

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-522010

(P2018-522010A)

(43) 公表日 平成30年8月9日(2018.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 67/37 (2006.01)	C07C 67/37	4G169
C07C 69/708 (2006.01)	C07C 69/708	Z 4H006
B01J 29/85 (2006.01)	B01J 29/85	Z 4H039
B01J 37/30 (2006.01)	B01J 37/30	
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2018-502115 (P2018-502115)
 (86) (22) 出願日 平成27年12月8日 (2015.12.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年1月16日 (2018.1.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2015/096647
 (87) 国際公開番号 W02017/012245
 (87) 国際公開日 平成29年1月26日 (2017.1.26)
 (31) 優先権主張番号 201510426676.1
 (32) 優先日 平成27年7月20日 (2015.7.20)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 503190796
 中国科学院大▲連▼化学物理研究所
 DALIAN INSTITUTE OF
 CHEMICAL PHYSICS, C
 HINESE ACADEMY OF S
 CIENCES
 中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号
 (74) 代理人 110001508
 特許業務法人 津国
 (72) 発明者 倪友明
 中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アセタールカルボニル化合物の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、アセタールカルボニル化反応によりエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物を製造する方法を提供し、前記は、原料であるアセタール及び原料ガスである一酸化炭素を、酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩を触媒として充填している反応器によりカルボニル化反応を行い、生成物であるアセタールカルボニル化合物を得ることを含む。本発明方法において、原料であるアセタールの転化率が高く、アセタールカルボニル化合物の選択率が高く、触媒寿命が長く、外添溶媒を使用する必要がなく、反応条件が比較的温和であり、連続生産可能であり、工業化応用見込みがある。また、得られた生成物であるアセタールカルボニル化合物を、水素添加した後に加水分解することによりエチレングリコールを生産することができる。

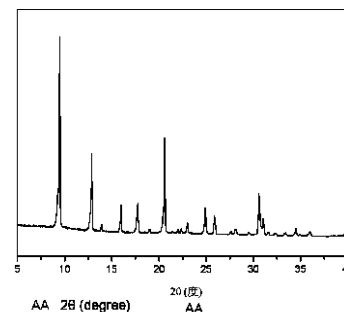


図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法であって、

原料であるアセタール及び原料ガスである一酸化炭素を、酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩を触媒として充填した反応器によってカルボニル化反応させることを含み、

前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩の化学組成は $(Si_x Al_y P_z)O_2$ ($x = 0.01 \sim 0.60$ 、 $y = 0.2 \sim 0.60$ 、 $z = 0.2 \sim 0.60$ 、かつ、 $x + y + z = 1$) であり、かつ、前記原料であるアセタールは $R_1O(CH_2O)_nR_2$ (ただし、 $n = 1, 2, 3$ 又は 4 、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に $C_1 \sim C_3$ アルキル基である) であることを特徴とするエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

10

【請求項 2】

前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は 8 員環細孔構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 3】

前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、構造タイプが CHA、RHO、LEV、ERI、AEI 及び AFX の分子篩からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

20

【請求項 4】

前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、SAPO-34、DNL-6、SAPO-35、SAPO-17、SAPO-18 及び SAPO-56 分子篩からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 5】

前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、質量分率が 0 ~ 10%、好ましくは 0 ~ 2% の金属を含み、好ましくは、前記金属は、銅、鉄、ガリウム、銀、ニッケル、コバルト、パラジウム及び白金のうちの 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

30

【請求項 6】

前記金属は前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩のイオン交換位置、チャンネル中、表面上及び / 又は骨格上に位置し、前記金属は原位置合成、浸漬又はイオン交換のうちの 1 種又は複数種の方式により導入されることを特徴とする請求項 5 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 7】

前記触媒は、質量分率が 1 ~ 60%、好ましくは 10 ~ 30% の形成剤を含有し、好ましくは、前記形成剤は酸化アルミニウム、酸化ケイ素又はカオリンのうちの 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

40

【請求項 8】

前記原料であるアセタールは $CH_3OCH_2OCH_3$ 、 $C_2H_5OCH_2OC_2H_5$ 又は $CH_3O(CH_2O)_2CH_3$ であり、かつ、前記アセタールカルボニル化合物は、 $CH_3-O-(CO)-CH_2-O-CH_3$ 、 $C_2H_5-O-(CO)-CH_2-O-C_2H_5$ 、 $CH_3-O-(CO)-CH_2-O-CH_2-O-CH_3$ 及び $CH_3-O-CH_2-(CO)-O-CH_2-O-CH_3$ のうちの 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物

50

の製造方法。

【請求項 9】

前記カルボニル化反応の条件は、反応温度が 60 ~ 140 であり、反応圧力が 1 ~ 15 MPa であり、原料であるアセタールの質量空間速度が 0.1 ~ 10.0 h⁻¹ であり、原料ガスである一酸化炭素と原料であるアセタールとのモル比が 2 : 1 ~ 20 : 1 であり、かつ、その他の溶媒を一切添加しない、

好ましくは、前記カルボニル化反応の条件は、反応温度が 70 ~ 120 であり、反応圧力が 3 ~ 10 MPa であり、原料であるアセタールの質量空間速度が 0.5 ~ 3 h⁻¹ であり、原料ガスである一酸化炭素と原料であるアセタールとのモル比が 5 : 1 ~ 15 : 1 であり、かつ、その他の溶媒を一切添加しないことを特徴とする請求項 1 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

10

【請求項 10】

前記反応器は連続反応を実現する固定床反応器、槽型反応器、移動床反応器又は流動床反応器であることを特徴とする請求項 1 に記載のエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

エチレングリコールは、国家にとって重要な化工原料及び戦略資材であり、ポリエステル（さらにポリエステル繊維、PET ボトル、薄膜を生産できる）、火薬、グリオキサールの製造に利用され、また、凍結防止剤、可塑剤、水力流体及び溶媒等として用いられる。2009 年、中国のエチレングリコール輸入量が 580 万トンを超え、2015 年、中国のエチレングリコール需要量が 1120 万トンなのに、生産能力が約 500 万トンしかできなく、需給ギャップが依然として 620 万トンとなる見込みであるので、中国においてエチレングリコールを生産する新規技術の開発応用は非常に良い市場展望がある。国際中に、主に石油の分裂分解によるエチレンを酸化することでエチレンオキシドを得て、さらに水和してエチレングリコールを得る。中国の「石炭が豊かで、石油が足りず、ガスが少ない」というエネルギー資源構造及び原油価格が長期的に高価運行に維持されているなどの現状を鑑みて、石炭製エチレングリコールの新規石炭化工技術は国家のエネルギー安全を保障しながら、中国の石炭資源を十分に利用することができ、未来の石炭化工産業にとって最も現実的な選択である。

30

【0003】

現在、中国国内において比較的成熟した技術は中国科学院福建物質構造研究所により開発された「CO 気相触媒によりシュウ酸エステルを合成し、シュウ酸エステルを触媒水素添加することでエチレングリコールを合成するセットプロセス技術」である。2009 年 12 月上旬、業界に注目されている全世界初めの工業化示範装置である内モンゴル通遼石炭化工会社の「石炭からエチレングリコールを製造するプロジェクト」の第一期工程であって、年産量が 20 万トンの石炭製エチレングリコールプロジェクトは、全線プロセス流れが順調に打開され、合格したエチレングリコールを生産することができた。しかしながら、プロセスユニットが多く、工業ガスの純度への要求が高く、酸化カップリング過程において貴金属触媒を使用する必要があり、環境汚染の潜在性がある窒素酸化合物を利用する必要があることなどにより、当該流れの経済性、環境保護性、省エネルギー性及び工程の更なる拡大が制限される。

40

【0004】

ポリメトキシジメチルエーテル（またはポリメトキシメチラールと称し、英語名：Polyoxymethylene dimethyl ethers）の分子式は CH₃O

50

$(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n \geq 2$) であり、一般的には DMM_n (又は PODE_n) と略称される。ポリメトキシジメチルエーテルの生産をかけた、生成した生成物の生産レートはこのましくなく、メチラール及び DMM_2 のほうが高いが、ディーゼル添加剤として使用可能な $\text{DMM}_3 \sim 4$ の利用率は低く、常にその生産における副生成物を繰り返して分離・再反応させ、このようにエネルギー消費量が大きくなり、経済性が悪くなる。そのため、副生成物であるメチラール及び DMM_2 を経済価値がより高い製品に加工することができれば、この過程における経済性が向上することができる。

【0005】

US 2010/0105947 A に開示されたメトキシ酢酸メチルの製造方法は、ゼオライト分子篩触媒存在下で、ジメトキシメタンをカルボニル化して製造する方法であり、ここで、触媒は、FAU、ZSM-5、MOR、 β -ゼオライトからなる群より選択される。EP 0088529 A 2 に開示されたメトキシ酢酸メチルの製造方法は固体触媒の存在下で、ジメトキシメタンをカルボニル化して製造する方法であり、前記触媒は酸性カチオン交換樹脂、クレイ、ゼオライト、固体酸、無機酸化合物、無機塩及び酸化合物からなる群より選択される。CN 104119228 A に開示されたメトキシ酢酸メチルの製造方法は、メチラール及び CO を原料としてメトキシ酢酸メチルを触媒合成する方法であり、ここで、触媒は MWW 型骨格構造を有する分子篩である。CN 103894228 A に開示されたメトキシ酢酸メチルの製造方法は、メチラールと CO とを原料としてメトキシ酢酸メチルを触媒合成する方法であり、ここで、触媒は強酸である有機スルホン酸強酸が担持された固体触媒であり、前記触媒の担体は活性炭素、SBA-15 及び MCM-41 からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上である。CN 103172517 A に開示されたメトキシ酢酸メチルを製造する方法によれば、固体酸触媒の存在下で、メチラール及び CO を気相カルボニル化反応させてメトキシ酢酸メチルを生成する。

【0006】

近年、アメリカの UC Berkeley の Alexis T. Bell 教授の研究グループにより報告された、メチラール気相カルボニル化法によりメトキシ酢酸メチルを製造し、その後、水素添加加水分解してエチレングリコールを得る新たな方法において、最も肝心なステップは気相カルボニル化反応である。しかしながら、触媒の寿命が短く、原料ガスにおいてメチラルールの濃度が低く、メチラルールの転化率及びメトキシ酢酸メチルの選択率がいずれも理想的ではなく、工業化までには長い道がある (Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 4813~4815; J. Catal., 2010, 270, 185~195; J. Catal., 2010, 274, 150~162; WO 2010/048300 A 1)。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、カルボニル化によってエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

そのために、本発明が提供するエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法は、原料であるアセタール及び原料ガスである一酸化炭素を、酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩を触媒として充填した反応器によってカルボニル化反応させることを含み、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩の化学組成は $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ (ただし、 $x = 0.01 \sim 0.60$ 、 $y = 0.2 \sim 0.60$ 、 $z = 0.2 \sim 0.60$ 、かつ、 $x + y + z = 1$) であり、かつ、前記原料であるアセタールは $\text{R}_1\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ (ただし、 $n = 1, 2, 3$ 又は 4 、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキル基である) である。

【0009】

好ましい 1 実施形態において、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は 8

員環細孔構造を有する。

【0010】

好ましい1実施形態において、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、構造タイプがCHA、RHO、LEV、ERI、AEI及びAFXの分子篩からなる群より選ばれる1種又は2種以上であり、より好ましくは、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、SAPO-34、DNL-6、SAPO-35、SAPO-17、SAPO-18及びSAPO-56分子篩からなる群より選ばれる1種又は2種以上である。

【0011】

好ましい1実施形態において、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、質量分率が0~10%、好ましくは0~2%の金属を含む。好ましくは、前記金属は、銅、鉄、ガリウム、銀、ニッケル、コバルト、パラジウム及び白金のうちの1種又は2種以上である。

10

【0012】

好ましい1実施形態において、前記金属は前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩のイオン交換位置、チャンネル中、表面上及び/又は骨格上に位置し、前記金属は原位置合成、浸漬又はイオン交換のうちの1種又は複数種の方式により導入される。

【0013】

好ましい1実施形態において、前記触媒は、質量分率が1~60%、好ましくは10~30%の形成剤を含有し、好ましくは、前記形成剤は酸化アルミニウム、酸化ケイ素又はカオリンのうちの1種又は2種以上である。

20

好ましい1実施形態において、前記原料であるアセタールは $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 又は $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ であり、かつ、前記アセタールカルボニル化合物は、 $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 及び $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CO})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ のうちの1種又は2種以上である。

【0014】

好ましい1実施形態において、前記カルボニル化反応の条件は、反応温度が60~140であり、反応圧力が1~15MPaであり、原料であるアセタールの質量空間速度が0.1~10.0 h^{-1} であり、原料ガスである一酸化炭素と原料であるアセタールとのモル比が2:1~20:1であり、かつ、その他の溶媒を一切添加しない。好ましくは、前記カルボニル化反応の条件は、反応温度が70~120であり、反応圧力が3~10MPaであり、原料であるアセタールの質量空間速度が0.5~3 h^{-1} であり、原料ガスである一酸化炭素と原料であるアセタールとのモル比が5:1~15:1であり、かつ、その他の溶媒を一切添加しない。

30

【0015】

好ましい1実施形態において、前記反応器は連続反応を実現する固定床反応器、槽型反応器、移動床反応器又は流動床反応器である。

【発明の効果】

40

【0016】

本発明が生じる有益な効果は、少なくとも、従来技術に比べて、本発明は酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩触媒を用い、アセタールの転化率が高く、アセタールカルボニル化合物の選択率が高いことを含むが、これらに限られない。また、従来技術に比べて、本発明の触媒は寿命が長く、反応過程において外添溶媒を使用する必要はなく、反応条件が比較的温和であり、連続生産可能であり、工業化応用潜在力を有する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施例1におけるSAPO-34分子篩のX線粉末回折(XRD)パターンである。

50

【図2】本発明の実施例1におけるSAPO-34分子篩の走査電子顕微鏡(SEM)パターンである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、原料であるアセタール及び原料ガスである一酸化炭素を、酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩を触媒として充填した反応器においてカルボニル化反応を発生させることによって生成物であるアセタールカルボニル化合物を製造することを含む、カルボニル化によりエチレングリコール生産の中間体であるアセタールカルボニル化合物の製造方法を提供する。

【0019】

好ましくは、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子は8員環細孔構造を有する。

好ましくは、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩の化学組成は、 $(Si_x Al_y P_z)O_2$ (ただし、 x 、 y 、 z はそれぞれSi、Al、Pのモル分数であり、 $x = 0.01 \sim 0.60$ 、 $y = 0.2 \sim 0.60$ 、 $z = 0.2 \sim 0.60$ 、かつ $x + y + z = 1$)で表される。

好ましくは、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、構造タイプがABW、ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATN、ATT、ATV、AWO、AWW、BIK、BRE、CAS、CHA、DOR、DFY、LAB、EDI、ERI、ESV、GIS、GOO、ITE、JBW、KFI、LEV、LTA、MER、MON、MTF、PAU、PHI、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、THO、TSC、VNI、YUG、ZONの分子篩からなる群より選ばれる1種又は2種以上である。

好ましくは、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、構造タイプがCHA、RHO、LEV、ERI、AEI、AFXの分子篩のうちの1種又は2種以上であることが好ましい。

好ましくは、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩は、SAPO-34、DNL-6、SAPO-35、SAPO-17、SAPO-18、SAPO-56分子篩のうちの1種又は2種以上であることが好ましい。

好ましくは、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩において、質量分率が0~10%の金属を含有する。

好ましくは、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩において、質量分率が好ましくは0~2%の金属を含有する。

好ましくは、前記金属は、銅、鉄、ガリウム、銀、ニッケル、コバルト、パラジウム及び白金のうちの1種又は2種以上である。

好ましくは、前記金属の分子篩における位置は、分子篩のイオン交換位置、あるいは分子篩のチャンネル又は表面上、あるいは分子篩の骨格上のうちの1種又は2種以上である。

好ましくは、前記金属を導入する方式は原位置合成、浸漬又はイオン交換のうちの1種又は2種以上である。

好ましくは、前記金属はイオン状態でイオン交換位置に存在するか、あるいは金属酸化物の状態では分子篩のチャンネル又は表面上に存在するか、あるいは同晶置換の形式で分子篩の骨格T原子上に入っている。

好ましくは、前記触媒において質量分率が1~60%の形成剤を含有する。

好ましくは、前記触媒中に含有される形成剤の質量分率が好ましくは10~30%である。

好ましくは、前記触媒において形成剤は酸化アルミニウム、酸化ケイ素又はカオリンのうちの1種又は2種以上である。

好ましくは、前記原料であるアセタールは $R_1O(CH_2O)_nR_2$ (ただし、 $n = 1$ 、又は2、又は3、又は4。 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に $C_1 \sim C_3$ アルキル基である

10

20

30

40

50

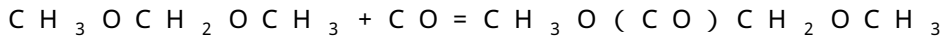
)である。前記原料であるアセタールは、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 又は $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ であることが好ましい。

【0020】

前記生成物であるアセタールカルボニル化合物は、原料であるアセタール $\text{R}_1\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ 分子鎖の $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 構造単位に1個又は複数個のカルボニル基 $-\text{CO}-$ を挿入した後に形成された、 $-\text{O}-(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CO})-\text{O}-$ 構造単位を有する生成物である。

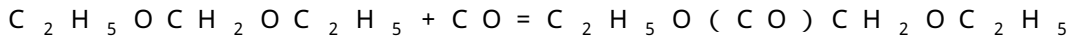
【0021】

アセタールカルボニル化過程は、下記の化学反応式で表すことができる。

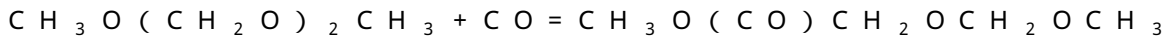


10

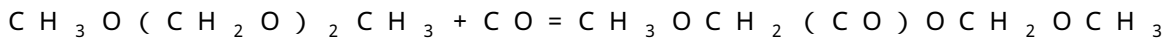
(I)



(II)



(III)



(IV)

好ましくは、前記生成物であるアセタールカルボニル化合物は、 $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CO})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ 及び $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CO})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ のうちの生成物の1種又は2種以上であることが好ましい。

20

【0022】

好ましくは、前記原料ガスである一酸化炭素は、合成ガス分離により得られる。また、本発明の方法において、原料ガスは一酸化炭素の体積含有量が50%以上の混合原料ガスであってもよく、それが水素ガスと、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素、メタン及びエタンなどのうちの任意の1種又は任意の複数種とを含む不活性ガスであってもよい。

【0023】

好ましくは、反応条件は、反応温度が60~140 であり、反応圧力が1~15 MPa であり、原料であるアセタールの質量空間速度が0.1~10.0 h^{-1} であり、原料ガスである一酸化炭素と原料であるアセタールとのモル比が2:1~20:1 であり、かつ、その他の溶媒を一切添加しない。

30

【0024】

好ましくは、反応条件は、反応温度が70~120 であり、反応圧力が3~10 MPa であり、原料であるアセタールの質量空間速度が0.5~3 h^{-1} であり、原料ガスである一酸化炭素と原料であるアセタールとのモル比が5:1~15:1 であり、かつ、その他の溶媒を一切添加しない。

【0025】

反応において、前記原料であるアセタールと前記生成物であるアセタールカルボニル化合物のうちの少なくとも1種が液相であり、前記酸性微多孔シリコアルミノホスフェート分子篩触媒が固相であり、前記原料ガスである一酸化炭素が気相であるので、反応過程は気液固三相反応である。

40

【0026】

好ましくは、生成物であるアセタールカルボニル化合物をさらに水素添加してエチレングリコールエーテルを製造することができる。さらに好ましくは、前記エチレングリコールエーテルがエチレングリコールモノメチルエーテルであり、エチレングリコールモノメチルエーテルを加水分解してエチレングリコールを製造することができる。

【0027】

好ましくは、前記反応器は連続反応を実現する固定床反応器、槽型反応器、移動床反応器又は流動床反応器である。

50

【0028】

好ましくは、前記反応器は1個又は複数個の固定床反応器である。連続反応の形式が用いられる。固定床反応器は1個であってもよいし、複数個であってもよい。複数個の固定床反応器を用いる場合、反応器同士は直列、並列、又は直列と並列との組み合わせの形式であってもよい。

【実施例】

【0029】

実施例における分析方法及び転化率と選択率は下記のように算出される。

ガスオートサンプラー、FID検出器及びFFAPキャピラリーカラムを有するAgilent 7890ガスクロマトグラフによって気/液相成分の成分自動分析を行う。

本発明の幾つかの実施例において、アセタールの転化率及びアセタールカルボニル化合物の選択率はいずれもアセタールの炭素モル数に基づいて算出される。

アセタールの転化率 = [(供給される材料におけるアセタールの炭素モル数) - (排出される材料におけるアセタールの炭素モル数)] ÷ (供給される材料におけるアセタールの炭素モル数) × (100%)

アセタールカルボニル化合物選択率 = (排出される材料におけるアセタールカルボニル化合物からカルボニル基を減らした炭素モル数) ÷ [(供給される材料におけるアセタールの炭素モル数) - (排出される材料におけるアセタールの炭素モル数)] × (100%)

以下、実施例によって本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られない。

【0030】

触媒の製造例

実施例1

室温で、ゲルモル配合比を2.0DEA : 0.6SiO₂ : 1.0Al₂O₃ : 0.8P₂O₅ : 50H₂Oとし、擬ペーマイトをリン酸溶液に添加して2h攪拌して均一なゲルを形成し、その後、シリカゾル及びジエタノールアミン(DEA)を加えて混合して3h攪拌し、得られたゾルを、ポリテトラフルオロ内筒を有する結晶化釜中に放置し、200で2日結晶化させ、冷却した後に遠心分離させ、120で乾燥させた後にマッフル炉中に入れて、空気雰囲気下で550で4h仮焼し、化学組成比が(Si_{0.16}Al_{0.48}P_{0.36})O₂であるSAPO-34分子篩原粉を得、空気雰囲気下で500で4h仮焼して酸性SAPO-34分子篩を得、そのX線粉末回折パターンと高解像度走査電子顕微鏡パターンはそれぞれ図1及び図2に示されている。その後、20%酸化アルミニウムにより成形し、直径が3mm、長さが3mmである棒状触媒Aを作製した。

【0031】

実施例2

ゲルモル配合比を2.0DEA : 1.0Al₂O₃ : 0.8P₂O₅ : 0.4TEOS : 0.2CTAB : 100H₂Oとし、アルミニウムイソプロポキシド、脱イオン水、リン酸及びオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を混合した後に、室温で3h攪拌し、均一なゲル系を得、その後、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)とジエタノールアミン(DEA)溶液を上記ゲル中に添加した。得られたゾルをポリテトラフルオロ内筒を有する結晶化釜中に放置し、200で1日結晶化させ、冷却した後に遠心分離させ、120で乾燥させた後にマッフル炉に入れて、空気雰囲気下で550で4h仮焼して化学組成比が(Si_{0.14}Al_{0.37}P_{0.49})O₂のDNL-6分子篩原粉を得た。空気雰囲気下で500で4h仮焼して酸性DNL-6分子篩を得、その後、10%酸化ケイ素により成形し、直径が3mm、長さが3mmである棒状触媒Bを作製した。

【0032】

実施例3

室温で、ゲルモル配合比を2.0DEA : 0.6SiO₂ : 1.0Al₂O₃ : 0.8

P_2O_5 : $50H_2O$ とし、擬ペーマイトをリン酸溶液中に添加して2 h 攪拌して均一なゲルを形成し、その後、シリカゾル及びジエタノールアミン (DEA) を加えて混合して3 h 攪拌し、得られたゾルを、ポリテトラフルオロ内筒を有する結晶化釜中に放置し、200 で2日結晶化させ、冷却した後に遠心分離させ、120 で乾燥させた後にマッフル炉中に入れて、空気雰囲気下で550 で4 h 仮焼し、化学組成比が ($Si_{0.16}Al_{0.48}P_{0.36}$) O_2 であるSAPO-34分子篩原粉を得た。このSAPO-34分子篩を0.8 mol/Lの硝酸アンモニウム水溶液により80 で3回交換し、アンモニウム型SAPO-34分子篩を得た。0.05 mol/Lの硝酸銅水溶液を用いてアンモニウム型SAPO-34分子篩とイオン交換し、銅イオン交換変性のSAPO-34分子篩を得た。空気雰囲気下で500 で4 h 仮焼して銅含有量が0.5%の酸性SAPO-34分子篩を得、その後、20%酸化アルミニウムにより成形し、直径が3 mm、長さが3 mmである棒状触媒Cを作製した。

10

【0033】

実施例4

ゲルモル配合比を2.0 DEA : 1.0 Al_2O_3 : 0.8 P_2O_5 : 0.4 TEOS : 0.2 CTAB : 100 H_2O とし、アルミニウムイソプロポキシド、脱イオン水、リン酸及びオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を混合した後に室温で3 h 攪拌し、均一なゲル系を得、その後、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) とジエタノールアミン (DEA) 溶液を上記ゲル中に添加した。得られたゾルをポリテトラフルオロ内筒を有する結晶化釜中に放置し、200 下で1日結晶化させ、冷却した後に遠心分離させ、120 下で乾燥させた後にマッフル炉中に入れて、空気雰囲気下で550 で4 h 仮焼して化学組成比が ($Si_{0.14}Al_{0.37}P_{0.49}$) O_2 であるDNL-6分子篩原粉を得た。硝酸硝酸パラジウム水溶液を用いてDNL-6分子篩と等体積で浸漬し、パラジウム浸漬変性のDNL-6分子篩を得た。空気雰囲気下で500 で4 h 仮焼してパラジウム含有量が1%の酸性DNL-6分子篩を得、その後、10%酸化ケイ素により成形し、直径が3 mm、長さが3 mmである棒状触媒Dを作製した。

20

【0034】

実施例5

ゲルモル比を0.96 P_2O_5 : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 SiO_2 : 1.51 HMT : 55.47 H_2O とし、擬ペーマイト、シリカゾル、脱イオン水、リン酸水溶液及びヘキサメチレンイミン (HMI) をビーカーに順次に添加して室温で攪拌・混合した。得られたゾルをポリテトラフルオロ内筒を有する結晶化釜中に放置し、200 で1日結晶化させ、冷却した後に遠心分離させ、120 で乾燥させた後にマッフル炉中に入れて、空気雰囲気下で550 で4 h 仮焼して化学組成比が ($Si_{0.18}Al_{0.46}P_{0.36}$) O_2 であるSAPO-35分子篩原粉を得た。硝酸銀水溶液を用いてSAPO-35分子篩と等体積で浸漬し、銀浸漬変性のSAPO-35分子篩を得た。空気雰囲気下で500 で4 h 仮焼して銀含有量が0.1%の酸性SAPO-35分子篩を得、その後、15%カオリンにより成形し、直径が3 mm、長さが3 mmである棒状触媒Eを作製した。

30

【0035】

実施例6

ゲルモル比を0.11 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 1 P_2O_5 : 1 Cha : 50 H_2O とし、アルミニウムイソプロポキシド、シリカゾル、脱イオン水、リン酸水溶液及びシクロヘキシルアミン (Cha) をビーカーに順次に添加して室温で攪拌・混合した。得られたゾルをポリテトラフルオロ内筒を有する結晶化釜中に放置し、200 で1日結晶化させ、冷却した後に遠心分離させ、120 で乾燥させた後にマッフル炉中に入れて、空気雰囲気下で550 で4 h 仮焼して化学組成比が ($Si_{0.14}Al_{0.51}P_{0.35}$) O_2 であるSAPO-17分子篩原粉を得た。硝酸ニッケル水溶液を用いてSAPO-17分子篩と等体積で浸漬し、ニッケル浸漬変性のSAPO-17分子篩を得た。空気雰囲気下で500 で4 h 仮焼してニッケル含有量が2%である酸性SAPO-17分子篩を得、その後、30%酸化アルミニウムにより成形し、直径が3 mm、長さが3 mmである棒状

40

50

触媒 F を作製した。

【0036】

実施例 7

ゲルモル比を $0.2 \text{ SiO}_2 : 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1.0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 1.6 \text{ C}_8\text{H}_{19}\text{N} : 55 \text{ H}_2\text{O}$ とし、擬ペーサイト、シリカゾル、脱イオン水、リン酸水溶液及び N, N - ジイソプロピルエチルアミン ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$) をビーカーに順次に添加して室温で攪拌・混合した。得られたゾルをポリテトラフルオロ内筒を有する結晶化釜中に放置し、 180°C で 3 日結晶化させ、冷却した後に遠心分離させ、 120°C で乾燥させた後にマッフル炉中に入れて、空気雰囲気下で 550°C で 4 h 仮焼して化学組成比が ($\text{Si}_{0.11}\text{Al}_{0.57}\text{P}_{0.32}$) O_2 である SAPO - 18 分子篩原粉を得た。硝酸ガリウム水溶液を用いて SAPO - 18 分子篩と等体積で浸漬し、ガリウム浸漬変性の SAPO - 18 分子篩を得た。空気雰囲気下で 500°C で 4 h 仮焼してガリウム含有量が 0.3% である酸性 SAPO - 18 分子篩を得、その後、20% 酸化アルミニウムにより成形し、直径が 3 mm、長さが 3 mm である棒状触媒 G を作製した。

10

【0037】

実施例 8

ゲルモル比を $2.0 \text{ TMHD} : 0.6 \text{ SiO}_2 : 0.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 : 40 \text{ H}_2\text{O}$ とし、擬ペーサイト、シリカゾル、脱イオン水、リン酸水溶液及び N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン (TMHD) をビーカーに順次に添加して室温で攪拌・混合した。得られたゾルをポリテトラフルオロ内筒を有する結晶化釜中に放置し、 200°C で 3 日結晶化させ、冷却した後に遠心分離させ、 120°C で乾燥させた後にマッフル炉中に入れて、空気雰囲気下で 550°C で 4 h 仮焼して化学組成比が ($\text{Si}_{0.10}\text{Al}_{0.42}\text{P}_{0.48}$) O_2 である SAPO - 56 分子篩原粉を得た。この SAPO - 56 分子篩を 0.8 mol/L の硝酸アンモニウム水溶液により 80°C で 3 回交換してアンモニウム型 SAPO - 56 分子篩を得た。 0.04 mol/L の硝酸銅水溶液を用いてアンモニウム型 SAPO - 56 分子篩とイオン交換し、銅イオン交換変性の SAPO - 56 分子篩を得た。空気雰囲気下で 500°C で 4 h 仮焼して銅含有量が 0.3% である酸性 SAPO - 56 分子篩を得、その後、20% 酸化アルミニウムにより成形し、直径が 3 mm、長さが 3 mm である棒状触媒 H を作製した。

20

【0038】

比較例 1

南開大学触媒工場から購入された $\text{Si}/\text{Al} = 2.3$ の Y 型分子篩を取った。この Y 分子篩を 0.8 mol/L の硝酸アンモニウム水溶液により 80°C で 3 回交換してアンモニウム型 Y 分子篩を得た。 0.05 mol/L の硝酸銅水溶液を用いてアンモニウム型 Y 分子篩とイオン交換し、銅イオン交換変性の Y 分子篩を得た。空気雰囲気下で 500°C で 4 h 仮焼して銅含有量が 0.5% の酸性 Y 分子篩を得、その後、20% 酸化アルミニウムにより成形し、直径が 3 mm、長さが 3 mm である棒状触媒 I を作製した。

30

【0039】

触媒性能測定例

実施例 9

1.0 kg の触媒 A を取って内径が 32 mm のステンレス固定床反応器内に入れて、常圧で、 500°C で窒素ガスで 4 時間活性化させ、その後、反応温度 (T と略記) = 90°C に降温し、導入された新鮮な原料のモル比 $\text{CO} : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = 7 : 1$ 、反応圧力 (P と略記) = 15 MPa 、新鮮な原料において $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ の質量空間速度 (WHSV と略記) = 0.1 h^{-1} であり、反応が安定した後に、ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、原料であるアセタールの転化率及び生成物であるアセタールカルボニル化合物のシングルパス選択率を算出し、反応結果を表 1 に示す。

40

【0040】

実施例 10

1.0 kg の触媒 B を取って内径が 32 mm のステンレス固定床反応器内に入れて、常

50

圧で、500 下で窒素ガスにより4時間活性化させ、その後、反応温度（Tと略記）= 60 に降温し、導入された新鮮な原料のモル比が $\text{CO} : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = 13 : 1$ 、反応圧力（Pと略記）= 1 MPa、新鮮な原料において $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ の質量空間速度（WHSVと略記）= 10 h^{-1} であり、反応が安定した後に、ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、原料であるアセタールの転化率及び生成物であるアセタールカルボニル化合物のシングルパス選択率を算出し、反応結果を表1に示す。

【0041】

実施例11

1.0 kg の触媒Cを取って内径が32 mmのステンレス固定床反応器内に入れて、常圧で、500 下で窒素ガスにより4時間活性化させ、その後、反応温度（Tと略記）= 90 に降温し、導入された新鮮な原料のモル比が $\text{CO} : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = 7 : 1$ 、反応圧力（Pと略記）= 1.5 MPa、新鮮な原料において $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ の質量空間速度（WHSVと略記）= 0.1 h^{-1} であり、反応が安定した後に、ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、原料であるアセタールの転化率及び生成物であるアセタールカルボニル化合物のシングルパス選択率を算出し、反応結果を表1に示す。

10

【0042】

実施例12

1.0 kg の触媒Dを取って内径が32 mmのステンレス固定床反応器内に入れて、常圧で、500 で窒素ガスにより4時間活性化させ、その後、反応温度（Tと略記）= 60 に降温し、導入された新鮮な原料のモル比が $\text{CO} : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = 13 : 1$ 、反応圧力（Pと略記）= 1 MPa、新鮮な原料において $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ の質量空間速度（WHSVと略記）= 10 h^{-1} であり、反応が安定した後に、ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、原料であるアセタールの転化率及び生成物であるアセタールカルボニル化合物のシングルパス選択率を算出し、反応結果を表1に示す。

20

【0043】

実施例13

1.0 kg の触媒Eを取って内径が32 mmのステンレス固定床反応器内に入れて、常圧で、500 下で窒素ガスにより4時間活性化させ、その後、反応温度（Tと略記）= 140 に降温し、導入された新鮮な原料のモル比が $\text{CO} : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = 2 : 1$ 、反応圧力（Pと略記）= 6.5 MPa、新鮮な原料において $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ の質量空間速度（WHSVと略記）= 3.0 h^{-1} であり、反応が安定した後に、ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、原料であるアセタールの転化率及び生成物であるアセタールカルボニル化合物のシングルパス選択率を算出し、反応結果を表1に示す。

30

【0044】

実施例14

1.0 kg の触媒Fを取って内径が32 mmのステンレス固定床反応器内に入れて、常圧で、500 下で窒素ガスにより4時間活性化させ、その後、反応温度（Tと略記）= 140 に降温し、導入された新鮮な原料のモル比が $\text{CO} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 = 2 : 1$ 、反応圧力（Pと略記）= 6.5 MPa、新鮮な原料において $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ の質量空間速度（WHSVと略記）= 3.0 h^{-1} であり、反応が安定した後に、ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、原料であるアセタールの転化率及び生成物であるアセタールカルボニル化合物のシングルパス選択率を算出し、反応結果を表1に示す。

40

【0045】

実施例15

1.0 kg の触媒Gを取って内径が32 mmのステンレス固定床反応器内に入れて、常圧で、500 下で窒素ガスにより4時間活性化させ、その後、反応温度（Tと略記）= 73 に降温し、導入された新鮮な原料のモル比 $\text{CO} : \text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3 = 10 : 1$ 、反応圧力（Pと略記）= 2.0 MPa、新鮮な原料において $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$ の質量空間速度（WHSVと略記）= 0.3 h^{-1} であり、反応が安定した

50

後に、ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、原料であるアセタールの転化率及び生成物であるアセタールカルボニル化合物のシングルパス選択率を算出し、反応結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

実施例 1 6

1.0 kg の触媒 H を取って内径が 32 mm のステンレス固定床反応器内に入れて、常圧で、500 下で窒素ガスにより 4 時間活性化させ、その後、反応温度 (T と略記) = 120 に降温し、導入された新鮮な原料のモル比 $\text{CO} : \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3 = 15 : 1$ 、反応圧力 (P と略記) = 4.7 MPa、新鮮な原料において $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ の質量空間速度 (WHSV と略記) = 0.5 h^{-1} であり、反応が安定した後に、ガスクロマトグラフィーにより生成物を分析し、原料であるアセタールの転化率及び生成物であるアセタールカルボニル化合物のシングルパス選択率を算出し、反応結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

比較例 2

実施例 1 1 における触媒 C を触媒 I で置き換え、その他の条件が同様であり、反応結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

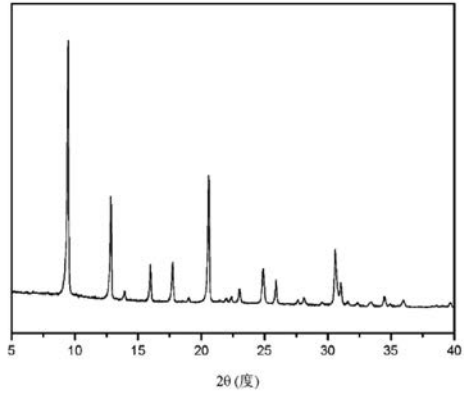
表 1 アセタールカルボニル化反応結果

	触媒	アセタールの 転化率 (%)	アセタールカル ボニル化合物の 選択率 (%)	触媒シングルパ スの寿命 (日)
実施例 9	A	100	93.2	430
実施例 10	B	100	92.3	410
実施例 11	C	100	95.8	450
実施例 12	D	100	94.1	430
実施例 13	E	100	95.6	500
実施例 14	F	100	96.3	510
実施例 15	G	100	97.8	550
実施例 16	H	100	96.1	530
比較例 2	I	38	72.5	19

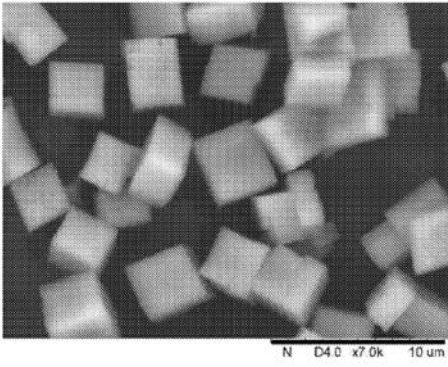
【 0 0 4 9 】

以上、本発明を詳しく説明しているが、本発明は前述した具体的な実施形態に制限されない。当業者であれば、本発明の範囲を逸脱しない限り、その他の変更及び変形を行うことができることと理解し得るであろう。本発明の範囲は、添付されている特許請求の範囲により規制される。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2015/096647		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
C07C 67/37 (2006.01) i; C07C 69/708 (2006.01) n; B01J 29/85 (2006.01) n; B01J 35/04 (2006.01) n; C01B 37/08 (2006.01) n 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) C07C 67; C07C 69; B01J 29; B01J 35; C01B 37				
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) CNABS; CNKI; VEN; CA: DALIAN CHEM. & PHYSICAL INST. , +acetal?, polyoxymethylene, ether?, alkoxyacet+, acid+, phosphat+, silic+, alumin+, molecular sieve?, CHA, RHO, LEV, ERI, ABI, AFX, SAPO, DNL				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	CN 104119228 A (CAS DALIAN CHEM. & PHYSICAL INST.) 29 October 2014 (29.10.2014) the whole document	1-10		
A	CN 1525940 A (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENT INC) 01 September 2004 (01.09.2004) the whole document	1-10		
A	US 2010105947 A1 (CELIK, F.E. et al.) 29 April 2010 (29.04.2010) the whole document	1-10		
A	EP 0088529 A2 (TOA NENRYO KOGYO KK) 14 September 1983 (14.09.1983) the whole document	1-10		
A	CN 103831124 A (SHANGHAI BIKE CLEAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 June 2014 (04.06.2014) the whole document	1-10		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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
* 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 18 April 2016		Date of mailing of the international search report 28 April 2016		
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 WANG, Ying Telephone No. (86-10) 62084568		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/096647

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104119228 A	29 October 2014	None	
CN 1525940 A	01 September 2004	EP 1365992 B1	07 November 2007
		BR 0207788 A	23 March 2004
		US 6812372 B2	02 November 2004
		JP 2008230966 A	02 October 2008
		ES 2295327 T3	16 April 2008
		NO 20033845 D0	29 August 2003
		WO 02070407 A1	12 September 2002
		DE 60223344 D1	20 December 2007
		AU 2002247078 B2	16 November 2006
		KR 100868844 B1	14 November 2008
		CN 1227159 C	16 November 2005
		EP 1365992 A1	03 December 2003
		JP 4299002 B2	22 July 2009
		CA 2438146 C	23 March 2010
		JP 5162342 B2	13 March 2013
		KR 20040012726 A	11 February 2004
		US 2002165089 A1	07 November 2002
		JP 2004524252 A	12 August 2004
		NO 20033845 A	17 October 2003
		EP 1886973 A3	11 June 2008
		DE 60223344 T2	28 August 2008
		CA 2438146 A1	12 September 2002
		EP 1886973 A2	13 February 2008
		TW 583140 B	11 April 2004
		MXPA 03007807 A	16 March 2004
		US 2002165090 A1	07 November 2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/096647

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		IN 237242 B	18 December 2009
		AU 2002247078 A1	19 September 2002
		GC 517 A	31 March 2008
		ZA 200306195 A	23 February 2005
		IN 200301240 P1	03 August 2007
		MX 239049 B	28 July 2006
		US 2005096214 A1	05 May 2005
		US 6953767 B2	11 October 2005
US 2010105947 A1	29 April 2010	US 7772423 B2	10 August 2010
		WO 2010048300 A1	29 April 2010
EP 0088529 A2	14 September 1983	JPS 58152841 A	10 September 1983
		JPS 6247866 B2	09 October 1987
		EP 0088529 A3	21 March 1984
CN 103831124 A	04 June 2014	None	

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2015/096647																		
<p>A. 主题的分类</p> <p>C07C 67/37(2006.01)i; C07C 69/708(2006.01)n; B01J 29/85(2006.01)n; B01J 35/04(2006.01)n; C01B 37/08(2006.01)n</p> <p>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</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C07C67, C07C69, B01J29, B01J35, C01B37</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS;CNKI;VEN;CA;大连化学物理研究所, 聚甲氧基二甲醚, 缩醛, 羰化, 羧基化, 磷酸, 硅, 铝, +acetal?, polyoxymethylene, ether?, alkoxyacet+, acid+, phosphat+, silic+, alumin+, molecular sieve?, CHA, RHO, LEV, ERI, AEI, AFX, SAPO, DNL</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 104119228 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1525940 A (埃克森美孚化学专利公司) 2004年 9月 1日 (2004 - 09 - 01) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2010105947 A1 (CELIK, F.E.等) 2010年 4月 29日 (2010 - 04 - 29) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0088629 A2 (TOA NENRYO KOGYO KK) 1983年 9月 14日 (1983 - 09 - 14) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103831124 A (上海碧科清洁能源技术有限公司) 2014年 6月 4日 (2014 - 06 - 04) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 104119228 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文	1-10	A	CN 1525940 A (埃克森美孚化学专利公司) 2004年 9月 1日 (2004 - 09 - 01) 全文	1-10	A	US 2010105947 A1 (CELIK, F.E.等) 2010年 4月 29日 (2010 - 04 - 29) 全文	1-10	A	EP 0088629 A2 (TOA NENRYO KOGYO KK) 1983年 9月 14日 (1983 - 09 - 14) 全文	1-10	A	CN 103831124 A (上海碧科清洁能源技术有限公司) 2014年 6月 4日 (2014 - 06 - 04) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 104119228 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2014年 10月 29日 (2014 - 10 - 29) 全文	1-10																		
A	CN 1525940 A (埃克森美孚化学专利公司) 2004年 9月 1日 (2004 - 09 - 01) 全文	1-10																		
A	US 2010105947 A1 (CELIK, F.E.等) 2010年 4月 29日 (2010 - 04 - 29) 全文	1-10																		
A	EP 0088629 A2 (TOA NENRYO KOGYO KK) 1983年 9月 14日 (1983 - 09 - 14) 全文	1-10																		
A	CN 103831124 A (上海碧科清洁能源技术有限公司) 2014年 6月 4日 (2014 - 06 - 04) 全文	1-10																		
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																				
国际检索实际完成的日期 2016年 4月 18日		国际检索报告邮寄日期 2016年 4月 26日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 王[王莹] 电话号码 (86-10)62084568																		

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/096647

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104119228	A	2014年 10月 29日	无	
CN	1525940	A	2004年 9月 1日	EP 1365992 B1	2007年 11月 7日
				BR 0207788 A	2004年 3月 23日
				US 6812372 B2	2004年 11月 2日
				JP 2008230966 A	2008年 10月 2日
				ES 2295327 T3	2008年 4月 16日
				NO 20033845 D0	2003年 8月 29日
				WO 02070407 A1	2002年 9月 12日
				DE 60223344 D1	2007年 12月 20日
				AU 2002247078 B2	2006年 11月 16日
				KR 100868844 B1	2008年 11月 14日
				CN 1227159 C	2005年 11月 16日
				EP 1365992 A1	2003年 12月 3日
				JP 4299002 B2	2009年 7月 22日
				CA 2438146 C	2010年 3月 23日
				JP 5162342 B2	2013年 3月 13日
				KR 20040012726 A	2004年 2月 11日
				US 2002165089 A1	2002年 11月 7日
				JP 2004524252 A	2004年 8月 12日
				NO 20033845 A	2003年 10月 17日
				EP 1886973 A3	2008年 6月 11日
				DE 60223344 T2	2008年 8月 28日
				CA 2438146 A1	2002年 9月 12日
				EP 1886973 A2	2008年 2月 13日
				TW 583140 B	2004年 4月 11日
				MX PA03007807 A	2004年 3月 16日
				US 2002165090 A1	2002年 11月 7日
				IN 237242 B	2009年 12月 18日
				AU 2002247078 A1	2002年 9月 19日
				GC 517 A	2008年 3月 31日
				ZA 200306195 A	2005年 2月 23日
				IN 200301240 P1	2007年 8月 3日
				MX 239049 B	2006年 7月 28日
				US 2005096214 A1	2005年 5月 5日
				US 6953767 B2	2005年 10月 11日
US	2010105947	A1	2010年 4月 29日	US 7772423 B2	2010年 8月 10日
				WO 2010048300 A1	2010年 4月 29日
EP	0088529	A2	1983年 9月 14日	JP 558152841 A	1983年 9月 10日
				JP 56247866 B2	1987年 10月 9日
				EP 0088529 A3	1984年 3月 21日
CN	103831124	A	2014年 6月 4日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72) 発明者 朱文良
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

(72) 発明者 劉勇
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

(72) 発明者 劉紅超
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

(72) 発明者 劉中民
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

(72) 発明者 楊 みやお
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

(72) 発明者 田鵬
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

Fターム(参考) 4G169 AA02 AA03 AA08 BA01C BA02C BA07A BA07B BA10C BC17A BC17B
BC31A BC31B BC32A BC32B BC66A BC67A BC68A BC68B BC72A BC72B
BC75A CB25 CB72 DA06 DA07 DA08 EA02Y EB14Y EC25 FA01
FB14 FB30 FC05 FC08 ZA41A ZA41B ZC02 ZC04 ZD01 ZF02A
ZF02B ZF05A ZF05B ZF09B
4H006 AA02 AA03 AB84 AC48 BA09 BA53 BA55 BC10 BC11 BC18
BE40 BP10 KA33 KC12
4H039 CA66 CL00