



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107778149 A

(43)申请公布日 2018.03.09

(21)申请号 201610727271.6

(22)申请日 2016.08.26

(71)申请人 张也贤

地址 610000 四川省成都市武侯区长寿路  
10号名士公馆6栋2单元11号

申请人 贺五洲

(72)发明人 张也贤 沈晓清 贺五洲

(74)专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通  
合伙) 51211

代理人 毛光军

(51)Int.Cl.

C07C 41/50(2006.01)

C07C 41/56(2006.01)

C07C 43/30(2006.01)

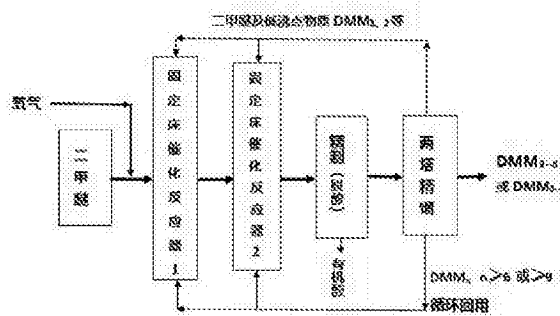
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

制备聚甲氧基二甲醚的方法

(57)摘要

本发明公开了一种制备聚甲氧基二甲醚的方法,以二甲醚为原料直接进行合成反应生成聚甲氧基二甲醚PODE<sub>3-5</sub>或PODE<sub>3-8</sub>。本发明是以二甲醚为原料、直接催化反应制取聚甲氧基二甲醚,其工艺流程最短、生产过程简单、设备简单,反应原料不含水,生产过程也不产生水,对于提高这个反应过程的反应速度、促使反应平衡向生成产物方向转移并且可以减少副反应,能耗低、“三废”可达到近零排放;而且其投资比采用现有甲醛系列产品为原料方法可以降低50%~70%。



1. 一种制备聚甲氧基二甲醚的方法,其特征在于:以二甲醚为原料直接进行合成反应生成聚甲氧基二甲醚PODE<sub>3-5</sub>或PODE<sub>3-8</sub>。

2. 根据权利要求1所述的制备聚甲氧基二甲醚的方法,其特征在于:所述以二甲醚为原料在固定床催化反应器中进行合成反应,固定床催化反应器的内部从顶部原料二甲醚进口向下,上部气流侧装填有催化剂A,下部装填催化剂B。

3. 根据权利要求2所述的制备聚甲氧基二甲醚的方法,其特征在于:所述固定床催化反应器上部是管壳换热等温式结构,催化剂A装填在管内,管壳间通水换热移出部分反应热;反应器的下部是绝热反应催化剂层,其结构是圆桶形,催化剂B均匀堆装,在反应物料进入绝热反应催化剂层之前设置有水冷盘管或列管组件调控进入绝热反应催化剂层的温度。

4. 根据权利要求3所述的制备聚甲氧基二甲醚的方法,其特征在于:所述固定床催化反应器中进行合成反应的工艺条件是:反应压力为0.05~1.5MPa,反应温度为70℃~450℃,其中上段催化剂温度为150℃~450℃,下段催化剂温度为70℃~150℃,二甲醚气体体积计空速为800~15000hr<sup>-1</sup>;氧气的添加量为二甲醚气体体积计用量的0.5%~25%,催化剂A与催化剂B装填量之间的体积配比是1:0.5~2.5。

5. 根据权利要求2、3或4所述的制备聚甲氧基二甲醚的方法,其特征在于:所述催化剂A由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TeO、SeO、SnO、CuO、ZnO、NiO为原料,原料按份数配料比例依序为20~70 : 2~25 : 15~55 : 0.5~5.5 : 0.2~4.5 : 3~6 : 5~10 : 1.5~12 : 1~3 : 2~5 : 3~6;至少由上述原料中选用5种以上原料配制成硝酸盐溶液,溶液浓度以质量计为10%~25%,经K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中和反应,中和反应后的pH值7.0~7.05,过滤和去离子水洗涤、分离得到滤饼,滤饼经120℃干燥2~3小时、350℃~550℃焙烧2~3小时后,再混匀、磨细至80~120目,添加原料质量1~3%的石墨和原料质量7~10%去离子水,混匀、造粒、压制成型的拉西环。

6. 根据权利要求5所述的制备聚甲氧基二甲醚的方法,其特征在于:所述催化剂B是采用从中等酸性的阳离子交换树脂、固体杂多酸催化剂或ZSM-5型分子筛中选择一种,采用分子筛时需经改性调节分子筛的Si/Al比≥200后制成的催化剂。

7. 根据权利要求6所述的制备聚甲氧基二甲醚的方法,其特征在于:所述固定床催化反应器为一个,或者为两个,采用两个反应器时,将两个固定床催化反应器串连运行:第一个反应器为管壳换热等温式结构、或者水冷板式换热结构或水冷蛇管组式或列管式换热结构,第二个固定床催化反应器为采用均匀堆装催化剂B的绝热式床层结构。

## 制备聚甲氧基二甲醚的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备聚甲氧基二甲醚的方法,属于甲醇化工延伸产品生产工艺技术领域。

### 背景技术

[0002] 我国大气环境的污染已经制约着我国国民经济的可持续发展,由于机动车,主要是柴油汽车排放尾气对大气环境造成严重雾霾污染并且对人民群众健康的严重影响。近两年统计数据表示,机动燃油汽车尾气中PM颗粒物是我国大、中城市大气环境产生严重雾霾污染的主要污染源之一,是北京等大城市大气环境产生严重雾霾污染的首要污染源。机动车(特别是柴油车)尾气排放已成为我国大气环境污染的重要污染源。雾霾天气频繁出现,如何有效治理PM<sub>2.5</sub>、机动车尾气污染,成为我国社会各界严重关注的热点问题。

[0003] 近百年汽车行业的发展实践已经证实,仅采用改进机动车的燃烧效率和提高汽油与柴油本身的清洁度,不但投资很大,而且汽柴油车发动机历经百余年持续不断的技术创新,通过技改已很难收到明显效果;国内外专家公认:在汽油中添加含氧调和组分甲基叔丁基醚(MTBE)已经取得很好的效果并已广泛采用;在柴油中添加含氧组分是柴油清洁化发展的重要而且有效的方向。

[0004] 目前国内的发明专利和国内正在推广的生产聚甲氧基二甲醚的技术均是以甲醇和甲醛系列产物为原料:例如采用甲醇与三聚甲醛和为原料、甲缩醛和三聚甲醛和为原料、甲缩醛和多聚甲醛为原料、或者采用含量为85%的浓甲醛与甲缩醛为原料。例如中国专利公开号104974025A公开的一种生产聚甲氧基二甲醚的方法,公开日为2015-10-14。

[0005] 国外的发明专利除采用甲醇与三聚甲醛和为原料、甲缩醛和三聚甲醛和为原料之外,还有采用二烷基醚(主要是二甲醚)与三聚甲醛或甲醛反应制取聚甲氧基二甲醚的方法。例如德国巴斯夫公司公开的专利(中国专利号是:CN 101198576 A)是采用二甲醚与三氧杂环己烷(也称为三聚甲醛)在酸性催化剂存在下制备聚甲氧基二甲醚(DMMn)的工艺。该方法是将二甲醚、三氧杂环己烷(即:三聚甲醛)加入反应器中,在酸性催化剂存在下反应,通过蒸馏获得包含其中n=3和n=4的DMMn馏分,而未反应的二甲醚、三氧杂环己烷和n<3、n>4的DMMn再循环进入反应器。而BP公司申报并且已授权的一批美国专利(专利号为:USP 6160186、5959156、6160174、6166266、6265528 B1、6360919 B1、6350919 B1、6392102 B1共七篇),它们都是涉及二甲醚与无水甲醛的反应(而此无水甲醛均是以甲醇或二甲醚为原料、经脱氢(或氧化脱氢)制成的无水甲醛),上述BP公司专利中最有代表性的专利技术是USP 6160186,名称是“二甲醚与二甲醚脱氢制成的无水甲醛催化反应制备聚甲氧基二甲醚”,其工艺过程是将原料二甲醚分成两路:一路经过催化脱氢反应制出无水甲醛(采用CuZnTiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂、反应温度约为600~700℃、反应所需热量是专们设置的加热炉供热),生成的无水甲醛经过采用甲醇吸收塔吸收甲醛、分离出副反应生成的少量不凝气体(主要是甲烷、氢气、CO、CO<sub>2</sub>),不凝气体送加热炉用作补充燃料;甲醇与无水甲醛则与另一路二甲醚原料混合后进入另一催化反应器(催化剂是ZSM型酸性分子筛)中反应后生成聚

甲氧基二甲醚等,反应产物经分离出未反应的二甲醚送回反应器循环利用、液相产品送反应精馏塔反应并且分离出聚甲氧基二甲醚产品。显然,它是二甲醚为原料的两步法。

[0006] 上述技术中,以甲醛及系列产品(包括甲缩醛、三聚甲醛、多聚甲醛、浓甲醛(85%)等)为原料的生产方法存在的主要问题在于:

1、选择上述原料中任何两种原料匹配,除三聚甲醛无水,它虽然不含水但价格太高、技术经济评价难以接受之外,均难以解决含水的问题(原料中含水时不但影响反应速度、对反应平衡向产品方向转移不利,而且导致副反应增加、单程收率降低30%~50%、有害杂质增加并且净化负荷和要求提高、迫使流程更复杂、流程更长、能耗增加、投资增加)。

[0007] 2、总的看,甲醛系列产品为原料时,工艺流程长、过程复杂、设备多、能耗高、“三废”较多、占地多、生产中甲醛原料的毒性较大、投资较高、成本较高。

[0008] 上述以巴斯夫公司和BP公司的专利技术中的问题是:

1、巴斯夫公司虽然采用了二甲醚和三聚甲醛为原料,达到了基本无水的要求(巴斯夫公司要求是含水 $\leq 1\%$ ),但是三聚甲醛太贵(售价约1.2~1.6万元/吨)、技术经济评估是不可行的!如采用其他甲醛系列原料,则又陷入前述技术缺点。

[0009] 2、BP公司的专利的实质仍是采用二甲醚与甲醛为原料的两步法:其甲醛是由甲醇或二甲醚经过脱氢(或氧化脱氢)反应生成的无水甲醛;其优点是可以达到基本不含水的要求、在技术经济上可以接受;但是它仍然存在流程很长、设备很多、过程复杂、能耗高、“三废”较多、占地多、生产中仍然涉及毒性大的甲醛原料生产、投资较高、成本较高的缺点。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的在于克服现有技术存在的上述问题,提供一种制备聚甲氧基二甲醚的方法。本发明是以二甲醚为原料、直接催化反应制取聚甲氧基二甲醚,其工艺过程流程最短、生产过程简单、设备简单,反应原料不含水,生产过程也不产生水,对于提高这个反应过程的反应速度、促使反应平衡向生成产物方向转移并且可以减少副反应,能耗低、“三废”可达到近零排放;而且其投资比采用现有甲醛系列产品为原料的方法可以降低50%~70%。

[0011] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

一种制备聚甲氧基二甲醚的方法,其特征在于:以二甲醚为原料直接进行合成反应生成聚甲氧基二甲醚PODE<sub>3-5</sub>或PODE<sub>3-8</sub>。

[0012] 所述以二甲醚为原料在固定床催化反应器中进行合成反应,固定床催化反应器的内部从顶部原料二甲醚进口向下,上部气流侧装填有催化剂A,下部装填催化剂B。

[0013] 所述固定床催化反应器上部是管壳换热等温式结构,催化剂A装填在管内,管壳间通水换热移出部分反应热;反应器的下部是绝热反应催化剂层,其结构是圆桶形,催化剂B均匀堆装,在反应物料进入绝热反应催化剂层之前设置有水冷盘管或列管组件调控进入绝热反应催化剂层的温度。

[0014] 所述固定床催化反应器中进行合成反应的工艺条件是:反应压力为0.05~1.5MPa,反应温度为70℃~450℃,其中上段催化剂温度为150℃~450℃,下段催化剂温度为70℃~150℃,二甲醚气体体积计空速为800~15000hr<sup>-1</sup>;氧气的添加量为二甲醚气体体积计用量的0.5%~25%,催化剂A与催化剂B装填量之间的体积配比是1:0.5~2.5。

[0015] 所述催化剂A由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TeO、SeO、SnO、CuO、ZnO、NiO为原料,

原料按份数配料比例依序为20~70 : 2~25 : 15~55 : 0.5~5.5 : 0.2~4.5 : 3~6 : 5~10 : 1.5~12 : 1~3 : 2~5 : 3~6;至少由上述原料中选用5种以上原料配制成硝酸盐溶液,溶液浓度以质量计为10%~25%,经 $K_2CO_3$ 溶液中和反应,中和反应后的pH值7.0~7.05,过滤和去离子水洗涤、分离得到滤饼,滤饼经120℃干燥2~3小时、350℃~550℃焙烧2~3小时后,再混匀、磨细至80~120目,添加原料质量1~3%的石墨和原料质量7~10%去离子水,混匀、造粒、压制成型成为 $\Phi 5 \times 5 \times 1.5$ 或 $\Phi 6 \times 6 \times 2$ (外径 $\times$ 高 $\times$ 内径)mm的拉西环。

[0016] 所述催化剂B是采用从中等酸性的阳离子交换树脂、固体杂多酸催化剂或ZSM-5型分子筛中选择一种,采用分子筛时需经改性调节分子筛的Si/Al比 $\geq 200$ 后制成的催化剂。

[0017] 所述固定床催化反应器为一个,或者为两个,采用两个反应器时,将两个固定床催化反应器串连运行:第一个反应器为管壳换热等温式结构、或者水冷板式换热结构或水冷蛇管组式或列管式换热结构,第二个固定床催化反应器为采用均匀堆装催化剂B的绝热式床层结构。

[0018] 所述反应产物经过吸附脱酸塔吸附脱除有机酸,吸附脱酸塔至少为两个,其中一个吸附塔在运行时,另一个则处于再生阶段;吸附脱酸塔内装填有固体碱吸附剂。吸附脱酸是采用变温吸附技术,吸附脱酸过程是在常温进行,吸附剂再生解吸过程在100℃~300℃进行。

[0019] 所述固体碱吸附剂为阴离子树脂、固体超强碱吸附剂或者负载型固体碱的吸附剂,其载体为活性炭、分子筛或 $Al_2O_3$ 。

[0020] 所述反应产物经过常规的两塔精馏分离,第一精馏塔是加压精馏塔,第二精馏塔是常压精馏塔,未反应的和反应生成的低沸点物料和DMM $_n$ 中 $n \geq 5$ 或 $\geq 6$ 的物料均循环回到固定床催化反应器作为原料利用。

[0021] 所述固定床催化反应器分成为两个反应器时,可以将其中的固定床绝热催化反应器与蒸馏分离塔偶合成一体成为催化反应蒸馏塔的方式运行。

[0022] 采用本发明的优点在于:

一、本发明的工艺流程最短、生产过程简单、设备简单,反应原料不含水、生产过程也不产生水、对提高这一反应过程的反应速度和对反应平衡向生成产物方向移动均有利,能耗低、“三废”可达到近零排放、占地可减少60%以上、投资可减少50%~70%、成本明显低。

[0023] 二、本发明生成不含水的产品,对合成反应速度、对反应平衡、对减少副反应(减少甲酸等有害杂质)均有利,产品无需经过脱水处理即可达到含水 $\leq 0.1\%$ 的质量要求。

[0024] 三、采用本发明后,DMM3+的单程转化率可以提高10个百分点(提高约35~40%),对减少投资、降低能耗、降低物耗、减少污染和 $CO_2$ 排放、降低成本均有显著作用。

## 附图说明

[0025] 图1为本发明复合式固定床催化反应器结构示意图;

图2为本发明采用两个固定床催化反应器工艺流程框图;

图3为本发明采用一个固定床催化反应器工艺流程框图;

图4为本发明采用将第二个固定床催化反应器与蒸馏分离塔偶合成一体形成催化反应精馏塔的工艺流程框图。

[0026] 图中标记为:1、原料进口混合分布器,2、气液分布器,3、上管板,4、等温反应段,5、

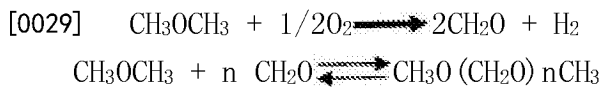
反应管,6、催化剂A,7、下管板,8、水冷盘管组件,9、循环反应物料进口分布器,10、催化剂B,11、耐火球填料,12、反应后物料汇集器,a、气体物料进口,b、液体物料进口,c、人孔,d、等温段水进口,e、等温段水出口,f、冷却盘管水进口,g、冷却盘管水出口,h、循环反应物料进口,i、反应产物出口。

### 具体实施方式

#### [0027] 实施例1

一种制备聚甲氧基二甲醚的方法,以二甲醚为原料直接进行合成反应生成聚甲氧基二甲醚PODE<sub>3-5</sub>或PODE<sub>3-8</sub>。

[0028] 进一步地说明,以二甲醚为原料直接进行合成反应,反应产物经过常规的吸附脱除微量的有机酸后,经过常规的两塔精馏分离制得聚甲氧基二甲醚PODE<sub>3-5</sub>或PODE<sub>3-8</sub>。主要反应如下:氧气添加量为二甲醚气态进料量的0.5%~25%。



所述以二甲醚为原料在固定床催化反应器中进行合成反应,固定床催化反应器的内部从顶部原料二甲醚进口向下,上部气流侧装填有催化剂A,下部装填催化剂B。

[0030] 固定床催化反应器的结构见附图1,其上部是管壳换热等温式结构,催化剂A装填在管内,管壳间通水换热移出反应热;反应器的下部是绝热反应催化剂层,其结构是圆桶形、催化剂B均匀堆装即可,在反应物料进入绝热反应催化剂层之前设置有水冷盘管或列管组件调控进入绝热反应催化剂层的温度。

[0031] 所述固定床催化反应器中进行合成反应的工艺条件是:反应压力为0.05~1.5MPa,反应温度为70℃~450℃,其中上段催化剂温度为150℃~450℃,下段催化剂温度为70℃~150℃,二甲醚空速为800~15000hr<sup>-1</sup>(气体体积%);氧气的添加量为二甲醚用量的0.5%~25%(气体体积%),催化剂A与催化剂B装填量之间的体积配比是1:0.5~2.5。

[0032] 所述催化剂A由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TeO、SeO、SnO、CuO、ZnO、NiO为原料,原料按份数配料比例依序为20~70:2~25:15~55:0.5~5.5:0.2~4.5:3~6:5~10:1.5~12:1~3:2~5:3~6;至少由上述11种原料中选用5种以上原料配制成硝酸盐溶液,溶液浓度以质量计为10%~25%,经K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中和反应,中和反应后的pH值7.0~7.05,过滤和去离子水洗涤、分离得到滤饼,滤饼经120℃干燥2~3小时、350℃~550℃焙烧2~3小时后,再混匀、磨细至80~120目,添加原料质量1~3%的石墨和原料质量7~10%去离子水,混匀、造粒、压制成型成为Φ5x5x1.5或Φ6x6x2(外径x高x内径)mm的拉西环。

[0033] 所述催化剂B是采用从中等酸性的阳离子交换树脂、固体杂多酸催化剂或ZSM-5型分子筛中选择一种,经改性调节分子筛的Si/Al比≥200后制成的催化剂。

[0034] 所述反应产物经过吸附脱酸塔吸附脱除有机酸,吸附脱酸塔至少为两个,其中一个吸附塔在运行时,另一个则处于再生阶段;吸附脱酸塔内装填有固体碱吸附剂。吸附脱酸是采用变温吸附技术,吸附脱酸过程是在常温进行,吸附剂再生解吸过程是在100℃~300℃进行。

[0035] 所述固体碱吸附剂为阴离子树脂、固体超强碱吸附剂或者负载型固体碱的吸附剂,其载体为活性炭、分子筛或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0036] 所述反应产物经过常规的两塔精馏分离,第一精馏塔是加压精馏塔,第二精馏塔是常压精馏塔,未反应的和反应生成的低沸点物料(二甲醚、甲醛、甲酸甲酯等低沸点物料)和 $\text{DMM}_n$  中 $n \geq 5$ 或 $\geq 6$ 的物料均循环回到固定床催化反应器作为原料利用。第一精馏塔是加压精馏塔,运行压力为 $0.40 \sim 1.0 \text{MPa}$ ,塔顶馏出轻馏份甲缩醛、塔中部馏出未反应的甲醛、甲醇、 $\text{PODE}_2$ 送回固定床催化反应器用作原料循环;塔底馏出物送到第二精馏塔;第二精馏塔是常压精馏塔,运行压力为 $0.01 \sim 0.40 \text{MPa}$ ;第二精馏塔的塔底馏出物为 $\geq \text{PODE}_5$ 或 $\geq \text{PODE}_6$ 的混合物、送回固定床催化反应器循环使用;第二精馏塔的塔顶馏出物  $\text{PODE}_{3-4}$  或  $\text{PODE}_{3-5}$ 是聚甲氧基二甲醚产品。

#### [0037] 实施例2

本实施例与上述实施例基本相同,主要区别如下:

复合固定床催化反应器采用分成两个固定床催化反应器串连运行、两个固定床催化反应器中按顺序分别装填催化剂A和催化剂B;此时,第一个固定床催化反应器应是管壳换热等温式结构(也可以采用水冷板式换热或水冷蛇管组式换热结构);第二个固定床催化反应器则是采用均匀堆装催化剂B的绝热式床层结构。工艺流程框图见图2。

[0038] 将所述复合固定床催化反应器分成为两个反应器时,可以采用将第二个固定床绝热催化反应器与蒸馏分离塔偶合成一体形成催化反应精馏塔。催化反应精馏塔的塔底部的馏出物料经过吸附脱酸后,送到常压精馏塔,常压精馏塔的塔底馏出物为 $\geq \text{PODE}_5$ 或 $\geq \text{PODE}_6$ 的混合物,送回催化反应精馏塔循环利用;常压精馏塔的塔顶馏出物  $\text{PODE}_{3-4}$ 、或  $\text{PODE}_{3-5}$ 是聚甲氧基二甲醚生产成品。工艺流程框图见图4。

#### [0039] 实施例3

本实施例提供一种以二甲醚为原料、采用装填有催化剂A和催化剂B的复合固定床反应器(其结构见附图1)制备聚甲氧基二甲醚的方法,工艺过程见附图3,其反应条件如下:

复合固定床反应器的上部装填催化剂A、下部装填催化剂B,A:B=1:1.8、催化剂用量:A为36毫升、B为64毫升。

[0040] 按催化剂A装填量,要求二甲醚的空速(气态)为 $3000 \text{h}^{-1}$ ,即 $0.5 \text{L}/\text{min}$ ,要求氧气进料气量为 $0.05 \text{L}/\text{min}$ 。

[0041] 反应压力为  $0.5 \text{MPa}$ ,催化剂层反应温度:上部 $360^\circ\text{C}$ 、下部 $120^\circ\text{C}$ 。

[0042] 投料30分钟,反应压力、反应温度均达到上述要求,二甲醚空速(气体计)达到 $1000 \text{h}^{-1}$ 时开始按进气体积比例添加氧气,逐渐提高二甲醚空速,并且按配比要求、相应提高配入氧气,共计经过1.5小时,二甲醚气态空速达到 $\sim 3000 \text{h}^{-1}$  [ $5.0 \text{L}$ (气态)/ $\text{min}$ ]、氧气添加量为二甲醚的10% ( $0.5 \text{L}/\text{min}$ ),进入稳定运行。稳定运行时,反应器出口产品分析结果见表1。

[0043] 从表1的分析数据可以知道:采用本专利技术实施例3中制取聚甲氧基二甲醚时,二甲醚的单程转化率达到85.35%; $\text{PODE}_{2+}$ 目标产物的选择性达到66.09%, $\text{PODE}_{3+}$ 目标产物单程收率达到46.31%,与现有的甲醛法单程收率相比较, $\text{PODE}_{3+}$ 产物单程收率可以提高35%~46%。

[0044] 表1 实施例子的运行条件及数据表

分析结果	实施例3	实施例4	备注
反应压力 MPa	0.5	0.7	
反应温度 °C 上部	360	320	
反应温度 °C 下部	120	125	
二甲醚空速 h <sup>-1</sup> (气态)	3000	4000	
氧气进料比例 % (气态)	10	8	
反应产物中目标组分含量、% (质量)			
PODE <sub>2</sub> % (质量)	19.78	20.34	
PODE <sub>3</sub> % (质量)	17.55	18.89	
PODE <sub>4</sub> % (质量)	12.07	11.76	
PODE <sub>5</sub> % (质量)	8.16	7.59	
PODE <sub>6</sub> % (质量)	4.59	3.89	
PODE <sub>7</sub> 6% (质量)	2.72	1.33	
PODE <sub>8</sub> % (质量)	1.22	0.43	
PODE <sub>2+</sub> % (质量)	66.09	64.53	单程收率
PODE <sub>3+</sub> % (质量)	46.31	44.19	单程收率
PODE <sub>2</sub> /PODE <sub>3+</sub> %	29.93	31.52	选择性
PODE <sub>5</sub> /PODE <sub>6+</sub> %	70.07	68.48	选择性
二甲醚 单程转化率 %	85.35	85.10	转化率

#### 实施例 4

本实施例提供一种以二甲醚为原料、采用装填有催化剂A和催化剂B的复合固定床反应器(其结构见附图1)制备聚甲氧基二甲醚的方法,工艺过程见附图3,其反应条件如下:

复合固定床反应器的上部装填催化剂A、下部装填催化剂B, A:B=1:1.2、催化剂用量:A为45毫升、B为54毫升。

[0045] 按催化剂A装填量,要求二甲醚的空速(气态)为4000h<sup>-1</sup>,即6.7L/min,要求氧气进料气量为0.54L/min。

[0046] 反应压力为 0.7MPa,反应温度:上部360°C、下部120°C。

[0047] 投料30分钟,反应压力、反应温度均达到上述要求,二甲醚空速(气体计)达到1000h<sup>-1</sup>时开始按进气体积比例添加氧气,逐渐提高二甲醚空速,并且按配比要求、相应提高配入氧气,共计经过1.5小时,二甲醚气态空速达到~4000h<sup>-1</sup>[0.67L(气态)/min]、氧气添加量为二甲醚的8%(0.054L/min),进入稳定运行。稳定运行时,反应器出口产品分析结果见表1。

[0048] 从表1的分析数据可以看出:采用本专利技术实施例4中制取聚甲氧基二甲醚时,二甲醚的单程转化率达到85.10%;PODE<sub>2+</sub>目标产物的选择性达到64.53%,PODE<sub>3+</sub>目标产物单程收率达到44.19%,与现有的甲醛法单程收率相比较,PODE<sub>3+</sub>目标产物单程收率提高了32%~43%。



**[0049] 实施例5**

本实施例结合附图1对本发明中的固定床催化反应器进行说明。

[0050] 如图所示, 如图所示, 一种用于制备聚甲氧基二甲醚的复合式固定床催化反应器, 复合式固定床催化反应器上部是管壳换热等温式结构, 管壳换热等温式结构的管内用于装填催化剂, 下部是用于堆装绝热反应催化剂的反应段, 例如, 上部装填催化剂A, 下部堆装催化剂B。

[0051] 所述复合式固定床催化反应器顶部设置有原料进口混合分布器1, 原料进口混合分布器1上设置有气体物料进口a和液体物料进口b, 原料进口混合分布器1下方设置有气液分布器2。

[0052] 所述管壳换热等温式结构为管壳式换热器, 管壳式换热器的反应管5内装填催化剂, 管壳间通水, 管壳式换热器的等温反应段4上设置有等温段水进口d和等温段水出口e。气液分布器2位于管壳式换热器的上管板3上方。

[0053] 所述管壳式换热器的下管板7和堆装绝热反应催化剂的反应段之间设置有用于调控反应物料进入绝热反应催化剂层温度的水冷盘管组件8或列管组件, 如图所示, 水冷盘管组件上设置有冷却盘管水进口f和冷却盘管水出口g。

[0054] 所述绝热反应催化剂均匀堆装在绝热反应催化剂层中。

[0055] 所述水冷盘管或列管组件与绝热反应催化剂层之间设置有循环反应物料进口管道和循环反应物料进口分布器9, 循环反应物料进口分布器9与循环反应物料进口h连通, 循环反应物料进口分布器9下方设置有气液分布器2。

[0056] 所述复合式固定床催化反应器底部设置有反应后物料汇集器12, 反应后物料汇集器12与复合式固定床催化反应器上的反应产物出口i连通, 反应后物料汇集器12设置在复合式固定床催化反应器底部且位于用于承托催化剂层的耐火球填料11中。

[0057] 所述反应后物料汇集器12上均匀设置有多个用于反应后物料通过的通孔。

[0058] 所述复合式固定床催化反应器顶部、中部和底部均设置有人孔c。

[0059] 所述复合式固定床催化反应器为一个复合式反应器或分开设置为两个反应器, 采用设置两个固定床催化反应器时, 两个固定床催化反应器串连运行: 第一个反应器为管壳换热等温式结构或水冷板式换热结构或水冷蛇管组式或列管式换热结构, 第二个固定床催化反应器为绝热式床层结构。

[0060] 所述固定床催化反应器分成为两个反应器时, 还可以将其中的固定床绝热催化反应器与蒸馏分离塔偶合成一体成为催化反应蒸馏塔的方式运行。

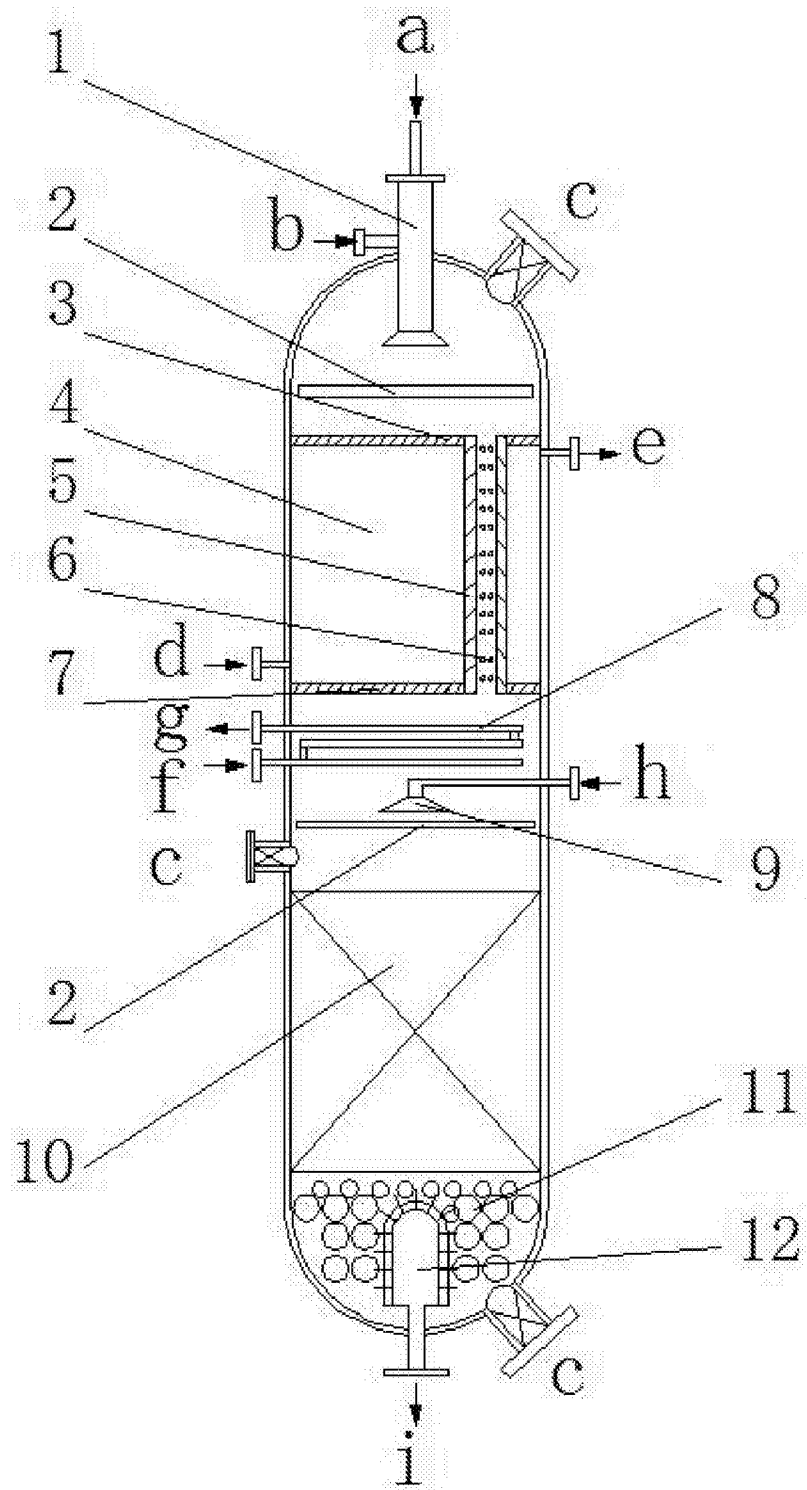


图1

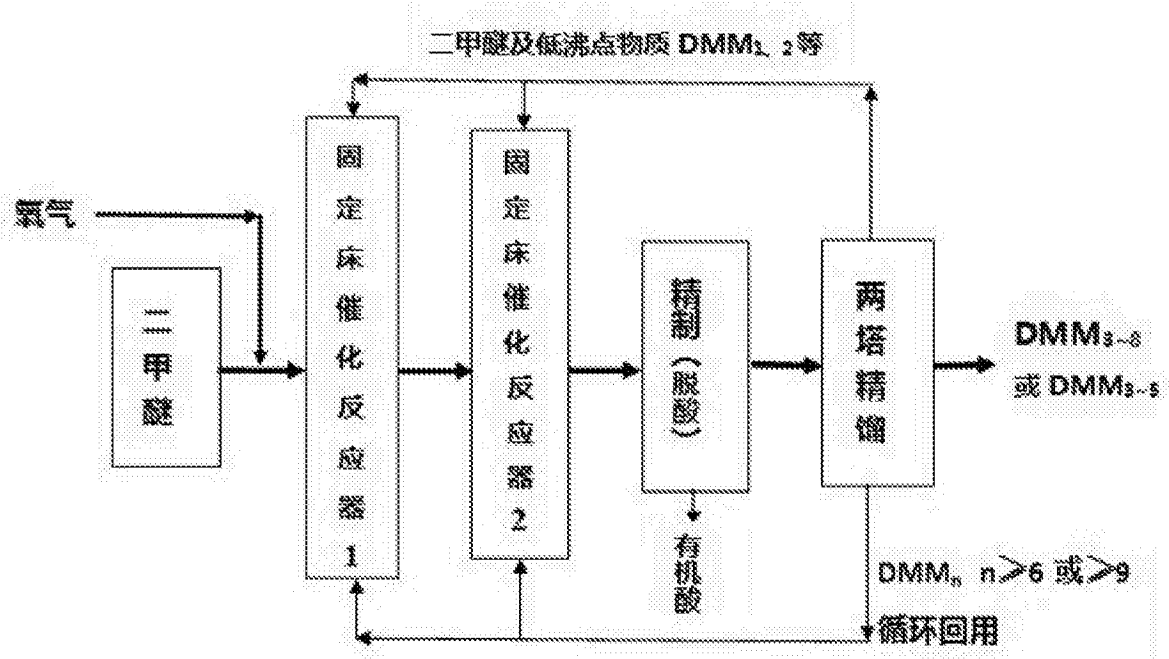


图2

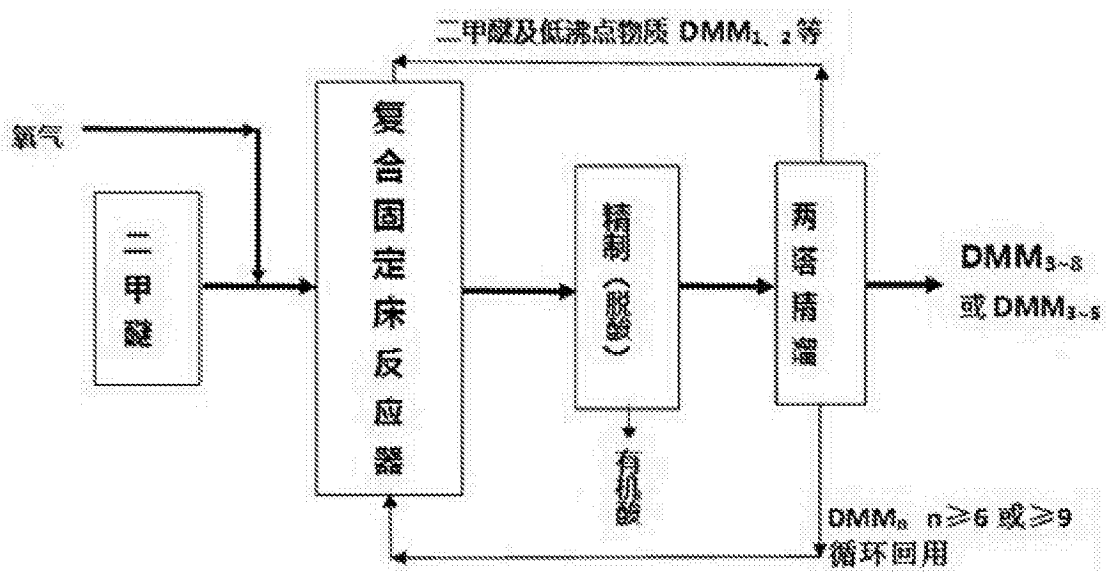


图3

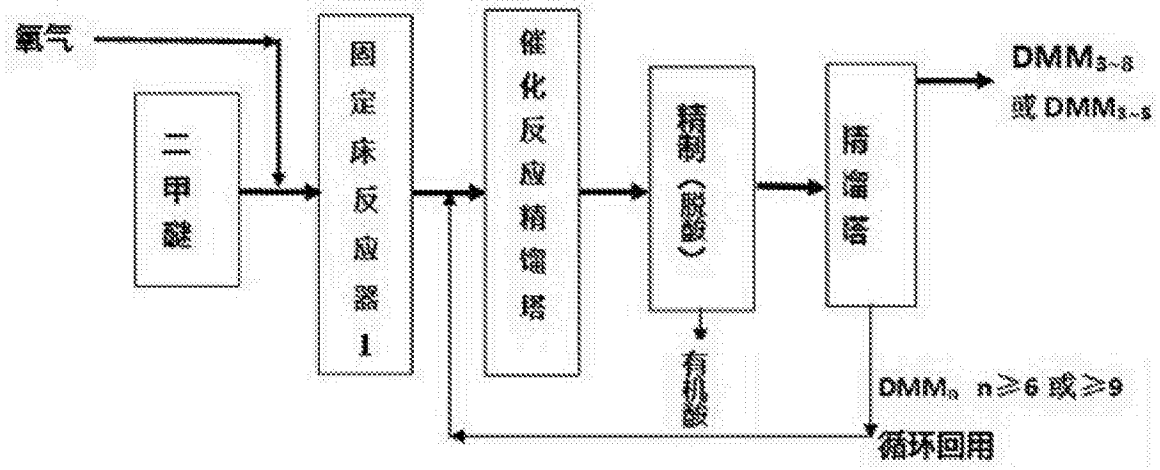


图4