

(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
2007年2月8日 (08.02.2007)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2007/014534 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 41/09 (2006.01) C07C 43/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2006/001965
- (22) 国际申请日: 2006年8月4日 (04.08.2006)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200510088975.5
2005年8月4日 (04.08.2005) 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; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 刘中民(LIU, Zhong-min) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路457号, Liaoning 116023 (CN)。 孙新德(SUN, Xinde)
- (74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司(CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区王庄路1号清华同方科技大厦B座15层, 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: PROCESS FOR SYNTHESIS OF DIMETHYL ETHER BY CATALYTIC DISTILLATION FROM METHANOL

(54) 发明名称: 由甲醇生产二甲醚的催化蒸馏方法

(57) Abstract: A process for synthesis of dimethyl ether by dehydration of methanol is disclosed. The process comprises the following steps: methanol in the material containing methanol produces mixtures of dimethyl ether and water by being dehydrated in the presence of solid acid catalyst, and the obtained mixtures are distilled to separate dimethyl ether, in which said dehydration and distillation are carried out in catalytic distillation column, and said catalytic distillation column includes tower bottom, stripping section, reacting section, rectifying section and reflux condenser in tower top in order of down-to-up. The reactive section is filled with catalytic distillation element comprising solid acid catalyst, or is alternately installed with distillation tray and catalyst bed.

(57) 摘要:

一种由甲醇经脱水反应生产二甲醚的方法, 该方法包括以下步骤: 在固体酸催化剂的存在下, 含有甲醇的物料中的甲醇经脱水反应产生含有二甲醚和水的混合物; 和将产生的混合物进行蒸馏, 以分离出二甲醚; 其中所述的脱水反应和蒸馏是在催化蒸馏塔中进行的, 所述的催化蒸馏塔从下往上依次包括塔釜、提馏段、反应段、精馏段和塔顶冷凝回流器, 其中反应段中装填包含固体酸催化剂的催化蒸馏元件, 或交替设置蒸馏塔盘和催化剂床层。



WO 2007/014534 A1



(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, 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, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

由甲醇生产二甲醚的催化蒸馏方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种由甲醇生产二甲醚的方法，具体地说，本发明涉及在一种固体酸催化剂的存在下，使甲醇在催化蒸馏塔中脱水生产二甲醚的方法。

背景技术

- 二甲醚是一种用途广泛的化工产品，可由甲醇脱水和合成气一步法合成制得。甲醇
10 脱水法最早采用硫酸作催化剂，反应在液相中进行，主要缺点是设备腐蚀和环境污染严重。目前的工业生产中，采用固体酸催化剂的甲醇气相脱水生产二甲醚的方法已成为主要生产方法。

美国专利 USP6740783 公开了一种由甲醇生产二甲醚的分子筛催化剂，分子筛催化剂上的质子被金属或胺替代，甲醇蒸气在分子筛催化剂上进行脱水反应。

- 15 中国专利 CN 1036199A 公开了一种由甲醇生产二甲醚的方法，甲醇蒸气在含有少量二氧化硅的 γ -氧化铝催化剂上进行脱水反应，脱水产物送入精馏塔进行精馏，纯二甲醚和杂质分别在该塔的一定的塔板上作为侧线产品采出。

- 中国专利 CN 1125216 公开了一种由甲醇生产二甲醚的方法，含量 72~99.9%的甲醇经气化分离塔除去高沸物及杂质后，在多段激冷式反应器内进行气相催化脱水反应，
20 采用含有 γ -氧化铝和铝硅酸盐结晶的复合固体酸催化剂，反应温度 190~380℃，甲醇转化率~78%。

- 中国专利 CN 1322704 公开了一种由甲醇生产二甲醚的方法，采用由硫酸和磷酸组成的液体复合酸为催化剂，破坏了单一硫酸为催化剂时其和水的共沸现象，克服了单一硫酸为催化剂时水分不易蒸出、气相中酸度大的缺点，减小了设备腐蚀问题。甲醇蒸气
25 在 130~180℃的反应温度和 0~0.03 兆帕的反应压力下与液体复合酸催化剂接触进行脱水反应，在反应器内同时进行反应混合物的气化以与催化剂分离。

- 中国专利授权公告号 CN 1073979C 公开了一种从甲醇生产和回收二甲醚的方法，即将未反应的甲醇与水精馏分离以循环反应时，循环物料中水与甲醇的摩尔比为 0.8~1，可以显著降低回收未反应甲醇蒸馏过程的负荷，新鲜甲醇原料中也可含有 3~10%(重
30 量)的水，同时保持 76%以上的甲醇转化率。

中国专利 CN 1111231 公开了一种催化蒸馏制备二甲醚的方法。催化蒸馏塔由反应釜和精馏塔组成，反应釜内装有浓度为 20~98%(重量)的硫酸作为催化剂，甲醇在精馏塔至多第 5 块理论塔板数的位置进料，在 100~150℃ 的反应温度和绝压 0.05~0.15 兆帕的反应压力下进行脱水反应，副产物硫酸氢甲酯、硫酸二甲酯等重组分往塔下部富集，且在反应釜内继续与甲醇反应形成化学平衡，轻组分二甲醚、未反应的甲醇和水往塔的上部富集，从而抑制了副产物的生成，提高了二甲醚的选择性，甲醇的单程转化率为 69~78%。

中国专利授权公告号 CN 1043739C、1047105C、1085647C 和中国专利公开号 CN 1199038 等公开了由合成气直接转化为二甲醚的催化剂和方法，采用工业合成甲醇催化剂与酸性组分催化剂混合制成的复合催化剂，反应温度 200~400℃、反应压力 2~5 兆帕，一氧化碳转化率可达 90%，二甲醚选择性 90% 以上。

在以上发明中，使用硫酸等液体酸为催化剂会带来设备腐蚀和环境污染问题，由合成气直接合成二甲醚则难以得到高纯度的二甲醚产品。采用固体酸催化剂由甲醇气相脱水制二甲醚可以得到纯度达 99.9% 的二甲醚，但反应温度较高，一般为 200~380℃，单程转化率 70~80% 左右，对甲醇原料的纯度也有一定要求，甲醇反应原料含水量较高时不可避免地会导致单程转化率下降，而且较高的反应温度对催化剂的稳定性不利。无论采用液体酸或固体酸催化剂，现有的甲醇脱水生产二甲醚的方法中，由于化学平衡的限制，甲醇均不能在一台反应器中完全转化，反应混合物需在另外两座蒸馏塔中分离出二甲醚产品、未反应的甲醇和水，并将分离出的甲醇循环回反应器。

20

发明内容

本发明的一个目的在于提供一种可以在一台或两台设备中由甲醇生产二甲醚的催化蒸馏方法，从而可大大降低设备投资和操作费用。

本发明的发明人通过深入细致的研究，发现甲醇的脱水反应和二甲醚的精馏可以在一个催化精馏塔中进行，从而导致本发明的完成。

具体而言，本发明提供以下各项：

1、一种由甲醇经脱水反应生产二甲醚的方法，该方法包括以下步骤：

在固体酸催化剂的存在下，含有甲醇的物料中的甲醇经脱水反应产生含有二甲醚和水的混合物；和

将产生的混合物进行蒸馏，以分离出二甲醚和水；其中

30

所述的脱水反应和蒸馏是在催化蒸馏塔中进行的，所述的催化蒸馏塔从下往上依次包括塔釜、提馏段、反应段、精馏段和塔顶冷凝回流器，其中反应段中装填包含固体酸催化剂的催化蒸馏元件，或交替设置蒸馏塔盘和催化剂床层。

2、如项 1 所述的方法，其中，催化蒸馏塔塔釜采用水蒸汽直接加热方式进行加热。

5 3、如项 1 所述的方法，其中，含有甲醇的物料中甲醇的含量为 5~99.99 重量%。

4、如项 3 所述的方法，其中，含有甲醇的物料是在合成甲醇时，从合成甲醇反应器中流出的物料经冷凝和气液分离得到的液相粗甲醇物料。

5、如项 1 所述的方法，其中，从位于塔顶冷凝器以下的精馏段的某一位置引出侧线，得到主要含二甲醚的物流，其中引出侧线的位置在含有甲醇的物料的进料位置之上。

10 6、如项 1 所述的方法，其中，催化蒸馏塔是在以下操作条件下运行的：压力为 0.6~5.0 MPa，塔顶温度为 30~120℃，反应段中部温度为 120~220℃，塔釜温度为 160~270℃，回流比为 3~30 并且进料体积空速为 0.1~10 毫升甲醇/(毫升催化剂·小时)。

7、如项 1 所述的方法，其中所说的固体酸催化剂为酸性阳离子交换树脂。

8、如项 1 所述的方法，其中所说的固体酸催化剂为含有选自 ZSM-5、ZSM-11、
15 ZSM-22、ZSM-23、Y、丝光沸石、β 沸石、MCM-22、MCM-41、MCM-56、MCM-49、SAPO-5、SAPO-11 和 SAPO-34 中的一种或多种分子筛的催化剂。

9、如项 1 所述的方法，其中所说的固体酸催化剂为氧化铝催化剂，或含有杂多酸或杂多酸盐的催化剂。

10、如项 1 所述的方法，其中所说的催化蒸馏塔精馏段的理论板数为：5~40；并且
20 提馏段的理论板数为：5~50。

附图说明

图 1 为根据本发明，甲醇在催化蒸馏塔中接近完全转化的第一种操作方式的示意流程图；和

25 图 2 为根据本发明，甲醇在催化蒸馏塔中部分转化的第二种操作方式的示意流程图。

具体实施方式

本发明的技术方案是在固体酸催化剂的存在下，使甲醇在催化蒸馏塔中进行脱水反应生产二甲醚，同时进行二甲醚、甲醇、水的蒸馏分离。该催化蒸馏塔从下往上依次
30 包括一个塔釜、一个提馏段、一个反应段、一个精馏段和一个塔顶冷凝回流器，其中反

应段中装填包含固体酸催化剂的催化蒸馏元件，或交替设置蒸馏塔盘和催化剂床层。催化蒸馏塔的精馏段位于反应段和塔顶冷凝回流器之间，提馏段位于反应段和塔釜之间。

含有甲醇的物料从精馏段底部、反应段、提馏段的某一位置或一个以上的位置进料。催化蒸馏塔的塔釜可带有任何形式的再沸器，在塔釜排出物料含水 99 重量%以上时也可采用水蒸汽直接加热方式，从而省去再沸器。

催化蒸馏塔内的物料主要包括甲醇、二甲醚和水，其中二甲醚的挥发度最高，水的挥发度最低。因而反应产物二甲醚和水在蒸馏作用下将及时离开反应段，分别向塔顶和塔釜富集，从塔顶可得到较高纯度的二甲醚产品物流，从塔釜排出反应生成的水以及原料甲醇带入的水；而甲醇在催化蒸馏塔中部的反应段中富集，使得在反应段中始终保持较高的甲醇浓度，维持较高的甲醇脱水反应速度，从而可打破化学平衡的限制，得到高于一般固定床反应器的甲醇转化率。

在催化蒸馏塔中，催化剂被液相反应混合物所包围，反应在液相中进行，生成的二甲醚超过饱和浓度时即形成气相离开催化剂。由于二甲醚的沸点大大低于甲醇和水，因而气液混合状态下二甲醚富集于气相中，催化剂表面液相反应混合物中二甲醚的浓度很低。由于催化剂表面上的积碳主要来自二甲醚生成的烃类副产物，二甲醚富集于气相，大大减缓了催化剂的积碳速度，而且液相物料对催化剂表面的积碳前驱物有一定的溶解冲刷作用，因而与气相法相比催化剂的寿命明显延长。

采用催化蒸馏反应方法的另一个优点是，甲醇脱水反应的反应热被直接用于塔内物料的精馏分离、得到了充分的利用，而且消除了一般固定床反应方法中因反应放热出现的“热点”。

催化蒸馏塔可采取两种方式操作。

附图 1 为甲醇在催化蒸馏塔中接近完全转化的第一种操作方式的示意流程图。催化蒸馏塔分为三个部分，由上而下分别是精馏段、反应段和提馏段；塔顶采出二甲醚产品，塔釜排出甲醇含量低于 0.5 重量%的水；甲醇原料的进料位置仅标出了两个位置来说明不同浓度甲醇进料位置的不同，实际进料位置可根据甲醇的含量而改变。

第一种方式是精馏段和提馏段的理论塔板数都足够多，在一定甲醇进料空速及相应的催化蒸馏塔操作条件下，使甲醇在催化蒸馏塔中接近完全转化。

这种方式下，精馏段的理论板数应足够多，以使塔顶二甲醚产品达到所要求的纯度，同时使反应段中保持较低的二甲醚浓度从而有利于提高反应段的甲醇浓度、提高反应速度。精馏段的理论板数通常为 5~40，优选为 8~20。

提馏段的理论板数应使塔釜排出的水中甲醇的含量足够低，如低于 0.5 重量%或更低，以尽可能减少甲醇原料的损失，同时使反应段中保持较低的水浓度从而有利于提高反应段的甲醇浓度、提高反应速度。提馏段的理论板数通常为 5~50，优选为 10~30。塔釜排出的水中所含的微量甲醇不需回收。

5 塔顶回流比可采用 3~30。应使二甲醚和甲醇在精馏段中得到有效的分离，保证二甲醚产品的纯度达到要求，同时应使甲醇和水在提馏段中达到较好的分离效果，保证塔釜排出的水中甲醇的含量低于 0.5 重量%或更低以避免甲醇的过多损失，而反应段中保持较高的甲醇含量。在较高的回流比下操作可以降低催化蒸馏塔精馏段、提馏段的高度，减少设备投资，但提高了操作费用，需要在两者之间权衡。

10 附图 2 为甲醇在催化蒸馏塔中部分转化的第二种操作方式的示意流程图。催化蒸馏塔分为三个部分，由上而下分别是精馏段、反应段和提馏段，其中提馏段的理论塔板数比附图 2 所说明的第一种方式少一些；催化蒸馏塔塔顶采出二甲醚产品，塔釜排出甲醇含量为 5~50 重量%、二甲醚的含量低于 1 重量%的水，并进入一个常规的常压蒸馏塔；常压蒸馏塔塔釜排出甲醇含量低于 0.5 重量%的水，塔顶采出含量高于 90 重量%的甲醇
15 并从反应段的上部返回催化蒸馏塔。

“高浓度甲醇”指 85~99.99 重量%的甲醇，其进料位置不限于图中所标的位置，也可以是催化蒸馏塔反应段或精馏段底部的某一位置。“低浓度甲醇 1”指浓度高于催化蒸馏塔塔釜物料中甲醇浓度而低于 90 重量%的甲醇原料，可从催化蒸馏塔提馏段的某一位置进料。“低浓度甲醇 2”指浓度高于 5 重量%而低于催化蒸馏塔塔釜物料中甲醇浓
20 度的甲醇原料，可从常规常压蒸馏塔的某一位置进料。

第二种方式是提馏段的理论塔板数比上面所说的第一种方式少一些，大部分甲醇在催化蒸馏塔转化为二甲醚和水，未反应的甲醇和水一起从催化蒸馏塔的塔釜排出后，进入一个常规的常压蒸馏塔，将水分离出来，同时分离出未反应的甲醇返回催化蒸馏塔继续反应。

25 这种操作方式的优点是，当催化蒸馏塔操作波动时，可改变其操作条件确保塔顶二甲醚产品的纯度而不必兼顾催化蒸馏塔塔釜物料组成的变化，在催化蒸馏塔塔釜物料组成发生改变的情况下，可调节常压蒸馏塔的进料位置和回流比等参数来保证其塔顶和塔釜物料组成的稳定，这样整个装置的操作弹性比较大。同时，由于高温高压下甲醇相对于水的相对挥发度比常压下小，在制造成本较低的常压蒸馏塔中进行水与甲醇的高度
30 分离比在加压操作的催化蒸馏塔中进行要容易一些。

催化蒸馏塔精馏段的理论板数应足够多，以使塔顶二甲醚产品达到所要求的纯度，同时使反应段中保持较低的二甲醚浓度从而有利于提高反应段的甲醇浓度、提高反应速度。精馏段的理论板数通常为 5~40，优选为 8~20。

5 催化蒸馏塔提馏段的理论板数应使塔釜排出的水中甲醇的含量为 5~50 重量%、二甲醚的含量低于 1 重量%，同时使反应段中保持较低的水浓度从而有利于提高反应段的甲醇浓度、提高反应速度。提馏段的理论板数通常为 3~30，优选为 5~15。

催化蒸馏塔塔顶回流比可采用 3~30。应使二甲醚和甲醇在精馏段中得到有效的分离，保证二甲醚产品的纯度达到要求，同时应使甲醇和水在提馏段中达到一定的分离效果，保证塔釜排出的水中甲醇和二甲醚的含量达到上述要求。在较高的回流比下操作可以
10 可以降低催化蒸馏塔精馏段、提馏段的高度，减少设备投资，但提高了操作费用，需要在两者之间权衡。

上面所述的常规常压蒸馏塔的理论板数为 10~30，在塔顶回流比 0.5~8 的条件下操作，应使塔釜排出的水中甲醇的含量低于 0.5 重量%，塔顶采出物流中甲醇的含量高于 90 重量%。塔顶采出物流可从催化蒸馏塔反应段的上部进料。

15 在甲醇脱水生成二甲醚的反应过程中，特别是在催化剂使用末期，可能会生成极少量的一氧化碳二氧化碳和氢气等，为了得到更高纯度的二甲醚产品，在以上两种操作方式中，都可以从位于催化蒸馏塔塔顶冷凝器以下的精馏段的某一位置引出侧线，得到高纯度的二甲醚产品物流。如果含甲醇物料从精馏段进料，则引出侧线的位置在进料位置之上。

20 采用催化蒸馏反应方法的另外一个显著的优点是，可以采用含量为 5~99.99 重量%的甲醇为反应原料，而不明显降低单位量催化剂的甲醇处理量。采用低浓度的甲醇为原料可以节省提纯甲醇所需的费用。采用上面所说的第一种操作方式时，5~90 重量%的低浓度甲醇可从提馏段的某一位置进料（如附图 1 中“低浓度甲醇”所示），从而保持反应段甲醇的高浓度；85~99.99 重量%的高浓度甲醇可从反应段或精馏段的某一位置
25 进料（如附图 1 中“高浓度甲醇”所示）。采用上面所说的第二种操作方式时，浓度高于 5 重量%而低于催化蒸馏塔塔釜物料中甲醇浓度的甲醇原料可从所述的常规常压蒸馏塔的某一位置进料（如附图 2 中“低浓度甲醇 2”所示），浓度高于催化蒸馏塔塔釜物料中甲醇浓度而低于 90 重量%的甲醇原料可从催化蒸馏塔提馏段的某一位置进料（如附图 2 中“低浓度甲醇 1”所示）；85~99.99 重量%的高浓度甲醇可从催化蒸馏塔反应
30 段或精馏段的某一位置进料（如附图 2 中“高浓度甲醇”所示）。

一种特别的情况是以从合成甲醇时的反应器中流出的物料经冷凝和气液分离后得到的液相粗甲醇物料作为催化蒸馏塔的进料，这样可以省去现有甲醇生产中提纯甲醇所需的精馏塔，更加节省投资和操作费用，降低生产成本。

5 本发明中所说的固体酸催化剂可以是酸性阳离子交换树脂，含有分子筛的固体酸催化剂，氧化铝催化剂，或含有杂多酸或杂多酸盐的催化剂。

所说的分子筛可以是 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、ZSM-23、Y、丝光沸石、 β 沸石、MCM-22、MCM-41、MCM-56、MCM-49、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-34 等分子筛中的一种或一种以上的混合物，特别是 MCM-22、ZSM-5 或 β 沸石。为了方便工业应用，可将分子筛与合适的粘结剂混捏成型，其中分子筛的含量为 50~95%(干基重量)、粘结剂 10 的含量为 5~50%(干基重量)。粘结剂通常采用氧化铝。

催化蒸馏塔的操作条件为：反应段中部温度保持在 120~220℃，塔顶温度为 30~120℃，塔釜温度为 160~270℃，操作压力为 0.6~5.0 MPa(表压)，塔顶回流比为 3~30，进料体积空速为 0.1~10 毫升甲醇/(毫升催化剂·小时)。

15 当采用酸性阳离子交换树脂为催化剂时，由于树脂催化剂不耐高温，应使反应段温度不高于所采用树脂催化剂容许的最高使用温度，一般不应超过 170℃，相应的催化蒸馏塔操作条件为：反应段中部温度保持在 120~170℃，塔顶温度为 30~85℃，塔釜温度为 160~224℃，操作压力为 0.6~2.4 MPa(表压)，塔顶回流比为 3~30，进料体积空速为 0.1~10 毫升甲醇/(毫升催化剂·小时)。

20 采用本发明的催化蒸馏方法和催化剂，在相应的反应条件下，反应中基本不产生烃类副产物，二甲醚选择性接近 100%。

实施例

下面是本发明的实施例，但本发明不局限于以下实施例。

25 实施例 1

催化蒸馏甲醇脱水制二甲醚

将 198 克 MCM-22 沸石原粉($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 26, 干基含量 77 重量%)与 97.2 克 SB 粉(一种德国进口的拟薄水铝石, 干基含量 71.2 重量%)及 5.4 克田菁粉混合均匀, 加入 240ml 的 10 重量%的稀硝酸和去离子水, 挤条成型, 制成直径 1.6 毫米的条形样, 120℃干燥 30 2 小时, 在马福炉中 540℃焙烧 3 小时, 然后用总共 4500ml 的 0.8M 的 NH_4NO_3 水溶液

85°C下交换3次,用去离子水洗涤3次,经120°C干燥4小时、530°C焙烧2小时,再经300°C水蒸汽处理2小时,掰成4~6毫米长的条形催化剂。

催化蒸馏塔包括塔顶冷凝回流器、精馏段、反应段、提馏段和塔釜。塔身内径25毫米,反应段有效高度1米,将98毫升上述催化剂与392毫升Φ4×4毫米不锈钢θ网环混合均匀后装入反应段,大约相当于24块理论板;精馏段和提馏段有效高度均为0.5米,装填Φ3×3毫米不锈钢θ网环,各大约相当于20块理论板。塔釜用管式电阻炉加热。

以纯度为99%(重量)的工业甲醇为反应原料,从反应段与精馏段之间进料,在催化蒸馏塔操作压力为2.8 MPa、进料温度160°C、反应段中部的温度约为183°C、塔顶回流比为12、甲醇进料量为200毫升甲醇/小时的操作条件下,甲醇转化率为99.88%,二甲醚选择性为100%,塔顶二甲醚纯度大于99.9重量%,塔釜排出水中甲醇含量为0.43重量%、二甲醚未检出。

实施例2

催化蒸馏甲醇脱水制二甲醚

将175.4克铵型ZSM-5沸石原粉($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为38,干基含量92.8重量%,天津大学催化剂厂生产)与59.2克拟薄水铝石(山东铝业公司生产,干基含量68.7重量%)及5.0克田菁粉混合均匀,加入96ml的5重量%的稀硝酸和去离子水,挤条成型,制成直径2毫米的条形样,120°C干燥2小时,在马福炉中550°C焙烧3小时,再经400°C水蒸汽处理2小时,掰成4~6毫米长的条形催化剂。

催化蒸馏塔包括塔顶冷凝回流器、精馏段、反应段、提馏段和塔釜。塔身内径25毫米,反应段有效高度1米,将98毫升上述催化剂与392毫升Φ4×4毫米不锈钢θ网环混合均匀后装入反应段,大约相当于24块理论板;精馏段和提馏段有效高度均为0.5米,装填Φ3×3毫米不锈钢θ网环,各大约相当于20块理论板。塔釜用管式电阻炉加热。

以纯度为99%(重量)的工业甲醇为反应原料,从反应段与精馏段之间进料,在催化蒸馏塔操作压力为2.0 MPa、进料温度150°C、反应段中部的温度约为168°C、塔顶回流比为18、甲醇进料量为90毫升甲醇/小时的操作条件下,甲醇转化率为99.9%,二甲醚选择性为100%,塔顶二甲醚纯度大于99.9重量%,塔釜排出水中甲醇含量为0.36重量%、二甲醚未检出。

实施例3

催化蒸馏甲醇脱水制二甲醚

催化蒸馏塔包括塔顶冷凝回流器、精馏段、反应段、提馏段和塔釜。塔身内径 50 毫米，反应段有效高度 1 米，将 390 毫升市售 D005 大孔强酸树脂催化剂（河北凯瑞化工有限责任公司生产，比表面积 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比孔容 0.056 ml/g ，交换容量 1.3 mol/l ）入玻璃布缝制的小袋中，每个玻璃布小袋装 5~7 毫升树脂，然后与 1570 毫升 $\Phi 5 \times 5$ 毫米不锈钢 θ 网环混合均匀后装入反应段，大约相当于 20 块理论板；精馏段和提馏段有效高度均为 0.6 米，装填 $\Phi 3 \times 3$ 毫米不锈钢 θ 网环，各大约相当于 24 块理论板。塔釜用管式电阻炉加热。

以纯度为 99%(重量)的工业甲醇为反应原料，从反应段与精馏段之间进料，在催化蒸馏塔操作压力为 1.0 MPa、塔顶回流比为 22、进料温度 110°C 、反应段中部的温度约为 130°C 、甲醇进料量为 234 毫升甲醇/小时的操作条件下，甲醇转化率为 99.86%，二甲醚选择性为 100%，塔顶二甲醚纯度大于 99.9 重量%，塔釜排出水中甲醇含量为 0.48 重量%、二甲醚未检出。

15 实施例 4

催化蒸馏甲醇脱水制二甲醚

催化蒸馏塔包括塔顶冷凝回流器、精馏段、反应段、提馏段和塔釜。塔身内径 50 毫米，反应段有效高度 1 米，将 390 毫升市售 D005 大孔强酸树脂催化剂（河北凯瑞化工有限责任公司生产，比表面积 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比孔容 0.056 ml/g ，交换容量 1.3 mol/l ）装入玻璃布缝制的小袋中，每个玻璃布小袋装 5~7 毫升树脂，然后与 1570 毫升 $\Phi 5 \times 5$ 毫米不锈钢 θ 网环混合均匀后装入反应段，大约相当于 20 块理论板；精馏段和提馏段有效高度均为 0.6 米，装填 $\Phi 3 \times 3$ 毫米不锈钢 θ 网环，各大约相当于 24 块理论板。塔釜用管式电阻炉加热。

以纯度为 97.5%(重量)的工业甲醇为反应原料，从反应段与精馏段之间进料，在催化蒸馏塔操作压力为 1.8 MPa、进料温度 135°C 、反应段中部的温度约为 158°C ，塔顶回流比为 8、甲醇进料量为 700 毫升甲醇/小时的操作条件下，甲醇转化率为 99.9%，二甲醚选择性为 100%，塔顶二甲醚纯度大于 99.9 重量%，塔釜排出水中甲醇含量为 0.35 重量%、二甲醚未检出。

30 实施例 5

催化蒸馏甲醇脱水制二甲醚

将 175.4 克铵型 ZSM-5 沸石原粉($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 38, 干基含量 92.8 重量%, 天津大学催化剂厂生产)与 59.2 克拟薄水铝石(山东铝业公司生产, 干基含量 68.7 重量%)及 5.0 克田菁粉混合均匀, 加入 96ml 的 5 重量%的稀硝酸和去离子水, 挤条成型, 制成直径 2 毫米的条形样, 120℃干燥 2 小时, 在马福炉中 550℃焙烧 3 小时, 再经 400℃水蒸汽处理 2 小时, 掰成 4~6 毫米长的条形催化剂。

催化蒸馏塔包括塔顶冷凝回流器、精馏段、反应段、提馏段和塔釜。塔身内径 25 毫米, 反应段有效高度 1 米, 将 98 毫升上述催化剂与 392 毫升 $\Phi 4 \times 4$ 毫米不锈钢 θ 网环混合均匀后装入反应段, 大约相当于 24 块理论板; 精馏段和提馏段有效高度均为 0.5 米, 装填 $\Phi 3 \times 3$ 毫米不锈钢 θ 网环, 各大约相当于 20 块理论板。塔釜用管式电阻炉加热。

将纯度为 99 重量%的工业甲醇与去离子水配成纯度为 75 重量%的甲醇水溶液作为反应原料, 从提馏段顶部往下 10 厘米处进料, 在催化蒸馏塔操作压力为 1.8 MPa、进料温度 144℃、反应段中部的温度约为 164℃、塔顶回流比为 25、甲醇进料量为 80 毫升甲醇/小时的操作条件下, 甲醇转化率为 99.7%, 二甲醚选择性为 100%, 塔顶二甲醚纯度大于 99.9 重量%, 塔釜排出水中甲醇含量为 0.38 重量%、二甲醚未检出。

实施例 6

催化蒸馏甲醇脱水制二甲醚

将 175.4 克铵型 ZSM-5 沸石原粉($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为 38, 干基含量 92.8 重量%, 天津大学催化剂厂生产)与 59.2 克拟薄水铝石(山东铝业公司生产, 干基含量 68.7 重量%)及 5.0 克田菁粉混合均匀, 加入 96ml 的 5 重量%的稀硝酸和去离子水, 挤条成型, 制成直径 2 毫米的条形样, 120℃干燥 2 小时, 在马福炉中 550℃焙烧 3 小时, 再经 400℃水蒸汽处理 2 小时, 掰成 4~6 毫米长的条形催化剂。

催化蒸馏塔包括塔顶冷凝回流器、精馏段、反应段、提馏段和塔釜。塔身内径 25 毫米, 反应段有效高度 1 米, 将 98 毫升上述催化剂与 392 毫升 $\Phi 4 \times 4$ 毫米不锈钢 θ 网环混合均匀后装入反应段, 大约相当于 24 块理论板; 精馏段和提馏段有效高度均为 0.5 米, 装填 $\Phi 3 \times 3$ 毫米不锈钢 θ 网环, 各大约相当于 20 块理论板。塔釜用管式电阻炉加热。

将纯度为 99 重量%的工业甲醇与去离子水配成纯度为 15 重量%的甲醇水溶液作为反应原料, 从提馏段顶部往下 15 厘米处进料, 在催化蒸馏塔操作压力为 2.3 MPa、进料温度 155℃、反应段中部的温度约为 173℃、塔顶回流比为 23、甲醇进料量为 100 毫升

甲醇/小时的操作条件下，甲醇转化率为 99.0%，二甲醚选择性为 100%，塔顶二甲醚纯度大于 99.9 重量%，塔釜排出水中甲醇含量为 0.15 重量%、二甲醚未检出。

权 利 要 求

- 1、一种由甲醇经脱水反应生产二甲醚的方法，该方法包括以下步骤：
在固体酸催化剂的存在下，含有甲醇的物料中的甲醇经脱水反应产生含有二甲醚和
5 水的混合物；和
将产生的混合物进行蒸馏，以分离出二甲醚；其中
所述的脱水反应和蒸馏是在催化蒸馏塔中进行的，所述的催化蒸馏塔从下往上依次
包括塔釜、提馏段、反应段、精馏段和塔顶冷凝回流器，其中反应段中装填包含固体酸
催化剂的催化蒸馏元件，或交替设置蒸馏塔盘和催化剂床层。
- 10 2、如权利要求 1 所述的方法，其中，催化蒸馏塔塔釜采用水蒸汽直接加热方式进行加热。
- 3、如权利要求 1 所述的方法，其中，含有甲醇的物料中甲醇的含量为 5~99.99 重量%。
- 4、如权利要求 3 所述的方法，其中，含有甲醇的物料是在合成甲醇时，从合成甲
15 醇反应器中流出的物料经冷凝和气液分离得到的液相粗甲醇物料。
- 5、如权利要求 1 所述的方法，其中，从位于塔顶冷凝器以下的精馏段的某一位置
引出侧线，得到主要含二甲醚的物流，其中引出侧线的位置在含有甲醇的物料的进料位
置之上。
- 6、如权利要求 1 所述的方法，其中，催化蒸馏塔是在以下操作条件下运行的：压
20 力为 0.6~5.0 MPa，塔顶温度为 30~120℃，反应段中部温度为 120~220℃，塔釜温度
为 160~270℃，回流比为 3~30 并且进料体积空速为 0.1~10 毫升甲醇/(毫升催化剂·小
时)。
- 7、如权利要求 1 所述的方法，其中所说的固体酸催化剂为酸性阳离子交换树脂。
- 8、如权利要求 1 所述的方法，其中所说的固体酸催化剂为含有选自 ZSM-5、ZSM-11、
25 ZSM-22、ZSM-23、Y、丝光沸石、β 沸石、MCM-22、MCM-41、MCM-56、MCM-49、
SAPO-5、SAPO-11 和 SAPO-34 中的一种或多种分子筛的催化剂。
- 9、如权利要求 1 所述的方法，其中所说的固体酸催化剂为氧化铝催化剂，或含有
杂多酸或杂多酸盐的催化剂。
- 10、如权利要求 1 所述的方法，其中所说的催化蒸馏塔精馏段的理论板数为 5~40；
30 并且提馏段的理论板数为：5~50。

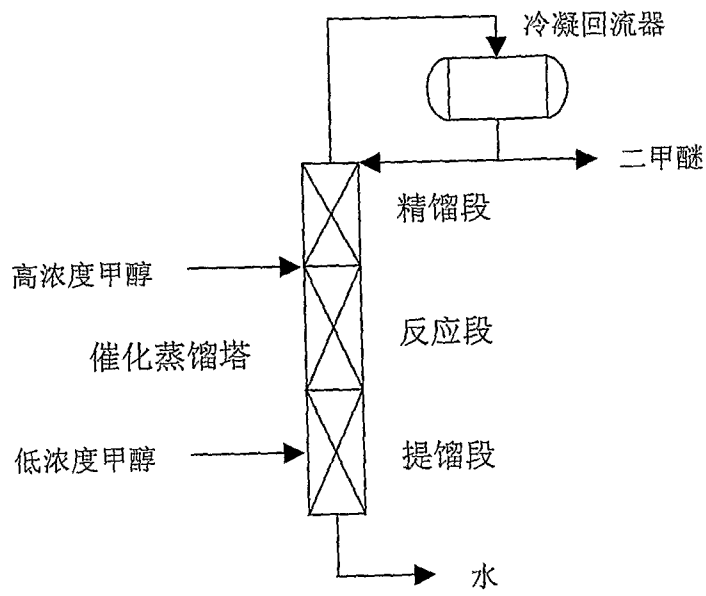


图 1

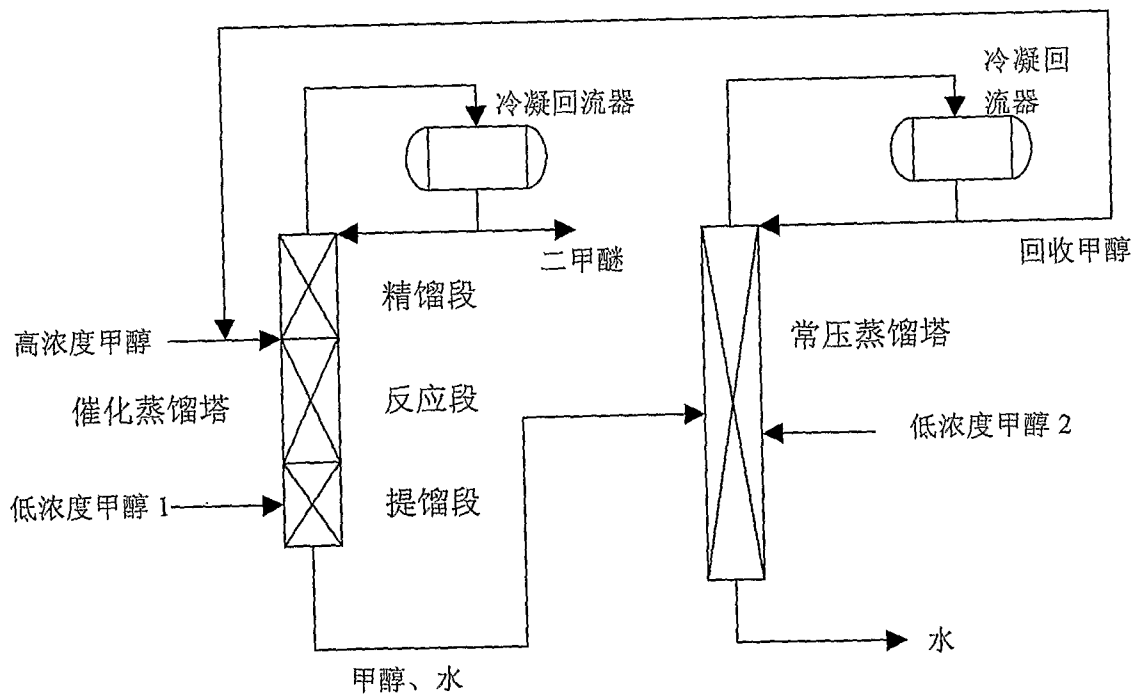


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2006/001965

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)

IPC⁸ C07C

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, dimethyl ether, solid acid?, dehydrat+, catalytic distillat+, reactive distillat+, cation exchange resin, heteropolyacid?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US5684213A (CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES) 04.Nov.1997 (04.11.1997) column 1, lines 65~column 5, lines40, example 1, figure 1	1-10
Y	US4560807A (MITSUBISHI CHEM IND LTD et al.) 24.Dec 1985 (24.12.1985) example 1, claims	1-10
Y	Feng, Xinliang et al. "Progress of Cation-Exchange Resins in Organic Catalysis", Chin.J.Org. Chem, 2003, 23(12), page 1349	7
Y	SU1824237A1 (PETROCHEM PROCESSES INST) 30.Jun 1993 (30.06.1993) Abstract	9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

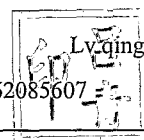
Date of the actual completion of the international search
01.Sep 2006(01.09.2006)

Date of mailing of the international search report
23 · NOV 2006 (23 · 11 · 2006)

Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Telephone No. 86-10-62085607



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2006/001965

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US5684213A	04.11.1997	ES2182036T T3	01.03.2003
		WO9735823 A1	02.10.1997
		AU2053997 A	17.10.1997
		ZA9702406 A	31.12.1997
		EP0907629 A1	14.04.1999
		JP2000507265T	13.06.2000
		EP0907629 B1	13.11.2002
		DE69717103E	19.12.2002
		EP0124078 A	07.11.1984
		JP59199648 A	12.11.1984
US4560807A	24.12.1985	EP0124078 B	04.03.1987
		DE3462482G	09.04.1987
		JP4002577B	20.01.1992
		none	
SU1824237A1	30.06.1993	none	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT


International application No.

PCT/CN2006/001965

Continuation of: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

C07C41/09 (2006.01)i

C07C43/04 (2006.01)i

<p>A. 主题的分类</p> <p style="text-align: center;">参见附加页</p> <p>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</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 style="text-align: center;">IPC⁸ C07C</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>WPI, EPODOC, PAJ, CNKI, CPRS 甲醇, 二甲醚, 催化, 精馏, 蒸馏, 固体酸, 脱水, 离子交换树脂, 杂多酸, 沸石, 分子筛, 氧化铝</p>																			
<p>C. 相关文件</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">类 型*</th> <th style="width: 60%;">引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th style="width: 30%;">相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>US5684213A (CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES) 04.11 月 1997 (04.11.1997) 说明书第 1 栏 65 行—第 5 栏 40 行, 实施例 1, 附图 1</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>US4560807A (MITSUBISHI CHEM IND LTD 等) 24.12 月 1985 (24.12.1985) 实施例 1, 权利要求</td> <td style="text-align: center;">1-10</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>冯新亮等“阳离子交换树脂的有机催化进展”《有机化学》2003 年第 23 卷第 12 期, 第 1349 页</td> <td style="text-align: center;">7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Y</td> <td>SU1824237A1 (PETROCHEM PROCESSES INST) 30.6 月 1993 (30.06.1993) 摘要</td> <td style="text-align: center;">9</td> </tr> </tbody> </table> <p><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> <table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <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</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> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <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> </td> </tr> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	US5684213A (CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES) 04.11 月 1997 (04.11.1997) 说明书第 1 栏 65 行—第 5 栏 40 行, 实施例 1, 附图 1	1-10	Y	US4560807A (MITSUBISHI CHEM IND LTD 等) 24.12 月 1985 (24.12.1985) 实施例 1, 权利要求	1-10	Y	冯新亮等“阳离子交换树脂的有机催化进展”《有机化学》2003 年第 23 卷第 12 期, 第 1349 页	7	Y	SU1824237A1 (PETROCHEM PROCESSES INST) 30.6 月 1993 (30.06.1993) 摘要	9	<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</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>
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																	
Y	US5684213A (CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES) 04.11 月 1997 (04.11.1997) 说明书第 1 栏 65 行—第 5 栏 40 行, 实施例 1, 附图 1	1-10																	
Y	US4560807A (MITSUBISHI CHEM IND LTD 等) 24.12 月 1985 (24.12.1985) 实施例 1, 权利要求	1-10																	
Y	冯新亮等“阳离子交换树脂的有机催化进展”《有机化学》2003 年第 23 卷第 12 期, 第 1349 页	7																	
Y	SU1824237A1 (PETROCHEM PROCESSES INST) 30.6 月 1993 (30.06.1993) 摘要	9																	
<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</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>																		
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p style="text-align: center;">01.9 月 2006 (01.09.2006)</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p style="text-align: center;">23.11月 2006 (23.11.2006)</p>																		
<p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088</p> <p>传真号: (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>电话号码: (86-10)62085607</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2006/001965

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US5684213A	04.11.1997	ES2182036T T3	01.03.2003
		WO9735823 A1	02.10.1997
		AU2053997 A	17.10.1997
		ZA9702406 A	31.12.1997
		EP0907629 A1	14.04.1999
		JP2000507265T	13.06.2000
		EP0907629 B1	13.11.2002
		DE69717103E	19.12.2002
US4560807A	24.12.1985	EP0124078 A	07.11.1984
		JP59199648 A	12.11.1984
		EP0124078 B	04.03.1987
		DE3462482G	09.04.1987
		JP4002577B	20.01.1992
SU1824237A1	30.06.1993	无	

续：主题的分类

C07C41/09(2006.01)i

C07C43/04 (2006.01)i