



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112642469 A

(43)申请公布日 2021.04.13

(21)申请号 201910957216.X

C07C 31/20(2006.01)

(22)申请日 2019.10.10

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石  
油化工研究院

(72)发明人 钟源 龚海燕 张旭

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283

代理人 陈小莲 刘依云

(51)Int.Cl.

B01J 29/46(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

C07C 29/149(2006.01)

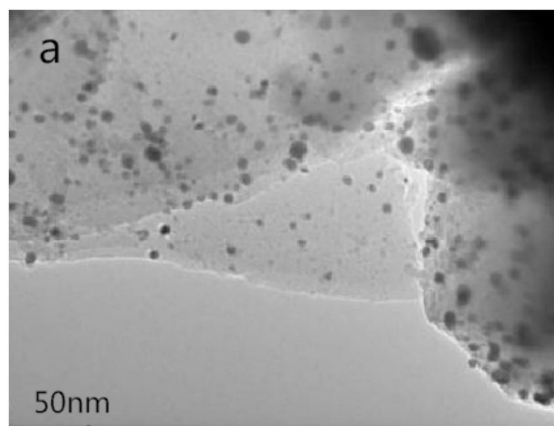
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

### (54)发明名称

草酸酯加氢制乙二醇用催化剂及其制备方法  
和应用以及制备乙二醇的方法

### (57)摘要

本发明涉及草酸酯加氢制乙二醇用催化剂及其制备方法和应用以及制备乙二醇的方法。该催化剂含有具有导带及价带的载体以及负载在该载体上的金属组分,所述金属组分为Cu和/或Ag,以所述催化剂的总重量为基准,所述金属组分的含量为0.1重量%-20重量%,所述金属组分的比表面积为 $7.5-15\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ,金属组分的比表面积由 $\text{N}_2\text{O}$ 脉冲滴定法测得。该催化剂具有高负载量的活性中心以及良好的金属原子分散度与较高的金属组分比表面积,在用于草酸酯加氢制乙二醇反应时,能够显著降低草酸酯加氢所需的反应温度,控制反应产物分布进而提升了乙二醇的选择性。



1. 一种催化剂,该催化剂含有具有导带及价带的载体以及负载在所述载体上的金属组分,所述金属组分为Cu和/或Ag,以所述催化剂的总重量为基准,所述金属组分的含量为0.1重量%-20重量%,所述金属组分的比表面积为 $7.5-15\text{m}^2.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ,金属组分的比表面积由 $\text{N}_2\text{O}$ 脉冲滴定法测得。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中,以所述催化剂的总重量为基准,所述金属组分的含量为8-17重量%,所述金属组分的比表面积为 $10-15\text{m}^2.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中,所述金属组分为Cu,所述金属组分Cu的晶粒平均粒径小于55nm,优选为20-50nm。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的催化剂,其中,金属组分的比表面积与载体的比表面积的比值为0.012-0.03,优选为0.015-0.026,所述载体的比表面积由BET法测得,

优选地,所述载体的比表面积为 $250-1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ,优选为 $500-550\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中,所述载体选自ZSM-5分子筛、ZSM-35分子筛、MCM-41分子筛和MOR分子筛中的至少一种。

6. 一种催化剂的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将具有导带及价带的载体分散于分散介质中,得到载体悬浮液;

(2) 将所述载体悬浮液与金属组分源接触,形成第一混合物;

(3) 在真空状态或惰性气体氛围下,使用波长为300-3000nm,优选1000-2000nm的光照射所述第一混合物,得到催化剂悬浮液,并固液分离;

所述金属组分源的用量使得以所述催化剂的总重量为基准,所述金属组分的含量为0.1重量%-20重量%。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述载体的比表面积为 $250-1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ;

优选地,所述载体选自ZSM-5分子筛、ZSM-35分子筛、MCM-41分子筛和MOR分子筛中的至少一种;

优选地,在步骤(1)中,所述分散介质为水或水溶液;

优选地,所述载体为ZSM-5分子筛,所述金属组分为Cu。

8. 根据权利要求6或7所述的方法,其中,在步骤(2)中,所述金属组分源为水溶性的金属化合物;

优选地,所述金属组分源选自硝酸铜溶液、硫酸铜溶液、氯化铜溶液和铜氨络合溶液中的至少一种;

优选地,所述金属组分源的浓度为1-10重量%,优选为1-5重量%。

9. 根据权利要求6或7所述的方法,其中,在步骤(3)中,照射时间为4-35h;

优选地,使用氙灯光源照射所述第一混合物,更优选地,所述氙灯的功率为150-300W。

10. 权利要求1-5中任意一项所述的催化剂和/或由权利要求6-9中任意一项所述的方法制得的催化剂在酯催化加氢制醇领域中的应用。

11. 一种制备乙二醇的方法,包括在酯加氢反应条件和催化剂存在下,将草酸酯与氢气接触,所述催化剂为权利要求1-5中任意一项所述的催化剂和/或由权利要求6-9中任意一项所述的方法制得的催化剂;

优选地,所述酯加氢反应条件包括:温度为150-170℃,压力为1-3MPa。

## 草酸酯加氢制乙二醇用催化剂及其制备方法和应用以及制备乙二醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂制备领域,具体涉及草酸酯加氢制乙二醇用催化剂及其制备方法和应用以及制备乙二醇的方法。

### 背景技术

[0002] 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。煤化工领域中合成气制乙二醇的工艺,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,草酸二甲酯加氢制乙二醇是该工艺的核心环节。

[0003] 由草酸二甲酯加氢制乙二醇通常使用铜基催化剂,铜基催化剂具有较好的活性和选择性,但由于受催化剂活性中心负载量的限制,催化剂活性受限,反应温度较高,进而影响乙二醇的选择性。目前,工业上草酸二甲酯加氢反应温度一般在170-200℃。因此,需要设计新型的高活性加氢催化剂以提高乙二醇的选择性和收率,进而提升乙二醇产品质量,是优化工艺的关键。

[0004] 目前现有的研究主要集中在载体的改性及活化方法等方面。如CN109248682A提出采用碳纳米管做载体,利用其结构使氢气在催化剂内部富集,从而解决了加氢反应中所需较高氢分压或高氢酯比的问题,从而提升催化剂的储氢性能,降低反应耗氢提升活性。CN105435810A提出一种催化剂的活化方法通过多级程序升温解决热处理过程中催化剂上的银颗粒因烧结、聚集造成银粒子分散度差、晶粒大的问题。CN106563449A提出一种草酸酯加氢催化剂的制备方法,在制备过程中添加多羟基有机物来调控铜物种的尺寸及分散度,提升反应活性及催化剂寿命。

[0005] 但是现有技术所述方法普遍存在着原料成本高、工序复杂、金属组分分散度提升有限等缺陷,亟需一种简便地提高有效金属组分量(例如提高金属组分负载量、金属组分分散度)的方法。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的之一为提供一种催化剂,所述催化剂含有含量较高的金属组分,并且金属组分分散度较高,具有明显较大的金属组分比表面积。

[0007] 本发明的目的之二为提供一种由草酸酯制乙二醇的方法,该方法使用本发明所述的催化剂,能够在较低的温度下获得明显提高的乙二醇选择性。

[0008] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供了一种催化剂,该催化剂含有具有导带及价带的载体以及负载在该载体上的金属组分,所述金属组分为Cu和/或Ag,以所述催化剂的总重量为基准,所述金属组分的含量为0.1重量%-20重量%,所述金属组分的比表面积为 $7.5-15\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ,金属组分的比表面积由N<sub>2</sub>O脉冲滴定法测得。

[0009] 本发明第二方面提供了一种催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将具有导带及价带的载体分散于分散介质中,得到载体悬浮液;

[0011] (2) 将所述载体悬浮液与金属组分源接触,形成第一混合物;

[0012] (3) 在真空状态或惰性气体氛围下,使用光照射所述第一混合物,得到催化剂悬浮液,并烘干。

[0013] 本发明第三方面提供了本发明第一方面所述的催化剂和/或由本发明第二方面所述的方法制得的催化剂在酯催化加氢制醇领域中的应用。

[0014] 本发明第四方面提供了一种制备乙二醇的方法,包括在酯加氢反应条件和催化剂存在下,将草酸酯与氢气接触,所述催化剂为本发明第一方面所述的催化剂和/或由本发明第二方面所述的方法制得的催化剂;

[0015] 优选地,所述酯加氢反应条件包括:温度为150-170℃,压力为1-3MPa。

[0016] 本发明所述催化剂在高负载量(可达20wt%)的情况下同时具有良好的分散度与较高的活性比表面积。在用于由草酸酯加氢制乙二醇的反应中,本发明所述的催化剂能够在与现有技术相比明显较低的加氢反应温度下获得明显提高的乙二醇选择性。在一种优选的实施方式中,乙二醇选择性达到96.3%

## 附图说明

[0017] 图1是本发明所述实施例1所述催化剂A1的透射电镜(TEM)照片。

[0018] 图2是本发明所述实施例5所述催化剂A5的透射电镜(TEM)照片

## 具体实施方式

[0019] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0020] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供了一种催化剂,该催化剂含有具有导带及价带的载体以及负载在所述载体上的金属组分,所述金属组分为Cu和/或Ag,以所述催化剂的总重量为基准,所述金属组分的含量为0.1重量%-20重量%,所述金属组分的比表面积为 $7.5\text{--}15\text{m}^2\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ,金属组分的比表面积由 $\text{N}_2\text{O}$ 脉冲滴定法测得。具体测试方法如下:

[0021] 取50mg 40-60目催化剂样品于样品管,在 $\text{H}_2$ 氛围473K下还原2h后冷却,在常压条件下,以高纯Ar为保护气升温至363K,脉冲进 $\text{N}_2\text{O}$ 至色谱峰面积没有变化。通过 $\text{N}_2\text{O}$ 消耗量得到催化剂样品的金属组分比表面积,计算公式如下:

$$[0022] \quad S_{\text{金属}} = \frac{1}{N} \times m \times \frac{0.101325 \times V_{\text{N}_2\text{O}}}{8.314 \times T} \times 6.022 \times 10^{23} \times \frac{1}{W}$$

[0023] 式中N为每 $\text{m}^2$ 金属表面对应的金属原子数,m为消耗1mol  $\text{N}_2\text{O}$ 对应反应的金属的摩尔数, $V_{\text{N}_2\text{O}}$ 为消耗的 $\text{N}_2\text{O}$ 的体积,单位为mL,T为测定温度,单位为K,W为催化剂装填量,单位为g。当金属组分为Cu时,m为2,N为 $1.46 \times 10^{19}$ ,当金属组分为Ag时,m为2,N为 $1.15 \times 10^{19}$ 。

[0024] 根据本发明,所述具有导带及价带的载体应理解为具有适当的禁带宽度,在光照条件下,价带中的电子受激发,跃迁进入能量较高的空带形成导带。

[0025] 优选地,以所述催化剂的总重量为基准,所述金属组分的含量为0.1-20重量%,更

优选为8-17重量%，更优选为10-15重量%，例如可以为10.3重量%、10.8重量%、11.5重量%、12.1重量%、13.7重量%、14.1重量%、14.8重量%，以及上述数值中任意两个所组成范围中的任意一值。在本文中，所述金属组分的含量是以金属元素计的。

[0026] 根据本发明，优选地，所述金属组分为Cu。

[0027] 为了进一步提高催化剂的催化活性和选择性，优选地，金属组分的比表面积与载体的比面积的比值为0.015-0.026，例如可以为0.0179、0.0192、0.0225、0.0234、0.0238、0.024、0.0251以及上述数值中任意两个所组成的范围中的任意一值。

[0028] 常规浸渍法获得负载型催化剂，经氢化还原后，金属组分的比表面积与载体的比面积的比值通常为0.005-0.01。

[0029] 根据本发明所述的催化剂，优选地，所述金属组分的比表面积为 $7.5-15\text{m}^2.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ，所述载体的比表面积为 $250-1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ；更优选地，所述金属组分的比表面积为 $10-15\text{m}^2.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ ，所述载体的比表面积为 $500-550\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 。

[0030] 根据本发明所述的催化剂，优选地，所述载体选自ZSM-5分子筛、ZSM-35分子筛、MCM-41分子筛和MOR分子筛中的至少一种。

[0031] 在一种优选的具体实施方式，所述载体为ZSM-5分子筛，所述金属组分为Cu。

[0032] 根据本发明所述的催化剂，为了进一步提高催化剂的催化活性和选择性，优选地，所述金属组分Cu的晶粒平均粒径小于55nm，优选为20-50nm，更优选为40-50nm。

[0033] 本发明中，利用Broker D8 Advance型XRD测试并根据下述Scherrer公式计算催化剂样品的金属组分平均粒径：

[0034]  $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$

[0035] D为金属组分的平均粒径，单位为nm，K为晶体的形状因子， $\lambda$ 为铜靶X-ray激发波长，单位为nm， $\beta$ 为催化剂XRD峰的半峰宽，单位为rad， $\theta$ 为相对应的衍射角，单位为 $^\circ$ 。

[0036] 本发明第二方面提供了一种催化剂的制备方法，包括以下步骤：

[0037] (1) 将具有导带及价带的载体分散于分散介质中，得到载体悬浮液；

[0038] (2) 将所述载体悬浮液与金属组分源接触，形成第一混合物；

[0039] (3) 在真空状态或惰性气体氛围下，使用波长为300-3000nm，优选1000-2000nm的光照射所述第一混合物，得到催化剂悬浮液，并固液分离；

[0040] 所述金属组分源的用量使得以所述催化剂的总重量为基准，所述金属组分的含量为0.1重量%-20重量%。

[0041] 根据本发明，优选地，所述载体的比表面积为 $250-1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ；更优选为 $500-550\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 。

[0042] 根据本发明，优选地，所述载体选自ZSM-5分子筛、ZSM-35分子筛、MCM-41分子筛和MOR分子筛中的至少一种。

[0043] 在一种优选的具体实施方式，所述载体为ZSM-5分子筛，所述金属组分为Cu。

[0044] 根据本发明所述的催化剂的制备方法，优选地，在步骤(1)中，所述分散介质为水或水溶液。在本文中，“水溶液”应理解为以水为溶剂形成的澄清的溶液，例如可以为NaCl溶液、NaOH溶液等。

[0045] 优选地，在步骤(1)中，将具有导带及价带的载体分散于水中，加热至20-80 $^\circ\text{C}$ ，并搅拌得到载体悬浮液。

[0046] 根据本发明所述的催化剂的制备方法,优选地,在步骤(2)中,所述金属组分源为水溶性的金属化合物;优选地,所述金属组分源选自硝酸铜溶液、硫酸铜溶液、氯化铜溶液和铜氨络合溶液中的至少一种。

[0047] 根据本发明,优选地,金属组分源的用量使得以所述催化剂的总重量为基准,所述金属组分的含量为0.1-20重量%,更优选为8-17重量%,更优选为10-15重量%,例如可以为10.3重量%、10.8重量%、11.5重量%、12.1重量%、13.7重量%、14.1重量%、14.8重量%,以及上述数值中任意两个所组成范围中的任意一值。

[0048] 根据本发明所述的催化剂的制备方法,为了更好的金属分散效果,优选地,在步骤(2)中,所述接触的条件包括:温度为20-80℃。

[0049] 优选地,所述金属组分源的浓度为1-10重量%,优选为1-5重量%。

[0050] 根据本发明所述的催化剂的制备方法,在步骤(3)中,使用波长为300-3000nm,优选1000-2000nm的光照射所述第一混合物,优选地,照射时间为4-35h,优选为18-35h。

[0051] 在一种优选的实施方式中,使用氙灯光源照射所述第一混合物,更优选地,所述氙灯的功率为150-300W,照射时间为4-35h。

[0052] 根据本发明所述的催化剂的制备方法,优选地,在步骤(3)中,所述真空状态为真空度50-3000Pa。在本文中,所述真空度为真空表的读数。

[0053] 在步骤(3)中,优选地,所述惰性气体选自氮气、氩气、氦气、氟气中的至少一种。

[0054] 根据本发明所述的催化剂的制备方法,优选地,在步骤(3)中,在固液分离之后,将得到的滤渣进行烘干。优选地,所述烘干的条件包括:温度为80-150℃,时间为4-8h。

[0055] 为了使金属组分在载体表面分布更均匀并且具有更大的比表面积,在一种优选的具体实施方式中,将金属组分源滴加至载体悬浮液中,在滴加过程中使用波长为300-3000nm,优选1000-2000nm的光照射所述载体悬浮液。

[0056] 根据本发明所述的催化剂的制备方法,在光照过程中,金属组分源中的铜离子被还原成金属单质形成于所述载体表面,由于是在载体表面原位生成金属单质,因而形成的金属单质的晶粒的粒径较小且在载体表面分布均匀。

[0057] 本发明第三方面提供了本发明第一方面所述的催化剂和/或由本发明第二方面所述的方法制得的催化剂在酯催化加氢制醇领域中的应用。

[0058] 本发明第四方面提供了一种制备乙二醇的方法,包括在酯加氢反应条件和催化剂存在下,将草酸酯与氢气接触,所述催化剂为本发明第一方面所述的催化剂和/或由本发明第二方面所述的方法制得的催化剂。

[0059] 优选地,所述酯加氢反应条件包括:温度为150-170℃,压力为1-3MPa;优选为温度为150-160℃,压力为2-2.5MPa。

[0060] 在本文中,如没有特别说明,所述压力均为表压。

[0061] 现有技术的催化剂用于由草酸酯加氢制备乙二醇反应的反应条件通常为温度为170-200℃,压力为2-3MPa。因此,相对于现有技术的催化剂,本发明所述催化剂能够在明显较低的加氢反应温度下催化加氢反应进行。

[0062] 本发明中,所述草酸酯可以是草酸与各种醇形成的酯,例如可以是碳原子数为1-8的醇。

[0063] 本发明有益的技术效果为:

[0064] (1) 通过本发明所述方法得到的催化剂能够同时确保高负载量(可高达20%)、良好的分散度以及较大的金属组分的比表面积,得到的催化剂中,金属组分以细小颗粒的形式负载于催化剂的表面。

[0065] (2) 与传统催化剂制备方法相比省去了还原过程,简化了工序,具有良好的经济性。

[0066] (3) 在应用于加氢反应时,该催化剂所需的温度较低,反应能够在较低的温度下进行,从而避免副产物的生成,提高乙二醇产物的选择性。

[0067] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0068] 实施例1

[0069] 将10g ZSM-5分子筛置于200mL去离子水中,并加热至50℃,采用磁力搅拌使载体呈悬浮状态,得到载体悬浮液。将50mL 1重量%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴加入载体悬浮液中。保持系统真空度为100Pa,并通入高纯氩气进行保护,采用高压氙灯光源(设定照射波长1000nm,功率为200W),照射8h后得到催化剂悬浮液。过滤后于100℃烘干得到所述催化剂A1。

[0070] 实施例2-16

[0071] 参照实施例1所述方法,不同的条件已在表1中给出,表1中没有列出来的条件与实施例1相同,最终分别得到催化剂A2-A16。

[0072] 对比例1

[0073] 将10g ZSM-5分子筛置于200mL去离子水中,并加热至50℃,采用磁力搅拌使载体呈悬浮状态,得到载体悬浮液。取50mL 1重量%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液逐滴加入载体悬浮液中。搅拌2h后过滤得到负载后的载体,并于100℃下烘干。在马弗炉中以30℃/h的升温速率升至450℃焙烧4h,随后装入固定床反应器,在氢气体积空速 $3000\text{h}^{-1}$ 条件下,控制1℃/分钟升温至180℃,并恒温240分钟,活化结束得到催化剂D1。

[0074] 对比例2

[0075] 将10g ZSM-5分子筛置于200mL去离子水中,并加热至50℃,采用磁力搅拌使载体呈悬浮状态,得到载体悬浮液。取50mL 1重量%的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与载体悬浮液均匀混合。逐滴向上述混合液中滴入50mL 2%NaOH溶液,搅拌2h后将载体过滤并用去离子水冲洗至滤液为中性,并于100℃下烘干。在马弗炉中以30℃/h的升温速率升至450℃焙烧4h,随后装入固定床反应器,在氢气体积空速 $3000\text{h}^{-1}$ 条件下,控制1℃/分钟升温至180℃,并恒温240分钟,活化结束得到催化剂D2。

[0076] 对比例3

[0077] 参照实施例11所述的方法,不同的是,使用的载体为ZSM-48分子筛,其余与实施例11相同,最终分别得到催化剂D3。

[0078] 对比例4

[0079] 参照实施例11所述的方法,不同的条件如表1所示,表1中没有列出来的条件与实施例11相同,最终得到催化剂D4。

[0080] 催化剂表征

[0081] 1、Cu的分散度

[0082] 对催化剂A1-A16、D1-D4进行透射电镜(TEM)拍照,如图1显示了实施例1所得催化剂A1的TEM照片,从TEM照片可以看出,Cu晶粒在载体表面分布较为均匀。催化剂A2-A16的

TEM照片也显示Cu晶粒在载体表面分布较为均匀,如图2显示了实施例5所得催化剂A5的TEM照片,照片显示Cu晶粒在载体表面分布较为均匀。

[0083] 2、金属晶粒的平均粒径测试

[0084] 利用Broker D8 Advance型XRD进行晶粒状态测试。催化剂样品的平均粒径由Scherrer公式计算:

[0085]  $D = K\lambda / (\beta \cos \theta)$

[0086] D为金属组分的平均粒径,单位为nm,K为晶体的形状因子, $\lambda$ 为铜靶X-ray激发波长,单位为nm, $\beta$ 为催化剂XRD峰的半峰宽,单位为rad, $\theta$ 为相对应的衍射角,单位为 $^{\circ}$ 。

[0087] 3、金属比表面积测试

[0088] 取50mg 40-60目催化剂样品于样品管,在 $H_2$ 氛围473K下还原2h后冷却,在常压条件下,以高纯Ar为保护气升温至363K,脉冲进 $N_2O$ 至色谱峰面积没有变化。通过 $N_2O$ 消耗量得到催化剂样品的金属组分比表面积,计算公式如下:

$$[0089] \quad S_{\text{金属}} = \frac{1}{N} \times m \times \frac{0.101325 \times V_{N_2O}}{8.314 \times T} \times 6.022 \times 10^{23} \times \frac{1}{W}$$

[0090] 式中N为每 $m^2$ 金属表面对应的金属原子数,m为消耗1mol  $N_2O$ 对应反应的金属的摩尔数, $V_{N_2O}$ 为消耗的 $N_2O$ 的体积,单位为mL,T为测定温度,单位为K,W为催化剂装填量,单位为g。当金属组分为Cu时,m为2,N为 $1.46 \times 10^{19}$ ,当金属组分为Ag时,m为2,N为 $1.15 \times 10^{19}$ 。

[0091] 4、催化剂的催化活性

[0092] 将上述制得的催化剂A1-A16、D1-D4按照以下方法测试其催化性能。

[0093] 将10g催化剂置于固定床反应器中,升温至反应温度160 $^{\circ}C$ ,用氢气置换反应器后,将草酸二甲酯汽化并与纯氢气混合进入反应管中,氢酯摩尔比为20,草酸二甲酯液相质量空速为 $1h^{-1}$ 。待反应稳定后取液相产物进行气相色谱分析,结果如表1所示。

[0094] 表1



[0095]

催化剂	制备方法						催化剂性能			催化效果	
	载体	金属组分源浓度	光照时间	照射波长/nm	照射功率/W	金属组分含量%	铜晶粒平均粒径/nm	$S_{\text{载体}}$	$S_{\text{Cu}}$	DMO 转化率/%	EG 选择性/%
A1	ZSM-5	1%	8h	1000	200	2.7	25	520	7.8	90.3	89.7
A2	ZSM-5	2%	8h	1000	200	4.8	28	520	8.1	90.8	90.5
A3	ZSM-5	3%	8h	1000	200	6.2	27	520	8.4	91.4	91.1
A4	ZSM-5	5%	8h	1000	200	8.8	32	520	8.9	93.8	92.4
A5	ZSM-5	5%	8h	1500	200	10.3	35	520	9.4	94.6	93.6
A6	ZSM-5	5%	8h	2000	200	10.8	34	520	10.1	95.4	95.2
A7	ZSM-5	5%	12h	1500	200	11.5	40	520	11.8	94.9	93.8
A8	ZSM-5	5%	18h	1500	200	12.1	45	520	12.3	95.2	94.3
A9	ZSM-5	5%	24h	1500	200	13.7	44	520	12.5	95.8	94.6
A10	ZSM-5	5%	30h	1500	200	14.1	46	520	12.6	96.1	95.2
A11	ZSM-5	5%	30h	1500	300	14.8	48	520	13.2	97.2	96.3
A12	ZSM-5	5%	36h	1500	200	16.2	47	520	13.3	97.1	94.8
A13	ZSM-5	5%	30h	1500	400	19.5	55	520	12.7	96.9	94.1
A14	ZSM-5	5%	8h	2500	200	13.2	41	520	11.9	94.8	93.5
A15	ZSM-35	5%	30h	1500	300	13.7	50	580	11.1	94.5	95.1
A16	MOR	5%	30h	1500	300	11.6	44	493	10.2	93.2	91.8
D1	ZSM-5	5%	-	-	-	6.2	79	520	4.9	87.6	85.4
D2	ZSM-5	5%	-	-	-	4.8	96	520	4.5	86.3	78.4
D3	ZSM-48	5%	30h	1500	300	7.5	38	543	6.1	88.3	84.1
D4	ZSM-5	5%	48h	2000	400	22.4	82	520	5.3	88.6	82.7

[0096] 表1中 $S_{\text{载体}}$ 表示制备催化剂以前载体的比表面积,单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , $S_{\text{Cu}}$ 表示制得的催化剂中,活性Cu组分的比表面积,单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。

[0097] 通过表1的结果可以看出,与对比例1-4相比,本发明所述催化剂中铜晶粒平均粒径较低,并且随着铜负载量的上升,铜晶粒依然能够在保持较低粒径的同时具有较大的Cu比表面积。此外,本发明所述催化剂能够在较低的温度下(160℃)催化草酸二甲酯加氢制备乙二醇;并且具有明显较高的草酸二甲酯(DMO)转化率和较高的乙二醇(EG)选择性,如同时实现草酸二甲酯转化率达到97.2%,乙二醇的选择性达到96.3%。

[0098] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。

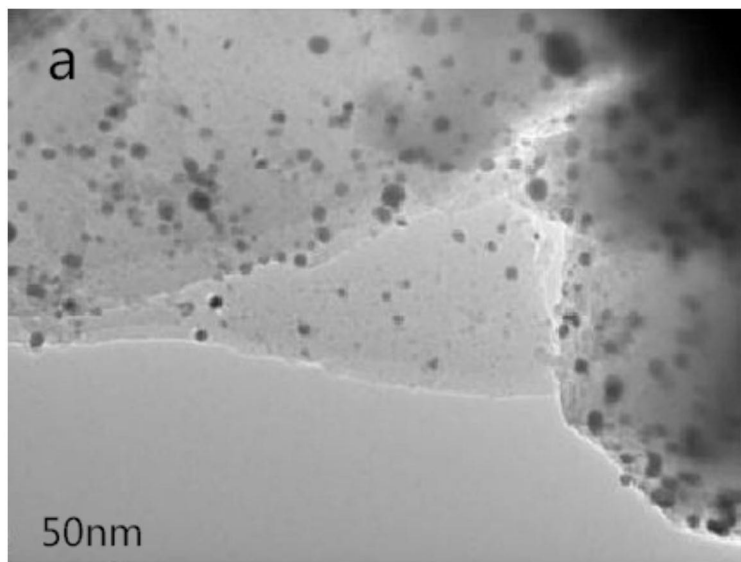


图1

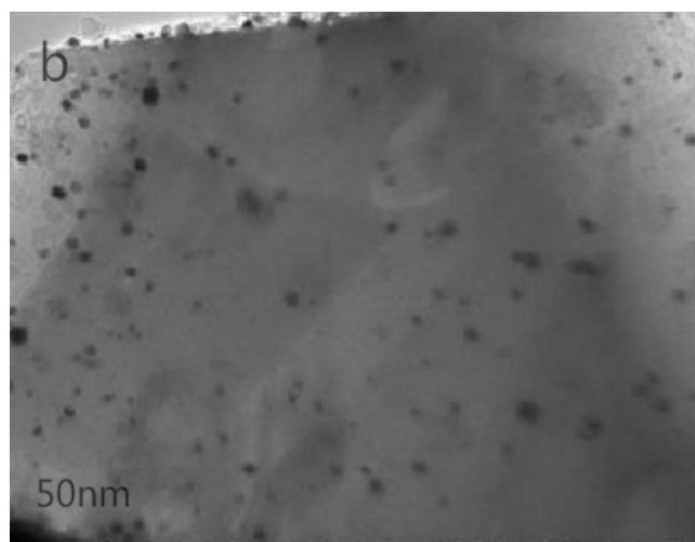


图2