

(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 2014/101900 A2

- (51) 国际专利分类号: 无分类
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/000127
- (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:
201210570495.2 2012 年 12 月 25 日 (25.12.2012) CN
- (71) 申请人: 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, Zhongmin); 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:

- 不包括国际检索报告, 在收到该报告后将重新公布(细则 48.2(g))。
- 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 ETHANOL BY HYDROGENATION OF LOW-CARBON ESTER

(54) 发明名称: 一种低碳酯加氢制备乙醇的方法

(57) Abstract: Provided in the present invention is a method for preparing ethanol by hydrogenation of a low-carbon ester, comprising passing a raw material gas containing a low-carbon ester and hydrogen gas through a gas distributor in the middle of a reactor to uniformly distribute the same into a catalyst bed of a copper-based catalyst, and performing hydrogenation at a reaction temperature of 200-320°C, a reaction pressure of 0.5-20.0 Mpa, and a volume space velocity of 1000-40000 h⁻¹ to prepare ethanol, wherein the molar ratio of the low-carbon ester to the hydrogen gas is 1/2-1/100. The low-carbon ester raw material is uniformly distributed into the whole catalyst bed through a gas distributor in the middle of a reactor, which can significantly increase the conversion of the low-carbon ester, effectively control the temperature distribution of the catalyst bed, significantly improve the conversion and selectivity of the target product and extend the lifetime of the catalyst.

(57) 摘要: 本发明提供了一种低碳酯加氢制备乙醇的方法, 包括将含有低碳酯和氢气的原料气通过反应器中间的气体分布器均匀分配到装有铜基催化剂的催化剂床层, 在反应温度 200~320°C、反应压力 0.5~20.0Mpa、体积空速 1000~40000h⁻¹下, 进行加氢反应, 制备乙醇, 其中低碳酯与氢气的摩尔比为 1/2~1/100。原料低碳酯通过反应器中间的气体分布器均匀分配到整个催化剂床层, 可以明显提高低碳酯的转化率, 有效控制催化剂床层的温度分布, 明显提高目的产物的转化率及选择性, 延长催化剂寿命。

WO 2014/101900 A2

一种低碳酯加氢制备乙醇的方法

技术领域

本发明属于催化化学领域，提供了一种原料低碳酯通过气体分布器进入催化剂床层固定床反应器新工艺及其应用。

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且铑的产量有限；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，进而加氢制乙醇的路线尚处于研究阶段，但是一条很有应用前景的全新路线。

由于酯类加氢反应是一强放热过程，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在铜基催化剂上进行低碳酯加氢制取乙醇的方法。目前常规的固定床催化工艺，催化剂床层温度难于控制，易出现热点，从而增加副反应，降低目标产物的选择性，缩短催化剂的寿命。

为实现上述目的，本发明提供了一种低碳酯加氢制备乙醇的方法，包括将含有低碳酯和氢气的原料气通过装有铜基催化剂的反应区，在反应温度 200~320℃、反应压力 0.5~20.0MPa、体积空速 1000~40000 h⁻¹下，进行加氢反应，制备乙醇，其中低碳酯与氢气的摩尔比为 1/2~1/100；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，原料气通过位于反应器中间的气体分布器均匀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，所述气体分布器位于反应器中间，催化剂床层位于分布器与反应器内壁之间，所述原料气或原料气中的低碳酯气体轴向进入分布器，通过分布器径向均匀分配到各催化剂床层。

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，所述反应器中的催化剂床层数量为 2~20 个，优选数量为 2~6 个。

作为一个优选的实施方式，所述反应区包含一个反应器，或多个串联的反应器。

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。

作为一个优选的实施方式，所述反应区包含 2~6 个串联的反应器。

作为一个优选的实施方式，所述低碳酯碳原子数为 3~5 的酯，优选选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯中的一种或多种。

作为一个优选的实施方式，所述反应温度为 220~280℃。

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 2000~20000 h⁻¹。

作为一个优选的实施方式，所述原料气中低碳酯和氢气的摩尔比为

1/5~1/50。

作为一个优选的实施方式，所述铜基催化剂除活性组分铜外，还可以任选含有助剂 A 和/或 B，以金属元素计，三者总的质量百分含量为 100%，其中：

活性组分 Cu，以氧化物形式存在，以金属元素计，在催化剂中的重量百分含量为 10.0~50.0 wt%；助剂 A，以金属元素氧化物形式存在，金属元素为选自 Zn、Cr、Mn、Al、Fe 中的一种或多种，以金属元素计，在催化剂中的含量为 0.0~50.0 wt%；助剂 B，以金属元素氧化物形式存在，金属元素为选自 Zr、B、Ce、Si、Ti 中的一种或多种，以金属元素计，在催化剂中的含量为 0.0~50.0 wt%。

根据本领域公知常识，所述催化剂助剂，其作用在于提高催化剂的催化能力。

作为一个优选的实施方式，所述铜基催化剂在反应前用氢气、或惰性气体稀释的氢气，或合成气（H₂ 和 CO 的混合气）还原，然后进行反应。

本发明突出的优点是，原料低碳酯通过气体分布器进料，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) 气体分布器的结构示意图

图 1 (b) 内部有气体分布器的固定床反应器示意图

图 2 内部有低碳酯气体分布器固定床反应器的稳定性结果

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 内含气体分布器的多个固定床反应器串联流程示意图

具体实施方式

实施例中，低碳酯的转化率和乙醇的选择性都基于低碳酯的碳摩尔数进行计算：

低碳酯转化率 = [(原料气中低碳酯碳摩尔数) - (产物中低碳酯碳摩尔

数)]÷(原料气中低碳酯碳摩尔数)×(100%)

乙醇选择性 = (产物中乙醇碳摩尔数)÷[(原料气中低碳酯摩尔数)－(产物中低碳酯摩尔数)×2]×(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 催化剂的制备及成型

本发明所述 Cu-Zn-Al-O 催化剂制备步骤如下：将六水硝酸铜、六水硝酸锌、九水硝酸铝的硝酸盐混合溶液，在室温下剧烈搅拌，将沉淀剂 Na₂CO₃ 溶液缓慢滴到其中，在恒定 pH 值到 9.0、恒定搅拌速度下进行共沉淀反应。继续搅拌 150min 之后，将沉淀老化过夜。将沉淀用去离子水洗涤至中性，离心分离。所得沉淀在 120℃烘箱中干燥 24h，干燥后样品置于马弗炉中，以 2℃/min 的升温速率升温到 350℃，焙烧 3h，得到焙烧后的样品，造粒，破碎，筛选 10~20 目备用。50wt%Cu，35wt%Zn，15%Al 的铜基催化剂表示为：50Cu35Zn15AlO，其他催化剂的制备过程及表示方法类同，具体如下表 1：

表 1 样品编号与制备条件的对应关系

编号	催化剂	干燥温度 (°C)	干燥时间 (h)	焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (h)
1	10Cu50Zn40ZrO	120	24	350	3
2	50Cu0Zn50ZrO	120	24	350	3
3	30Cu20Zn50BO	120	24	350	3
4	25Cu25Zn50CeO	120	24	350	3
5	30Cu20Zn50SiO	120	24	350	3
6	20Cu30Zn50TiO	120	24	350	3
7	30Cu20Cr50BO	120	24	350	3
8	30Cu20Si50MnO	120	24	350	3
9	30Cu20Ce50AlO	120	24	350	3
10	30Cu20Ti50FeO	120	24	350	3
11	30Cu50Cr20BO	120	24	350	3
12	40Cu50Si30MnO	120	24	350	3
13	30Cu50Ce20AlO	120	24	350	3
14	35Cu50Ti10FeO	120	24	350	3

实施例 2. 催化剂预处理及反应

开始考察时, 首先将实施例 1 所制备的催化剂在 250℃, 纯氢气, 或加稀释气, 或合成气的条件下还原 5 小时, 然后把床层的温度降到指定的反应温度, 通入原料气进行反应。反应器的由电加热炉加热, 反应温度的控制由插入催化剂床层的热偶确定。原料气和产品气组成通过 Angilent7890 气相色谱检测。除非有另外的说明, 本发明以下的实例均在上述的实验条件下进行。

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氢气, 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 μ m 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 50Cu35Zn15AlO 催化剂填装到内径为 Ø36mm 的固定床反应器中，反应器内部有 Ø15mm 的低碳酯气体分布器，催化剂装填于气体分布器之外。低碳酯通过气体分布器均匀地分配到催化剂床层中。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% 的乙酸甲酯，99.99% 氢气为反应原料，进行低碳酯加氢反应。

反应器入口温度 220°C，反应压力（表压）10.0 MPa，原料的体积空速 GHSV=2000 h⁻¹，MAc/H₂=1/5。催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性如表 2 所示，稳定性结果如图 2 所示。

表 2 催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性

热偶位置	1	2	3	4	MAc 转化率%	EtOH 选择性%
床层温升 (°C)	3.3	3.2	3.3	3.1	96.6	99.3

对比例 1

常规固定床反应器如图 3。将 500ml 的成型 50Cu35Zn15AlO 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，乙酸甲酯，H₂ 从上部进料。反应器出口产物进行色谱的全组分在线分析。催化剂中有多根热偶进行温度测定，以纯度为 99.5% 的乙酸甲酯，99.99% 氢气为反应原料，进行乙酸甲酯加氢的反应。

反应器入口温度 220°C，反应压力（表压）10.0 MPa，原料的体积空速 GHSV=2000 h⁻¹，MAc/H₂=1/5，乙酸甲酯和氢气混合均匀进料。催化剂

床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性如下表 3 所示。本实验稳定性的结果如图 4 所示。

表 3 催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性

热偶位置	1	2	3	4	MAc 转化率(%)	EtOH 选择性%
床层温升	30.3	21.5	3.3	1.0	93.5	92.5

实施例 5

50Cu35Zn15AlO 催化剂填装如实施例 4，反应条件如下：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=20000 h⁻¹，MAc/H₂=1/100，乙酸甲酯原料通过气体分布器进入到催化剂床层。催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性如表 4 所示：

表 4 催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性

热偶位置	1	2	3	4	MAc 总转化率%	EtOH 选择性%
床层温升（℃）	2.9	2.8	2.9	1.6	94.3	98.5

实施例 6

50Cu35Zn15AlO 催化剂填装如实施例 4，反应条件如下：反应器入口温度 200℃，反应压力（表压）0.5 MPa，原料的体积空速 GHSV=40000 h⁻¹，MAc/H₂=1/2，乙酸甲酯原料通过气体分布器进入到催化剂床层。催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性如表 5 所示：

表 5 催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性

热偶位置	1	2	3	4	MAc 总转化率%	EtOH 选择性%
床层温升（℃）	1.3	1.3	1.4	1.2	84.3	99.5

实施例 7

50Cu35Zn15AlO 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）20.0 MPa，原料的体积空速 GHSV=1000 h⁻¹，MAc/H₂=1/100，乙酸甲酯原料通过气体分布器进入到催化剂床层。催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性如表 6 所示：

表 6 催化剂床层温升、乙酸甲酯转化率及乙醇选择性

热偶位置	1	2	3	4	MAc 总转化率%	EtOH 选择性%
床层温升 (°C)	0.4	0.4	0.3	0.3	99.99	95.98

实施例 8

50Cu35Zn15AlO 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 GHSV=4500h⁻¹, MAC/H₂=1/10, 低碳酯原料, 包括: 甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸乙酯, 通过气体分布器进入到催化剂床层。酯类转化率和乙醇选择性如下表 7:

表 7 酯类转化率及乙醇选择性

低碳酯	总转化率%	EtOH 选择性%
甲酸乙酯	96.4	99.2
乙酸乙酯	97.3	99.1
乙酸丙酯	93.9	95.4
丙酸乙酯	93.5	94.9

实施例 9

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 GHSV=4500h⁻¹, MAC/H₂=1/10, 原料为乙酸甲酯, 通过气体分布器进入到催化剂床层中。MAc 转化率和乙醇的选择性如下表 8:

表 8 乙酸甲酯转化率及选择性

编号	催化剂	MAc 转化率/%	EtOH 选择性/%
1	10Cu50Zn40ZrO	96.8	99.0
2	50Cu0Zn50ZrO	96.5	99.2
3	30Cu20Zn50BO	96.6	98.9
4	25Cu25Zn50CeO	97.3	99.0
5	30Cu20Zn50SiO	96.3	99.2
6	20Cu30Zn50TiO	97.7	98.6
7	30Cu20Cr50BO	96.5	99.1

8	30Cu20Si50MnO	96.3	98.7
9	30Cu20Ce50AlO	96.2	99.2
10	30Cu20Ti50FeO	97.6	99.3
11	30Cu50Cr20BO	96.3	99.1
12	40Cu50Si30MnO	97.1	98.3
13	30Cu50Ce20AlO	96.8	99.1
14	35Cu50Ti10FeO	97.0	98.8

实施例 10

多个反应器串联的流程如图 5。将 500ml 的上述 50Cu35Zn15AlO 催化剂填充到内径为 $\varnothing 36\text{mm}$ 的四个固定床反应器中，反应器内部有 $\varnothing 15\text{mm}$ 的乙酸酯气体分布器；两个反应器之间都带有乙酸甲酯的进口。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都有热偶测温度，以纯度为 99.5% 的乙酸甲酯，99.99% 氢气为反应原料，进行乙酸甲酯加氢的反应。

反应器入口温度 230°C ，反应压力（表压）5MPa，原料的体积空速 $\text{GHSV}=4500\text{h}^{-1}$ ， $\text{H}_2/\text{MAc}=10/1$ ，乙酸酯原料均分成 4 部分从第一至第四个反应器进料口进入到催化剂床层中。催化剂床层的温升、乙酸甲酯的转化率和乙醇选择性如表 9 所示：

表 9 MAc 总转化率、温升及 EtOH 选择性

热偶位置	1	2	3	4	MAc 总转化率%	EtOH 选择性%
每个反应器温升($^{\circ}\text{C}$)	2.3	2.2	2.4	2.3	94.5	99.2

相同条件下，不同数量反应器串联的反应结果如表 10 所示：

表 10 不同数量的反应器串联的转化率及选择性

反应器数量	2	6	20
MAc 转化率/%	94.6	96.4	98.3
选 EtOH 择性/%	98.3	98.9	99.3

权 利 要 求 书

1. 一种低碳酯加氢制备乙醇的方法，其特征在于，将含有低碳酯和氢气的原料气通过装有铜基催化剂的反应区，在反应温度 $200\sim 320^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 $0.5\sim 20.0\text{Mpa}$ 、体积空速 $1000\sim 40000\text{ h}^{-1}$ 下，进行加氢反应，制备乙醇；其中原料气中低碳酯与氢气的摩尔比为 $1/2\sim 1/100$ ；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，原料气通过位于反应器中间的气体分布器均匀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，所述气体分布器位于反应器中间，所述催化剂床层位于气体分布器与反应器内壁之间，原料气或原料气中的低碳酯气体轴向进入分布器，通过分布器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 所述的方法，其特征在于，所述反应器中的催化剂床层数量为 $2\sim 20$ 个，优选数量 $2\sim 6$ 个。

5. 按照权利要求 1-4 所述的任一方法，其特征在于，所述反应区包含一个反应器，或多个串联的反应器。

6. 按照权利要求 1-4 所述的任一方法，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。

7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述低碳酯为碳原子数 $3\sim 5$ 的酯，优选为选自乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯中的任意一种或多种。

8. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，反应温度为 $220\sim 280^{\circ}\text{C}$ ；反应压力为 $2.0\sim 10.0\text{MPa}$ ；体积空速为 $2000\sim 20000\text{ h}^{-1}$ ；低碳酯和氢气的摩尔比为 $1/5\sim 1/50$ 。

9. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述铜基催化剂除活性组分铜外，还任选含有助剂 A 和/或 B，以金属元素计，三者总的质量百分含量为 100% ，其中：

活性组分 Cu，以氧化物形式存在，以金属元素计，在催化剂中的重量百分含量为 10.0~50.0 wt%；

助剂 A，以金属元素氧化物形式存在，金属元素为选自 Zn、Cr、Mn、Al、Fe 中的一种或多种，以金属元素计，在催化剂中的含量为 0.0~50.0 wt%；

助剂 B，以金属元素氧化物形式存在，金属元素为选自 Zr、B、Ce、Si、Ti 中的一种或多种，以金属元素计，在催化剂中的含量为 0.0~50.0 wt%。

10. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述铜基催化剂在反应前用氢气、或惰性气体稀释的氢气、或合成气还原，然后进行反应，其中所述合成气是 CO 和 H₂ 的混合气。

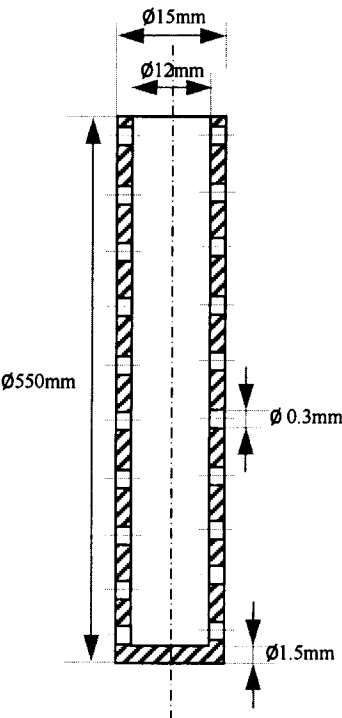


图 1(a)

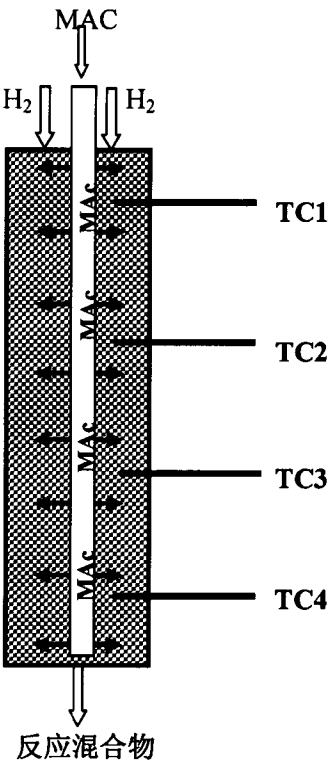


图 1(b)

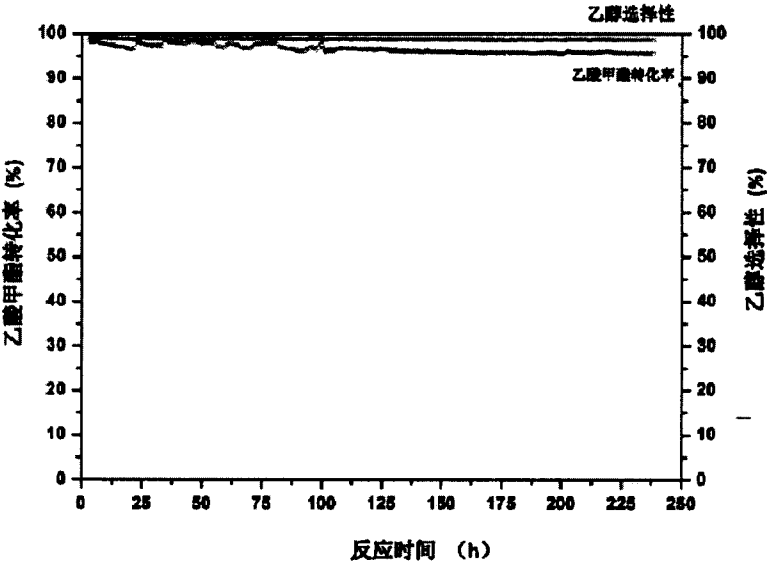


图 2

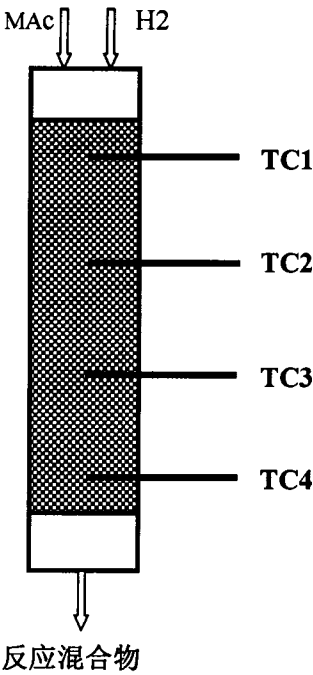


图 3

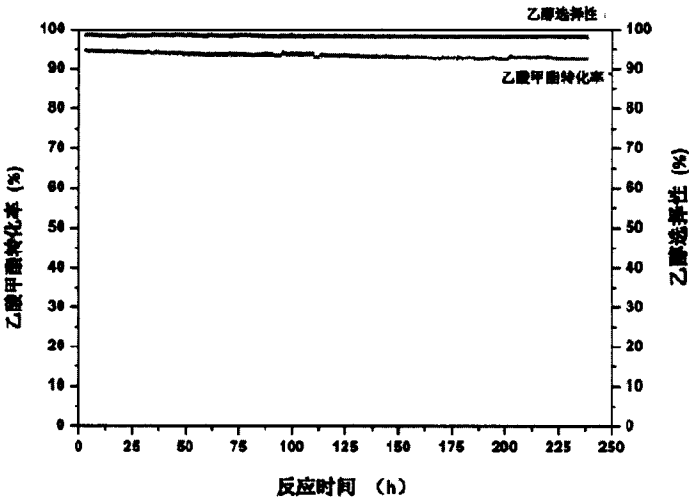


图 4

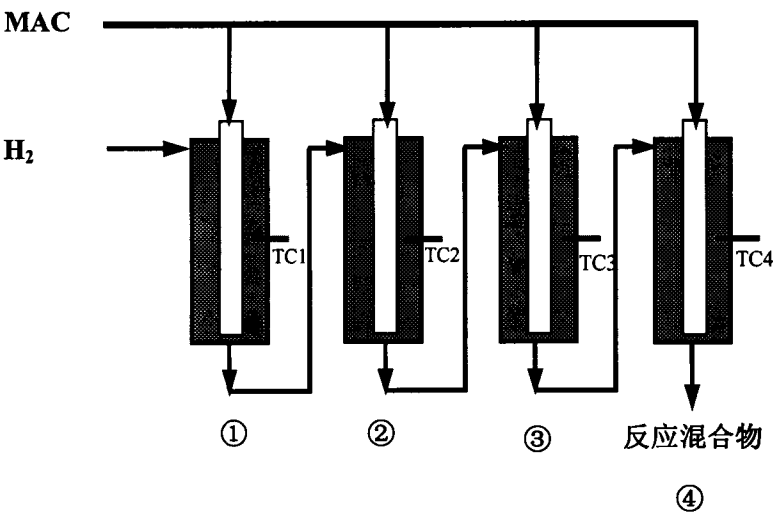


图 5