滴加氯铂酸和二水合氯化亚锡的混合溶液，边滴加边搅拌，搅拌时间维持 1-3 个小时，然后静置 5-15 个小时。取上述的催化剂前驱体，置于烘箱中 50-150°C 干燥，干燥时间 2-5 个小时。将上述的催化剂前驱体，置于马弗炉中，以 1-10 °C/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 3-10 个小时，然后冷却至室温待还原。取上述的催化剂前驱体转入反应器中，以还原气体的流量为 50-500 sccm，还原温度在 300-600 °C，还原时间为 3-15 个小时，得催化剂。

调节至反应温度、反应压力和醋酸的进料量进行实验。醋酸由高压微量计量泵来控制其进入反应器的流量，来自钢瓶中的氢气经稳压减压阀减压后，由质量流量计控制并计量其流量，在床层上层填料中，醋酸气化并与氢气充分混合，进入催化床层进行催化加氢反应，反应产物由水或空气冷却后，进入气液分离器分离，最后进入储液罐，收集液相并进行分析。反应工艺条件及反应结果见下表 1。

本实施例制得的催化剂中各组分百分含量：Pt：2%；Sn：1%；载体修饰物：3%；活性氧化铝 90%。

经测定，本实施例制得的催化剂：比表面积为 50-500 m²/g，孔容为 0.1-2.0 cm³/g，平均孔半径为 1-80 nm。

实施例 3

取颗粒状的二氧化硅载体研磨至 40-120 目，置于马弗炉中，以 1-10 k/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 1-5 个小时，然后冷却至室温待用。用氯铂酸做为活性金属前驱体，将 1 g 氯铂酸在乙醇中溶解，在 25 ml 容量瓶中定容。用二水合氯

化亚锡做为助剂金属前驱体，取 2 g 二水合氯化亚锡在去离子水中溶解，在 25 ml 容量瓶中定容。取 4 g 上述处理后的活性氧化铝，置于 50 ml 烧杯中，取 6.01 ml 氯铂酸溶液和 1.08 ml 二水合氯化亚锡溶液置于同一 25 ml 烧杯中，称取 0.31 g 载体修饰物偏硅酸钙加入活性氧化铝中搅拌均匀，再向其中滴加氯铂酸和二水合氯化亚锡的混合溶液，边滴加边搅拌，搅拌时间维持 1-3 个小时，然后静置 5-15 个小时。取上述的催化剂前驱体，置于烘箱中 50-150 °C 干燥，干燥时间 2-5 个小时。将上述的催化剂前驱体，置于马弗炉中，以 1-10 °C/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 3-10 个小时，然后冷却至室温待还原。取上述的催化剂前驱体转入反应器中，以还原气体的流量为 50-500 sccm，还原温度在 300-600 °C，还原时间为 3-15 个小时，得催化剂。

调节至反应温度、反应压力和醋酸的进料量进行实验。醋酸由高压微量计量泵来控制其进入反应器的流量，来自钢瓶中的氢气经稳压减压阀减压后，由质量流量计控制并计量其流量，在床层上层填料中，醋酸气化并与氢气充分混合，进入催化床层进行催化加氢反应，反应产物由水或空气冷却后，进入气液分离器分离，最后进入储液罐，收集液相并进行分析。反应工艺条件及反应结果见下表 1。

本实施例制得的催化剂中各组分百分含量：Pt：2%；Sn：1%；载体修饰物：7%；二氧化硅 90%。

经测定，本实施例制得的催化剂：比表面积为 50-500 m²/g，孔容为 0.1-2.0 cm³/g，平均孔半径为 1-80 nm。

实施例 4

取颗粒状的二氧化硅载体研磨至 40-120 目，置于马弗炉中，以 1-10 °C/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 1-5 个小时，然后冷却至室温待用。用氯铂酸做为活性金属前驱体，将 1 g 氯铂酸在乙醇中溶解，在 25 ml 容量瓶中定容。用二水合氯化亚锡做为助剂金属前驱体，取 2 g 二水合氯化亚锡在去离子水中溶解，在 25 ml 容量瓶中定容。取 4g 上述处理后的活性氧化铝，置于 50ml 烧杯中，取 6.01 ml 氯铂酸溶液和 1.08 ml 二水合氯化亚锡溶液置于同一 25 ml 烧杯中，称取 0.31 g 载体修饰物硅酸钙加入活性氧化铝中搅拌均匀，再向其中滴加氯铂酸和二水合氯化亚锡的混合溶液，边滴加边搅拌，搅拌时间维持 1-3 个小时，然后静置 5-15 个小时。取上述的催化剂前驱体，置于烘箱中 50-150 °C 干燥，干燥时间 2-5 个小时。将上述的催化剂前驱体，置于马弗炉中，以 1-10 °C/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 3-10

个小时，然后冷却至室温待还原。取上述的催化剂前驱体转入反应器中，以还原气体的流量为 50-500 sccm，还原温度在 300-600 °C，还原时间为 3-15 个小时，得催化剂。

调节至反应温度、反应压力和醋酸的进料量进行实验。醋酸由高压微量计量泵来控制其进入反应器的流量，来自钢瓶中的氢气经稳压减压阀减压后，由质量流量计控制并计量其流量，在床层上层填料中，醋酸气化并与氢气充分混合，进入催化床层进行催化加氢反应，反应产物由水或空气冷却后，进入气液分离器分离，最后进入储液罐，收集液相并进行分析。反应工艺条件及反应结果见下表 1。

本实施例制得的催化剂中各组分百分含量：Pt: 2%; Sn: 1%; 载体修饰物: 7% ; 二氧化硅 90%。

经测定，本实施例制得的催化剂：比表面积为 50-500 m²/g，孔容为 0.1-2.0 cm³/g，平均孔半径为 1-80 nm。

工业实用性

表 1 催化剂评价装置工艺条件及评价结果

实施例	反应压力/MPa	反应温度/°C	氢气空速/h ⁻¹	液时空速/g/g-cat · h	转化率/%	选择率/%
1	3.5	290	3100	1.50	95.61	92.05
2	3.5	300	2600	1.3	99.51	96.31
3	3.5	300	3100	1.5	98.91	92.06
4	3.5	300	3100	1.5	99.1	94.5

催化剂比表面积为 50-500 m²/g，孔容为 0.1-2.0 cm³/g，平均孔半径为 1-80 nm。在 1.5-7.0 MPa、150-300 °C 的反应条件下，醋酸转化率可以达到 95-99.51%，乙醇选择性达到 92-96.31%。

权 利 要 求 书

1.一种醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂，其特征在于：由如下重量百分比的组分组成：

活性金属	0.5-5%
助剂金属	0.1-10%
载体修饰剂	1-15%
载体	70-95%。

2.根据权利要求 1 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂，其特征在于：所述的活性组分为铂。

3. 根据权利要求 1 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂，其特征在于：所述的载体为二氧化硅、活性炭、活性氧化铝、硅藻土中的一种。

4. 根据权利要求 3 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂，其特征在于：所述的载体为二氧化硅、活性炭、活性氧化铝、硅藻土中的两种以上任意比例的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的 醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂，其特征在于：所述的助剂金属为 Li、Mg、Mn、Zn、Rh、Sn、Ni、Ru、Re、Pd、Ce 中的一种。

6. 根据权利要求 5 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂，其特征在于：所述的助剂金属为 Li、Mg、Mn、Zn、Rh、Sn、Ni、Ru、Re、Pd、Ce 中的两种以上任意比例的组合。

7. 根据权利要求 1 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂，其特征在于：所述的载体修饰剂为碱土氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、碱金属硅酸盐、第七族金属氧化物、第七族金属硅酸盐、第八族金属氧化物、第八族金属硅酸盐中的一种。

8. 根据权利要求 7 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂，其特征在于：所述的载体修饰剂为碱土氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、碱金属硅酸盐、第七族金属氧化物、第七族金属硅酸盐、第八族金属氧化物、第八族金属硅酸盐中的两种以上任意比例的组合。

9.一种权利要求 1 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法，其特征在于：涉及以下步骤：

(1) 所述载体为二氧化硅、活性氧化铝、硅藻土：取颗粒状的载体研磨至 40-120 目，置于马弗炉中，以 1-10 °C/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 1-5 个小时，然后冷却至室温待用；

(2) 等体积浸渍负载，选取铂的可溶性盐和助剂金属的可溶性盐分别配制成乙醇或水溶液，乙醇或水溶液中活性金属离子和助剂金属离子的总浓度为 0.1-2.0 M，分别置于烧杯中；取载体修饰剂加入预处理后的载体中，先后或同时往加入修饰剂的载体中滴加活性金属和助剂金属乙醇或水溶液，边滴加边搅拌 1-3 个小时，静置 5-15 个小时得催化剂前驱体；

(3) 干燥，取催化剂前驱体，置于烘箱中 50-150 °C 干燥，干燥时间 2-5 个小时；

(4) 焙烧，取干燥后的催化剂前驱体，置于马弗炉中，以 1-10 °C/min 的加热速度升温至 400-700 °C，并保持 3-10 个小时，然后冷却至室温待用；

(5) 还原，取焙烧后的催化剂前驱体转入反应器中，以还原性气体进行还原活化，即得。

10. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法，其特征在于：步骤(2)中铂的可溶性盐为硝酸铂、卤化铂、醋酸铂、氯铂酸中的一种。

11. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法，其特征在于：步骤(2)中铂的可溶性盐为硝酸铂、卤化铂、醋酸铂、氯铂酸中的两种以上任意组合。

12. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法，其特征在于：步骤(2)中所述助剂金属的可溶性盐为 Li、Mg、Mn、Zn、Rh、Sn、Ni、Ru、Re、Pd 和镧系元素的硝酸盐、硫酸盐或氯化物中的一种。

13. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法，其特征在于：步骤(2)中所述助剂金属的可溶性盐为 Li、Mg、Mn、Zn、Rh、Sn、Ni、Ru、Re、Pd 和镧系元素的硝酸盐、硫酸盐或氯化物中的两种以上任意组合。

14. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法，其特征在于：所述的步骤(2)中，活性金属和助剂金属的负载顺序为，先等体积浸渍负载活性金属，干燥，再负载助剂金属，然后继续步骤(3)。

15. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法，其特征在于：所述的步骤(2)中，活性金属和助剂金属的负载顺序为先等体积浸渍负载助剂金属，干燥，再负载活性金属，然后继续步骤(3)。

16. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤(2)中, 活性金属和助剂金属的负载顺序为同时对活性金属、助剂金属进行等体积负载, 然后继续步骤(3)。

17. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤(5)中, 还原气体为氢气与氮气的混合气体。

18. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤(5)中, 还原气体为氢气。

19. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤(5)中, 还原气体的流量为 50-500 sccm。

20. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤(5)中, 还原温度在 300-600 °C,

21. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述的步骤(5)中, 还原时间为 3-15 个小时。

22. 根据权利要求 9 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述载体为活性炭时, 取 40-120 目活性炭, 加入到 17% (w/w) 硝酸溶液中, 搅拌酸洗, 过滤得处理后的活性炭, 并用去离子水冲洗至中性, 然后在烘箱中干燥, 干燥完后取出待用。

23. 根据权利要求 22 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 活性炭与硝酸溶液的比为 1:5-1:20。

24. 根据权利要求 22 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 在 50-120 °C 下搅拌酸洗 4-10 小时。

25. 根据权利要求 22 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 干燥温度 50-150 °C。

26. 根据权利要求 22 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的制备方法, 其特征在于: 干燥时间 2-5 个小时。

27. 一种权利要求 1 所述的醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂的应用, 其特征在于: 用作醋酸催化加氢制备乙醇的催化剂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/000997

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: B01J 35/-; B01J 23/-; 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, DWPI, SIPOABS, CA: ethanol?, alcohol?, hydrogenat???, acetic acid, mental, catalyst?, carrier, catalyze, metal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102333588 A (CELANESE INT CORP.), 25 January 2012 (25.01.2012) claims 33-105, description, paragraphs [0021], [0060], [0062], [0070], [0072], [0097], [0098] and [0101]	1-27
A	CN 102229520 A (JIANGSU SOPO CORP. (GROUP) LTD.) 02 November 2011 (02.11.2011) claims 1-8	1-27
A	CN 102614914 A (SHANXI INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 01 August 2012 (01.08.2012) claims 1-5	1-27
A	CN 102399130 A (SOUTHWEST RESEARCH & DESIGN INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) 04 April 2012 (04.04.2012) claims 1-5	1-27
A	WO 2013019235 A1 (LEE, David et al.) 07 February 2013 (07.02.2013) description, paragraphs [0011]-[0058]	1-27

☐ 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 13 November 2013 (13.11.2013)	Date of mailing of the international search report 19 December 2013 (19.12.2013)
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 LI, Peng Telephone No. (86-10) 82245357

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/000997

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102333588 A	25.01.2012	US 2010121114 A1	13.05.2010
		WO 2011053367 A1	05.05.2011
		WO 2011056595 A1	12.05.2011
		WO 2011056247 A2	12.05.2011
		WO 2011056248 A2	12.05.2011
		WO 2011056247 A3	27.10.2011
		WO 2011056248 A3	17.11.2011
		CN 102300635 A	28.12.2011
		CN 102300638 A	28.12.2011
		CN 102378647 A	14.03.2012
		MXPA 12004839 A	31.05.2012
		MXPA 12004840 A	31.05.2012
		MXPA 12004841 A	31.05.2012
		CA 2778957 A1	12.05.2011
		CA 2778767 A1	12.05.2011
		CA 2778771 A1	05.05.2011
		KR 20120082932 A	24.07.2012
		AU 2010313700 A1	17.05.2012
		AU 2010315552 A1	17.05.2012
		AU 2010315899 A1	17.05.2012
		AU 2010315899 A2	21.06.2012
		KR 20120092135 A	20.08.2012
		EP 2493609 A1	05.09.2012
		EP 2493612 A1	05.09.2012
		EP 2493606 A2	05.09.2012
		EP 2493611 A2	05.09.2012
		TW 201121651 A	01.07.2011
		TW 201124369 A	16.07.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/000997

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		TW 201124370 A	16.07.2011
		CN 102557871 A	11.07.2012
		TW 201127793 A	16.08.2011
		TW 201132619 A	01.10.2011
		TW 201132620 A	01.10.2011
		TW 201136878 A	01.11.2011
		TW 201139347 A	16.11.2011
		US 8309772 B2	13.11.2012
		TW 201134793 A	16.10.2011
		TW 201134795 A	16.10.2011
		TW 201134796 A	16.10.2011
		TW 201134797 A	16.10.2011
		TW 201134805 A	16.10.2011
		HK 1165361 A0	05.10.2012
		HK 1165362 A0	05.10.2012
		TW 201213282 A	01.04.2012
		TW 201213283 A	01.04.2012
		TW 201213284 A	01.04.2012
		TW 201226373 A	01.07.2012
		HK 1166623 A0	02.11.2012
		JP 2013508423 A	07.03.2013
CN 102229520 A	02.11.2011	None	
CN 102614914 A	01.08.2012	None	
CN 102399130 A	04.04.2012	None	
WO 2013019235 A1	07.02.2013	TW 201307268 A	16.02.2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/000997

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/10 (2006.01) i

B01J 23/62 (2006.01) i

C07C 31/08 (2006.01) i

C07C 29/149 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/000997

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: B01J35/-, B01J23/-, C07C31/-

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,DWPI,SIPOABS,CA: 醋酸, 乙酸, 乙醇, 催化, 催化剂, 载体, 金属, ethanol?, alcohol?, hydrogenat???, acetic acid, mental, catalyst?, carrier

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	CN102333588A (国际人造丝公司), 25.1 月 2012 (25.01.2012) 权利要求 33-105, 说明书第 0021、0060、0062、0070、0072、0097-0098、0101 段	1-27
A	CN102229520A (江苏索普(集团)有限公司等), 02.11 月 2011 (02.11.2011) 权利要求 1-8	1-27
A	CN102614914A (中国科学院山西煤炭化学研究所), 01.8 月 2012 (01.08.2012) 权利要求 1-5	1-27
A	CN102399130A (西南化工研究设计院), 04.4 月 2012 (04.04.2012) 权利要求 1-5	1-27
A	WO2013019235A1 (LEE, David et al.), 07.2 月 2013 (07.02.2013) 说明书第 0011-0058 段	1-27



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

13.11 月 2013 (13.11.2013)

国际检索报告邮寄日期

19.12 月 2013 (19.12.2013)

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

李鹏

电话号码: (86-10) 82245357

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2013/000997

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102333588A	25.01.2012	US2010121114A1	13.05.2010
		WO2011053367A1	05.05.2011
		WO2011056595A1	12.05.2011
		WO2011056247A2	12.05.2011
		WO2011056248A2	12.05.2011
		WO2011056247A3	27.10.2011
		WO2011056248A3	17.11.2011
		CN102300635A	28.12.2011
		CN102300638A	28.12.2011
		CN102378647A	14.03.2012
		MXPA12004839A	31.05.2012
		MXPA12004840A	31.05.2012
		MXPA12004841A	31.05.2012
		CA2778957A1	12.05.2011
		CA2778767A1	12.05.2011
		CA2778771A1	05.05.2011
		KR20120082932A	24.07.2012
		AU2010313700A1	17.05.2012
		AU2010315552A1	17.05.2012
		AU2010315899A1	17.05.2012
		AU2010315899A2	21.06.2012
		KR20120092135A	20.08.2012
		EP2493609A1	05.09.2012
		EP2493612A1	05.09.2012
		EP2493606A2	05.09.2012
		EP2493611A2	05.09.2012
		TW201121651A	01.07.2011
		TW201124369A	16.07.2011
		TW201124370A	16.07.2011
		CN102557871A	11.07.2012
		TW201127793A	16.08.2011
		TW201132619A	01.10.2011
		TW201132620A	01.10.2011
		TW201136878A	01.11.2011
		TW201139347A	16.11.2011
		US8309772B2	13.11.2012
		TW201134793A	16.10.2011

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/000997

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
		TW201134795A	16.10.2011
		TW201134796A	16.10.2011
		TW201134797A	16.10.2011
		TW201134805A	16.10.2011
		HK1165361A0	05.10.2012
		HK1165362A0	05.10.2012
		TW201213282A	01.04.2012
		TW201213283A	01.04.2012
		TW201213284A	01.04.2012
		TW201226373A	01.07.2012
		HK1166623A0	02.11.2012
		JP2013508423A	07.03.2013
CN102229520A	02.11.2011	无	
CN102614914A	01.08.2012	无	
CN102399130A	04.04.2012	无	
WO2013019235A1	07.02.2013	TW201307268A	16.02.2013

续 主题的分类

B01J 35/10(2006.01) i

B01J 23/62(2006.01) i

C07C 31/08(2006.01) i

C07C 29/149(2006.01) i