

(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
2013 年 11 月 21 日 (21.11.2013)



(10) 国际公布号
WO 2013/170752 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 1/24 (2006.01) C07C 11/04 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/075653
- (22) 国际申请日: 2013 年 5 月 15 日 (15.05.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210150227.5 2012 年 5 月 16 日 (16.05.2012) CN
201210239790.X 2012 年 7 月 12 日 (12.07.2012) CN
201210239797.1 2012 年 7 月 12 日 (12.07.2012) CN
- (71) 申请人: 中国石油化工股份有限公司 (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区朝阳门北大街 22 号, Beijing 100728 (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: 邵百祥 (SHAO, Baixiang); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 沈伟 (SHEN, Wei); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 何志 (HE, Zhi); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。 吴一鸣 (WU, Yiming); 中国上海市浦东新区浦东北路 1658 号, Shanghai 201208 (CN)。
- (74) 代理人: 北京聿宏知识产权代理有限公司 (YUHONG INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市西城区宣武门外大街 6 号庄胜广场第一座西翼 713 室吴大建/刘华联, Beijing 100052 (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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE

(54) 发明名称: 一种用于生产乙烯的设备及生产方法

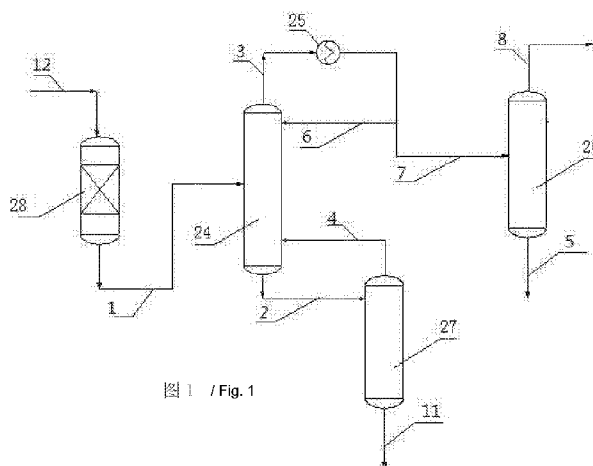


图 1 / Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a device and a method for producing ethylene. The device for producing ethylene comprises: a reactor; a first separation tower, connected to the reactor; a second separation tower, the middle and upper parts of the second separation tower being connected to the bottom of the first separation tower, and the top of the second separation tower being connected to the middle and lower parts of the first separation tower; a first condenser, an inlet of the first condenser being connected to the top of the first separation tower, and an outlet of the first condenser being connected to the middle and upper parts of the first separation tower; and a third separation tower, used for receiving a second part in a first condensate from the condenser and performing separation on the received part. The present invention also relates to a method for producing ethylene by using the foregoing device. By means of the device and method of the present invention, the defect of inadequate ethylene recycling in the prior art is avoided, the yield of ethylene is increased, and the power consumption is reduced; besides, the operation is easier.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2013/170752 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

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, 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,

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及一种用于生产乙烯的设备及生产方法。所述用于生产乙烯的设备, 包括: 反应器; 第一分离塔, 其与反应器连接; 第二分离塔, 所述第二分离塔的中上部与第一分离塔的底部连接, 所述第二分离塔的顶部与第一分离塔的中下部连接; 第一冷凝器, 所述第一冷凝器的入口与第一分离塔的塔顶连接, 所述第一冷凝器的出口与第一分离塔的中上部连接; 第三分离塔, 用于接收来自冷凝器的第一冷凝液中的第二部分并对其进行分离。本发明还涉及一种使用上述设备生产乙烯的方法。使用本发明的设备和方法避免了现有技术乙烯回收不完全的缺点, 提高了乙烯的收率, 减少了能耗; 另一方面操作更加容易。

一种用于生产乙烯的设备及其生产方法

关联申请

本发明要求了申请日为 2012 年 5 月 16 日的中国专利申请 CN201210150227.5 和申请日均为 2012 年 7 月 12 日的中国专利申请 CN201210239790.X 和 CN201210239797.1 的优先权，其全部内容通过引用而包含于本发明中。

技术领域

本发明涉及一种用于生产乙烯的设备及其生产方法，具体涉及一种乙醇脱水生产乙烯的设备及其生产方法。

背景技术

乙烯是一种重要的大宗有机化工基本原料，主要用来生产聚乙烯、聚氯乙烯、环氧乙烷/乙二醇、乙苯/苯乙烯、醋酸乙烯等多种有机化工产品。目前，国内外乙烯生产方法主要采用石油原料催化裂解法生产。近几年对非石油原料生产乙烯的研究有新的突破，特别是乙醇脱水生产乙烯技术。该技术是以来源于生物质的乙醇为原料，这样可避免对石油资源的依赖。对贫油且以农业为主的国家及地区，生产乙醇的原料易得且有保证，为生产乙烯奠定了足够的原料基础，可解决化石资源短缺和环境污染严重的难题。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，原料的来源日趋广泛，原料的成本也更趋合理，使得乙醇脱水制乙烯技术备受重视。

乙醇制乙烯，其关键因素在于研究一种新的经济性强和具有市场竞争力的工艺，主要的研究目标是改进工艺流程，降低乙醇单耗，增加装置效益。

乙醇脱水制乙烯的工艺方法中，在国内外已经公开的文献或者专利中有许多方法，其基本工艺主要分为固定床工艺和流化床工艺。ABB Lummus 公司曾在七十年代末提出用流化床技术进行乙醇脱水反应制取乙烯(USP4134926)，但该项技术尚未得到工业化应用。目前工业应用的主要为固定床工艺，包括等温固定床工艺和绝热固定床工艺。

最初的乙醇脱水反应在列管式固定床中进行，反应压力为常压，采用直接加热或者利用加热介质(如熔盐)间接加热的方式为反应提供反应热。在反应过程中，反应温度与物料流速是关键因素，如果温度太高或者物料流速太低，就会导致其他副产物的生成，但是如

果增加流速,乙醇的转化率又会下降为了解决这一矛盾,美国专利(USP4232179)提出了乙醇脱水反应的绝热工艺,即乙醇脱水反应在绝热固定床中进行,反应物料在进入反应器前加热到反应所需温度,以保证反应的正常进行。之后,他们又提出了三段式绝热固定床反应工艺(USP4396789),并在二十世纪八十年代初利用该工艺建立 6 万吨/年乙烯装置。该工艺采用三个串联的绝热固定床反应器,用一个炉子来预热每一个反应器进口的乙醇和蒸汽混合进料,未反应乙醇和乙醚等副产物实行循环。蒸汽的加入减少了反应结焦,延长了催化剂的寿命,提高了产率。装置运行数据表明,在反应器进口温度为 450℃时,乙醇转化率达到 98,催化剂再生周期至少一年。另外 Halcon/SD 公司在二十世纪七十年代开发了绝热或等温固定床的双模式技术,其中等温固定床技术得到了工业化应用。装置运行数据表明:在反应温度 318℃、液体空速(LHSV)0.23 小时⁻¹的条件下,乙烯选择性 96.8%(摩尔),乙醇转化率 99.1%,催化剂再生周期 8 个月。以后, Halcon/SD 公司又开发了多段绝热固定床反应工艺:乙醇在水蒸汽稀释后进入多段绝热固定床反应中脱水生成乙烯,反应气体经洗涤、压缩、碱洗和干燥后再进行低温精馏,最后得到聚合级乙烯产品。试数据表明:在反应温度 465℃,液体空速(LHSV) 0.8 小时⁻¹和蒸汽,乙醇比为 3:1 的条件下,乙烯选择性 99.4%(摩尔),乙醇转化率 99.9%,催化剂再生周期 8 个月。Lummus 公司早在二十世纪六十年代实现了固定床工艺的工业化。该工艺采用列管式等温反应器,采用热油系统来提供反应所需的热量。硅-铝催化剂再生周期为 3 周,每再生一次需 3 天。在反应温度 315℃、反应压力 0.16MPa 条件下,乙烯选择性约 94%(摩尔),乙醇转化率 99%。

现有文献或报道中,较少涉及乙烯脱水制乙烯中产物的分离工艺及如何提高乙烯收率的问题,特别是回收轻组分物流和重组分物料中的乙烯的技术问题。目前工业装置的分离工艺是采用两塔流程,粗乙烯先进入乙烯精馏塔,塔顶轻组分经部分冷凝后气相外排,液相送至轻组分汽提塔,脱除液相中的轻组分,以获得 99.99%精乙烯。该工艺,虽可获得 99.99%精乙烯,但由于采用汽提蒸馏塔的工艺脱除轻组分,以及不回收重组分物流中的乙烯,存在乙烯损失的问题。专利(ZL200710040705.64)提出采用绝热闪蒸的方法,回收乙烯精馏塔釜液中的乙烯,虽可回收部分乙烯,但回收效率不高。本发明提供一种新的一种生物质乙醇脱水制乙烯的分离精制工艺,该方法具有乙烯回收效率高、能耗低、产品质量好的特点。

另外,现有文献或报道中,也较少涉及乙醇脱水制乙烯中有机废水的处理工艺的问题,特别是如何降低原料乙醇消耗、有机废水资源化利用的技术问题。目前工业装置的有机废水不经过处理直接进入装置外的污水处理装置,一方面是有机废水中的有机物、特别是乙醇没有得到资源化利用,使乙醇消耗增加,另一方面是因为废水中有机物浓度较高,使界

区外的污水处理装置处理污水的难度增加，处理成本也增加。专利 CN101376551B 提出采用四个单元工艺的处理方法处理乙醇脱水制乙烯中的有机废水，存在工艺复杂、流程长、投资大等问题。

发明内容

本发明的目的在于解决上述现有技术中存在的乙烯收率低，且生产过程中产生的有机废水没有得到充分处理，或虽经处理但存在工艺复杂、流程长、投资大等问题。本发明提供了提供一种新的生产乙烯的设备及生产方法，利用该设备或方法生产得到的乙烯具有的收率高，能耗低的优点，且可工艺简单、流程短、投资少的对有机废水资进行处理。

本发明提供了一种生产乙烯的设备，包括：

反应器，用于将乙醇进行脱水反应制得含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流；

第一分离塔，其与反应器连接，用于对来自反应器的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流进行分离，从而在第一分离塔的塔顶得到含乙烯的第一轻组分，在第一分离塔的塔底得到含乙烯的第一重组分；

第二分离塔，所述第二分离塔的中上部与第一分离塔的底部连接，所述第二分离塔的顶部与第一分离塔的中下部连接，所述第二分离塔接收来自第一分离塔的塔底的含乙烯的第一重组分并对其进行分离，从而在第二分离塔的塔顶得到含乙烯的第二轻组分并将其返回至第一分离塔的中下部，并且在第二分离塔的塔底得到第二重组分并将其排出；

第一冷凝器，所述第一冷凝器的入口与第一分离塔的塔顶连接，所述第一冷凝器的出口与第一分离塔的中上部连接，所述第一冷凝器对来自第一分离塔的塔顶的含乙烯的第一轻组分进行冷凝得到第一冷凝液，并将所得到的第一冷凝液中的第一部分返回至第一分离塔的中上部；

第三分离塔，用于接收来自冷凝器的第一冷凝液中的第二部分并对其进行分离，从而在第三分离塔的塔底得到液相乙烯，在第三分离塔的塔顶得到第三轻组分。

在上述本发明的用于生产乙烯的设备的一个优选实施方式中，所述设备还包括：

第二冷凝器，其与第三分离塔的顶部连接，用于接收来自第三分离塔顶部的第三轻组分，并将其冷凝得到第二冷凝液；

第一回流罐，其分别与第二冷凝器和第三分离塔连接，用于接收来自第二冷凝器的第二冷凝液，并将所述第二冷凝液返回至第三分离塔中上部。

在本发明的用于生产乙烯的设备的一个实施方式中，所述反应器与第一分离塔之间的

连接,可通过常规的各种方式连接,包括直接连接或通过干燥器或冷却器等连接,以将所述乙烯物流处理成适合作为第一分离塔进料的物流。

在上述本发明的用于生产乙烯的设备的一个优选实施方式中,所述设备还包括:

急冷塔,其连接于反应器与第一分离塔之间,用于接收来自反应器的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流并用水将其冷却冲洗,从而在所述急冷塔的顶部得到冷却处理的乙烯物流并将其通入所述第一分离塔,而在所述急冷塔的底部得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的有机废水;

第四分离塔,所述第四分离塔与急冷塔的底部连接,用于接收来自急冷塔底部的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的有机废水并对其进行分离,从而在第四分离塔的塔底得到水物流,而在第四分离塔的塔顶得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的第四轻组分。

在上述本发明的用于生产乙烯的设备的一个优选实施方式中,所述设备还包括:

第三冷凝器,其与第四分离塔的顶部连接,用于接收来自第四分离塔顶部的第四轻组分,并将其冷凝得到第三冷凝液;

第二回流罐,其分别与第三冷凝器和第四分离塔连接,用于接收来自第二冷凝器的第三冷凝液,并且将第三冷凝液中的第一部分回流至第四分离塔的中上部,同时将第三冷凝液的第二部分排出。

在上述本发明的用于生产乙烯的设备的一个优选实施方式中,所述第一分离塔的操作温度为 $-35\sim 30^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $1.3\sim 4.5\text{MPaG}$,理论塔板数为 $50\sim 140$ 。

在上述本发明的用于生产乙烯的设备的一个优选实施方式中,所述第二分离塔的操作温度为 $-15\sim 80.0^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $1.0\sim 4.0\text{MPaG}$,理论塔板数为 $2\sim 50$ 。

在上述本发明的用于生产乙烯的设备的一个优选实施方式中,所述第三分离塔的操作温度为 $-45.0\sim -10.0^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $1.2\sim 4.3\text{MPaG}$,理论塔板数为 $2\sim 60$ 。

在上述本发明的用于生产乙烯的设备的一个优选实施方式中,所述第三分离塔的操作温度为 $30.0\sim 210.0^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $0\sim 1.0\text{MPaG}$,理论塔板数为 $2\sim 98$ 。

在本发明的设备中,所述第一分离塔和第三分离塔优选精馏塔,所述第二分离塔和第四分离塔优选气提塔;

本发明还提供了一种上述的设备生产乙烯的方法,包括:

1) 将乙醇通入反应器中进行脱水反应得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流;

2) 将步骤 1) 中得到的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流通

入第一分离塔进行分离，从而在第一分离塔的塔顶得到含乙烯的第一轻组分，在第一分离塔的塔底得到含乙烯的第一重组分；

3) 将步骤 2) 中得到的含乙烯的第一重组分通入第二分离塔的中上部，所述第一重组分在第二分离塔中进行分离，从而在第二分离塔的塔顶得到含乙烯的第二轻组分，并将其返回至第一分离塔的中下部，并且在第二分离塔的塔底得到第二重组分并将其排出；与此同时，将步骤 2) 中得到的含乙烯的第一轻组分通入第一冷凝器得到第一冷凝液，将得到的第一冷凝液中的第一部分返回至第一分离塔的中上部；

4) 将第一冷凝液中的第二部分通入第三分离塔，从而在第三分离塔的塔底得到液相乙烯，在第三分离塔的塔顶得到第三轻组分。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述方法还包括：

5) 将步骤 4) 得到的第三轻组分通入第二冷凝器得到第二冷凝液；

6) 将步骤 5) 得到的第二冷凝液通入第一回流罐，然后经第一回流罐将第二冷凝液返回至第三分离塔中上部。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述方法还包括：

所述步骤 1) 的制得含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流在通入步骤 2) 所述的第一分离塔之前，先通入急冷塔中用水将其冷却冲洗，然后再将在急冷塔顶部得到的冷却处理的乙烯物流通入第一分离塔，所述急冷塔底部得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的有机废水；将所述有机废水通入第四分离塔，从而在第四分离塔塔底得到以体积计小于 20ppm 的有机物的水物流，在第四分离塔塔顶得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的第四轻组分。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述方法还包括：

将所述第四轻组分通入第三冷凝器得到第三冷凝液；然后将第三冷凝液通入第二回流罐，经第二回流罐将第三冷凝液的第一部分回流至第四分离塔中上部，同时将第三冷凝液的第二部分排出。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述第一分离塔的操作温度为 $-35\sim 30^{\circ}\text{C}$ ，操作压力为 $1.3\sim 4.5\text{MPaG}$ ，理论塔板数为 $50\sim 140$ 。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述第二分离塔的操作温度为 $-15\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，操作压力为 $1.0\sim 4.0\text{MPaG}$ ，理论塔板数为 $2\sim 50$ 。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述第三分离塔的操作温度为 $-45\sim -10^{\circ}\text{C}$ ，操作压力为 $1.2\sim 4.3\text{MPaG}$ ，理论塔板数为 $2\sim 60$ 。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述第三分离塔的操作温度

为 30~210℃，操作压力为 0~1.0MPaG，理论塔板数为 2~98。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述第一冷凝液的第一部分和第一冷凝液的第二部分的重量比为 1~6: 1。

在上述本发明的生产乙烯的方法的一个优选实施方式中，所述第三冷凝液的第一部分和第三冷凝液的第二部分的重量比为 0.1~6: 1。

在本发明的方法中，所述反应器中的反应催化剂选自 γ -Al₂O₃、ZSM 分子筛、 β 分子筛、丝光沸石中的一种或多种。也可以根据需要选自其他任何一种或多种催化剂的组合。

本发明的有益效果为：

1) 使用本发明的设备和方法避免了现有技术乙烯回收不完全的缺点，提高了乙烯的收率，减少了能耗；另一方面操作更加容易。经试验证明采用本发明的技术方案，粗乙烯分离能耗降低 13.25%，乙烯产品纯度得到进一步提高，残留在重组分中的乙烯量从 22% 降低至 3%，乙烯产品纯度和收率得到进一步提高，取得了较好的技术效果。

2) 使用本发明的设备和方法脱除有机废水中的乙醇、乙醚及少量乙烯、碳三及其以上烃的有机物，使有机废水中的有机物、特别是乙醇得到资源化利用，降低了原料乙醇的消耗；同时，经本发明工艺处理后，贫有机废水中含有极微量的有机物，使界区外的污水处理装置较易处理，处理成本也降低。经试验证明采用本发明的技术方案，具有工艺简单、流程短及投资少的特点，对于万吨级的装置，可回收有机废水中粗乙醇 222 吨/年(浓度约为 80%wt)，有机废水中有机物浓度从 0.265% 降至 20ppm 以下，取得了较好的技术效果。

附图说明

图 1 为本发明的设备的一个具体实施方式的示意图。

图 2 为本发明的设备的另一个具体实施方式的示意图。

图 3 为本发明的设备的另一个具体实施方式的示意图。

附图标记：

1-含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流、2-含乙烯的第一重组分、3-含乙烯的第一轻组分、4-含乙烯的第二轻组分、5-液相乙烯、6-第一冷凝液的第一部分、7、第一冷凝液的第二部分、8-第三轻组分、9-第一气相物流、10-第二冷凝液、11-第二重组分、12-乙醇物流、13-反应产物气体物流、14、冷却水、15-冷却处理的乙烯物流、16-有机废水、17-水物流、19-第四轻组分、20-第三冷凝液、21-第三冷凝液的第一部分、22-第三冷凝液的第二部分、23-第二气相物流。
24-第一分离塔、25-第一冷凝器、26-第三分离塔、27-第二分离塔、28-反应器、29-第二冷

凝器、30-第一回流罐、31-急冷塔、32-第四分离塔、33-第三冷凝器、34-第二回流罐。

具体实施方式

以下结合附图和实施例对本发明进行详细说明，但本发明的范围并不限于以下实施例。需要说明的是，只要不构成冲突，本发明中的各个实施例以及各实施例中的各个特征可以相互结合，所形成的技术方案均在本发明的保护范围之内。

实施例 1

如图 1 所述，本发明装置包括：

反应器 28，用于将乙醇进行脱水反应制得含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流 1；

第一分离塔 24，其与反应器 28 连接，用于对来自反应器 28 的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流 1 进行分离，从而在第一分离塔 24 的塔顶得到含乙烯的第一轻组分 3，在第一分离塔的塔底得到含乙烯的第一重组分 2；

第二分离塔 27，所述第二分离塔 27 的中上部与第一分离塔 24 的底部连接，所述第二分离塔 27 的顶部与第一分离塔 24 的中下部连接，所述第二分离塔 27 接收来自第一分离塔 24 的塔底的含乙烯的第一重组分 3 并对其进行分离，从而在第二分离塔 27 的塔顶得到含乙烯的第二轻组分 4 并将其返回至第一分离塔 24 的中下部，并且在第二分离塔 27 的塔底得到第二重组分 11 并将其排出；

第一冷凝器 25，所述第一冷凝器 25 的入口与第一分离塔 24 的塔顶连接，所述第一冷凝器 25 的出口与第一分离塔 24 的中上部连接，所述第一冷凝器 25 对来自第一分离塔 25 的塔顶的含乙烯的第一轻组分 3 进行冷凝得到第一冷凝液，并将所得到的第一冷凝液中的第一部分 6 返回至第一分离塔 24 的中上部；

第三分离塔 26，用于接收来自第一冷凝器 25 的第一冷凝液的第二部分 7 并对其进行分离，从而在第三分离塔 26 的塔底得到液相乙烯 5，在第三分离塔的塔顶得到第三轻组分 8。

实施例 2

如图 2 所示，在实施例 1 的装置中进一步包括：

第二冷凝器 29，其与第三分离塔 26 的顶部连接，用于接收来自第三分离塔 26 顶部的第三轻组分 8，并将其冷凝得到第二冷凝液 10；

第一回流罐 30，其分别与第二冷凝器 29 和第三分离塔 26 连接，用于接收来自第二冷凝器 29 的第二冷凝液 10 和第一气相物流 9，并将所述第二冷凝液 10 返回至第三分离

塔 26 中上部, 将第一气相物流 9 排出。

实施例 3

如图 3 所示, 本装置在实施例 2 的基础上进一步包括:

急冷塔 31, 其连接于反应器 28 与第一分离塔 24 之间, 用于接收来自反应器 28 的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流 1 并用冷却水 14 将其冷却冲洗, 从而在所述急冷塔 31 的顶部得到冷却处理的乙烯物流 15 并将其通入所述第一分离塔 24, 而在所述急冷塔 31 的底部得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的有机废水 16;

第四分离塔 32, 所述第四分离塔 32 与急冷塔 31 的底部连接, 用于接收来自急冷塔 31 底部的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的有机废水 16 并对其进行分离, 从而在第四分离塔 32 的塔底得到水物流, 而在第四分离塔 32 的塔顶得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的第四轻组分 19。

第三冷凝器 33, 其与第四分离塔 32 的顶部连接, 用于接收来自第四分离塔 32 顶部的第四轻组分 19, 并将其冷凝得到第三冷凝液 20;

第二回流罐 34, 其分别与第三冷凝器 33 和第四分离塔 32 连接, 用于接收来自第二冷凝器 33 的第三冷凝液 20 并将第三冷凝液的第一部分 21 回流至第四分离塔 32 的中上部, 同时将第三冷凝液的第二部分 22 排出, 同时将过程中的第二气相物流 23 排出。

实施例 4

来自反应器 28 的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流 1 进入第一分离塔 24 进行分离, 在第一分离塔 24 塔顶分出含有乙烯的第一轻组分 3, 在塔底分离出含乙烯第一重组分 2。

所述含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流 1 的各组分流量为: 氢气 0.070 千克/小时, 甲烷 0.070 千克/小时, 一氧化碳 0.557 千克/小时, 乙烯 1274.518 千克/小时, 乙烷 7.060 千克/小时, 丙烷 1.555 千克/小时, 乙醛 0.113 千克/小时, 乙醚 5.631 千克/小时, 重组分 33.957 千克/小时。

第一分离塔 24 塔的塔底第一重组分 2 为 83.866 千克/小时, 其中乙烯为 18.593 千克/小时, 第一分离塔 24 塔顶第一轻组分 3 为 4712.040 千克/小时, 其中乙烯为 4709.413 千克/小时, 经冷凝得到第一冷凝液后, 回流至第一分离塔 24 的第一冷凝液的第一部分 6 为 3438.507 千克/小时, 作为第三分离塔 26 的进料的第一冷凝液的第二部分 7 为 1273.520 千克/小时, 外排轻组分为零。第一分离塔 24 的塔顶温度为 -25.0℃, 压力为 2.15MPaG, 塔釜温度为 9.3℃, 全塔理论塔板数为 80, 进料位置在中下部。第一冷凝器 25 的热负荷

为 434.501kw。

第一分离塔 24 塔底第一重组分 2 经泵压送至第二分离塔 27 的顶部进行分离，第二分离塔 27 的塔顶温度为 9.6℃，压力为 2.16MPaG，塔釜温度为 59℃，全塔理论塔板数为 12；经第二分离塔 27 分离后，塔顶蒸出主要含乙烯的物料循环入第一分离塔 24 下部，流量为 33.866 千克/小时，塔底部排出主要含乙烷和 C3+ 的混合物的第二重组分 11，流量为 50.102 千克/小时，其中含乙烯 1.696 千克/小时。第二分离塔再沸器的热负荷为 4.691kw。

第三分离塔 26 的塔顶温度为 -22.7℃，压力为 2.35MPaG，塔釜温度为 -21.6℃，全塔理论塔板数为 18，进料位置在中上部。经分离后，第三分离塔 26 塔顶蒸出含乙烯的第三轻组分 8 经第二冷凝器 29 部分冷凝、汽液分离得到第二冷凝液 10 和第一气相物流 9，第二冷凝液 10 作为回流返回轻第三分离塔 26，第一气相物流 9 外排，流量为 7.815 千克/小时，其中含乙烯为 7.133 千克/小时。第三分离塔 26 的底部采出精乙烯产品，流量为 1265.638 千克/小时，乙烯纯度达到 99.998%。第三分离塔的第二冷凝器 29 热负荷为 29.141kw，再沸器的热负荷为 41.149kw。

分离工艺乙烯收率为 99.30%(重量)。

实施例 5

如图 3 所示，含 99.60%(重量)乙醇物流 12，流量 2312.5 千克/小时，汽相进入反应器 28，在 350℃，0.8 MPaG 的反应条件下，与 γ -Al₂O₃ 催化剂接触，发生脱水反应，生成含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流、2-含乙烯的第一重组分 1。含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流、2-含乙烯的第一重组分 1 进入急冷塔 31 底部，与顶部进入的冷却水 14 逆流接触，生成塔顶的冷却处理的乙烯物流 15 和有机废水 16。含 0.242%(重量)乙醇的有机废水 16 进入第四分离塔 32 的中上部，从塔顶分离出含高浓度乙醇的第四轻组分 19，经第三冷凝器 33 冷凝，进入第二回流罐 34，分离出第二气相物流 23，外排和第三冷凝液 20，将第三冷凝液 20 的第一部分 21 回流至第四分离塔 32，将第三冷凝液的第二部分 22，含乙醇 73.37%(重量)，流量 30.22 千克/小时，返回脱水反应系统；从第四分离塔 32 的塔底分离出水物流 17，流量 9200.64 千克/小时，有机物含量 ≤ 20ppm，外排。

第四分离塔 32 的塔顶温度为 100.3℃，压力为 0.11MPaG，塔釜温度为 123.3℃，全塔理论塔板 21，以再沸器的形式为第四分离塔提供热源，热负荷为 857.32kw。

冷却处理的乙烯物流 15 首先经过 CO₂ 脱除、压缩增压、吸附脱水等处理，再进入第一分离塔 24，塔顶含轻组分的乙烯物流 3 经第一冷凝器 25 冷凝得到第一冷凝液，第一冷

凝液的第一部分 6 回流返回第一分离塔 24，第一冷凝液的第二部分 7 作为塔顶采出并进入第三分离塔 26 的中部；第一分离塔 24 的塔底物流含乙烯的第一重组分 2，含乙烯的第一重组分 2 进入第二分离塔 27 的中上部，经分离后，在第二分离塔 27 顶蒸出主要含乙烯的第二轻组分 4 循环入第一分离塔 24 下部，流量为 45.0 千克/小时，塔底部排出的第二重组分 11 主要含乙烷和 C3+的混合物，流量为 50.0 千克/小时，其中含乙烯 0.87 千克/小时。

第二分离塔 27 的塔顶温度为 6.3℃，压力为 2.16MPaG，塔釜温度为 64.4℃，全塔理论塔板数为 11，再沸器的热负荷为 6.04kw。

第一冷凝液的第二部分 7 进入第三分离塔 26 的中部，从塔顶分离出含乙烯的第三轻组分 8，经第二冷凝器 29 冷凝和第一回流罐 30 的汽液分离，第一汽相物流 9，外排，流量为 7.95 千克/小时，其中含乙烯为 7.25 千克/小时；从第三分离塔 26 的底部采出精乙烯产品，流量为 1279.40 千克/小时，乙烯纯度达到 99.998%。

第三分离塔 26 的塔顶温度为-22.7℃，压力为 2.35MPaG，塔釜温度为-21.6℃，第二冷凝器 29 的热负荷为 29.50kw，第三分离塔 26 再沸器的热负荷为 41.15kw。

权利要求书

1. 一种用于生产乙烯的设备，包括：

反应器，用于将乙醇进行脱水反应制得含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流；

第一分离塔，其与反应器连接，用于对来自反应器的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流进行分离，从而在第一分离塔的塔顶得到含乙烯的第一轻组分，在第一分离塔的塔底得到含乙烯的第一重组分；

第二分离塔，所述第二分离塔的中上部与第一分离塔的底部连接，所述第二分离塔的顶部与第一分离塔的中下部连接，所述第二分离塔接收来自第一分离塔的塔底的含乙烯的第一重组分并对其进行分离，从而在第二分离塔的塔顶得到含乙烯的第二轻组分并将其返回至第一分离塔的中下部，并且在第二分离塔的塔底得到第二重组分并将其排出；

第一冷凝器，所述第一冷凝器的入口与第一分离塔的塔顶连接，所述第一冷凝器的出口与第一分离塔的中上部连接，所述第一冷凝器对来自第一分离塔的塔顶的含乙烯的第一轻组分进行冷凝得到第一冷凝液，并将所得到的第一冷凝液中的第一部分返回至第一分离塔的中上部；

第三分离塔，用于接收来自冷凝器的第一冷凝液中的第二部分并对其进行分离，从而在第三分离塔的塔底得到液相乙烯，在第三分离塔的塔顶得到第三轻组分。

2. 根据权利要求1所述的设备，其特征在于，所述设备还包括：

第二冷凝器，其与第三分离塔的顶部连接，用于接收来自第三分离塔顶部的第三轻组分，并将其冷凝得到第二冷凝液；

第一回流罐，其分别与第二冷凝器和第三分离塔连接，用于接收来自第二冷凝器的第二冷凝液，并将所述第二冷凝液返回至第三分离塔中上部。

3. 根据权利要求1或2所述的设备，其特征在于，所述设备还包括：

急冷塔，其连接于反应器与第一分离塔之间，用于接收来自反应器的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流并用水将其冷却冲洗，从而在所述急冷塔的顶部得到冷却处理的乙烯物流并将其通入所述第一分离塔，而在所述急冷塔的底部得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的有机废水；

第四分离塔，所述第四分离塔与急冷塔的底部连接，用于接收来自急冷塔底部的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的有机废水并对其进行分离，从而在第四分离塔的塔底得到水物流，而在第四分离塔的塔顶得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的第四轻组分。

4. 根据权利要求3所述的设备,其特征在于,所述设备还包括:

第三冷凝器,其与第四分离塔的顶部连接,用于接收来自第四分离塔顶部的第四轻组分,并将其冷凝得到第三冷凝液;

第二回流罐,其分别与第三冷凝器和第四分离塔连接,用于接收来自第二冷凝器的第三冷凝液,并且将第三冷凝液中的第一部分回流至第四分离塔的中上部,同时将第三冷凝液的第二部分排出。

5. 根据权利要求1或2所述的设备,其特征在于,所述第一分离塔的操作温度为 $-35\sim 30^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $1.3\sim 4.5\text{MPaG}$,理论塔板数为 $50\sim 140$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的设备,其特征在于,所述第二分离塔的操作温度为 $-15\sim 80^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $1.0\sim 4.0\text{MPaG}$,理论塔板数为 $2\sim 50$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的设备,其特征在于,所述第三分离塔的操作温度为 $-45\sim -10^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $1.2\sim 4.3\text{MPaG}$,理论塔板数为 $2\sim 60$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的设备,其特征在于,所述第三分离塔的操作温度为 $30\sim 210^{\circ}\text{C}$,操作压力为 $0\sim 1.0\text{MPaG}$,理论塔板数为 $2\sim 98$ 。

9. 一种使用1~8中任一项所述的设备生产乙烯的方法,包括:

1) 将乙醇通入反应器中进行脱水反应得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流;

2) 将步骤1)中得到的含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流通入第一分离塔进行分离,从而在第一分离塔的塔顶得到含乙烯的第一轻组分,在第一分离塔的塔底得到含乙烯的第一重组分;

3) 将步骤2)中得到的含乙烯的第一重组分通入第二分离塔的中上部,所述第一重组分在第二分离塔中进行分离,从而在第二分离塔的塔顶得到含乙烯的第二轻组分,并将其返回至第一分离塔的中下部,并且在第二分离塔的塔底得到第二重组分并将其排出;与此同时,将步骤2)中得到的含乙烯的第一轻组分通入第一冷凝器得到第一冷凝液,将得到的第一冷凝液中的第一部分返回至第一分离塔的中上部;

4) 将第一冷凝液中的第二部分通入第三分离塔,从而在第三分离塔的塔底得到液相乙烯,在第三分离塔的塔顶得到第三轻组分。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述方法还包括:

5) 将步骤4)得到的第三轻组分通入第二冷凝器以得到第二冷凝液;

6) 将步骤5)得到的第二冷凝液通入第一回流罐,然后经第一回流罐将第二冷凝液返回至第三分离塔中上部。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其特征在于, 所述方法还包括:

所述步骤 1) 的制得含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的乙烯物流在通入步骤 2) 所述的第一分离塔之前, 先通入急冷塔中用水将其冷却冲洗, 然后再将在急冷塔顶部得到的冷却处理的乙烯物流通入第一分离塔, 所述急冷塔底部得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的有机废水; 将所述有机废水通入第四分离塔, 从而在第四分离塔塔底得到以体积计小于 20ppm 的有机物的水物流, 在第四分离塔塔顶得到含有乙烷、乙醇、乙醚以及碳三以上的副产物的第四轻组分。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 所述方法还包括:

将所述第四轻组分通入第三冷凝器得到第三冷凝液; 然后将得到第三冷凝液通入第二回流罐, 经第二回流罐将第三冷凝液的第一部分回流至第四分离塔中上部, 同时将第三冷凝液的第二部分排出。

13. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其特征在于, 所述第一分离塔的操作温度为 $-35\sim 30^{\circ}\text{C}$, 操作压力为 $1.3\sim 4.5\text{MPaG}$, 理论塔板数为 $50\sim 140$ 。

14. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其特征在于, 所述第二分离塔的操作温度为 $-15\sim 80^{\circ}\text{C}$, 操作压力为 $1.0\sim 4.0\text{MPaG}$, 理论塔板数为 $2\sim 50$ 。

15. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其特征在于, 所述第三分离塔的操作温度为 $-45\sim -10^{\circ}\text{C}$, 操作压力为 $1.2\sim 4.3\text{MPaG}$, 理论塔板数为 $2\sim 60$ 。

16. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其特征在于, 所述第三分离塔的操作温度为 $30\sim 210^{\circ}\text{C}$, 操作压力为 $0\sim 1.0\text{MPaG}$, 理论塔板数为 $2\sim 98$ 。

17. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法, 其特征在于, 所述第一冷凝液的第一部分和第一冷凝液的第二部分的重量比为 $1\sim 6: 1$ 。

18. 根据权利要求 11 所述的方法, 其特征在于, 所述第三冷凝液的第一部分和第三冷凝液的第二部分的重量比为 $0.1\sim 6: 1$ 。

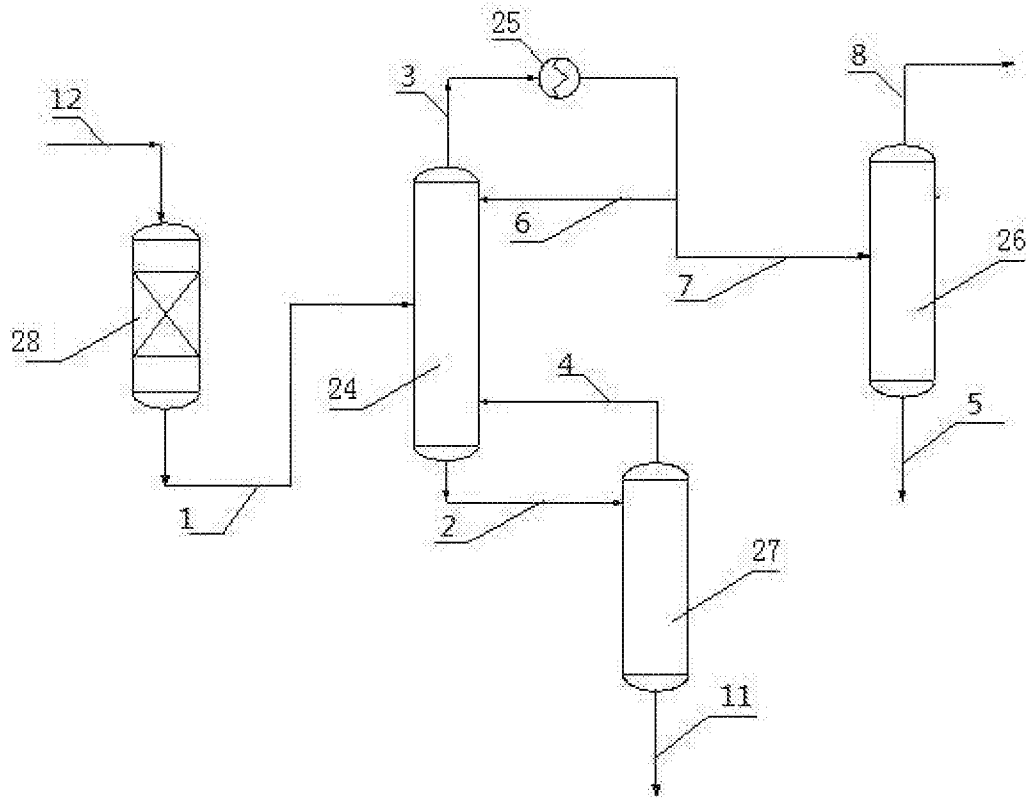


图 1

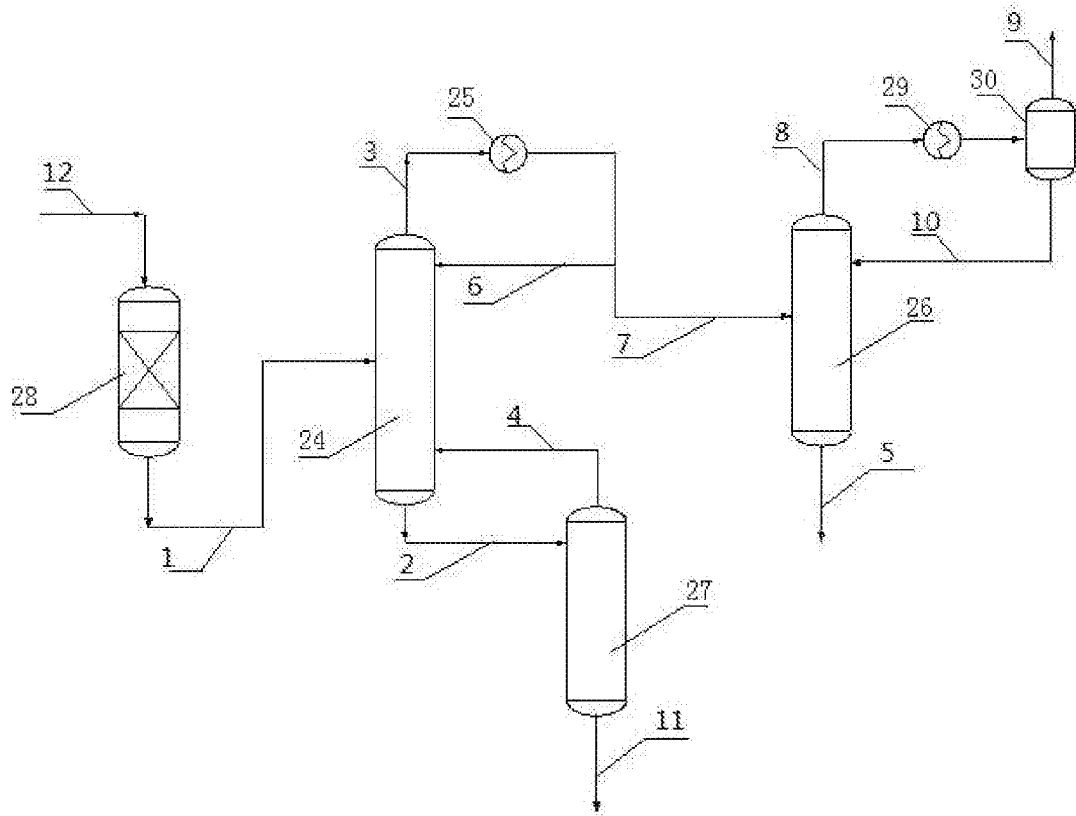


图 2

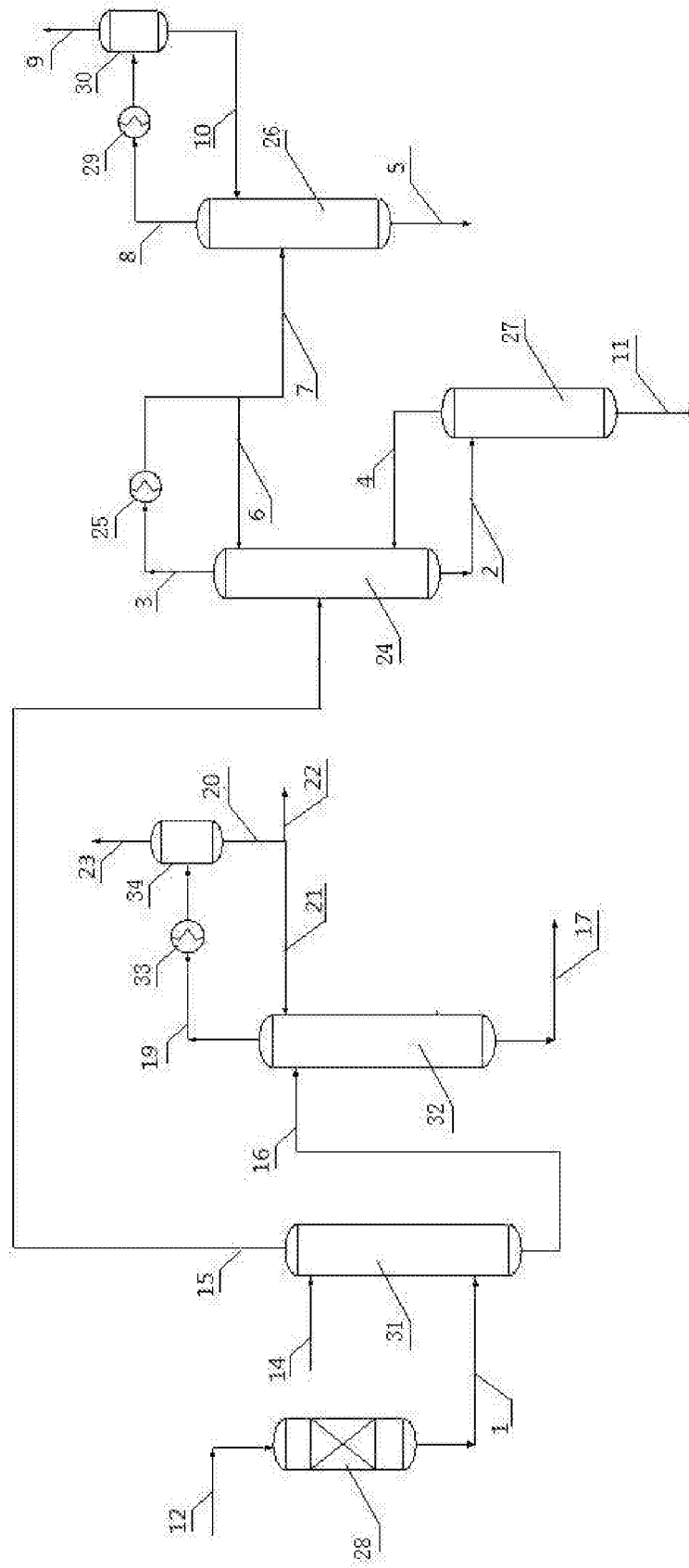


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/075653

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the 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/-, C07C 11/-, B01J 8/-

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, CNPAT, CNKI: ethanol?, ethene?, ethylene?, dehydrate+, separat+, heavy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101336218 A (BP CHEM INT LTD.) 31 December 2008 (31.12.2008), claim 1, fig. 1	1-18
A	CN 101244970 A (GUANGDONG ZHONGKE TIANYUAN NEW ENERGY SCI & TECHNOLOGY CO LT) 20 August 2008 (20.08.2008), claims, embodiments, fig. 1	1-18
A	WO 2011037681 A1 (SIGNA CHEMISTRY, INC.) 31 March 2011 (31.03.2011), the whole document	1-18
A	US 2008156692 A1 (PETROLEO BRASILEIRO S. A. PETROBRAS) 03 July 2008 (03.07.2008), the whole document	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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	"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
"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)	"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
"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	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 17 July 2013 (17.07.2013)	Date of mailing of the international search report 08 August 2013 (08.08.2013)
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 HU, Yang Telephone No. (86-10) 62085512

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/075653

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009098269 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY) 13 August 2009 (13.08.2009), the whole document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/075653

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101336218 A	31.12.2008	EP 1792885 A1	06.06.2007
		WO 2007063281 A1	07.06.2007
		EP 1954657 A1	13.08.2008
		AU 2006321429 A1	07.06.2007
		INDELNP 200804544 EE	15.08.2008
		KR 20080071163 A	01.08.2008
		ZA 200804556 A	25.02.2009
		US 2009082605 A1	26.03.2009
		JP 2009517448 A	30.04.2009
		CA 2630598 A1	07.06.2007
		TW 200724521 A	01.07.2007
		MXPA 08006876 A	30.06.2008
		RU 2008126386 A	10.01.2010
		RU 2415121 C2	27.03.2011
		AU 2006321429 BB2	27.10.2011
		EP 1954657 B1	04.01.2012
		BRPI 0619218 A2	20.09.2011
		MX 296959 B	08.03.2012
		JP 5160440 BB2	13.03.2013
		ES 2379643 TT3	30.04.2012
CN 101244970 A	20.08.2008	US 8426664 B2	23.04.2013
		CN 101244970 B	01.02.2012
WO 2011037681 A1	31.03.2011	EP 2480520 A1	01.08.2012
		US 2012220796 A1	30.08.2012
		CN 102741199 A	17.10.2012
US 2008156692 A1	03.07.2008	EP 1942089 A1	09.07.2008
		BRPI 0605675 A	19.08.2008
		US 7867378 B2	11.01.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/075653

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2009098269 A1	13.08.2009	EP 2108637 A1	14.10.2009
		KR 20100102705 A	24.09.2010
		EP 2238096 A1	13.10.2010
		US 2011105815 A1	05.05.2011
		KR 120027221 BB1	28.01.2013

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/075653

International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C07C 1/24 (2006.01) i

B01J 8/00 (2006.01) i

C07C 11/04 (2006.01) n

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2013/075653

A. 主题的分类

参见附加页

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

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: C07C11/- C07C11/- B01J8/-

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; CNPAT; CNKI

乙醇, 乙烯, 脱水, 分离, 重, ethanol?, ethene?, ethylene?, dehydrate+, separat+, heavy

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	CN 101336218 A(英国石油化学品有限公司) 31.12 月 2008(31.12.2008) 权利要求 1, 图 1	1-18
A	CN 101244970 A(广东中科天元新能源科技有限公司) 20.8 月 2008(20.08.2008) 权利要求, 具体实施方式, 图 1	1-18
A	WO 2011037681 A1(SIGNA CHEMISTRY, INC) 31.3 月 2011(31.03.2011) 全文	1-18
A	US 2008156692 A1(PETROLEO BRASILEIRO S. A. PETROBRAS) 03.7 月 2008 (03.07.2008) 全文	1-18

☒ 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(如具体说明的)

“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

17.7 月 2013 (17.07.2013)

国际检索报告邮寄日期

08.8 月 2013 (08.08.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

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

胡杨

电话号码: (86-10) **62085512**

C(续). 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 2009098269 A1(TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY)13.8 月 2009(13.08.2009) 全文	1-18

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/075653

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 101336218 A	31.12.2008	EP1792885A1	06.06.2007
		WO2007063281A1	07.06.2007
		EP1954657A1	13.08.2008
		AU2006321429A1	07.06.2007
		INDELNP200804544EE	15.08.2008
		KR20080071163A	01.08.2008
		ZA200804556A	25.02.2009
		US2009082605A1	26.03.2009
		JP2009517448A	30.04.2009
		CA2630598A1	07.06.2007
		TW200724521A	01.07.2007
		MXPA08006876A	30.06.2008
		RU2008126386A	10.01.2010
		RU2415121C2	27.03.2011
		AU2006321429BB2	27.10.2011
		EP1954657B1	04.01.2012
		BRPI0619218A2	20.09.2011
		MX296959B	08.03.2012
		JP5160440BB2	13.03.2013
		ES2379643TT3	30.04.2012
CN 101244970 A	20.08.2008	US8426664B2	23.04.2013
WO 2011037681 A1	31.03.2011	CN101244970B	01.02.2012
		EP2480520A1	01.08.2012
		US2012220796A1	30.08.2012
US 2008156692 A1	03.07.2008	CN102741199A	17.10.2012
		EP1942089A1	09.07.2008
		BRPI0605675A	19.08.2008
		US7867378B2	11.01.2011
WO 2009098269 A1	13.08.2009	EP2108637A1	14.10.2009
		KR20100102705A	24.09.2010
		EP2238096A1	13.10.2010
		US2011105815A1	05.05.2011
		KR120027221BB1	28.01.2013

国际专利分类(IPC)或国家分类和 IPC 两种分类

C07C 1/24 (2006.01) i

B01J 8/00 (2006.01) i

C07C 11/04 (2006.01) n