

# 乙酸乙酯加氢制乙醇催化剂的表征及性能研究

王振刚 蒋小川\*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 为探寻可替代粮食发酵制乙醇的新工艺, 本文对实验室合成的某铜系催化剂进行了表征, 并采用管式积分反应器研究了乙酸乙酯催化加氢合成乙醇的性能, 系统研究了反应温度、压力、乙酸乙酯质量液时空速(LHSV)、氢酯比(以物质的量计)对乙酸乙酯转化率和乙醇选择性的影响。结果显示催化剂的主要金属元素组成为 Cu、Al、Ir、Bi、Zn、Na 等; 催化剂的 BET 比表面积约为  $87 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔径主要集中在  $2 \sim 10 \text{ nm}$ ; 合适的还原温度区间为  $221 \sim 305^\circ\text{C}$ 。最佳催化加氢反应条件为温度  $210^\circ\text{C}$ 、压力  $3.0 \text{ MPa}$ 、LHSV  $1.0 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、氢酯比 30。在此条件下, 乙酸乙酯的转化率达到 97.3%, 乙醇选择性达到 99.4%。正交实验结果表明, 各因素对乙酸乙酯转化率的影响顺序为: 温度 > 压力 > 质量液时空速 > 氢酯比。

**关键词:** 乙酸乙酯; 加氢; 乙醇; 铜基催化剂

**中图分类号:** TQ223.1

## 引 言

作为汽油添加剂的乙醇是一种重要的化工原料, 消耗量巨大且呈明显上升趋势。目前乙醇的主要生产工艺是传统的发酵法<sup>[1]</sup>, 其原料主要为粮食, 但受粮食价格波动的影响较大且经济效益低。而煤基醋酸的生产工艺成熟但下游产品有限, 产能严重过剩<sup>[2]</sup>。以醋酸为原料合成乙醇既可替代传统的粮食发酵法, 又能为过剩的醋酸找到需求量巨大的下游产业链<sup>[3]</sup>。

醋酸加氢合成乙醇主要有两种, 一种是直接法<sup>[4-6]</sup>, 另一种是间接法<sup>[7-9]</sup>, 醋酸先发生酯化反应, 生成的醋酸酯再加氢生成乙醇。从化学方程式上看, 两种路径合成乙醇的总反应是相同的, 但在工艺上各有优劣<sup>[10-11]</sup>。直接法主要优点是工艺流程短, 但缺点较多。如由于醋酸的腐蚀性, 反应器需大规模使用昂贵的耐腐蚀材料; 醋酸加氢的催化剂多为铂、钨等贵金属催化剂; 直接法每生成 1 mol 乙醇都伴随生成 1 mol 水, 乙醇和水的共沸问题更加剧了产物分离的能耗。间接法的弊端主要是要经过两步完成, 工艺流程较长, 但也有明显的优势。如间接法中第一步酯化反应早已实现工业化, 因此关键在于

乙酸乙酯的加氢反应。酯加氢反应的催化剂主要是价格低廉的铜系催化剂。另一方面, 理论上酯加氢反应不产生水, 实验也证实, 仅在较高的反应温度下会检测到乙醇过度加氢产生的微量水。综合考虑二者的利弊, 间接法更有优势。

李扬等<sup>[10]</sup>报道了在某 Cu 系催化剂上乙酸甲酯转化率为 96.8%, 乙醇选择性为 42.7%; 乙酸乙酯转化率为 94.4%, 乙醇选择性为 91.9%。雷陈明等<sup>[12]</sup>研究了尿素均匀沉淀法制备的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂上乙酸乙酯加氢制乙醇的性能, 最佳条件下, 乙酸乙酯转化率 96.2%, 乙醇选择性 97.8%, 但催化剂活性受各因素影响剧烈。王科等<sup>[13]</sup>的研究显示添加合适助剂的 Cu/SiO<sub>2</sub> 在最佳条件下乙醇选择性可达 97%。Brands 等<sup>[14]</sup>研究了多种元素对 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂上羧酸甲酯加氢活性的影响, 顺序依次为  $\text{Mo} > \text{Co} \geq \text{Zn} \geq \text{Mn} > \text{Fe} \geq \text{Y} > \text{Ni} \gg \text{Mg}$ 。

本文合成的催化剂同样为铜系催化剂, 但与以前文献的报道相比, 乙酸乙酯转化率和乙醇选择性都有很大程度的提高。本文主要对催化剂进行了表征并对其性能进行了测试, 得到了温度、压力、乙酸乙酯液时空速(LHSV)、氢酯比(以物质的量计)对催化剂性能的影响及各因素的相对重要性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙酸乙酯, 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 氢

收稿日期: 2013-10-10

第一作者: 男, 1988 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: jiangxc@mail.buct.edu.cn

<http://www.journal.buct.edu.cn>

气、氮气,99.9%,北京华能特种气体有限公司;柱状铜系催化剂,实验室共沉淀法合成;石英砂,粒径 0.18~0.25 mm、0.25~0.38 mm,天津科密欧化学试剂有限公司。

XRD-2010HC-PC 型催化剂评价装置,北京信然达科技开发有限责任公司;GL-103A 型电子皂膜流量计,北分三谱仪器有限责任公司;7980A 型气相色谱仪,配备 HP-Plot/Q 毛细管柱,美国安捷伦科技有限公司;CBS-1A 型卡式微量水分测定仪,北京海淀潮声技术开发公司;DFY-10/10 型低温恒温水浴,上海凌标仪器有限公司。

1.2 催化剂的表征

取 0.36 g 催化剂用盐酸溶解并定容到 250 mL,上清液样品在日本岛津 ICPS-7500 型电感耦合等离子光谱仪上进行元素定性和定量分析;采用日本 Rigaku 公司的 D/Max2500 VB2 +/PC 型 X 射线衍射仪对催化剂进行晶型和元素定性分析,2θ=5°~90°;采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型比表面积和孔隙度分析仪对催化剂进行比表面积和孔径测定;采用美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪进行程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR),升温范围为 70~800 °C,用于确定催化剂还原过程中可能发生的化学变化,并确定适宜的还原温度。

1.3 催化剂性能评价

催化剂的性能评价在催化剂评价装置上进行,选用管式等温积分反应器(三段式加热,内径 10 mm)。将研碎筛分后所得粒径 0.18~0.25 mm 的催化剂粉末装在管式反应器的恒温段,下端装填相同粒径的石英砂,上端装填 0.25~0.38 mm 粒径的石英砂,石英砂与催化剂间垫少量石英棉以防止两者混合。采用含体积分数 10% 氢气的氮气常压还原,以 30 °C/min 的速度升温至 260 °C,并在终点温度稳定 8~12 h。为确保测得稳定可信的数据,催化剂还原结束后需在温度 240 °C、压力 3.0 MPa、LHSV 1.0 g/(g·h)、氢酯比 30 的条件下老化 24 h 再进行数据的测定。

原料乙酸乙酯经 Scientific Systems 公司的 SS II 型计量泵后进入反应器,氢气减压后通过气体质量流量计进入反应器,乙酸乙酯和氢气在管式反应器上端混合并在石英砂床层中均匀受热后通过催化剂。产物冷凝后进入气液分离器,液相产物定期从下端取出用气相色谱进行校正归一化法离线分析,

尾气通过背压阀后用六通阀在线取样进行外标法定量分析。催化剂的评价指标为乙酸乙酯转化率和乙醇选择性。在测定之前,已对热电偶、液体计量泵、气体质量流量计进行标定,并确定管式反应器的恒温段,确定消除内扩散的催化剂粒径和消除外扩散的空速。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

催化剂的电感耦合等离子体(ICP)测试结果如表 1 所示。在用盐酸溶解催化剂时,瓶底有极少量不溶的黑色粉末,为催化剂压制成型过程中加入的石墨润滑剂。

表 1 催化剂的电感耦合等离子体元素分析结果  
Table 1 Inductively coupled plasma (ICP) analysis results for the catalyst

元素	w/10 <sup>-6</sup>	元素	w/10 <sup>-6</sup>
Cu	620	Bi	32
Al	130	Zn	19
Ir	46	Na	18

对催化剂的 XRD(X 射线衍射)测试结果如图 1 所示。其中 CuO 的峰型较宽,证明 CuO 主要以无定型态存在,具有良好的分散性。同时,对成分的定性分析结果与 ICP 测试结果也是大致相同的。2θ=26.5°为石墨的特征峰,峰形尖锐,证明其以晶体形式存在。

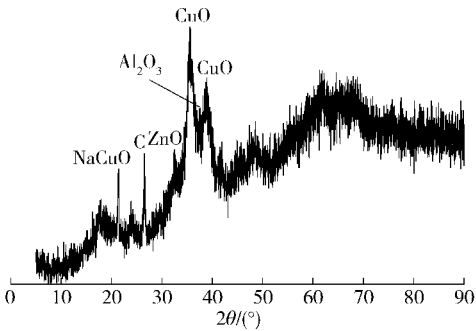


图 1 催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD pattern of the catalyst

比表面积测试结果显示,该催化剂的 BET 比表面积为 87.4 m<sup>2</sup>/g, Langmuir 比表面积为 133.6 m<sup>2</sup>/g,孔容为 0.218 mL/g。孔径分布如图 2 所示,2~10 nm 的孔最多且分布均匀。该催化剂的吸附平均孔径为 9.43 nm,属介孔范围,更有利于较大分子的反

应物通过内扩散进入反应中心和产物扩散离开催化剂,减弱产物乙醇进一步加氢生成乙烷的副反应。同时,较小的比表面积和合适的孔径也保证了催化剂具有坚固的骨架结构,有利于增强催化剂的抗压强度。

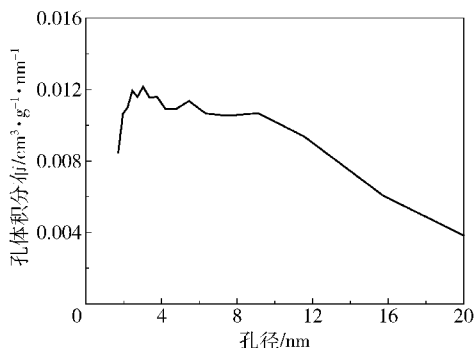


图2 催化剂的孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of the catalyst

图3中实线为催化剂的程序升温还原( $H_2$ -TPR)测试谱图,在236℃出现一大的拖尾峰,通过分峰发现,此拖尾峰由两个峰(图3虚线)重叠而来,分别为221℃处 $Cu^{2+}$ 生成 $Cu^+$ 的还原峰和305℃处 $Cu^+$ 生成 $Cu^0$ 的还原峰。 $Cu^+$ 和 $Cu^0$ 都是酯加氢所必需的活性组分,文献[15]认为 $Cu^+$ 含量的增加有利于提高酯的转化率, $Cu^0$ 含量的增加有利于提高产物醇的选择性。因此理论上221~305℃是较适宜的还原温度。

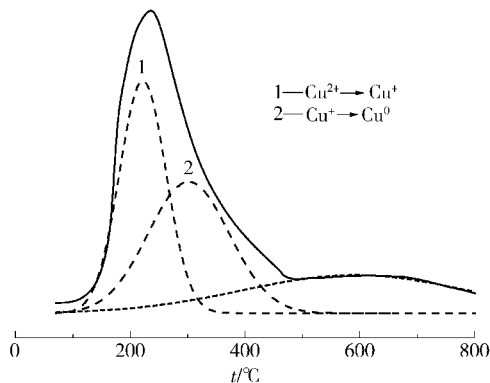


图3 催化剂程序升温还原( $H_2$ -TPR)曲线

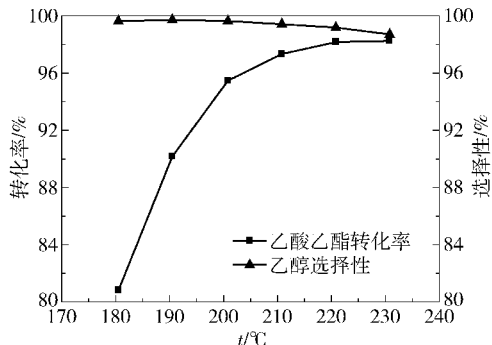
Fig. 3  $H_2$ -TPR curve for the catalyst

## 2.2 反应条件对催化剂催化性能的影响

### 2.2.1 反应温度

对温度的考察范围为180~230℃。如图4所示,乙酸乙酯的转化率随温度的升高有明显的上升,由于乙酸乙酯加氢生成乙醇的反应是放热的可逆反应,但并未观测到乙酸乙酯转化率的下降,因此在所

考察的温度范围内,反应主要受动力学控制。乙醇的选择性均在98%以上,但随温度的升高有些许下降,证明副反应增加。检测表明,副产物主要是乙醛、乙醚、乙烷,其中乙烷的变化最为明显;在230℃时还能检测到仲丁醇。综上选择210℃作为最佳反应温度,此时,乙酸乙酯的转化率为97.3%,乙醇的选择性达到99.4%。另外较低的温度对延长催化剂的寿命也是有益的。



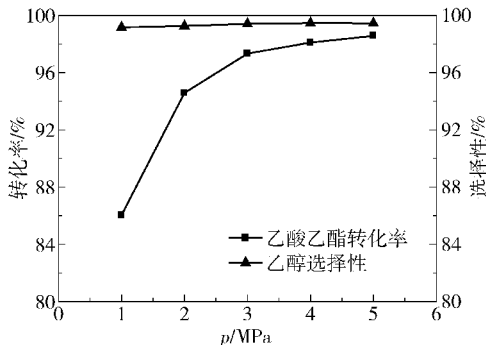
$p = 3.0 \text{ MPa}$ , LHSV  $1.0 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{h})$ , 氢酯比30

图4 反应温度对催化剂性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the properties of the catalyst

### 2.2.2 反应压力

由于乙酸乙酯加氢制乙醇是分子数减少的气相反应,因此理论上提高压力对反应有利。如图5所示,随压力增加,乙酸乙酯的转化率升高较明显,但3.0 MPa以后上升不再显著,乙醇的选择性稍有增加。研究发现,乙醛的选择性由0.30%降至0.07%,乙烷选择性基本无变化,因此加压有利于乙醛加氢生成乙醇且不会导致乙醇进一步加氢生成乙烷。由于压力的提升对动力消耗和操作费用影响较大,因此综合考虑选择3.0 MPa作为最佳反应压力。



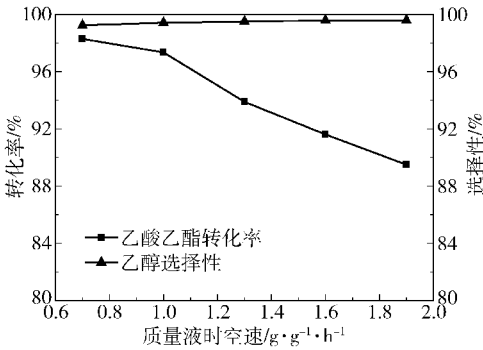
$t = 210 \text{ } ^\circ\text{C}$ , LHSV  $1.0 \text{ g}/(\text{g} \cdot \text{h})$ , 氢酯比30

图5 反应压力对催化剂性能的影响

Fig. 5 Effect of pressure on the properties of the catalyst

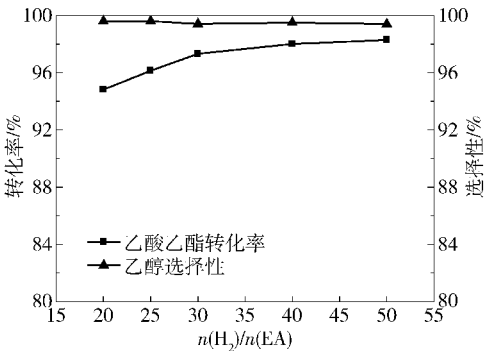
2.2.3 乙酸乙酯质量液时空速

乙酸乙酯的进样量增加时,乙酸乙酯的转化率呈下降趋势且在 1.0 g/(g·h)后下降相对明显,这是因为空速的提高导致反应物在催化剂表面的停留时间缩短,不利于反应进行,但乙醇的选择性略有提高。提高空速过程中,乙烷的选择性由 0.62% 降到 0.28%,表明在催化剂表面停留时间的缩短有利于阻止乙醇的过度加氢。因此,本实验将 1.0 g/(g·h) 作为最佳空速。由图 6 发现,空速由 0.7 g/(g·h) 增加到 1.9 g/(g·h) 时,乙酸乙酯的转化率由 98.3% 下降到 89.5%。显然,乙酸乙酯处理量变为原来 2.7 倍后,转化率仍处于可接受的较高范围,所以适当增加空速不失为一个提高产量的好方法。



t = 210 ℃, p = 3.0 MPa, 氢酯比 30

图 6 质量液时空速对催化性能的影响



t = 210 ℃, p = 3.0 MPa, LHSV 1.0 g/(g·h)

图 7 氢酯比对催化性能的影响

Fig. 7 Effect of H<sub>2</sub>/EA amount of substance ratio on the properties of the catalyst

MPa, LHSV 1.0 ~ 1.6 g/(g·h), 氢酯比 30) 内,由单因素实验结果可知,乙醇的选择性均在 99% 以上,故将乙酸乙酯的转化率作为评价指标。正交试验结果及其直观分析如表 2 所示。

表 2 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验结果及其直观分析

Table 2 Observations from L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) orthogonal tests and the intuitive analysis

编号	t/℃	p/MPa	质量液时空速/ g·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	空白	转化率/ %
1	210(1)	2.0(1)	1.0(1)	1	87.8
2	210(1)	3.0(2)	1.6(2)	2	84.4
3	210(1)	4.0(3)	1.3(3)	3	91.5
4	220(2)	2.0(1)	1.6(2)	3	86.3
5	220(2)	3.0(2)	1.3(3)	1	93.9
6	220(2)	4.0(3)	1.0(1)	2	98.1
7	230(3)	2.0(1)	1.3(3)	2	94.6
8	230(3)	3.0(2)	1.0(1)	3	98.2
9	230(3)	4.0(3)	1.6(2)	1	96.8
K <sub>1</sub>	263.7	268.7	284.1	278.5	
K <sub>2</sub>	278.3	276.5	267.5	277.1	
K <sub>3</sub>	289.6	286.4	280.0	276.0	
极差	25.9	17.7	16.6	2.5	

2.2.4 氢酯比

乙酸乙酯加氢制乙醇为可逆气相反应,氢气过量可有效提高乙酸乙酯的转化率。由图 7 可以看出,氢酯比在 30 以下,乙酸乙酯的转化率上升较明显,往后则趋于平缓。乙醇的选择性整体上呈微弱下降趋势,在提高氢酯比的过程中,乙烷的选择性由 0.25% 上升到 0.47%,因为氢酯比的增加会加剧乙醇的过度加氢,从而导致乙醇的选择性下降。对此反应而言,氢酯比并非越大越好,氢酯比 30 是最佳的反应条件。

2.3 各因素对催化性能的相对影响程度分析

为探究各因素对实验结果影响的程度,本文设计了 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 的正交试验。

由于受氢气质量流量计量程所限,正交试验中氢酯比可变化范围很小,又由单因素实验可知氢酯比对实验结果的影响很小,故在正交试验中未考察氢酯比的影响。

在所考察的条件范围(210 ~ 230 ℃, 2.0 ~ 4.0

由直观分析的极差相对大小可知,各因素对乙酸乙酯转化率影响的相对大小为:温度 > 压力 > LHSV;最优方案为 230 ℃、4 MPa、1.0 g/(g·h)。这与单因素实验所得到的最佳条件有一定差异,原因是单因素实验考虑了转化率曲线的斜率变化趋势,当曲线相对平缓时,便认为已经达到最佳条件。因此单因素实验和正交实验得到的最佳条件本质上是



一致的。

表 3 为正交试验结果的方差分析及  $F$  检验,由  $F$  值的大小可知,对乙酸乙酯转化率影响的主次顺序为:温度 > 压力 > LHSV,与直观分析结果一致。查  $F$  分布表: $F_{0.10}(2,2) = 9, F_{0.05}(2,2) = 19, F_{0.01}(2,2) = 99$ ,温度因素的  $F$  值大于  $F_{0.01}(2,2)$ ,故温度的变化对乙酸乙酯的转化率有高度显著的影响;压力和 LHSV 的  $F$  值均在  $F_{0.05}(2,2)$  和  $F_{0.01}(2,2)$  之间,故二者对实验指标有显著影响。

表 3 正交试验方差分析表

Table 3 Variance analysis of the $L_9(3^4)$ orthogonal tests					
方差来源	偏差平方和	自由度	平均偏差平方和	$F$ 值	显著性
温度	112.41	2	56.20	107	* *
压力	52.46	2	26.23	50	*
LHSV	49.85	2	24.92	48	*
误差	1.047	2	0.523		
总和	215.77	8			

3 结论

(1)该催化剂中铜元素主要以无定型态存在,分散均匀;催化剂的 BET 比表面积为  $87.4\text{ m}^2/\text{g}$ ,孔径主要分散在  $2\sim10\text{ nm}$ ,属介孔范围;催化剂适宜的还原温度为  $221\sim305\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2)在温度  $210\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力  $3.0\text{ MPa}$ 、乙酸乙酯的质量液时空速  $1.0\text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、氢酯比 30 时,该铜系催化剂的催化性能最佳,乙酸乙酯的转化率达  $97.3\%$ ,乙醇的选择性达  $99.4\%$ 。

(3)各因素对乙酸乙酯转化率影响的顺序为:温度 > 压力 > 质量液时空速 > 氢酯比,其中温度为高度显著影响。

参考文献:

[1] 班靖洋,张栩,谭天伟.以甜高粱渣为原料发酵生产乙醇[J].北京化工大学学报:自然科学版,2007,34(6):637-639.

Ban J Y, Zhang X, Tan T W. Fermentation of ethanol from sweet sorghum residue[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2007, 34(6): 637-639. (in Chinese)

[2] 周颖霏,钱伯章.醋酸生产技术进展及市场分析[J].化学工业,2010,28(9):19-23.

Zhou Y F, Qian B Z. Process technology of acetate acid

and market analysis[J]. Chemical Industry, 2010, 28(9): 19-23. (in Chinese)

[3] 王科,谭平华.醋酸下游产品新技术进展[J].精细化工原料及中间体,2012(11):3-6.

Wang K, Tan P H. The new technological progress of acetic acid downstream products[J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates, 2012(11): 3-6. (in Chinese)

[4] Schuster L, Mueller F J, Anderlohr A, et al. Continuous preparation of ethanol: US 4517391[P]. 1985-05-14.

[5] Johnston V J, Chen L Y, Kimmich B F, et al. Direct and selective production of ethanol from acetic acid utilizing a platinum/tin catalyst: US 7863489B2[P]. 2011-01-04.

[6] 王利利,张科,刘宏伟,等.乙酸催化加氢制乙醇反应动力学研究[J].计算机与应用化学,2012,29(12):1438-1442.

Wang L L, Zhang K, Liu H W, et al. Study on the kinetics of acetic acid hydrogenation to ethanol[J]. Computers and Applied Chemistry, 2012, 29(12): 1438-1442. (in Chinese)

[7] 王科,陈鹏,胡玉容,等.一种用醋酸酯加氢制备乙醇的方法:CN 102093162A[P]. 2011-06-15.

Wang K, Chen P, Hu Y R, et al. A method of producing ethanol by acetic acid hydrogenation: CN 102093162A [P]. 2011-06-15. (in Chinese)

[8] Daniel B J, Gracey B P. Process for the production of alcohol from a carbonaceous feedstock: EP 2060555A1 [P]. 2009-05-20.

[9] 吴路平,王科,陈鹏.醋酸酯加氢制乙醇技术进展[J].乙醛醋酸化工,2013(10):13-16.

Wu L P, Wang K, Chen P. The technological progress of hydrogenation of acetic ester to ethanol[J]. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2013(10): 13-16. (in Chinese)

[10] 李扬,曾健,王科,等.醋酸酯化合成乙醇工艺及经济性分析[J].精细化工原料及中间体,2011(11):6-10.

Li Y, Zeng J, Wang K, et al. The process of acetic acid to ethanol via esterification and its economic analysis[J]. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates, 2011(11): 6-10. (in Chinese)

[11] 王科,李扬,范鑫,等.乙酸酯化加氢制乙醇技术开发与经济性分析[J].化工进展,2012,31(增刊):304-305.

Wang K, Li Y, Fan X, et al. The technological development and economic analysis of acetic acid to ethanol via

- esterification and hydrogenation [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(Suppl): 304–305. (in Chinese)
- [12] 雷陈明, 顾顺超, 阎建民, 等. Cu/SiO<sub>2</sub> 的表征及其在乙酸乙酯加氢合成乙醇中的催化性能[J]. 石油化工, 2013, 42(6): 615–619.
- Lei C M, Gu S C, Yan J M, et al. Characterization of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst and its performance in hydrogenation of ethyl acetate to ethanol [J]. Petrochemical Technology, 2013, 42(6): 615–619. (in Chinese)
- [13] 王科, 陈鹏, 胡玉容, 等. 一种用醋酸酯加氢制备乙醇的催化剂及其制备方法: CN 102423710A [P]. 2012–04–25.
- Wang K, Chen P, Hu Y R, et al. A catalyst for making ethanol from acetic acid hydrogenation and its synthetic method: CN 102423710A [P]. 2012–04–25. (in Chinese)
- [14] Brands D S, Poels E K, Blik A. Ester hydrogenolysis over promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 184(2): 279–289.
- [15] 李振花, 许根慧, 王海京, 等. 铜基催化剂的制备方法对草酸二乙酯加氢反应的影响[J]. 催化学报, 1995, 16(1): 9–14.
- Li Z H, Xu G H, Wang H J, et al. Effect of the preparation of Cu-based catalyst on the hydrogenation of diethyl oxalate [J]. Chinese Journal of Catalysis, 1995, 16(1): 9–14. (in Chinese)

## Characterization of a Cu-based catalyst and its performance in the hydrogenolysis of ethyl acetate to ethanol

WANG ZhenGang    JIANG XiaoChuan

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** With the aim of exploring an alternative ethanol-production technology to the traditional cereal fermentation process, a Cu-based catalyst for converting ethyl acetate (EA) to ethanol has been characterized by ICP, XRD, BET and H<sub>2</sub>-TPR and its performance evaluated in a tubular isothermal integral reactor. The metallic elements in the catalyst include Cu, Al, Ir, Bi, Zn and Na. The BET specific surface area of the catalyst is about 87 m<sup>2</sup>/g and the pore diameter mainly ranges from 2 to 10 nm. The H<sub>2</sub>-TPR trace shows that the appropriate reduction temperature varies from 221 to 305 °C. Under the optimal reaction conditions of a temperature of 210 °C, pressure of 3.0 MPa, LHSV of 1.0 g/(g·h) and  $n(\text{H}_2):n(\text{EA})=30$ , the ethyl acetate conversion and the selectivity for ethanol reached 97.3% and 99.4%, respectively. Based on orthogonal experiments ( $L_9(3^4)$ ), it was found that the influence of the various factors on the ethyl acetate conversion decreases in the order temperature > pressure > LHSV >  $n(\text{H}_2):n(\text{EA})$ .

**Key words:** ethyl acetate; hydrogenolysis; ethanol; Cu-based catalyst