

(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
2008 年 2 月 21 日 (21.02.2008)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2008/019596 A1

(51) 国际专利分类号:

C07C 1/24 (2006.01) *C07C 11/04* (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01) *C07C 43/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2007/002400

(22) 国际申请日: 2007 年 8 月 10 日 (10.08.2007)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

200610029971.4
2006 年 8 月 11 日 (11.08.2006) CN
200610117864.7
2006 年 11 月 2 日 (02.11.2006) CN

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲 6 号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院(SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL

TECHNOLOGY SINOPEC) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): 刘俊涛(LIU, Juntao) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。钟思青(ZHONG, Siqing) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。李蕾(LI, Lei) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。忻晓琦(XIN, Xiaoqi) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。

(74) 代理人: MISSING(CCPIT PATENT AND TRADE-MARK LAW OFFICE); MISSING, MISSING (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: AN ENERGY-EFFECTIVE PROCESS FOR CO-PRODUCING ETHYLENE AND DIMETHYL ETHER

(54) 发明名称: 能量合理的联产乙烯和二甲醚的方法

(57) Abstract: Disclosed is a process for co-producing ethylene and dimethyl ether comprising the steps of (i) providing raw materials containing ethanol and methanol in a weight ratio of methanol to ethanol of from 1:10 to 10:1; (ii) feeding said raw materials into a reaction area containing solid catalysts to obtain an effluent, wherein the reaction temperature in the reaction area is 200-480°, the reaction pressure is 0-2 MPa (gage pressure), and the WHSV of raw materials is 0.1-10 h⁻¹, and wherein said solid catalyst is selected from the group consisting of alumina catalyst and crystalline aluminosilicate catalyst; and (iii) separating ethylene and dimethyl ether from said effluent obtained in step(ii).

(57) 摘要:

本发明提供了一种联产乙烯和二甲醚的方法, 该方法包括: (i) 提供包含乙醇和甲醇的原料, 甲醇与乙醇的重量比在 1: 10 至 10: 1 的范围内; (ii) 将所述原料引入到含有固体催化剂的反应区中, 以给出一种流出物, 其中反应温度在 200 ~ 480℃ 的范围内, 以表压计反应压力在 0 ~ 2MPa 的范围内, 原料重时空速在 0.1 ~ 10 小时⁻¹ 的范围内, 所述固体催化剂选自氧化铝催化剂和结晶硅铝酸盐催化剂; 和 (iii) 从步骤 (ii) 的流出物中分离出乙烯和二甲醚。

WO 2008/019596 A1



RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY,

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

能量合理的联产乙烯和二甲醚的方法

相关申请的交叉参考

本申请要求 2006 年 8 月 11 日提交的 CN200610029971.4 和 2006 年 11 月 2 日提交的 CN200610117864.7 的优先权, 通过引用并且为了所有的目的将所述文件整体结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及一种能量合理的联产乙烯和二甲醚的方法。

背景技术

乙烯是一种极为重要的基本有机化工原料。近几年来, 随着聚乙烯等乙烯衍生物需求的迅速增长, 对乙烯的需求逐年俱增。目前, 乙烯主要通过轻质石油馏分的蒸汽裂解工艺制得, 但随着石油及轻质石油馏分价格持续走高, 其它的生产乙烯的方法受到越来越多的重视。

一种有前景的路线是乙醇脱水制备乙烯。尤其是随着生物技术的快速发展, 生物法制乙醇的技术不断完善, 使得乙醇的来源日趋广泛, 成本也更加可以接受。文献中已经公开了很多关于乙醇脱水制备乙烯的工作。例如, 周忠清, 《精细石油化工》, 1993 年第 1 期, 35~37 页介绍了采用 4Å 分子筛催化剂对含有低浓度乙醇的进料进行脱水来制备乙烯的研究。结果显示, 当反应温度为 250~280℃、液体重时空速为 0.5~0.8 小时⁻¹, 进料中乙醇的质量浓度为 10%左右时, 乙醇转化率可高达 99%, 乙烯选择性可达到 97~99%。

于云霞, 《化学工业与工程技术》, 1995 年第 16 卷第 2 期, 第 8~10 页介绍了 NC1301 型乙醇脱水制备乙烯催化剂的研制, 该催化剂主要活性组分为 γ -Al₂O₃。采用该催化剂, 在反应温度 350~440℃, 反应压力 ≤0.3MPa(绝压), 原料乙醇重时空速 0.3~0.6 小时⁻¹下, 反应流出物中乙烯含量 97.5~98.8%。

USP4234752 报道了乙醇脱水制备乙烯的方法，其采用氧化物催化剂，在反应温度 $320^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ，重时空速 $0.4 \sim 0.6 \text{ 小时}^{-1}$ 条件下实现较高的乙醇转化率。

USP4396789 公开了采用氧化物催化剂进行乙醇脱水制备乙烯的方法，其中反应器入口温度为 470°C ，出口温度为 360°C 。

中国专利申请 CN86101615A 介绍了一种用于乙醇脱水制备乙烯的催化剂。该催化剂含有 ZSM-5 分子筛，并且在反应温度 $250^{\circ}\text{C} \sim 390^{\circ}\text{C}$ 下实现了较高的乙醇转化率及较高的乙烯收率，但催化剂的寿命较短。

因为乙醇脱水生成乙烯的反应是强吸热反应，因此现有技术的乙醇脱水制乙烯方法通常存在原料空速低、能耗高及反应器放大困难等问题。

二甲醚是一种新兴的基本化工原料，在制药、燃料、农药等领域有许多独特的用途。二甲醚作为清洁燃料有很大的应用前景。而且，二甲醚也可以通过含氧化物至烯烃工艺转化为轻烯烃。

二甲醚通常由甲醇脱水反应生成。该反应是放热反应，因此在反应过程中要撤除大量的反应热。

发明概述

本发明人发现，乙醇脱水制备乙烯的反应和甲醇脱水制备二甲醚的反应可以很好地偶合，从而可以提供一种能量合理的联产乙烯和二甲醚的方法。该方法具有反应温度低，能耗低，反应器放大容易，操作简单的优点。

因此，本发明的目的是提供一种联产乙烯和二甲醚的方法，该方法包括：

(i) 提供包含乙醇和甲醇的原料，甲醇与乙醇的重量比在 1:10 至 10:1 的范围内；

(ii) 将所述原料引入到含有固体催化剂的反应区中，以给出

一种流出物，其中反应温度在 200 ~ 480℃ 的范围内，以表压计反应压力在 0 ~ 2MPa 的范围内，原料重时空速在 0.1 ~ 10 小时⁻¹ 的范围内，所述固体催化剂选自氧化铝催化剂和结晶硅铝酸盐催化剂；和

(iii) 从步骤 (ii) 的流出物中分离出乙烯和二甲醚。

优选实施方案的详细描述

在本发明方法中，乙醇在所述固体催化剂作用下脱水生成乙烯：



并且甲醇在所述固体催化剂作用下脱水生成二甲醚：



众所周知，乙醇脱水是强吸热反应。纯乙醇进料时，反应器绝热温降约 400℃，因此乙醇脱水制乙烯固定床工艺过程中，通常采用列管式固定床反应器，或多段固定床反应器。如果使用列管式固定床反应器，在大规模乙醇脱水制乙烯方法中存在诸多涉及工程放大及设备加工的问题。多段固定床反应器尽管可以通过段间补热确保使用的催化剂在合适的工作温度范围内，但催化剂床层较大温度梯度的存在，使得催化剂无法发挥最佳性能，乙烯的理想选择性很难得到有效保障。同时，二种反应器存在的共同问题是能耗高。

本发明人注意到，甲醇脱水制二甲醚反应是强放热反应，且与乙醇脱水制备乙烯的反应在反应条件、采用的催化剂及后续分离系统方面基本相同。因此，本发明将甲醇脱水反应和乙醇脱水反应耦合，提供了一种联产乙烯和二甲醚的方法。由于所述两种反应原位热量耦合，无需再补充或撤除大量热量。因此该方法在能量上是合理的，导致简化了工艺流程，减少了设备投资，而且反应器容易放大。

对在本发明方法中用作原料的乙醇和甲醇的来源没有特别的限制。从反应热匹配的角度考虑，原料中甲醇与乙醇的重量比可以

在 1: 10 ~ 10: 1 的范围内, 优选在 1: 5 ~ 8: 1 的范围内, 更优选在 1: 2 ~ 6: 1 的范围内, 最优选在 1: 1 ~ 5: 1 的范围内。

可用于本发明方法的催化剂可以选自氧化铝催化剂和结晶硅铝酸盐催化剂, 这些催化剂是本领域技术人员已知的。氧化铝催化剂优选包含 γ - Al_2O_3 。结晶硅铝酸盐催化剂优选包含选自 ZSM 分子筛、B 沸石和丝光沸石中的至少一种。按照一个优选的实施方案, 所述固体催化剂包含硅铝摩尔比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 20~500, 优选为 30~200 的 ZSM 分子筛, 特别是 ZSM-5 分子筛。所述催化剂除氧化铝或结晶硅铝酸盐外, 还可以包含常规的粘结剂。

本发明的方法可以在如下反应条件下进行: 反应温度在 200 ~ 480°C 的范围内, 以表压计反应压力在 0 ~ 2MPa 的范围内, 原料重时空速在 0.1 ~ 10 小时⁻¹ 的范围内。反应条件可以根据选择的催化剂进一步优化。当所述固体催化剂为氧化铝催化剂时, 反应温度优选范围为 300 ~ 480°C, 更优选范围为 350 ~ 430°C; 原料重时空速优选范围为 0.5 ~ 5 小时⁻¹; 以表压计反应压力优选范围为 0.1 ~ 1MPa。当所述固体催化剂为结晶硅铝酸盐催化剂时, 反应温度优选范围为 200 ~ 400°C, 更优选范围为 230 ~ 350°C; 原料重时空速优选范围为 0.5 ~ 5 小时⁻¹; 以表压计反应压力优选范围为 0.01 ~ 1.0MPa。

按照一个实施方案, 所得到的二甲醚的至少一部分被进一步通过含氧物至烯烃方法转化为烯烃, 特别是轻烯烃, 主要是乙烯和丙烯。含氧物至烯烃方法是本领域技术人员熟知的, 参见例如 CN96115333.4, CN00802040.X, CN01144188.7, CN 200410024734.X, CN92109905.3。

本发明方法允许反应在较低温度, 例如 250°C 左右和较高进料空速, 例如大于 5 小时⁻¹ 的空速下进行。反应温度的降低可显著降低操作能耗, 有利于减少副反应的发生, 并且可以减小催化剂的积

碳速率从而可有效延长催化剂的使用寿命。进料空速的提高可以提高反应器单位体积的生产能力。同时，甲醇脱水反应的放热补偿了乙醇脱水反应的吸热，这样允许采用非列管式单段绝热固定床反应器进行乙醇脱水制乙烯的反应，大大降低了反应器放大的困难，进一步降低了操作能耗。

采用本发明的方法实现了高的乙醇转化率，例如接近 100%，高的乙烯选择性，例如大于 96%，和高的二甲醚选择性，例如大于 90%。

具体实施方式

下面的实施例对本发明作进一步阐述，但并非限制发明范围。

实施例 1

将比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ ($\text{米}^2/\text{克}$)， Al_2O_3 含量为 99.7wt% 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 10 克放入内径为 22 毫米的固定床反应器内，然后在氮气中在 550°C 下活化 2 小时。在允许反应器内的温度降至反应温度后，将由甲醇和乙醇组成的原料（甲醇与乙醇质量比为 2:1）连续引入反应器，并允许其在反应温度为 360°C ，原料重量空速为 1.5小时^{-1} ，以表压计反应压力为 0.02MPa 的条件下进行反应。分析出口流出物发现，乙醇转化率近似为 100%，乙烯选择性为 99.6%，甲醇转化率为 78.1%，和二甲醚的选择性为 98.1%。

实施例 2-12

按照实施例 1 的程序在表 1 中所示的条件下进行试验，结果列在表 1 中。

表 1

实施例	甲醇与乙醇的重量比	反应器温度 °C	原料的空速 小时 ⁻¹	反应压力(表压) MPa	反应结果			
					乙醇转化率 %	乙烯选择性 %	甲醇转化率 %	二甲醚选择性 %
1	2	360	1.5	0.02	100	99.6	78.1	98.1
2	1	380	0.8	0.2	100	96.8	74.3	92.0
3	2	330	4.0	0.05	80.7	90.2	80.8	95.4
4	1/6	400	3.5	0.2	99.8	94.3	53.4	94.7
5	6	450	0.5	1.5	100	88.4	77.2	91.6
6	1/3	370	10.0	0.03	92.4	93.9	60.9	94.1
7	1/2	360	3.0	1.7	100	89.2	69.9	94.6
8	4	380	2.0	0.3	99.5	92.4	72.1	91.0
9	6	360	2.0	0.4	98.7	93.8	76.7	92.3
10	8	400	6.0	0.2	100	88.7	52.5	90.7
11	10	400	4.0	0.15	100	89.6	54.8	91.9
12	1/2	480	8.0	0.5	100	86.1	62.1	88.3

实施例 13

将比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ ($\text{米}^2/\text{克}$), Al_2O_3 含量为 99.7wt% 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 10 克放入内径为 22 毫米的绝热固定床反应器内, 然后在氮气中在 550°C 下活化 2 小时。在允许反应器内的温度降至反应温度后, 将由甲醇和乙醇组成的原料 (甲醇与乙醇质量比为 1:2) 连续引入反应器, 并允许其在反应器入口温度为 400°C , 原料重量空速为 3.6小时^{-1} , 以表压计反应压力为 0.2MPa 的条件下进行反应, 反应器出口温度为 328°C 。分析出口流出物发现, 乙醇转化率近似为 100%, 乙烯选择性为 95.7%, 甲醇转化率为 80.7%, 二甲醚的选择性为 93.2%。

实施例 14

将比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ ($\text{米}^2/\text{克}$), Al_2O_3 含量为 99.7wt% 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 10 克放入内径为 22 毫米的绝热固定床反应器内, 然后在氮气中在 550°C 下活化 2 小时。在允许反应器内的温度降至反应温度后, 将由甲醇和乙醇组成的原料 (甲醇与乙醇质量比为 4:1) 连续引入反应器, 并允许其在反应器入口温度为 360°C , 原料重量空速为 4小时^{-1} , 以表压计反应压力为 0.06MPa 的条件下进行反应, 反应器出口温度为 362°C 。分析出口流出物发现, 乙醇转化率近似为 100%, 乙烯选择性为 97.7%, 甲醇转化率为 81.2%, 二甲醚的选择性近似为 100%。

实施例 15

将 100 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 40 的 ZSM-5 分子筛与 60 克硅溶胶 (二氧化硅的含量为 30wt%) 混合后, 挤出成型, 并在 180°C 烘干 6 小时, 500°C 焙烧 4 小时后制得 ZSM-5 分子筛催化剂。

将制得的 ZSM-5 分子筛催化剂 3 克放入内径为 18 毫米的固定床反应器内, 然后在氮气中在 550°C 下活化 2 小时。在允许反应器内的温度降至反应温度后, 将由甲醇和乙醇组成的原料 (甲醇与乙

醇质量比为 2:1) 连续引入反应器中, 并允许其在反应温度为 250℃, 原料重时空速为 3 小时⁻¹, 以表压计反应压力为 0.02MPa 的条件下进行反应。分析出口流出物发现, 乙醇转化率为 99.2%, 乙烯选择性为 95.4%, 甲醇转化率为 78.1%, 二甲醚的选择性为 90.4%。

实施例 16 - 26

按照实施例 15 的程序在表 2 中所示的条件下进行试验, 结果列在表 2 中。

表 2

实 施 例	催化剂	甲醇与乙 醇的童量 比	反应器温 度 °C	原料重 时空速 小时 ⁻¹	反应压力 (表压) MPa	反应结果			
						乙醇转化率 %	乙烯选择性 %	甲醇转化率 %	二甲醚选择性 %
16	ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩 尔比为 40)	1	280	1.0	0.2	99.8	96.2	80.1	91.3
17	ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩 尔比为 60)	1/2	300	2.2	0.05	99.7	96.7	82.4	90.9
18	ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩 尔比为 180)	6	380	10	0.8	94.1	79.1	81.4	83.6
19	ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩 尔比为 120)	1/10	260	4.5	0.5	98.7	90.6	60.4	87.7
20	ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩 尔比为 20)	1/3	320	10	0.03	96.8	87.8	68.4	89.1
21	ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩 尔比为 52)	1/2	260	3.5	0.7	100	95.6	76.0	90.2
22	β沸石(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔 比为 300)	1/2	280	1.5	2.0	99.5	80.5	76.3	89.3
23	丝光沸石(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩尔比为 450)	3	352	0.5	1.0	100	87.0	81.1	90.2
24	ZSM-48(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩 尔比为 150)	5	300	9	0	100	87.4	84.7	91.5
25	ZSM-11(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 摩 尔比为 80)	1.25	290	2.25	0.5	98.2	88.3	81.3	87.7
26	SAPO-34	2	300	2.4	0.1	99.5	90.6	82.4	81.4

实施例 27

将 100 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 50 的 ZSM-5 分子筛与 60 克硅溶胶(二氧化硅的含量为 30wt %)混合后, 挤出成型, 并在 180°C 烘干 6 小时, 500°C 焙烧 4 小时后制得 ZSM-5 分子筛催化剂。

将制得的 ZSM-5 分子筛催化剂 3 克放入内径为 18 毫米的绝热固定床反应器内, 然后在氮气中在 550°C 下活化 2 小时。在允许反应器内的温度降至反应温度后, 将由甲醇和乙醇组成的原料(甲醇与乙醇质量比为 2:1)连续引入反应器中, 并允许其在反应器入口温度为 360°C , 原料重时空速为 3 小时^{-1} , 以表压计反应压力为 0.2MPa 的条件下进行反应, 反应器出口温度为 280°C 。分析出口流出物发现, 乙醇转化率近似地为 100%, 乙烯选择性为 91.3%, 甲醇转化率为 83.7%, 二甲醚的选择性为 90.8%。

实施例 28

将 100 克 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 80 的 ZSM-5 分子筛与 60 克硅溶胶(二氧化硅的含量为 30wt %)混合后, 挤出成型, 并在 180°C 烘干 6 小时, 500°C 焙烧 4 小时后制得 ZSM-5 分子筛催化剂。

将制得的 ZSM-5 分子筛催化剂 3 克放入内径为 18 毫米的绝热固定床反应器内, 然后在氮气中在 550°C 下活化 2 小时。在允许反应器内的温度降至反应温度后, 将由甲醇和乙醇组成的原料(甲醇与乙醇的质量比为 4:1)连续引入反应器中, 并允许其在反应器入口温度为 300°C , 原料重时空速为 0.8 小时^{-1} , 以表压计反应压力为 0.06MPa 的条件下进行反应, 反应器出口温度为 300°C 。分析出口流出物发现, 乙醇转化率近似地为 100%, 乙烯选择性为 92.3%, 甲醇转化率为 84.2%, 二甲醚的选择性为 91.3%。

本申请说明书中提到的专利、专利申请、非专利文献和测试方法通过引用结合在本文。

虽然参考示例性实施方案描述了本发明, 但本领域技术人员

将理解，在不偏离本发明的精神和范围的情况下，可以做出各种改变和修改。因此，本发明不限于作为实施本发明的最佳方式公开的特定实施方案，而是包括落入所附权利要求书范围内的所有实施方案。

权 利 要 求

1. 一种联产乙烯和二甲醚的方法，该方法包括：
 - (i) 提供包含乙醇和甲醇的原料，甲醇与乙醇的重量比在 1:10 至 10:1 的范围内；
 - (ii) 将所述原料引入到含有固体催化剂的反应区中，以给出一种流出物，其中反应温度在 200 ~ 480℃ 的范围内，以表压计反应压力在 0 ~ 2MPa 的范围内，原料重时空速在 0.1 ~ 10 小时⁻¹ 的范围内，所述固体催化剂选自氧化铝催化剂和结晶硅铝酸盐催化剂；和
 - (iii) 从步骤 (ii) 的流出物中分离出乙烯和二甲醚。
2. 权利要求 1 的方法，其中甲醇与乙醇的重量比为 1:5 ~ 8:1。
3. 权利要求 1 的方法，其中甲醇与乙醇的重量比为 1:2 ~ 6:1。
4. 权利要求 1 的方法，其中所述固体催化剂为氧化铝催化剂，并且所述反应温度为 300 ~ 480℃。
5. 权利要求 4 的方法，其中反应温度为 350 ~ 430℃，原料重时空速为 0.5 ~ 5 小时⁻¹，以表压计反应压力为 0.1 ~ 1MPa。
6. 权利要求 1 - 5 中任一项的方法，其中所述固体催化剂是包含 γ -Al₂O₃ 的氧化铝催化剂。
7. 权利要求 1 的方法，其中所述固体催化剂为结晶硅铝酸盐催化剂，并且反应温度为 200 ~ 400℃。
8. 权利要求 7 的方法，其中反应温度为 230 ~ 350℃，原料重时空速为 0.5 ~ 5 小时⁻¹，以表压计反应压力为 0.01 ~ 1.0MPa。
9. 权利要求 1 - 3, 7 和 8 中任一项的方法，其中所述固体催化剂是包含选自 ZSM 分子筛、 β 沸石和丝光沸石中的至少一种的结晶硅铝酸盐催化剂。
10. 权利要求 9 的方法，其中所述固体催化剂是包含 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 20 ~ 500 的 ZSM 分子筛的结晶硅铝酸盐催化剂。

11. 权利要求 10 的方法,其中所述固体催化剂是包含 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 30 ~ 200 的 ZSM-5 分子筛的结晶硅铝酸盐催化剂。
12. 权利要求 1 - 11 中任一项的方法,还包括将得到的二甲醚的至少一部分通过含氧化物至烯烃方法转化为轻烯烃。
13. 权利要求 12 的方法,其中所述轻烯烃是乙烯和/或丙烯。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See 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 1/2-, C07C 11/04, C07C 11/06, C07C 41/09, C07C 43/04		
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; PAJ; CNKI; CPRS		
methanol, ethylene, propylene, dimethyl ether, light olefin, alcohol, ethanol, ethyl alcohol, DME		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005051872 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]), 09 Jun. 2005 (09.06.2005), abstract	1-13
A	WO 0123500 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]), 05 Apr. 2001 (05.04.2001), the whole document	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “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) “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 “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 “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 “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 “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 Oct. 2007(12.10.2007)		08 Nov. 2007 (08.11.2007)
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
The State Intellectual Property Office, the P.R.China		ZONG Qi
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China		Telephone No. (86-10)62085600
100088		
Facsimile No. 86-10-62019451		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2007/002400

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2005051872 A1	09.06.2005	US 2005107651 A	19.05.2005
		US 7199276 B	03.04.2007
		US 2005107482 A	19.05.2005
		US 7196239 B	27.03.2007
		US 2005107481 A	19.05.2005
		EP 1685086 A	02.08.2006
		CN 1882519 A	20.12.2006
WO 0123500 A1	05.04.2001	CN 1382198A	27.11.2002
		AU 7708900 A	30.04.2001
		NO 20021521 A	29.05.2002
		BRPI 0014379 A	25.06.2002
		EP 1224245 A1	24.07.2002
		US 6437208 B1	20.08.2002
		US 2002169349 A1	14.11.2002
		KR 20020052184 A	02.07.2002
		JP 2003511484T T	25.03.2003
		ZA 200202405 A	30.04.2003
		MXPA 02003219 A	30.09.2002
		US 6740790 B2	25.05.2004
		AU 773024B B2	13.05.2004
		CN 1285706C C	22.11.2006
		INMUMNP 200200369E	23.03.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2007/002400

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 1/24 (2006.01) i
C07C 41/09 (2006.01) i
C07C 1/20 (2006.01) n
C07C 11/04 (2006.01) n
C07C 11/06 (2006.01) n
C07C 43/04 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2007/002400

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(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: C07C 1/2-, C07C 11/04, C07C 11/06, C07C 41/09, C07C 43/04

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; PAJ; CNKI; CPRS

methanol, ethylene, propylene, dimethyl ether, light olefin, alcohol, ethanol, ethyl alcohol, DME

甲醇, 乙醇, 乙烯, 丙烯, 二甲醚, 脱水

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
A	WO 2005051872 A1 (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]), 09. 6 月 2005 (09.06.2005), 摘要	1-13
A	WO 0123500 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]), 05. 4 月 2001 (05.04.2001), 全文	1-13

☐ 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

“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

12.10 月 2007(12.10.2007)

国际检索报告邮寄日期

08.11 月 2007 (08.11.2007)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)

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

宗绮

电话号码: (86-10) 62085600

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2007/002400

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
WO 2005051872 A1	09.06.2005	US 2005107651 A	19.05.2005
		US 7199276 B	03.04.2007
		US 2005107482 A	19.05.2005
		US 7196239 B	27.03.2007
		US 2005107481 A	19.05.2005
		EP 1685086 A	02.08.2006
		CN 1882519 A	20.12.2006
WO 0123500 A1	05.04.2001	CN 1382198A	27.11.2002
		AU 7708900 A	30.04.2001
		NO 20021521 A	29.05.2002
		BRPI 0014379 A	25.06.2002
		EP 1224245 A1	24.07.2002
		US 6437208 B1	20.08.2002
		US 2002169349 A1	14.11.2002
		KR 20020052184 A	02.07.2002
		JP 2003511484T T	25.03.2003
		ZA 200202405 A	30.04.2003
		MXPA 02003219 A	30.09.2002
		US 6740790 B2	25.05.2004
		AU 773024B B2	13.05.2004
		CN 1285706C C	22.11.2006
		INMUMNP 200200369E E	23.03.2007

主题的分类:

C07C 1/24 (2006.01) i

C07C 41/09 (2006.01) i

C07C 1/20 (2006.01) n

C07C 11/04 (2006.01) n

C07C 11/06 (2006.01) n

C07C 43/04 (2006.01) n