

(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 7 月 3 日 (03.07.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/101901 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 67/37 (2006.01) C07C 69/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/000128
- (22) 国际申请日: 2014 年 1 月 28 日 (28.01.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210571346.8 2012 年 12 月 25 日 (25.12.2012) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 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: 朱文良 (ZHU, Wenliang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘红超 (LIU, Hongchao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘勇 (LIU, Yong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 倪友明 (NI, Youming); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhong-min); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 孟霜鹤 (MENG, Shuanghe); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李利娜 (LI, Lina); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘世平 (LIU, Shiping); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 周慧 (ZHOU, Hui); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 (BEIJING UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK OFFICE); 中国北京市海淀区中关村东路 18 号财智国际大厦 A 座 808, 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, 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, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第 21 条(3))。
- 包括关于请求恢复一项或多项优先权要求的信息 (细则 26 之二.3 和 48.2(b)(vii))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING METHYL ACETATE BY DIMETHYL ETHER CARBONYLATION

(54) 发明名称: 一种二甲醚羰基化制备乙酸甲酯的方法

(57) Abstract: Provided is a method for preparing methyl acetate by dimethyl ether carbonylation, comprising passing a feed gas including dimethyl ether, carbon monoxide and optional hydrogen through a reactor filled with a mordenite and/or ferrierite molecular sieve based catalyst and reacting at a reaction temperature of 190-320°C, a reaction pressure of 0.5-20.0 MPa and a gas space velocity of 500-5000 h⁻¹ so as to prepare methyl acetate, wherein the molar ratio of dimethyl ether to carbon monoxide is DME/CO=1/1-1/15, the molar ratio of hydrogen to carbon monoxide is H₂/CO=0-10/1, and the feed gas is distributed into each catalyst bed layer in a segmental feeding manner. A feed gas including dimethyl ether and carbon monoxide is uniformly distributed into each catalyst bed layer via a gas distributor, in a segmental feeding manner, which can remarkably improve the conversion rate of dimethyl ether, effectively control or adjust the temperature distribution of a catalyst bed layer, avoid the appearance of a hot spot, and prolong the service life of a catalyst.

(57) 摘要: 本发明提供了一种二甲醚羰基化制备乙酸甲酯的方法, 包括将含有二甲醚和一氧化碳以及任选的氢气的原料气通过装有丝光沸石和/或镁碱沸石分子筛催化剂的反应器, 在反应温度 190~320°C, 反应压力 0.5~20.0MPa, 气体体积空速 500~5000h⁻¹ 下反应, 制备乙酸甲酯; 其中二甲醚与一氧化碳的摩尔比例为 DME/CO=1/1~1/15, 氢气与一氧化碳的摩尔比为 H₂/CO=0~10/1; 原料气以分段进料的方式分配到各催化剂床层。含有二甲醚和一氧化碳的原料气采用分段进料的方式, 通过气体分布器均匀分配到各个催化剂床层, 可以显著提高二甲醚的转化率, 有效控制或调节催化剂床层温度分布, 避免热点发生, 延长催化剂寿命。

WO 2014/101901 A1

一种二甲醚羰基化制备乙酸甲酯的方法

技术领域

本发明属于催化化学领域，具体涉及一种制备乙酸甲酯的方法，原料二甲醚经气体分布器进入催化剂床层，并进行羰基化反应合成乙酸甲酯。

背景技术

随现代工业的迅速发展，能源供需矛盾日趋突出。我国作为能源消费大国，同时又是能源短缺大国，迫切需要寻找可替代能源。乙醇作为一种清洁能源，具有很好的互溶性，可以作为调合组分掺加到汽油中，部分替代汽油，并提高汽油的辛烷值及含氧量，有效促进汽油的充分燃烧，减少汽车尾气中 CO、HC 的排放量。乙醇作为车用燃料的部分替代品，可使我国的车用燃料呈现多元化的结构特征。目前我国主要以粮食尤其是玉米为原料发展燃料乙醇，已成为仅次于巴西、美国的第三大燃料乙醇生产和消费国，但根据我国国情，以粮食为原料进行乙醇生产存在诸多的不利因素，未来我国燃料乙醇发展更多的是非粮食路线。

从煤炭资源出发，经合成气生产乙醇是我国新型煤化工产业发展的一个重要方向，具有广阔的市场前景。这对煤炭资源清洁利用，缓解石油资源紧缺的矛盾，提高我国能源安全，具有重要的战略意义和深远影响。目前，煤制乙醇的工艺路线主要分为 2 种：一是合成气直接制乙醇，但需贵金属铑催化剂，催化剂的成本较高并铑的产量有限；二是合成气经醋酸加氢制乙醇，合成气先经甲醇液相羰基化制乙酸，进而加氢合成乙醇。此路线工艺成熟，但设备需要抗腐蚀的特种合金，成本较高。

以二甲醚为原料，通过羰基化直接合成乙酸甲酯，并加氢制乙醇的路线是尚处于研究阶段，但很有应用前景的全新路线。1983 年 Fujimoto (Appl Catal 1983, 7 (3), 361-368) 以 Ni/AC 为催化剂进行二甲醚羰基化气固相反应，在 CO/DME 摩尔比 2.4-4 范围内，发现二甲醚能于 CO 反应生成醋酸甲酯，选择性在 80-92% 之间，最高收率为 20%。在 1994 年，Wegman (J

Chem Soc Chem Comm 1994, (8), 947-948)以杂多酸 $\text{RhW}_{12}\text{P}_0\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为催化剂进行二甲醚羰基化反应, 乙酸甲酯的收率为 16%, 几乎没有其他副产物生成。2002 俄罗斯的 Volkova 等人 (Catalysis Letters 2002, 80 (3-4), 175-179) 利用 Rh 修饰铈的磷钨杂多酸盐进行二甲醚的羰基化反应, 该催化剂的反应速率比起 Wegman 的 $\text{RhW}_{12}\text{P}_0\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 反应速率高了一个数量级。2006 年 Berkeley 的 Enrique Iglesia 研究小组 (Angew. Chem, Int. Ed. 45(2006) 10, 1617-1620, J. Catal. 245(2007) 110, J. Am. Chem. Soc. 129(2007)4919) 在具有 8 元环和 12 元环或 10 元环的分子筛体系, 如 Mordenite (丝光沸石) 和 Ferrierite (镁碱沸石) 进行二甲醚的羰基化反应, 结果认为在 8 元环的 B 酸活性中心上进行了羰基化反应。乙酸甲酯的选择性非常好, 达到 99%, 但二甲醚羰基化活性非常低。美国专利 US2007238897 以丝光沸石为催化剂, 在 165°C , 1MPa, 获得了 $0.163\text{-MeOAc(g-Cat.h)}^{-1}$ 的时空收率。申文杰等 [Chin. J. Catal. 31 (2010) 729~738] 研究表明, 利用吡啶类有机胺改性丝光沸石分子筛催化剂, 发现可以大幅度提高催化剂的稳定性。二甲醚的转化率 10-60%, 乙酸甲酯选择性大于 99%, 并在反应 48 小时后催化剂活性保持稳定。

由于二甲醚羰基化反应是一强放热过程, 绝热床反应器的催化剂床层温升可达 100°C , 甚至更高。在工业实施中, 对于强放热反应一般采用以下的固定床反应器: 绝热反应器; 内换热反应器; 列管式反应器; 气相冷激反应器; 气相急冷反应器。以上反应器在工业化的过程中存在催化剂床层温度分布不均并较难控制, 难于进行大规模的工业化生产。

发明内容

本发明的目的在于提供一种二甲醚羰基化制备乙酸甲酯的方法, 包括将含有二甲醚和一氧化碳以及任选的氢气的原料气通过装有丝光沸石和/或镁碱沸石分子筛催化剂的反应区, 在反应温度 $190\sim 320^\circ\text{C}$, 反应压力 $0.5\sim 20.0\text{MPa}$, 气体体积空速 $500\sim 5000\text{ h}^{-1}$ 下反应, 制备乙酸甲酯; 其中二甲醚与一氧化碳的摩尔比例为 $\text{DME}/\text{CO}=1/1\sim 1/15$, 氢气与一氧化碳的摩尔比为 $\text{H}_2/\text{CO}=0\sim 10/1$; 所述反应区由一个反应器、或多个反应器通过串联和/或并联方式组成; 每个反应器中含有至少一个催化剂床层, 原料气

以分段进料的方式分配到各催化剂床层。本领域技术人员可以根据实际工业生产的需要, 选择适合的反应器数量、种类以及各反应器之间的连接方式。

作为一个优选的实施方式, 所述反应器中间设置有气体分布器, 催化剂床层设置在分布器与反应器内壁之间, 所述原料气或原料气中的二甲醚气体轴向进入分布器, 通过分布器壁上小孔径向均匀分配到各个催化剂床层。

作为一个优选的实施方式, 所述反应器为固定床反应器。

作为一个优选的实施方式, 所述反应器中催化剂床层的数量为 2~20 个, 进一步优选的数量为 2~6 个。

作为一个优选的实施方式, 所述反应器可以单个反应器, 或多个反应器串联。

作为一个优选的实施方式, 所述反应区包含反应器的数量为 2~20 个。进一步优选的实施方式为, 所述反应区含有 2~6 个串联的反应器。

作为一个优选的实施方式, 所述反应温度为 220~280 °C。

作为一个优选的实施方式, 所述反应压力为 2.0~10.0MPa。

作为一个优选的实施方式, 所述气体体积空速为 1000~2500 h⁻¹。

作为一个优选的实施方式, 所述二甲醚和一氧化碳的摩尔比为 DME/CO=1/2~1/10。

作为一个优选的实施方式, 所述氢气与一氧化碳的摩尔比为 H₂/CO=1/1~5/1。

作为一个优选的实施方式, 所述丝光沸石分子筛为氢型丝光沸石, 硅铝原子比=3~20。

作为一个优选的实施方式, 所述镁碱沸石为氢型镁碱沸石, 硅铝原子比=5~100。

作为一个优选的实施方式, 所述丝光沸石分子筛骨架中含有杂原子铁和/或镓。

作为一个优选的实施方式, 所述镁碱沸石分子筛骨架中含有杂原子铁和/或镓。

作为一个优选的实施方式, 所述丝光沸石分子筛负载了选自铁、铜、

银、铯、铂、钯、钴、铟中的一种或多种的金属的氧化物。

作为一个优选的实施方式，所述镁碱沸石分子筛负载了选自铁、铜、银、铯、铂、钯、钴、铟中一种或多种的金属的氧化物。

作为一个优选的实施方式，所述丝光沸石在反应前可以进行吡啶和/或吡啶取代物吸附。

作为一个优选的实施方式，所述吡啶取代物为吡啶环上五个 H 中的一个、二个或三个独立地被选自 F、Cl、Br、I、CH₃、CF₃、CH₃CH₂ 或 NO₂ 中的取代基所取代。

作为一个优选的实施方式，所述吡啶和/或吡啶取代物吸附的丝光沸石催化剂的过程为：

将氢型丝光沸石填装在反应器内，在 90~420℃ 的吸附温度下通入吡啶类有机胺与选自一氧化碳、氢气、空气、氮气、氦气和氩气的任意一种气体或多种气体的混合气，吸附 0.5~48 小时，然后在该温度下用选自一氧化碳、氢气、空气、氮气、氦气和氩气的任意一种气体或多种气体的混合气吹扫 0.5~6 小时，即得到吡啶类有机胺吸附的氢型丝光沸石。

作为一个优选的实施方式，所述的吸附温度为 160~320℃。

作为一个优选的实施方式，所述的催化剂中吸附的吡啶类有机胺为吡啶和/或 2-甲基吡啶，所述原料气中的吡啶类有机胺为吡啶和/或 2-甲基吡啶。

本申请中，所述吡啶类有机胺也可以表述为吡啶类化合物，包括氨基吡啶、溴吡啶、甲基吡啶、碘吡啶、氯吡啶、硝基吡啶、羟基吡啶、苄基吡啶、乙基吡啶、氰基吡啶、氟吡啶、二氢吡啶以及其他烷基吡啶和卤代吡啶等。

根据本领域公知常识，所述溴吡啶如 2-氟-5-溴吡啶、2-氨基-3-碘-5-溴吡啶、4-溴吡啶盐酸盐、2-氯-4-溴吡啶、4-氨基-3-溴吡啶、2-胍基-5-溴吡啶、2-氟-3-溴吡啶、2,3,5-三溴吡啶、5-溴吡啶-2-羧酸甲酯、2-氟-4-甲基-5-溴吡啶、2-乙酰-5-溴吡啶、3,5-二溴吡啶、2,3-二溴吡啶、2-羟甲基-4-溴吡啶、2,4-二溴吡啶、2,6-二甲基-3-溴吡啶、2,6-二溴吡啶、2,5-二氯-3-溴吡啶等。

根据本领域公知常识，所述碘吡啶如 4-(BOC-氨基)-3-碘吡啶、2-氨

基-3-甲基-5-碘吡啶、2-溴-5-碘吡啶、5-溴-2-碘吡啶、2-氨基-5-氯-3-碘吡啶、2-氯-4-碘吡啶-3-甲醛、3-氨基-4-碘吡啶、2-氟-3-醛基-4-碘吡啶、3-氟-4-碘吡啶、2,6-二氯-4-碘吡啶、2-碘吡啶、2-氯-5-三氟甲基-4-碘吡啶、3-溴-5-碘吡啶、2,5-二碘吡啶、2-溴-4-碘吡啶、4-氨基-3-碘吡啶、2-氨基-3-碘吡啶、2-氟-3-碘吡啶等。

根据本领域公知常识，所述硝基吡啶如 2-氨基-4-甲基-5-硝基吡啶、2,4-二氯-6-甲基-3-硝基吡啶、3-氯-2-硝基吡啶、2-氟-3-硝基吡啶、2,4-二氯-5-硝基吡啶、2-甲氧基-4-甲基-5-硝基吡啶、二氯-3-硝基吡啶、4-氯-3-硝基吡啶、3-乙氧基-2-硝基吡啶、3,5-二甲基-4-硝基吡啶-2-甲醇、2,6-二溴-3-硝基吡啶、1-(5-硝基吡啶-2-基)哌嗪、4-甲氧基-3-硝基吡啶、3-溴-4-硝基吡啶-N-氧化物、5-溴-2-硝基吡啶、2,5-二溴-3-硝基吡啶、3-氨基-2-硝基吡啶、5-甲基-2-氨基-3-硝基吡啶等。

根据本领域公知常识，所述甲基吡啶如 2,5-二溴-3-甲基吡啶、2-氟-6-甲基吡啶、2-(氯甲基)-4-甲氧基-3,5-二甲基吡啶、2-氨基-3-溴-6-甲基吡啶、2-甲基-6-三氟甲基吡啶-3-羰酰氯 6-溴-3-羟甲基吡啶、2-溴-4-甲基吡啶、2-(氯甲基)-4-(3-甲氧基丙氧基)-3-甲基吡啶、3-氯甲基吡啶盐酸盐、2-氨基-5-溴-4-甲基吡啶、2-甲氧基-5-三氟甲基吡啶、5-氰-2-甲基吡啶、3-醛基-6-甲基吡啶、2,5-二溴-6-甲基吡啶、5-溴-2-羟甲基吡啶、3-氨基-2-甲基吡啶、2-氟-6-三氟甲基吡啶、3-三氟甲基吡啶等。

根据本领域公知常识，所述乙基吡啶如 1-乙基-1,2-二氢-6-羟基-4-甲基-2-氧代-3-吡啶甲酰胺、3-(2-氨基乙基)吡啶、3-(2-氯乙基)-6,7,8,9-四氢-2-甲基-4H-吡啶并[1,2-a]嘧啶-4-酮、2-溴-4-乙基吡啶、2-(2-氨基乙基)吡啶、2-氨基-4-乙基吡啶、二乙基(3-吡啶基)-硼烷 5-{4-[2-(5-乙基-2-吡啶基)-乙氧基]-苄基}-2-亚氨基-4-噻唑烷酮、1-乙基溴化吡啶、1-乙基氯化吡啶 6-(叔丁基)-3-乙基-2-氨基-4,7-二氢噻吩[2,3-C]吡啶二甲酸叔丁酯、3-(2-氯乙基)-6,7,8,9-四氢-9-羟基-2-甲基-4H-吡啶并[1,2-a]嘧啶-4-酮、1-二甲基氨基甲酰-4-(2-硫代乙基)吡啶内盐、5-乙基-2-吡啶乙醇、2-乙基-6-甲基-3-羟基吡啶、5-乙基吡啶-2,3-二羧酸 3-乙基吡啶、2-羟乙基吡啶等。

根据本领域公知常识，所述氨基吡啶如 2,6-二氨基吡啶、2-氯-4-氨基吡啶、2-乙酰氨基吡啶、3-氯-2-氨基吡啶、4-甲氨基吡啶、2,6-二氯-3-氨

基吡啶、4-(3-甲基苯基)氨基吡啶-3-磺酰胺 2-氯-5-氨基吡啶、6-氨基吡啶甲酸甲酯、2-甲氧基-6-甲氨基吡啶、2,4-二氨基吡啶、6-甲氧基-2,3-二氨基吡啶二盐酸盐、2-苄氨基吡啶、3-氨基吡啶-4-羧酸乙酯、3-甲基-4-氨基吡啶、2,6-二溴-3-氨基吡啶、2-溴-3-氨基吡啶、2-乙酰氨基-5-氨基吡啶等。

根据本领域公知常识，所述氟吡啶如 2-氟吡啶-5-甲醛、2,6-二氟吡啶-3-硼酸、2-氯-3-氟吡啶-4-硼酸、2-甲氧基-3-溴-5-氟吡啶、2-氟吡啶-6-羧酸、5-氯-2-氟吡啶 2-溴-4-氟吡啶、3,5-二氯-2,4,6-三氟吡啶、4-氨基-3,5-二氯-2,6-二氟吡啶、2-氨基-3-氟吡啶、2-氟吡啶、2-氯-3-氟吡啶、2-氯-3-硝基-5-氟吡啶、3-氟吡啶-2-羧酸、3-氯-2,4,5,6-四氟吡啶、4-溴-2-氟吡啶、2-溴-3-氟吡啶等。

根据本领域公知常识，所述氯吡啶如 2-氨基-6-氯吡啶、2-[N,正双(三氟甲烷磺酰)氨基]-5-氯吡啶、2-氨基-3-硝基-6-氯吡啶、5-氨基-2,3-二氯吡啶、2-氯吡啶-4-硼酸频哪醇酯、2,3-二氨基-5-氯吡啶、2-氨基-3,5 二氯吡啶、2-氯吡啶-N-氧化物、2-甲氧基-3-溴-5-氯吡啶、2-氨基-5-氯吡啶、3-乙酰基-2-氯吡啶、2-甲基-6-氯吡啶、4-氨基-3,5-二氯吡啶、6-氯吡啶-2-羧酸、2,6-二氯吡啶、2-氯吡啶-5-磺酰氯、3,5-二氯吡啶-4-羧酸、3-氨基-2,4-二氯吡啶等。

根据本领域公知常识，所述羟基吡啶如 4-羟基-6-甲基-3-硝基-2-吡啶醇、3-溴-2-羟基-5-甲基吡啶、6-甲基-2-羟基吡啶、1,2-二甲基-3-羟基-4-吡啶酮、2-氨基-3-羟基吡啶、2-羟基-4-(三氟甲基)吡啶、2-羟基-5-碘吡啶、2-羟基-4-甲基吡啶、2-羟基-5-甲基-3-硝基吡啶、2-羟基-6-甲基-5-硝基吡啶、2,6-二羟基-3,4-二甲基吡啶、3-氨基-4-羟基吡啶、2-羟基-3-硝基吡啶、2-羟基吡啶、5-硝基-2-羟基-3-氯吡啶、2-羟基吡啶-N-氧化物、4-羟基-3-甲基吡啶、2-溴-6-羟基吡啶等。

根据本领域公知常识，所述氰基吡啶，如 3-氰基-6-三氟甲基吡啶、5-溴-2-氰基-3-硝基吡啶、2-氨基-3-氰基吡啶、3-硝基-2-氰基吡啶、4-氰基吡啶、3-氰基-2-氟吡啶、3-氰基-6-羟基吡啶、4-氯-3-氰基吡啶、3-氰基-4-甲基吡啶、3-氨基-6-氰基吡啶、2-氰基-5-羟基吡啶、2-氰基-3-氟吡啶、3-氯-4-氰基吡啶、4-氰基吡啶、N-氧化物、2-氯-3-氰基吡啶、3-氨基-4-氰基吡啶、2-氰基吡啶-5-硼酸频那酯 5-溴-2-氰基吡啶等。

根据本领域公知常识,所述二氢吡啶,如 2,3-二氢吡啶并[2,3-d][1,3]唑-2-酮、4-氧代-1,4-二氢-2,6-吡啶二甲酸、6,7-二氢-5H-吡咯并[3,4-b]吡啶、5-溴-2,3-二氢-1H-吡咯基[2,3-B]吡啶、2-氧代-1,2-二氢-3-吡啶羧酸甲酯、2,4-二氯-5,6-二氢吡啶并[3,4-D]嘧啶-7(8H)-甲酸叔丁酯、2,3-二氢-1,4-二并[2,3-b]吡啶、9-甲基-3,4-二氢-2H-吡啶并嘧啶-2-酮、N-苄氧羰基-3,6-二氢-2H-吡啶-4-硼酸频哪醇酯、3,4-二氢-2H-吡啶并[1,2-D]嘧啶-2-酮 4,5-二氢-4-氧代呋喃[3,2]吡啶、6,7-二氢-5H-环戊并[B]吡啶-5-酮、6,7-二氢-5H-吡咯[3,4-b]吡啶盐酸盐、1,4-二氢-2,4,6-三甲基-3,5-吡啶二甲酸二乙酯、1-甲基-6-氧代-1,6-二氢吡啶-3-羧酸、2-氯-7,8-二氢吡啶并[4,3-D]嘧啶-6(5H)-甲酸叔丁酯、3-(1-乙酰基-1,4-二氢吡啶-4-基)-1H-吡啶、2-氯-6,7-二氢-5H-吡咯并[3,4-B]吡啶等。

根据本领域公知常识,所述苄基吡啶,如 2-苄基吡啶、4-(4-硝基苄基)吡啶、2-对氯苄基吡啶、4-苄基吡啶、1-苄基吡啶-3-羧酸盐、6-苄基-2,4-二氯-5,6,7,8-四氢吡啶并[4,3-D]嘧啶、7-苄基-4-氯-5,6,7,8-四氢吡啶并[3,4-D]嘧啶、4-(4-氯苄基)吡啶、7-苄基-5,6,7,8-四氢吡啶并[3,4-D]嘧啶-4(3H)-酮、二硝基苄基吡啶、3-苄基吡啶、6-苄基-5,7-二氧代-八氢吡咯并[3,4B]吡啶、(4-氯苄基)吡啶-3-基甲胺、(4-氟苄基)吡啶-3-甲胺、7-苄基-5,6,7,8-四氢吡啶并[3,4-D]嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮、1-(4-硝基苄基)-4-(4-二乙胺苯偶氮)溴吡啶、2-氨基-3-硝基-6-(4-氟苄基氨基)吡啶、苄基吡啶-2-基甲胺等。

本领域技术人员可以根据实际工业生产的需要,选择合适的吡啶类化合物。

本发明突出的优点是,原料二甲醚通过气体分布器均匀进入催化剂床层,可以有效控制催化剂床层的温度分布,避免热点发生,从而减少副反应,提高目的产物的选择性,延长催化剂寿命。

附图说明

图 1(a) 气体分布器示意图

图 1(b) 内含气体分布器的反应器示意图

图 2 内含气体分布器固定床反应器稳定性结果

图 3 常规固定床反应器示意图

图 4 常规固定床反应器的稳定性结果

图 5 多个固定床反应器串联进料示意图

具体实施方式

实施例 1 中，二甲醚的转化率和乙酸甲酯的选择性都基于二甲醚的碳摩尔数进行计算：

二甲醚转化率 = $[(\text{原料气中二甲醚碳摩尔数}) - (\text{产物中二甲醚碳摩尔数})] \div (\text{原料气中二甲醚碳摩尔数}) \times (100\%)$

乙酸甲酯选择性 = $(2/3) \times (\text{产物中乙酸甲酯碳摩尔数}) \div [(\text{原料气中二甲醚碳摩尔数}) - (\text{产物中二甲醚碳摩尔数})] \times (100\%)$

以下通过实施例对本发明做出详细阐述，但本发明并不局限于如下实施例。

实施例 1 催化剂的制备

催化剂用 n%M/S 表示，其中：

分子筛：S= 丝光沸石 (MOR)，镁碱沸石 (FER)

杂原子：M=铁(Fe)，镓(Ga)；

担载金属：M=铁(Fe)，铜(Cu)，银(Ag)，铑(Rh)，铂(Pt)，钯(Pd)，钴(Co)，铱(Ir)；

$n = \text{金属占催化剂总重量的质量百分含量} \times 100$ ；担载催化剂中金属为氧化态，含量用单质金属表示。

1.1 钠型丝光沸石的合成

将 19 克 NaOH 溶入 40ml 去离子水中，然后再加入一定量的铝酸钠 或 铝酸钠+硝酸铁 或 铝酸钠+氧化镓 混合物，搅拌至完全溶解。在所得的溶液中加入 650ml 水进行稀释，然后加入一定量的 SiO₂ 粉末，并进行 30min 的搅拌。将所得的物料置入有 Teflon 内衬的不锈钢反应釜中。在 170℃ 下晶化 24 小时。所得产物水洗至 pH<10，并在 100℃ 下至干燥，550℃ 焙烧 4 小时，即为钠型丝光沸石或钠型含骨架铁/镓的丝光沸石。

其他催化剂的制备过程类同，具体量如下表 1：

表 1 样品编号与制备条件的对应关系

编号	催化剂	铁负载量 /wt%	镓负载量 /wt%	氢氧化钠 (g)	铝酸钠 (g)	铁盐 (g)	镓盐 (g)	晶化温度 (°C)	晶化时间 (h)	焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (h)	Si/Al
1	MOR	0	0	19	71.5	0	0	170	24	550	4	3
2	MOR	0	0	19	10	0	0	170	24	550	4	20
3	0.1%Fe/MOR	0.1	0	19	71.5	2.0	0	170	24	550	4	3
4	5%Fe/MOR	5	0	19	71.5	100	0	170	24	550	4	3
5	0.1%Fe/MOR	0.1	0	19	10	0.28	0	170	24	550	4	20
6	5%Fe/MOR	5	0	19	10	14	0	170	24	550	4	20
7	0.1%Ga/MOR	0	0.1	19	71.5	0	0.4	170	24	550	4	3
8	5%Ga/MOR	0	5	19	71.5	0	20	170	24	550	4	3
9	0.1%Ga/MOR	0	0.1	19	10	0	0.06	170	24	550	4	20
10	5%Ga/MOR	0	5	19	10	0	3	170	24	550	4	20

1.2 杂原子同晶置换制备骨架含镓的丝光沸石

将 1g 丝光沸石和含有 0.15mol 的镓酸盐水溶液 30ml (0.0417 mol/L Ga_2O_3 , 0.10 mol/L 的氢氧化钠)在 80°C 下搅拌处理 12 小时(固液比 1:30)。过滤分离，去离子水洗涤，120°C 干燥 12 小时，既得骨架含杂原子镓的丝光沸石。

1.3 杂原子同晶置换制备骨架含铁的丝光沸石

将 1g 丝光沸石和含有 0.15mol 的铁酸盐水溶液 30ml (0.0335 mol/L Fe_2O_3 , 0.10 mol/L 的氢氧化钠)在 80°C 下搅拌处理 12 小时(固液比 1:30)。过滤分离，去离子水洗涤，120°C 干燥 12 小时，既得骨架含杂原子铁的丝光沸石。

1.4 担载金属氧化物的丝光沸石

把 MOR 分子筛载体在 550°C 的温度中进行焙烧净化处理。冷却后，进行等体积浸渍。将 1.8875g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，溶于 6ml 去离子水中，采用等体积浸渍法把此混合水溶液浸渍到 9.5g MOR 分子筛载体上，在 80°C 水浴蒸发过量的溶剂。所得样品在 120°C 烘箱中干燥 12h，干燥后样品置于马弗炉中，以 2°C/min 的升温速率升温到 350°C，焙烧 3h，得到催

化剂。焙烧后所得的为担载金属氧化铜的丝光沸石催化剂,以金属铜质量百分含量表示: 5wt%Cu/MOR。

其他催化剂的制备过程类同, 详见表 2。

表 2 样品编号与制备条件的对应关系

编号	金属	负载量 /wt%	催化剂	烘干温 度℃	烘干时 间 h	升温速 率℃ /min	焙烧温 度℃	焙烧时 间 h
1	铁	0.05	0.05%Fe/MOR	120	12	2	350	3
2		5	5%Fe/MOR	120	12	2	350	3
3	铜	0.05	0.05%Cu/MOR	120	12	2	350	3
4		5	5%Cu/MOR	120	12	2	350	3
5	银	0.05	0.05%Ag/MOR	120	12	2	350	3
6		5	5%Ag/MOR	120	12	2	350	3
7	铑	0.05	0.05%Rh/MOR	120	12	2	350	3
8		5	5%Rh/MOR	120	12	2	350	3
9	铂	0.05	0.05%Pt/MOR	120	12	2	350	3
10		5	5%Pt/MOR	120	12	2	350	3
11	钯	0.05	0.05%Pd/MOR	120	12	2	350	3
12		5	5%Pd/MOR	120	12	2	350	3
13	钴	0.05	0.05%Co/MOR	120	12	2	350	3
14		5	5%Co/MOR	120	12	2	350	3
15	铱	0.05	0.05%Ir/MOR	120	12	2	350	3
16		5	5%Ir/MOR	120	12	2	350	3

1.5 镁碱沸石的合成

将计量的十八水硫酸铝溶解于水中, 向溶液中缓慢滴加一定量的硫酸以调节溶液的 pH 值, 随后在不断搅拌下加入一定量的吡啶, 待溶液搅拌均匀后加入水玻璃, 搅拌 4 h 直至形成均匀的凝胶。然后将此凝胶倒入 100mL 有 Teflon 内衬的反应釜中置于 175℃ 的烘箱中, 晶化 24 h, 取出, 将沸石分子筛用去离子水洗涤至中性, 烘干, 在 500℃ 下焙烧 4 h 得到钠型镁碱沸石。

1.6 骨架含镓/铁杂原子的镁碱沸石的制备

将 1g 镁碱沸石和含有 0.15mol 的铁/镓酸盐水溶液 30ml, 在 80℃ 下

搅拌处理 12 小时（固液比 1: :30）。过滤分离，去离子水洗涤，120℃干燥 12 小时，既得骨架含杂原子铁/铈的丝光沸石。

1.7 担载金属氧化物的镁碱沸石

把镁碱沸石分子筛载体在 550℃ 的温度中进行焙烧净化处理。冷却后，进行等体积浸渍。将 1.8875g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，溶于 6ml 去离子水中，采用等体积浸渍法把此混合水溶液浸渍到 9.5g 镁碱分子筛载体上，在 80℃ 水浴蒸发过量的溶剂。所得样品在 120℃ 烘箱中干燥 12h，干燥后样品置于马弗炉中，以 2℃/min 的升温速率升温到 500℃，焙烧 3h，得到催化剂。焙烧后所得的为担载金属氧化铜的镁碱沸石催化剂，以金属铜质量百分含量表示：5wt%Cu/FER。

其他催化剂的制备过程类同，详见表 3。

表 3 样品编号与制备条件的对应关系

编号	金属	负载量 /wt%	催化剂	烘干温 度℃	烘干时 间 h	升温速 率℃ /min	焙烧温 度℃	焙烧时 间 h
1	铁	0.05	0.05%Fe/FER	120	12	2	500	3
2		5	5%Fe/FER	120	12	2	500	3
3	铜	0.05	0.05%Cu/FER	120	12	2	500	3
4		5	5%Cu/FER	120	12	2	500	3
5	银	0.05	0.05%Ag/FER	120	12	2	500	3
6		5	5%Ag/FER	120	12	2	500	3
7	铈	0.05	0.05%Rh/FER	120	12	2	500	3
8		5	5%Rh/FER	120	12	2	500	3
9	铂	0.05	0.05%Pt/FER	120	12	2	500	3
10		5	5%Pt/FER	120	12	2	500	3
11	钯	0.05	0.05%Pd/FER	120	12	2	500	3
12		5	5%Pd/FER	120	12	2	500	3
13	钴	0.05	0.05%Co/FER	120	12	2	500	3
14		5	5%Co/FER	120	12	2	500	3
15	铱	0.05	0.05%Ir/FER	120	12	2	500	3
16		5	5%Ir/FER	120	12	2	500	3

1.8 催化剂的成型

将制得的钠型丝光沸石 Na-MOR 或 Na-FER 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按干基重量

80:20 的比例进行均匀混合，加入适量的硝酸溶液进行挤条成型。条状催化剂直径 $\varnothing 2.0\text{mm}$ ，常温晾干， 120°C 干燥 4 小时， 550°C 在马弗炉中焙烧 4 小时。然后用 0.8M 的硝酸铵溶液，在 80°C 下离子交换 3 次，用去离子水洗涤三次，然后 120°C 干燥 4 小时， 550°C 焙烧 4 小时，制得所需催化剂。反应时破碎为 3mm 左右的条状催化剂进行装填。

实施例 2. 催化剂预处理及反应

2.1 催化剂的常规预处理

开始考察时，催化剂在氮气气氛中 550°C 下活化 4 小时，然后把床层的温度降到反应温度，通入一定比例的二甲醚，一氧化碳和氢气的混合气进行升压并反应。反应器由电加热炉加热，反应温度由插入催化剂床层的热偶确定。

2.2 丝光沸石的吡啶预处理

当以丝光沸石为催化剂时，催化剂在反应前可以进行吡啶的吸附预处理。催化剂在氮气气氛中 550°C 下活化 4 小时，然后把床层的温度降到 300°C ，引入用氮气稀释的气态吡啶进行吸附。吸附 1 小时后，相同温度下进行纯氮气的吹扫 30min。把催化剂床层温度降到反应温度，通入一定比例的二甲醚，一氧化碳和氢气的混合气进行升压并反应。反应器由电加热炉加热，反应温度由插入催化剂床层的热偶确定。

实施例 3. 产物的分析方法

原料和所得产品用 Agilent 7890A 气相色谱进行分析。色谱配有双检测器 FID 和 TCD，并有一个十通阀，可以使得产品同时分别进入填充柱和毛细柱。氢火焰检测器检测产物中的碳氢化合物，醇类，醚类，热导检测器检测原料和产物中的一氧化碳，氢气。数据用 Agilent 的 Chemstation 软件处理。

Agilent 的具体色谱条件如下：

色谱：Agilent 7890A

FID 色谱柱：HP-PLOT-Q 19091S-001, 50m x 0.2mm(内径), 0.5

μm 膜厚

载气: 氦气, 2.5 ml/min

柱箱温度: 35℃保持 5min

35-150℃, 5℃/min

150 °C 保持 10 min

进样口: 分流 (50:1) 温度: 170 °C

检测器: FID 250 °C

TCD 色谱柱: 碳分子筛柱, Porapak-Q 2m x 2mm (内径)

载气: 氦气, 20ml/min

柱箱温度: 35 °C 保持 5min

35-150 °C, 5℃/min

150 °C 保持 10 min

进样口: 温度: 170 °C

检测器: TCD 200 °C

实施例 4

气体分布器为工业中的常规分布器。本实验中所用的为自己设计加工, 一端封闭的金属管, 壁上开孔, 如示意图 1 (a)。分布器的直径大小、高度, 孔径, 空数量由装置规模确定。内部有气体分布器的反应器如示意图 1 (b)。将 500ml 的成型催化剂填装到内径为 $\varnothing 36\text{mm}$ 的固定床反应器中, 反应器内部有 $\varnothing 15\text{mm}$ 的二甲醚气体分布器, 催化剂装填于气体分布器之外。二甲醚通过气体分布器均匀配到催化剂床层中; 反应后的物料进行色谱全组分在线分析。催化剂床层中有热偶测反应温度。以纯度为 99.5% 的二甲醚, 99.99% 一氧化碳, 99.99% 氢气为反应原料, 进行二甲醚羰基化反应。

MOR 分子筛的硅铝原子比=3, 反应器入口温度 220℃, 反应压力 (表压) 10MPa, 原料的体积空速 GHSV=1000 h⁻¹, DME/CO/H₂=1/2/2。结果如表 4 所示, 稳定性结果如图 2 所示。

表 4 催化剂床层的温升、DME 转化率及 MAc 选择性

热偶位置	1	2	3	4	DME 转化率%	MAc 选择性%
床层温升 (°C)	5.5	5.1	4.8	4.9	40.3	99.5

对比例 1

单一固定床反应器反应流程示意图 3。将 500ml 的成型催化剂填装到内径为 Ø36mm 的固定床反应器中，反应器内部有 Ø6mm 的热偶套管；催化剂一段填装，床层高约 500mm 左右，二甲醚 DME，CO 和 H₂ 从上部进料口进料。反应器出口进行色谱的全组分在线分析。每层催化剂中部都有热偶进行温度测定，以纯度为 99.5% 的二甲醚，99.99% 一氧化碳，99.99% 氢气为反应原料，进行二甲醚羰基化的反应。

MOR 分子筛的硅铝原子比=3，反应器入口温度 220°C，反应压力（表压）10MPa，原料的体积空速 GHSV=1000 h⁻¹，DME/CO/H₂=1/2/2，二甲醚、CO 和氢气混合均匀进料。结果如下表 5 所示。本实验稳定性的结果如图 4 所示。

表 5 催化剂床层的温升、DME 转化率及 MAc 选择性

热偶位置	1	2	3	4	DME 转化率 %	MAc 选择性%
床层温升	50	21	3	1	28	98.5

实施例 5

不同反应条件的考察，催化剂填装如实施例 4，反应条件如下：MOR 分子筛的硅铝原子比=20，反应器入口温度 190°C，反应压力（表压）0.5MPa，原料的体积空速 GHSV=5000 h⁻¹，DME/CO/H₂=1/1/10，二甲醚原料通过气体分布器进入到催化剂床层中，结果如表 6 所示。

表 6 催化剂床层的温升、DME 转化率及 MAc 选择性

热偶位置	1	2	3	4	DME 转化率%	MAc 选择性%
床层温升 (°C)	1.9	2.0	2.1	1.7	26.3	96.5%

实施例 6

考察骨架含杂原子的丝光沸石催化剂催化性能。反应前, 催化剂进行不同有机胺的吸附处理, 然后进行考察。催化剂填装如实施例 4, 反应条件如下: 反应器入口温度 230°C , 反应压力 (表压) 5MPa , 原料的体积空速 $\text{GHSV}=1500\text{h}^{-1}$, $\text{DME}/\text{CO}/\text{H}_2=1/10/1$, 二甲醚原料通过气体分布器进入到催化剂床层中。结果如下表 7:

表 7 不同吸附物种下 DME 转化率及 MAc 选择性

编号	催化剂	Si/Al	吸附物种	DME 转化率 %	MAc 选择性 %
1	MOR	3	吡啶	46.8	98.3
2	MOR	20	一甲基吡啶	25.5	99.1
3	0.1%Fe/MOR	3	二甲基吡啶	44.2	98.5
4	5%Fe/MOR	3	三甲基吡啶	46.5	99.0
5	0.1%Fe/MOR	20	乙基吡啶	20.8	97.7
6	5%Fe/MOR	20	硝基吡啶	20.3	95.2
7	0.1%Ga/MOR	3	氟吡啶	42.7	97.8
8	5%Ga/MOR	3	溴吡啶	40.2	97.9
9	0.1%Ga/MOR	20	氯吡啶	22.8	90.3
10	5%Ga/MOR	20	碘吡啶	19.2	92.2

实施例 7

考察担载不同金属氧化物丝光沸石的催化性能。丝光沸石催化剂填装如实施例 4, 反应条件如下: 反应器入口温度 230°C , 反应压力 (表压) 5MPa , 原料的体积空速 $\text{GHSV}=1500\text{h}^{-1}$, $\text{DME}/\text{CO}/\text{H}_2=1/10/1$, 二甲醚原料通过气体分布器进入到催化剂床层中。结果如下表 8:

表 8 催化剂与相应 DME 转化率及 MAc 选择性

编号	催化剂	DME 转化率 %	MAc 选择性 %
1	0.05%Fe/MOR	42.9	98.7
2	0.05%Cu/MOR	35.5	98.6
3	0.05%Ag/MOR	35.3	95.6
4	0.05%Rh/MOR	21.6	98.3
5	5%Rh/MOR	24.3	90.5
6	0.05%Pt/MOR	28.7	94.5
7	5%Pt/MOR	37.3	89.2

8	0.05%Pd/MOR	23.5	94.5
9	0.05%Co/MOR	19.3	97.3
10	0.05%Ir/MOR	22.8	98.1

实施例 8

不同条件的考察，催化剂为骨架含有铁杂原子的镁碱沸石 3%Fe/FeR。催化剂填装如实施例 4，反应条件如下：反应器入口温度 320℃，反应压力（表压）20MPa，原料的体积空速 GHSV=500h⁻¹，DME/CO/H₂=1/10/0，二甲醚原料通过气体分布器进入到催化剂床层中。结果如表 9 所示：

表 9 催化剂床层的温升和 DME 转化率

热偶位置	1	2	3	4	DME 转化率%	MAc 选择性%
床层温升 (°C)	9.0	9.0	9.8	9.5	66.2	72.9

实施例 9

不同条件的考察。催化剂填装如实施例 4，反应条件如下：MOR 分子筛的硅铝原子比=6，反应器入口温度 280℃，反应压力（表压）2.0 MPa，原料的体积空速 GHSV=2500h⁻¹，DME/CO/H₂=1/15/4，二甲醚原料通过气体分布器进入到催化剂床层中。结果如表 10 所示：

表 10 催化剂床层的温升、DME 转化率及 MAc 选择性

热偶位置	1	2	3	4	DME 转化率%	MAc 选择性%
床层温升 (°C)	8.4	8.5	8.2	8.3	67	94.6

实施例 10

考察多个反应器串联且二甲醚分段进料的工艺流程，如图 3 所示。将 500ml 的上述催化剂填装到内径为 Ø36mm 的 6 个固定床反应器中，反应器内部有 Ø15mm 的二甲醚气体分布器；两个反应器之间都带有二甲醚 DME 的进口。同时每个反应器的出口都装有取样口，进行色谱的全组分在线分析。每个反应器的催化剂床层中部都有热偶测温度，以纯度为 99.5%的二甲醚，99.99%一氧化碳，99.99%氢气为反应原料，进行二甲醚羰基化的反应。

MOR 分子筛的硅铝原子比=6, 反应器入口温度 230℃, 反应压力(表压) 5MPa, 原料的体积空速 GHSV=2500h⁻¹, DME/CO/H₂=1/2/10, 二甲醚原料均分成 6 部分从第一至第四个反应器进料口进入到催化剂床层中, 结果如表 11 所示, 串联反应器数量为 2 个和 20 个的反应结果如表 12 所示。

表 11 催化剂床层的温升、DME 转化率及 MAc 选择性

热偶位置	1	2	3	4	5	6	DME 转化率	MAc 选择性%
反应器床层温升(℃)	5.3	5.2	5.4	5.3	5.5	5.2	54.5	99.1

表 12 不同数量的反应器串联的 DME 转化率及 MAc 选择性

串联反应器数量	2	20
DME 转化率/%	52.6	98.3
MAc 选择性/%	59.9	99.3

实施例 12

考察担载不同金属氧化物的镁碱沸石催化性能。催化剂填装如实施例 4, 反应条件如下: 反应器入口温度 210℃, 反应压力(表压) 10 MPa, 原料的体积空速 GHSV=1000h⁻¹, DME/CO/H₂=1/10/1, 二甲醚原料通过气体分布器进入到催化剂床层中。各镁碱沸石的结果如下表 13:

表 13 催化剂与相应 DME 转化率及 MAc 选择性

编号	催化剂	硅铝原子比	DME 转化率 %	MAc 选择性 %
1	FER	5	29.1	98.4
2	FER	50	11.4	99.1
3	0.05%Fe/FER	10	28.9	98.3
4	5%Fe/FER	15	25.6	89.5
5	0.05%Cu/FER	20	25.5	98.1
6	5%Cu/FER	25	16.7	96.3
7	0.05%Ag/FER	30	25.3	95.4
9	0.05%Rh/FER	75	21.6	98.5
10	5%Rh/FER	100	9.3	99.2

11	0.05%Pt/FER	25	16.7	98.7
12	5%Pt/FER	30	17.3	96.3
13	0.05%Pd/FER	50	13.5	98.6
15	0.05%Co/FER	30	16.3	98.9
17	0.05%Ir/FER	25	17.8	98.2

权 利 要 求 书

1. 一种二甲醚羰基化制备乙酸甲酯的方法，其特征在于：将含有二甲醚和一氧化碳以及任选的氢气的原料气通过装有丝光沸石和/或镁碱沸石分子筛催化剂的反应区，在反应温度 $190\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，反应压力 $0.5\sim 20.0\text{MPa}$ ，气体体积空速 $500\sim 5000\text{ h}^{-1}$ 下反应，制备乙酸甲酯；其中二甲醚与一氧化碳的摩尔比例为 $\text{DME}/\text{CO}=1/1\sim 1/15$ ，氢气与一氧化碳的摩尔比为 $\text{H}_2/\text{CO}=0\sim 10/1$ ；所述反应区含有一个反应器，或通过串联和/或并联方式连接的多个反应器；每个反应器中含有至少一个催化剂床层，原料气以分段进料的方式分配到各催化剂床层。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应器中间设置有气体分布器，所述催化剂床层设置在气体分布器与反应器内壁之间，原料气或原料气中的二甲醚气体轴向进入分布器，通过分布器壁上小孔径向均匀分配到所述催化剂床层。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应器为固定床反应器。

4. 按照权利要求 1-3 任一项所述的方法，其特征在于，所述反应器中催化剂床层的数量为 $2\sim 20$ 个，优选数量为 $2\sim 6$ 个。

5. 按照权利要求 1-3 任一项所述的方法，其特征在于，所述反应区包含的反应器数量为 $2\sim 20$ 个，优选包含 $2\sim 6$ 个串联的反应器。

6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述反应温度为 $220\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；反应压力为 $2.0\sim 10.0\text{MPa}$ ；气体体积空速为 $1000\sim 2500\text{ h}^{-1}$ ；二甲醚和一氧化碳的摩尔比为 $\text{DME}/\text{CO}=1/2\sim 1/10$ ；氢气与一氧化碳的摩尔比为 $\text{H}_2/\text{CO}=1/1\sim 5/1$ 。

7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述丝光沸石分子筛为氢型丝光沸石，硅铝原子比 $=3\sim 20$ ；所述镁碱沸石为氢型镁碱沸石，硅铝原子比 $=5\sim 100$ 。

8. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述丝光沸石分子筛骨架中含有杂原子铁和/或镓；所述镁碱沸石分子筛骨架中含有杂原子铁和/或镓。

9. 按照权利要求 1、7 或 8 所述的方法，其特征在于，所述丝光沸石

分子筛负载了选自铁、铜、银、铯、铂、钯、钴、铷中的一种或多种的金属的氧化物；所述镁碱沸石分子筛负载了选自铁、铜、银、铯、铂、钯、钴、铷中一种或多种的金属的氧化物。

10. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述丝光沸石在反应前进行吡啶和/或吡啶取代物吸附，所述吡啶取代物为吡啶环上五个 H 中的一个、二个或三个独立地被选自 F、Cl、Br、I、CH₃、CF₃、CH₃CH₂ 或 NO₂ 中的取代基所取代。

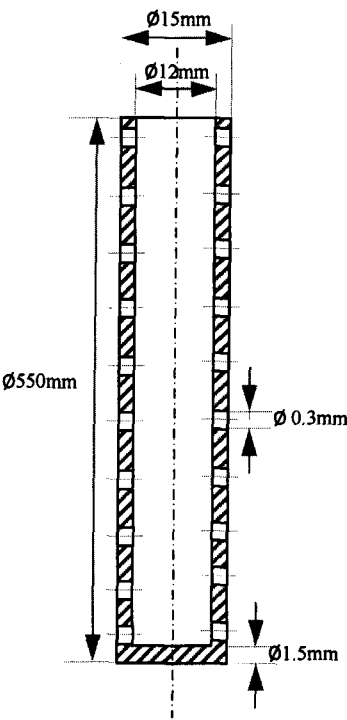


图 1 (a)

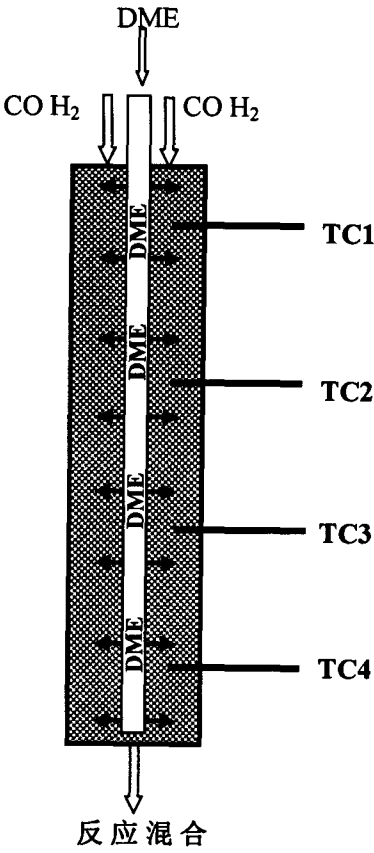


图 1 (b)

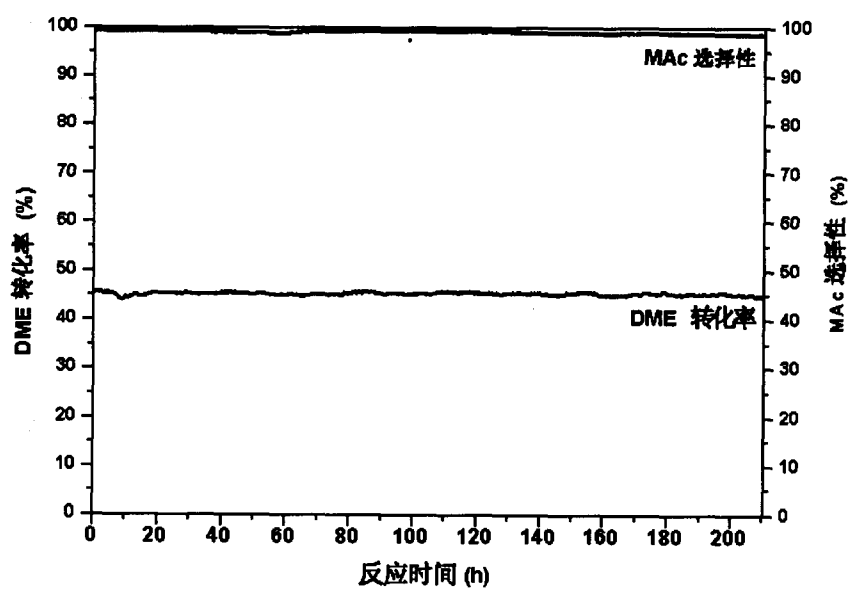


图 2

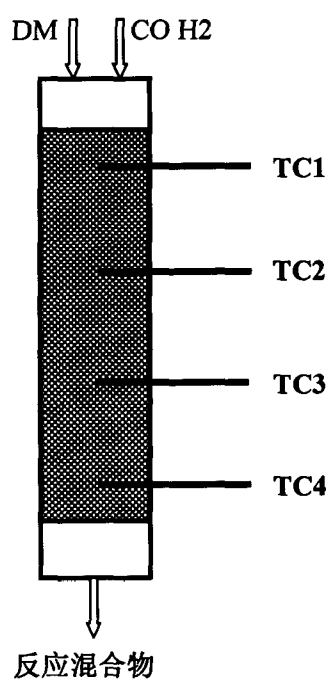


图 3

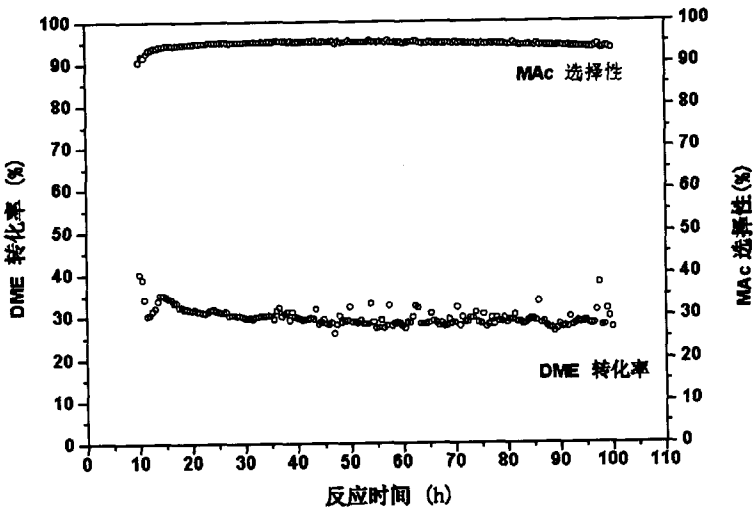


图 4

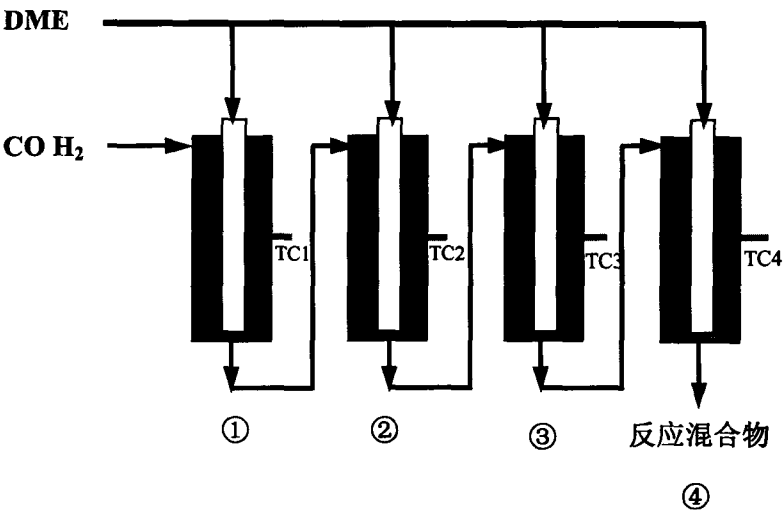


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/000128

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: C07C 67/-; C07C 69/-

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: MOR, FER, FERRIERITE?, MORDENTITE?, DME, DIMETHYLETHER?, methyl acetate, fixed bed, gas distributor, temperature distribution, hotspot

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101613274 A (CHINESE ACAD SCI DALIAN CHEM PHYS INST) 30 December 2009 (30.12.2009), claims 1 and 7, description, page 2, paragraph [0007], embodiments 1 and 13	1-10
Y	CN 2782679 Y (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP.) 24 May 2006 (24.05.2006), description, page 1, paragraph [0002], page 2, paragraph [0008], embodiments, and figures	1-10
Y	CN 101421219 A (BP CHEM INT LTD) 29 April 2009 (29.04.2009), claim 2, description, page 1, paragraph [0007], page 2, paragraphs [0003]-[0007], page 3, paragraphs [0004] and [0005], and embodiments	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 05 March 2014 (05.03.2014)	Date of mailing of the international search report 13 March 2014 (13.03.2014)
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 HU, Yang Telephone No. (86-10) 62085512

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/000128

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 2499385 Y (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP.) 10 July 2002 (10.07.2002), description, page 2, paragraph [0005], and figures	1-10
Y	CN 2782685 Y (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP.) 24 May 2006 (24.05.2006), embodiments, and figures	1-10
Y	EP 2072492 A1 (BP P.L.C) 24 June 2009 (24.06.2009), description, page 5, paragraph [0038] to page 8, paragraph [0057]	1-10
Y	JP 2008239539 A (ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND, UNIV TOYAMA) 09 October 2008 (09.10.2008), claims 1-5	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/000128

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101613274 A	30.12.2009	CN 101613274 B	05.12.2012
CN 2782679 Y	24.05.2006	None	none
CN 101421219 A	29.04.2009	KR 20080114790 A	31.12.2008
		EP 2004588 B1B1	02.01.2013
		US 2009275774 A1	05.11.2009
		US 8053600 B2	08.11.2011
		RU 2454398 C2	27.06.2012
		KR 1167540 BB1	20.07.2012
		CN 101421219 BB	11.07.2012
		ES 2400679 TT3	11.04.2013
		BRPI 0709830 A2A2	26.07.2011
		TW 401240 B1B1	11.07.2013
		CA 2648176 A1	18.10.2007
		JP 2009533402 A	17.09.2009
		WO 2007116201 A1	18.10.2007
		JP 5280997 B2B2	04.09.2013
		EP 2004588 A1	24.12.2008
		NO 200804762 A	06.01.2009
		TW 200745015 A	16.12.2007
		IN 200807984 P1P1	29.05.2009
		RU 2008144486 A	20.05.2010
CN 2499385 Y	10.07.2002	None	none
CN 2782685 Y	24.05.2006	None	none
EP 2072492 A1	24.06.2009	WO 2009077720 A1	25.06.2009
JP 2008239539 A	09.10.2008	JP 5315515 B2	16.10.2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/000128

Continuation of :

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 67/37 (2006.01) i

C07C 69/14 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/000128

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: C0C 67/-; C07C 69/-

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))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI,

MOR, FER, FERRIERITE?, MORDENTITE?, DME, DIMETHYLETHER?, 醋酸甲酯, 乙酸甲酯, 固定床, 气体分布器, 温度分布, 热点

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
Y	CN 101613274 A (中国科学院大连化学物理研究所), 30.12 月 2009 (30.12.2009), 权利要求 1 和 7, 说明书第 2 页第 7 段, 实施例 1 和 13	1-10
Y	CN 2782679 Y(中国石油天然气股份有限公司), 24.5 月 2006(24.05.2006), 说明书第 1 页第 2 段, 第 2 页第 8 段, 具体实施方式, 和说明书附图	1-10
Y	CN 101421219 A(英国石油化学品有限公司), 29.4 月 2009(29.04.2009), 权利要求 2, 说明书第 1 页第 7 段, 第 2 页第 3-7 段, 第 3 页第 4-5 段, 和实施例	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

05.3 月 2014(05.03.2014)

国际检索报告邮寄日期

13.3 月 2014 (13.03.2014)

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

授权官员

胡杨

电话号码: (86-10) **62085512**

C(续). 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
Y	CN 2499385 Y(中国石油天然气股份有限公司), 10.7 月 2002(10.07.2002), 说明书第 2 页第 5 段, 说明书附图	1-10
Y	CN 2782685 Y(中国石油天然气股份有限公司), 24.5 月 2006(24.05.2006), 具体实施方式, 说明书附图	1-10
Y	EP 2072492 A1(BP P.L.C), 24.6 月 2009(24.06.2009), 说明书第 5 页[0038] 段-第 8 页[0057]段	1-10
Y	JP 2008239539 A(株式会社 IH1, 国立大学法人富山大学), 09.10 月 2008(09.10.2008), 权利要求 1-5	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/000128

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 101613274 A	30.12.2009	CN101613274B	05.12.2012
CN 2782679 Y	24.05.2006	无	无
CN 101421219 A	29.04.2009	KR20080114790A	31.12.2008
		EP2004588B1B1	02.01.2013
		US2009275774A1	05.11.2009
		US8053600B2	08.11.2011
		RU2454398C2	27.06.2012
		KR1167540BB1	20.07.2012
		CN101421219BB	11.07.2012
		ES2400679TT3	11.04.2013
		BRPI0709830A2A2	26.07.2011
		TW401240B1B1	11.07.2013
		CA2648176A1	18.10.2007
		JP2009533402A	17.09.2009
		WO2007116201A1	18.10.2007
		JP5280997B2B2	04.09.2013
		EP2004588A1	24.12.2008
		NO200804762A	06.01.2009
		TW200745015A	16.12.2007
		IN200807984P1P1	29.05.2009
		RU2008144486A	20.05.2010
CN 2499385 Y	10.07.2002	无	无
CN 2782685 Y	24.05.2006	无	无
EP 2072492 A1	24.06.2009	WO2009077720A1	25.06.2009
JP 2008239539 A	09.10.2008	JP5315515B2	16.10.2013

续:

A. 主题的分类

C07C 67/37 (2006.01) i

C07C 69/14 (2006.01) n

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