(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
2017 年 1 月 5 日 (05.01.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/000516 A1

(51) 国际专利分类号:
C10G 53/02 (2006.01) *C07C 7/12* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/098011

(22) 国际申请日: 2015 年 12 月 21 日 (21.12.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201510377435.2 2015 年 7 月 1 日 (01.07.2015) CN

(71) 申请人: **华东理工大学 (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)** [CN/CN]; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(72) 发明人: **白志山 (BAI, Zhishan)**; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **乔伟 (QIAO, Wei)**; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **庞富龙 (PANG, Fulong)**; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **杨晓勇 (YANG, Xiaoyong)**; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 **王炳捷 (WANG, Bingjie)**; 中国上海市梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: **上海专利商标事务所有限公司 (SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC)**; 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (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, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(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, ST, 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, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) **Title**: METHOD AND DEVICE FOR DESULFURIZATION AND DEACIDIFICATION OF ALKYLATED PRODUCT

(54) **发明名称** : 烷基化产物脱硫脱酸的方法与装置

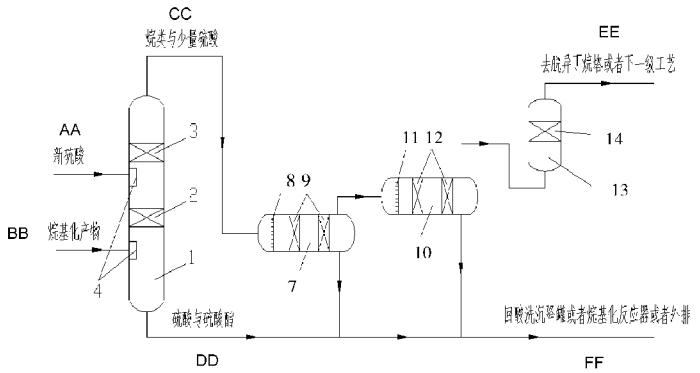


图 1

AA FRESH SULPHURIC ACID
BB ALKYLATED PRODUCT
CC ALKANES AND A SMALL AMOUNT OF SULPHURIC ACID
DD SULPHURIC ACID AND SULPHATES
EE TO A DEISOBUTANIZER OR THE NEXT STAGE PROCESS
FF RETURNING TO THE PICKLING AND PRECIPITATING TANK OR THE ALKYLATING REACTOR OR DISCHARGING

(57) Abstract: Disclosed are a method and a device for desulfurization and deacidification of an alkylated product. The method comprises the following steps: (a) sending an alkylated product containing sulphuric acid and sulphates and fresh sulphuric acid into a pickling and separating tank (1); (b) in a pickling wire screen filler (2) at the lower portion of the pickling and separating tank (1), bringing sulphates in contact with fresh sulphuric acid, coalescing and separating; the sulphates dissolved in sulphuric acid and sulphuric acid as a heavy phase settling to the bottom of the pickling and separating tank (1); (c) the alkylated product as a light phase entering a separating wire screen filler (3) at the upper portion of the pickling and separating tank (1) to obtain an alkylated product with a reduced sulphuric acid content; (d) sending the resultant alkylated product from the top of the pickling and separating tank (1) to an acid and hydrocarbon separating section for separating the acid from hydrocarbons; (e) obtaining an alkylated product with a sulphuric acid content of below 10 mg/kg; and (f) sending the resultant alkylated product to an adsorption device (13) to obtain a product in which sulphates and sulphuric acid are removed.

(57) **摘要**:

[见续页]

WO 2017/000516 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种烷基化产物脱硫脱酸的方法与装置。所述方法包括以下步骤：（ａ）将含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸送入酸洗分离罐（１）内；（ｂ）在酸洗分离罐（１）下部的酸洗丝网填料（２）中，硫酸酯和新硫酸接触、聚并分离；溶于硫酸的硫酸酯和硫酸作为重相沉降至酸洗分离罐（１）底部；（ｃ）作为轻相的烷基化产物进入酸洗分离罐（１）上部的分离丝网填料（３），得到硫酸含量降低的烷基化产物；（ｄ）所得烷基化产物从酸洗分离罐（１）顶部被送至酸烃分离段进行酸烃分离；（ｅ）得到硫酸含量低于１０ｍｇ／ｋｇ的烷基化产物；（ｆ）将所得烷基化产物送至吸附装置（１３）中，得到除去了硫酸酯和硫酸的产品。

烷基化产物脱硫脱酸的方法与装置

技术领域

本发明属于烷基化产物中携带的有机硫化合物和游离硫酸对后续设备的腐蚀的领域，涉及一种从烷基化产物中去除有机硫化合物（如：硫酸酯）和游离硫酸的方法和装置。

背景技术

当今世界的环境污染日益严重，环境保护受到普遍受到各国的重视。在国内外，随着汽车拥有量的激增，汽车排放尾气对空气的污染日趋严重，各国的环保要求也日趋严格，这对车用油的辛烷值和清洁度提出了更高的要求。烷基化油的高辛烷值、低含硫量等优良性能特点使得它日益受到各国重视。

在石油加工工业中，烷基化是链烷烃、通常是异链烷烃与烯烃在强酸存在下制备更高辛烷值的链烷烃，这是公知的方法。烷基化过程需要在强酸环境中进行，一般以硫酸为催化剂，硫酸常被搅拌处理成微细液滴或乳化液，这增加了沉降分离的难度，一次后续工艺中必须对烷基化流出物进行酸烃分离，否则这些强酸进入后续工艺会导致设备的严重腐蚀。此外在烷基化反应中，部分烯烃和硫酸反应生成硫酸酯等含硫有机物，这些酯在酸性或高温条件下极不稳定，若不加以脱除，将在下游的脱异丁烷塔分解放出 SO_2（在高温条件下），遇到水分，则会严重腐蚀设备，并在脱异丁烷塔的重沸器结垢。所以，必须予以脱除。

酸烃分离的方法有物理法、物理化学法和化学法等。中国专利申请 CN102021016A 公开了一种用改性陶瓷膜组件来去除烷基化反应产物中酸的方法，可实现油中含酸量低于 100 mg／L，随后再用碱水洗涤实现酸的脱除。中国专利申请 CN1803739A 公开了一种含有聚并材料的除雾容器，通过湿润聚并材料吸附除去烷基化产物中的硫酸和硫酸酯。中国专利申请 CN1688524A 公开了一种通过机械性的聚并器从烷基化产物中出去硫酸，然后在下一级工艺中加入催化剂除去产物中的磺酸酯和磺酸盐。

然而，上述现有技术的方法并不能有效地解决烷基化产物中携带的有机硫化合物和游离硫酸对后续设备的腐蚀问题。

因此，本领域迫切需要开发出能够有效地对烷基化产物中的硫酸与硫酸酯等

物质进行分离，使烷基化产物达到脱硫脱酸目的的方法与装置。

发明内容

本发明提供了一种新颖的烷基化产物脱硫脱酸的方法与装置，从而解决了现有技术中存在的问题。

本发明所要解决的技术问题是，烷基化产物中携带的有机硫化合物和游离硫酸对后续设备的腐蚀。

一方面，本发明提供了一种烷基化产物脱硫脱酸的方法，该方法包括以下步骤：

（a）将液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料以逆流或错流方式送入酸洗分离罐内酸洗、聚并分离；

（b）在酸洗分离罐下部的酸洗丝网填料中，硫酸酯和新硫酸充分接触并相互溶解萃取，同时发生聚并分离；溶于硫酸的硫酸酯和烷基化产物中超过 50%的硫酸作为重相沉降下来至酸洗分离罐底部，富集后送至酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；

（c）作为轻相的烷基化产物进入酸洗分离罐上部的分离丝网填料，其中，在分离丝网填料上，作为轻相的烷基化产物中超过 95%的硫酸被聚并分离，得到硫酸含量约为 0.01%～1.0%的烷基化产物；聚并分离后的硫酸沉降至酸洗分离罐底部；

（d）所得的硫酸含量约为 0.01%～1.0%的烷基化产物从酸洗分离罐顶部被送至酸烃分离段进行酸烃分离，其中，所述酸烃分离段为单级或多级酸烃分离装置；

（e）在酸烃分离装置中对所述硫酸含量约为 0.01%～1.0%的烷基化产物中所夹带的硫酸进行粗分离和精细分离，得到硫酸含量低于 10 mg/kg的烷基化产物；分离出来硫酸富集后被送去酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；以及

（f）所得的硫酸含量低于 10 mg/kg的烷基化产物被送至吸附装置中，以吸附剩余的含量低于 10 mg/kg的硫酸，得到除去了硫酸酯和硫酸的烷基化产物。

在一个优选的实施方式中，所述步骤（a）还包括：在将液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料以逆流或错流方式送入酸洗分离罐内之前，在混合器内使其充分混合。

在另一个优选的实施方式中，在步骤（d）中，所述酸烃分离段为两级酸烃分离装置梯度布置，一级酸烃分离装置粗分离得到的烷基化产物直接被送至二级酸

烃分离装置进行精细分离。

在另一个优选的实施方式中，在步骤（f）中，所得的硫酸含量低于 10 mg/kg 的烷基化产物被送至装有交换吸附树脂床的吸附装置中，以吸附剩余的含量低于 10 mg/kg的硫酸，使其硫酸浓度降到低于 1 mg/kg。

另一方面，本发明提供了一种烷基化产物脱硫脱酸的装置，该装置包括：

酸洗分离罐，用于对送入其中的液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料进行酸洗、聚并分离；

在酸洗分离罐下部的酸洗丝网填料，用于使得硫酸酯和新鲜硫酸充分接触并相互溶解萃取、同时发生聚并分离；

在酸洗分离罐上部的分离丝网填料，用于使经过酸洗丝网填料（2）后的烷基化产物中超过 95%的硫酸被聚并分离，得到硫酸含量约为 0.01%～1.0%的烷基化产物；

与酸洗分离罐连接的酸烃分离段，其中，所述酸烃分离段为单级或多级酸烃分离装置，用于对所述硫酸含量约为 0.01%～1.0%的的烷基化产物中所夹带的硫酸进行粗分离和精细分离，得到硫酸含量低于 10 mg/kg的烷基化产物；

与酸烃分离段连接的吸附装置，用于吸附剩余的含量低于 10 mg/kg的硫酸，得到除去了硫酸酯和硫酸的烷基化产物。

在一个优选的实施方式中，该装置还包括：与酸洗分离罐连接的混合器，用于在将液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料送入酸洗分离罐内之前，使其充分混合。

在另一个优选的实施方式中，所述酸烃分离段为两级酸烃分离装置梯度布置，一级酸烃分离装置粗分离得到的烷基化产物直接被送至与其连接的二级酸烃分离装置进行精细分离。

在另一个优选的实施方式中，所述吸附装置装有交换吸附树脂床，用于吸附剩余的含量低于 10 mg/kg的硫酸，使其硫酸浓度降到低于 1 mg/kg。

在另一个优选的实施方式中，所述酸洗丝网填料的空隙率大于 90%，丝网纤维直径为 0.3～4mm，厚度为 100～300mm，由聚四氟乙烯和金属纤维编织而成；所述分离丝网填料的空隙率为 80%～90%，丝网纤维直径为 0.1～3mm，厚度为大于 200mm，其前半段由聚四氟乙烯和金属纤维编织而成，后半段由聚丙烯和金属纤维编织而成；并且，所述酸洗丝网填料和分离丝网填料之间的最短距离为 0.3～4D，

且不少于 500mm，其中 D 为酸洗分离器罐的内径；混合液进料口或新硫酸进料口位于酸洗丝网填料和分离丝网填料之间空隙中部偏上处；所述进料口处设置防冲整流器，所述的防冲整流器选自多孔管、分支管、防冲挡板、斜板和列式叶片中的一种。

在另一个优选的实施方式中，所述一级酸烃分离装置的内部装有两段纤维膜床，所述纤维膜床的孔隙率为 80%～90%，纤维直径小于 200μm，厚度大于 200mm；其中，每段纤维膜床的前半段由聚四氟乙烯纤维编织而成，后半段由选自金属纤维、聚四氟乙烯纤维、聚丙烯纤维和聚酯纤维中的一种或多种编织而成；所述二级酸烃分离装置的内部装有两段经过超亲水或者超亲油改性处理的纳米纤维膜制成的纤维膜过滤滤芯，所述纤维膜的孔隙率小于 80%，纤维直径小于 100μm，厚度大于 50mm；其中，所述纳米纤维膜是由选自金属纤维、聚四氟乙烯纤维、聚丙烯纤维和聚酯纤维中的一种或多种经改性后编织而成的；并且，所述一级酸烃分离装置内部的纤维膜床之间以及二级酸烃分离装置内部的纤维膜过滤滤芯之间的间隔最短距离为 0.1～0.5D，且不少于 500mm；一级酸烃分离装置和二级酸烃分离装置后面沉降段的最短距离为 0.3～2D'，且不少于 1000mm，其中 D' 为一级酸烃分离装置和二级酸烃分离装置的内径；所述一级酸烃分离装置和二级酸烃分离装置的内部进口处分别有流体均布整流板和，所述流体均布整流板和为多孔均布的开孔厚板。

附图说明

图 1 是根据本发明的一个实施方式的烷基化产物脱硫脱酸工艺流程示意图。

图 2 是根据本发明的另一个实施方式的烷基化产物脱硫脱酸工艺流程示意图。

图 3 是根据本发明的再一个实施方式的烷基化产物脱硫脱酸工艺流程示意图。

具体实施方式

本申请的发明人经过广泛而深入的研究后发现，针对烷基化产物中携带的有机硫化合物和游离硫酸对后续设备的腐蚀问题，通过高效的机械性的酸洗分离罐除去了烷基化产物中的硫酸酯等含硫有机物和大部分硫酸；并利用纤维膜分离技术，通过高效的单级酸烃分离装置或者多级酸烃分离装置以除净烷基化产物中的酸，使得这一过程不需要水洗和碱洗也不需要加入任何催化剂，从而克服了水洗、碱

洗和加催化剂等对下级工艺装置的影响问题，缩短了流程，减少了投资，节省了能耗。基于上述发现，本发明得以完成。

本发明的技术构思如下：

纤维膜分离技术是近年发展起来的新型非均相分离技术，其工作原理主要包括了：（1）纤维改性技术：通过修改表面特性，建立材料超亲水/超亲油特性；（2）纤维捕捉聚并原理：纳米双亲纤维可以破坏烷基化产物中微细酸滴周围的乳化膜层，捕捉乳化油包裹中的细小酸滴，实现破乳作用；（3）纤维构型的诱导分离原理：诱导分离得益于特殊的纤维构型，纤维上的细小酸滴通过节点碰撞聚并形成较大酸滴；（4）纤维膜的非均相过滤特性：在宏观上，表现为两相的纤维膜透过阻力差异，对于油相来说，其透过性好，而酸相则难以快速通过纤维膜，因此，两相产生速度滑移特性，强化破乳。因此，纤维膜分离技术不仅基于液滴聚并原理，实现液-液两相快速分离，还具有强效的破乳作用。

通过高效的机械性的酸洗分离罐除去了烷基化产物中的硫酸酯等含硫有机物和大部分硫酸；并利用纤维膜分离技术，通过高效的单级酸烃分离装置或者多级酸烃分离装置以除净烷基化产物中的酸，使得这一过程不需要水洗和碱洗也不需要加入任何催化剂，从而克服了水洗、碱洗和加催化剂等对下级工艺装置的影响问题。

本发明通过将液态的烷基化产物及其夹带物和新硫酸通过逆流或错流方式在酸洗分离罐中进行混合酸洗，并对酸洗后的烷基化反应产物进行初次分离；酸洗分离后的烷基化产物经过一级酸烃分离装置进行粗分离，得到一级油相和一级酸相；一级油相进入二级酸烃分离装置进行精细分离，得到二级油相和二级酸相，得到的二级油相中含酸量极低；含有极微量硫酸的烷基化产物会被送至吸附设备做最后的处理，处理后的烷基化产物中的硫酸基本除尽，净化后的烷基化产物被送入脱异丁烷塔或下一级工艺；酸洗分离罐分离出来的硫酸和硫酸酯以及一级酸相和二级酸相富集后均重新回到烷基化反应器中或者酸洗沉降罐中继续参与反应，节省了硫酸使用量。本发明方法效果可靠，经吸附装置后的烷基化产物中游离硫酸含量不超过 1 mg/kg，硫酸酯脱除率高达 99.9%，进而可省去后续碱洗、水洗等工艺，缩短了流程，减少了投资，节省了能耗。

在本发明的第一方面，提供了一种烷基化产物脱硫脱酸的方法，该方法包括以下步骤：

（a）液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料以逆流或错流方式进入酸洗分离罐内酸洗、聚并分离，或者在送入酸洗罐前在混合器内充分混合；

（b）在酸洗分离罐下部的酸洗丝网填料，使硫酸酯和新鲜硫酸充分接触并相互溶解萃取，同时发生聚并分离；溶于硫酸的硫酸酯和烷基化产物中 50%以上的硫酸作为重相沉降下来至酸洗分离罐底部，富集后送至酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；

（c）作为轻相的烷基化产物进入酸洗分离罐上部的分离丝网填料；在分离丝网填料上，作为轻相的烷基化产物中 95%以上的硫酸被聚并分离，得到硫酸含量约为 0.01%～1.0%的烷基化产物；聚并分离后的硫酸沉降至酸洗分离罐底部；

（d）硫酸含量约为 0.01%～1.0%的烷基化产物从酸洗分离罐顶部被送至酸烃分离段进行酸烃分离；

（e）酸烃分离段为单级或多级酸烃分离装置，优选两级酸烃分离装置；在酸烃分离装置中对烷基化产物所夹带的硫酸进行粗分离和精细分离，得到硫酸含量低于 10 mg/kg的烷基化产物；分离出来硫酸富集后被送去酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；以及

（f）硫酸含量低于 10 mg/kg的烷基化产物被送至吸附装置中，以吸附剩余的、极其微量的硫酸，得到除去硫酸酯和硫酸的烷基化产物；而后被送至脱异丁烷塔脱异丁烷或者送入下一级工艺进行处理。

在本发明中，新硫酸和液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物以逆流或错流的形式进入酸洗分离罐，由于丝网填料特殊的、狭小的、不规格的孔道结构，在酸洗丝网填料上被分散成液滴或细流，增大了新硫酸和硫酸酯的接触面积和接触几率，使其充分接触溶解、萃取，或者在送入酸洗罐前在混合器内充分混合，以除去烷基化产物中的硫酸酯等有机硫化合物。酸洗丝网填料可以把新硫酸和夹带硫酸酯的烷基化产物等两股物料分散成液滴或细流，并提供接触载体，大大增大了新硫酸和硫酸酯的接触面积和接触几率，使其充分接触溶解，进而极大地提高新硫酸对硫酸酯的萃取量；充分混合可以提高新硫酸对硫酸酯的萃取量；逆流或错流的方式也可以增加新硫酸与硫酸酯的接触机会，也能对硫酸酯的萃取产生有益效果。多次实验证明：相较于在混合器内混合酸洗，以丝网填料为载体，不仅可以增强酸洗效果，而且还可以在酸洗的同时有聚并分离作用，大大增加了烷基

化产物中夹带硫酸酯去除率。

在本发明中，酸洗后的烷基化产物进入酸洗分离罐上部的分离丝网填料；在分离丝网填料上，烷基化产物中95%以上的硫酸被聚并分离，得到硫酸含量约为0.01%～1.0%的烷基化产物；分离后的硫酸沉降至酸洗分离罐底部。分离丝网填料可以有效拦截、聚并分离95%以上的硫酸和硫酸溶解物。剩下未除尽的硫酸经管道被送进酸烃分离段进行纤维膜分离，从而达到除尽烷基化产物中硫酸的目的。

在本发明中，两级酸烃分离装置梯度布置，以实现对烷基化产物中夹带的硫酸进行粗分离和精细分离；其中，一级酸烃分离装置粗分离得到的烷基化产物直接被送至二级酸烃分离装置进行精细分离。由于从酸洗分离罐顶部出来的硫酸含量较高，其他杂质也较多，且用于精细分离的纳米纤维膜过滤滤芯分离能力有限，并且孔隙较小，若直接进行精细分离，很可能会堵塞酸烃分离装置或者分离效果不好，故在精细分离前必须加上粗分离，以除去大颗粒的硫酸和其他杂质，故优选两级酸烃分离装置。由酸洗分离罐顶部出来的烷基化产物经管道进入一级酸烃分离装置，经流体均布整流板重新分布后，进入一级酸烃分离装置内部的纤维膜床进行粗分离，得到粗分离后的烷基化产物；而后经管道直接被送至二级酸烃分离装置，经流体均布整流板再次重新分布后，进入二级酸烃分离装置内部的纳米纤维膜过滤滤芯进行精细分离，得到硫酸含量低于 10 mg/kg的烷基化产物。一级和二级酸烃分离装置分离出来的一级酸相和二级酸相，富集后经管道被送去酸洗沉降罐或者烷基化反应器循环使用或者外排。

在本发明中，分离后的硫酸含量低于 10 mg/kg的烷基化产物进入装有交换吸附树脂床的吸附装置，交换吸附树脂可以吸附烷基化产物中夹带的硫酸，使其硫酸浓度降到1 mg/kg以下。

在本发明的第二方面，提供了一种烷基化产物脱硫脱酸的装置，该装置包括：

混合器，用于使得新硫酸与含有硫酸酯和硫酸的烷基化产物充分混合；

与混合器相连的酸洗分离罐，用于分离硫酸酯和绝大部分烷基化产物中夹带的硫酸；

实现梯度分离的单级或多级酸烃分离装置，优选两级酸烃分离装置，即，与酸洗分离罐顶部相连的一级酸烃分离装置和与一级酸烃分离装置的油相出口相连的二级酸烃分离装置，其中，一级酸烃分离装置用于对烷基化产物中夹带的硫酸进行粗分离，以除去大颗粒粒径的硫酸；二级酸烃分离装置用于对烷基化产物中

夹带少量的硫酸进行精细分离，除去较小颗粒粒径的硫酸；

与酸烃分离段串联的吸附装置，其内部装有交换吸附树脂床，用于吸附烷基化产物中极微量的硫酸，以把烷基化产物中的硫酸浓度降到 1 mg/kg 以下。

在本发明中，所述酸洗分离罐下部的酸洗丝网填料的空隙率大于 90%，丝网纤维直径为 0.3～4mm，厚度为 100～300mm，由聚四氟乙烯纤维和金属纤维按照一定的编制方式编织而成；所述酸洗分离罐上部的分离丝网填料的空隙率为 80%～90%，丝网纤维直径为 0.1～3mm，厚度为 200mm 以上，其前半段由聚四氟乙烯纤维和金属纤维按照一定的编制方式编织而成，后半段由聚丙烯纤维和金属纤维按照一定的编制方式编织而成，其可以有效拦截、聚并分离 95%以上的硫酸及其溶解物，剩下未除尽的硫酸将被送进酸烃分离段进行多级纤维膜分离，从而达到除尽烷基化产物中硫酸的目的。

在本发明中，所述酸洗分离罐内的酸洗丝网填料和分离丝网填料之间的最短距离为 0.3～4D，且不少于 500mm（D 为酸洗分离器罐的内径）；混合液进料口或新硫酸进料口位于酸洗丝网填料和分离丝网填料之间空隙中部偏上处；所述进料口处设置防冲整流器，所述防冲整流器为选自多孔管、分支管、防冲挡板、斜板和列式叶片中的一种。

较佳地，设置实现梯度分离的两级或多级酸烃分离装置，优选两级酸烃分离装置。所述一级酸烃分离装置的内部装有两段具有特殊结构构造的纤维膜床，可分离大粒径的硫酸颗粒。所述二级酸烃分离装置的内部装有两段经过超亲水或超亲油改性处理的纳米纤维膜制成的过滤滤芯，能够有效分离粒径较小的硫酸颗粒。其有益效果是实现了对流出物中所夹带的酸进行梯度分离，特别是经过改性的纳米纤维材料对酸的分离能力更好。

在本发明中，所述一级酸烃分离装置的内部装有两段具有特殊结构构造的纤维膜床；所述纤维膜床的孔隙率为 80%～90%，所述纤维膜床的纤维直径小于 200μm；每段纤维膜床厚度为 200mm 以上；其中每段纤维膜床的前半段由聚四氟乙烯纤维编织而成；每段纤维膜床的后半段由选自金属纤维、聚四氟乙烯纤维、聚丙烯纤维和聚酯纤维等中的一种或多种编织而成。

在本发明中，所述二级酸烃分离装置的内部装有两段经过超亲水或者超亲油改性处理的纳米纤维膜制成的过滤滤芯；所述纤维膜的孔隙率小于 80%，纤维直径小于 100μm；所述每段滤芯的纳米纤维膜厚度为 50mm 以上；所述纳米纤维膜

是由选自金属纤维、聚四氟乙烯纤维、聚丙烯纤维和聚酯纤维等中的一种或多种经改性后编织而成的。

在本发明中，所述一级和二级酸烃分离装置内部的每两段纤维膜床之间的间隔最短距离为 0.1～0.5D'，且不少于 500mm；酸烃分离装置后面沉降段最短距离为 0.3～2D'，且不少于 1000mm（D'为酸烃分离装置的内径）。

在本发明中，所述一级和二级酸烃分离装置的内部进口处均有流体均布整流板，所述流体均布整流板为多孔均布的开孔厚板。

以下参看附图。

图 1 是根据本发明的一个实施方式的烷基化产物脱硫脱酸工艺流程示意图。如图 1 所示，酸洗分离罐 1 下部装有一段酸洗丝网填料 2，上部装有一段分离丝网填料 3，两段丝网填料之间相隔至少 500mm；新硫酸从两层丝网填料之间且靠近分离丝网填料 3 一侧进入，烷基化产物从底部进入，经防冲整流器 4 整流后，两股物流以逆流的形式进入酸洗分离罐 1；下部的酸洗丝网填料 2 可以把新硫酸和夹带硫酸酯的烷基化产物等两股物料分散成液滴或细流，并提供接触载体，大大增大了新硫酸和硫酸酯的接触面积和接触几率，使其充分接触溶解，从而有利于硫酸酯溶于硫酸中，聚集并沉降下来；上部的分离丝网填料 3 可以有效的拦截聚并分离 95%以上的硫酸，得到含有少量硫酸的烷基化产物；酸洗分离后的烷基化产物（烷类与少量硫酸）从酸洗分离罐 1 顶部引出；沉降下来的硫酸与硫酸酯和在酸洗分离罐 1 底部富集后，被送回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；含有少量硫酸的烷基化产物会被送到一级酸烃分离装置 7 进行粗分离；进入一级酸烃分离装置 7 后会经流体均布整流板 8，随后经过两段纤维膜床 8 和 9 进行粗分离，烷基化产物中的酸浓度进一步降低，主要去除了夹带的大粒径硫酸；随后再进入二级酸烃分离装置 10 继续聚并分离，经流体均布整流板 11，随后经过两段纤维膜过滤滤芯料 11 和 12 进行精细分离，烷基化产物中的酸含量降至 10 mg/kg 以下，主要去除了夹带的小粒径硫酸；酸烃分离装置分离出来的硫酸富集后会被送回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；对于剩余的、极其微量的、粒径更小的硫酸将被送去吸附装置 13 除去，吸附装置 13 内装有交换吸附树脂床 14，可以将硫酸浓度降到 1 mg/kg，甚至更低；从吸附装置 13 出来的烷基化产物中的硫酸几乎全部除净，满足下一级工艺要求，会被送去脱异丁烷塔或者下一级工艺。

图 2 是根据本发明的另一个实施方式的烷基化产物脱硫脱酸工艺流程示意图。如图 2 所示，在循环泵 5 的推动下新硫酸和液态的含有硫酸和硫酸酯等的烷基化产物等两股物流以错流的形式进入混合器 6 充分混合后，经防冲整流器 4 整流后进入酸洗分离罐 1；酸洗分离罐 1 下部的酸洗丝网填料 2 可以把新硫酸和夹带硫酸酯的烷基化产物等两股物料分散成液滴或细流，并提供接触载体，大大增大了新硫酸和硫酸酯的接触面积和接触几率，使其充分接触溶解，从而有利于硫酸酯溶于硫酸中，聚集并沉降下来；酸洗分离罐 1 上部的分离丝网填料 3 可以有效的拦截聚并分离大部分的硫酸，得到含有少量硫酸的烷基化产物；酸洗分离后烷基化产物（烷类与少量硫酸）从酸洗分离罐 1 顶部引出；沉降下来的硫酸与硫酸酯在酸洗分离罐 1 底部富集后，被送回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；含有少量硫酸的烷基化产物会被送到一级酸烃分离装置 7 进行粗分离；进入一级酸烃分离装置 7 后会经流体均布整流板 8，随后经过两段纤维膜床 9 进行粗分离，烷基化产物中的酸浓度进一步降低，主要去除了夹带的大粒径硫酸；随后再进入二级酸烃分离装置 10 继续聚并分离，经流体均布整流板 11，随后经过两段纤维膜过滤滤芯 12 进行精细分离，烷基化产物中的酸含量降至 10 mg/kg以下，主要去除了夹带的小粒径硫酸；酸烃分离装置分离出来的硫酸富集后会被送回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；对于粒径更小的硫酸将被送去吸附装置 13 除去，吸附装置 13 内装有交换吸附树脂床 14，可以将硫酸浓度降到 1 mg/kg，甚至更低；从吸附装置 13 出来的烷基化产物中的硫酸几乎全部除净，满足下一级工艺要求会被送去脱异丁烷塔或者下一级工艺。

图 3 是根据本发明的再一个实施方式的烷基化产物脱硫脱酸工艺流程示意图。如图 3 所示，在循环泵 5 的推动下新硫酸和液态的含有硫酸和硫酸酯等的烷基化产物等两股物流以错流的形式进入混合器 6 充分混合后，经防冲整流器 4 整流后进入酸洗分离罐 1；酸洗分离罐 1 下部的酸洗丝网填料 2 和上部的分离丝网填料 3 可以提供接触载体，增大了新硫酸和硫酸酯的接触面积和接触几率，使其充分接触溶解，从而有利于硫酸酯溶于硫酸中，并通过聚并作用除去硫酸酯和绝大部分的硫酸，得到含有少量硫酸的烷基化产物；酸洗分离后烷基化产物（烷类与少量硫酸）从酸洗分离罐 1 顶部引出；沉降下来的硫酸与硫酸酯在酸洗分离罐 1 底部富集后，被送回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；含有少量硫酸的烷基化产物会被送到一级酸烃分离装置 7 进行粗分离；进入一级酸烃分离装置 7 后会经

流体均布整流板 8，随后经过两段纤维膜床 9 进行粗分离，烷基化产物中的酸浓度进一步降低，主要去除了夹带的大粒径硫酸；随后再进入二级酸烃分离装置 10 继续聚并分离，经流体均布整流板 11，随后经过两段纤维膜过滤滤芯 12 进行精细分离，烷基化产物中的酸含量降至 10 mg/kg以下，主要去除了夹带的小粒径硫酸；酸烃分离装置分离出来的硫酸富集后会被送回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；对于粒径更小的硫酸将被送去吸附装置 13 除去，吸附装置 13 内装有交换吸附树脂床 14，可以将硫酸浓度降到 1 mg/kg，甚至更低；从吸附装置 13 出来的烷基化产物中的硫酸几乎全部除净，满足下一级工艺要求会被送去脱异丁烷塔或者下一级工艺。

本发明的方法和装置的主要优点在于：

本发明将重力沉降、聚并分离、纤维膜分离、吸附分离等四种分离方法和表面改性技术有效结合起来，并通过多级分离针对性的来实现对烷基化产物中所夹带的酸的分离，可以适应不同的酸浓度，具有很高的分离效率和处理能力，能有效去除烷基化产物中夹带的硫酸和硫酸酯，使其含量满足下一级生产工艺的要求；其过程不需要水洗和碱洗也不需要加入任何催化剂，简化了烷基化生产工艺过程，从而克服了水洗、碱洗和加入任何催化剂对下级工艺装置的影响问题，缩短了流程，减少了投资，节省了能耗。

实施例

下面结合具体的实施例进一步阐述本发明。但是，应该明白，这些实施例仅用于说明本发明而不构成对本发明范围的限制。下列实施例中未注明具体条件的试验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。除非另有说明，所有的百分比和份数按重量计。

实施例 1：

山东某石化公司试用了本发明的烷基化产物脱硫脱酸装置，对其烷基化反应产物中所含有的硫酸和硫酸酯等杂质进行分离，以保证下游生产装置的安全和优化生产工艺，减少成本。

其具体运作和效果描述如下：

烷基化产物脱硫脱酸过程主要参数：酸洗分离罐工作压力为 0.5MPa，补充的新硫酸=98 重量%，烷基化产物处理量为 13t/h，其中硫酸含量为 15 重量%，硫酸酯=2~3 重量%。

下表 1 中示出了酸洗分离罐设计物性参数：

表 1

物料名称	混合烃类、硫酸	单位
硫酸和烃类等流量	15	t / h
硫酸含量	5%～15%	
烃相密度(20℃)	715	kg / m^3
酸相密度(20℃)	1850	kg / m^3
操作温度	要求保温	℃
操作压力	0.5	MPa

下表 2 中示出了第一级酸烃分离装置设计参数：

表 2

介质物料性质	进料	出料	单位
硫酸和烃类等流量	15	15	t / h
硫酸含量	0. 1%～0. 4%	0.01%	
液相密度(20℃)	715	715	kg / m^3
压力	0.5	0.5	MPa
固体颗粒物/(%)	< 0.1		

实施过程：

工艺流程如图 1 所示。

新硫酸从两层丝网填料之间且靠近分离丝网填料一侧进入，液态的烷基化产物从底部进入，两股物流以逆流的形式进入酸洗分离罐。在酸洗丝网填料上，大部分硫酸酯和新硫酸充分接触溶解，并和硫酸一起作为重相沉降下来至酸洗罐底部。作为轻相的烷基化产物向上运动至上部的分离丝网填料，大部分夹带在烷基化产物里的硫酸被聚并分离。夹带少量硫酸的基化产物从酸洗分离罐顶部被送至一级酸烃分离装置，先经均布整流板进行整流后穿过两段纤维膜床，分离出大颗粒粒径的硫酸；净化后的烷基化产物由一级酸烃分离装置油相出口进入二级酸烃分离装置，经均布整流板重新整流后穿过两段纤维膜过滤滤芯，分离出小颗粒粒径的硫酸；二级酸烃分离装置油相出口出来的烷基化产物进入吸附装置，吸附剩余的及其微量的硫酸，随后进入下一级工艺。

平稳流动的液态酸烃混合物经防冲整流器整流后进入酸洗分离罐，进而进入一级酸烃分离装置和二级酸烃分离装置。其中酸洗分离罐下部酸洗丝网填料和上部分离丝网填料均由 316L 金属纤维（购自宝山钢铁集团公司）按照一定方式编制而成，只是二者的纤维直径和填料厚度不同。一级酸烃分离装置内部的纤维膜床和二级酸烃分离装置内部的纤维膜过滤滤芯均由 316L 金属纤维和聚四氟乙烯纤维按照一定比例、一定方式编制而成。

结果分析：

经过使用本发明的装置，酸洗分离灌顶部硫酸含量约 0.1%～0.4%，硫酸酯已基本除尽，一级酸烃分离装置油相出口的烷基化产物中硫酸浓度约为 100 mg/kg，二级酸烃分离装置油相出口的烷基化产物中硫酸浓度小于 10 mg/kg，由吸附装置出来的烷基化产物中几乎检测不出硫酸含量，完全达到了下游生产工艺的要求。

实施例 2：

河北省某石化公司烷基化中试装置试用了本发明的烷基化产物脱硫脱酸装置，对其烷基化反应产物中所含有的硫酸和硫酸酯等杂质进行分离，以保证下游生产装置的安全和优化生产工艺，减少成本。

其具体运作和效果描述如下：

烷基化产物脱硫脱酸过程主要参数：酸洗分离罐工作压力为 0.6MPa，补充的新硫酸=98 重量%，烷基化产物处理量为 500L/h，其中硫酸含量=18 重量%，硫酸酯=1~2.5 重量%。

实施过程：

工艺流程如图 2 所示。

在循环泵的推动下新鲜硫酸和含有硫酸和硫酸酯等的烷基化产物在混合器充分混合后进入酸洗分离罐。在酸洗丝网填料上，大部分硫酸酯和新硫酸充分接触溶解，并和硫酸一起作为重相沉降下来至酸洗分离罐底部。作为轻相的烷基化产物向上运动至上部的分离丝网填料，绝大部分夹带在烷基化产物里的硫酸被聚并分离。夹带少量硫酸的基化产物从酸洗罐顶部被送至一级酸烃分离装置，先经均布整流板进行整流后穿过两段纤维膜床，分离出大颗粒粒径的硫酸；净化后的烷基化产物由一级酸烃分离装置油相出口进入二级酸烃分离装置，经均布整流板重新整流后穿过两段纤维膜过滤滤芯，分离出小颗粒粒径的硫酸；二级酸烃分离装置油相出口出来的烷基化产物完全满足工艺要求，随后直接进入下一级工艺。

平稳流动的液态酸烃混合物经防冲整流器整流后进入酸洗分离罐，进而进入一级酸烃分离装置和二级酸烃分离装置。其中酸洗分离罐下部酸洗丝网填料由直径为 2mm 的 316L 金属丝（购自宝山钢铁集团公司）按照一定方式编制而成，厚度为 200mm；酸洗分离罐上部分离丝网填料由直径为 1mm 的 316L 金属丝和聚四氟乙烯按照一定比例、一定方式编制而成，厚度为 300mm；一级酸烃分离装置内部的纤维膜床均由金属纤维、聚四氟乙烯纤维和聚丙烯纤维按照一定比例、一定方式编制而成，二级酸烃分离装置内部的纤维膜过滤滤芯由聚丙烯和聚四氟乙烯纤维按照一定比例、一定的方式编制而成。

结果分析：

经过使用本发明的装置，酸洗分离灌顶部硫酸含量约 0.5%，硫酸酯已基本除尽，一级酸烃分离装置油相出口的烷基化产物中硫酸浓度约为 30～150 mg/kg，二级酸烃分离装置油相出口的烷基化产物中硫酸浓度均小于 6 mg/kg；完全达到了下游生产工艺的要求。

下表 3 中示出了工业现场中试试验中第一级酸烃分离装置进出口硫酸含量的

部分实验数据。

表 3

进 / 出口	液体流量	硫酸含量 mg / L	进 / 出口	液体流量	硫酸含量 mg / L
进口	400 L/h	2146	进口	180 L/h	993
出口		136	出口		69
进口	325 L/h	2053	进口	110 L/h	745
出口		125	出口		49
进口	273 L/h	1480	进口	80 L/h	426
出口		83	出口		35

上述所列的实施例仅仅是本发明的较佳实施例，并非用来限定本发明的实施范围。即凡依据本发明申请专利范围的内容所作的等效变化和修饰，都应为本发明的技术范畴。

在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考，就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解，在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权 利 要 求

1. 一种烷基化产物脱硫脱酸的方法，该方法包括以下步骤：

（a）将液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料以逆流或错流方式送入酸洗分离罐（1）内酸洗、聚并分离；

（b）在酸洗分离罐（1）下部的酸洗丝网填料（2）中，硫酸酯和新硫酸充分接触并相互溶解萃取，同时发生聚并分离；溶于硫酸的硫酸酯和烷基化产物中超过50%的硫酸作为重相沉降下来至酸洗分离罐（1）底部，富集后送至酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；

（c）作为轻相的烷基化产物进入酸洗分离罐（1）上部的分离丝网填料（3），其中，在分离丝网填料（3）上，作为轻相的烷基化产物中超过95%的硫酸被聚并分离，得到硫酸含量为0.01%～1.0%的烷基化产物；聚并分离后的硫酸沉降至酸洗分离罐（1）底部；

（d）所得的硫酸含量为0.01%～1.0%的烷基化产物从酸洗分离罐（1）顶部被送至酸烃分离段进行酸烃分离，其中，所述酸烃分离段为单级或多级酸烃分离装置；

（e）在酸烃分离装置中对所述硫酸含量为0.01%～1.0%的烷基化产物中所夹带的硫酸进行粗分离和精细分离，得到硫酸含量低于10 mg/kg的烷基化产物；分离出来硫酸富集后被送去酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排；以及

（f）所得的硫酸含量低于10 mg/kg的烷基化产物被送至吸附装置（13）中，以吸附剩余的含量低于10 mg/kg的硫酸，得到除去了硫酸酯和硫酸的烷基化产物。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述步骤（a）还包括：在将液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料以逆流或错流方式送入酸洗分离罐内（1）之前，在混合器（6）内使其充分混合。

3. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在步骤（d）中，所述酸烃分离段为两级酸烃分离装置梯度布置，一级酸烃分离装置（7）粗分离得到的烷基化产物直接被送至二级酸烃分离装置（10）进行精细分离。

4. 如权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在步骤（f）中，所得的硫酸含量低于10 mg/kg的烷基化产物被送至装有交换吸附树脂床（14）的吸附装置（13）中，以吸附剩余的含量低于10 mg/kg的硫酸，使其硫酸浓度降到低于1 mg/kg。

5. 一种烷基化产物脱硫脱酸的装置，该装置包括：

酸洗分离罐（1），用于对送入其中的液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料进行酸洗、聚并分离；

在酸洗分离罐（1）下部的酸洗丝网填料（2），用于使得硫酸酯和新鲜硫酸充分接触并相互溶解萃取，同时发生聚并分离；

在酸洗分离罐（1）上部的分离丝网填料（3），用于使经过酸洗丝网填料（2）后的烷基化产物中超过95%的硫酸被聚并分离，得到硫酸含量为0.01%～1.0%的烷基化产物；

与酸洗分离罐（1）连接的酸烃分离段，其中，所述酸烃分离段为单级或多级酸烃分离装置，用于对所述硫酸含量为0.01%～1.0%的烷基化产物中所夹带的硫酸进行粗分离和精细分离，得到硫酸含量低于10 mg/kg的烷基化产物；

与酸烃分离段连接的吸附装置（13），用于吸附剩余的含量低于10 mg/kg的硫酸，得到除去了硫酸酯和硫酸的烷基化产物。

6. 如权利要求5所述的装置，其特征在于，该装置还包括：与酸洗分离罐（1）连接的混合器（6），用于在将液态的含有硫酸和硫酸酯的烷基化产物和新硫酸两股物料送入酸洗分离罐内（1）之前，使其充分混合。

7. 如权利要求5或6所述的装置，其特征在于，所述酸烃分离段为两级酸烃分离装置梯度布置，一级酸烃分离装置（7）粗分离得到的烷基化产物直接被送至与其连接的二级酸烃分离装置（10）进行精细分离。

8. 如权利要求5或6所述的装置，其特征在于，所述吸附装置（13）装有交换吸附树脂床（14），用于吸附剩余的含量低于10 mg/kg的硫酸，使其硫酸浓度降到低于1 mg/kg。

9. 如权利要求5或6所述的装置，其特征在于，所述酸洗丝网填料（2）的空隙率大于90%，丝网纤维直径为0.3～4mm，厚度为100～300mm，由聚四氟乙烯纤维和金属纤维编织而成；所述分离丝网填料（3）的空隙率为80%～90%，丝网纤维直径为0.1～3mm，厚度大于200mm，其前半段由聚四氟乙烯和金属纤维编织而成，后半段由聚丙烯和金属纤维编织而成；并且，所述酸洗丝网填料（2）和分离丝网填料（3）之间的最短距离为0.3～4D，且不少于500mm，其中D为酸洗分离器罐（1）的内径；混合液进料口或新硫酸进料口位于酸洗丝网填料（2）和分离丝网填料（3）之间空隙中部偏上处；所述进料口处设置防冲整流器（4），

所述的防冲整流器（4）选自多孔管、分支管、防冲挡板、斜板和列式叶片中的一种。

10. 如权利要求 5 或 6 所述的装置，其特征在于，所述一级酸烃分离装置（7）的内部装有两段纤维膜床（9），所述纤维膜床（9）的孔隙率为 80%～90%，纤维直径小于 200μm，厚度大于 200mm；其中，每段纤维膜床（9）的前半段由聚四氟乙烯纤维编织而成，后半段由选自金属纤维、聚丙烯纤维、聚四氟乙烯纤维和聚酯纤维中的一种或多种编织而成；所述二级酸烃分离装置(10)的内部装有两段经过超亲水或者超亲油改性处理的纳米纤维膜制成的纤维膜过滤滤芯（12），所述纤维膜的孔隙率小于 80%，纤维直径小于 100μm，厚度大于 50mm；其中，所述纳米纤维膜是由选自金属纤维、聚四氟乙烯纤维、聚丙烯纤维和聚酯纤维中的一种或多种经改性后编织而成的；并且，所述一级酸烃分离装置（7）内部的纤维膜床（9）之间以及二级酸烃分离装置（10）内部的纤维膜过滤滤芯（12）之间的间隔最短距离为 0.1～0.5D，且不少于 500mm；一级酸烃分离装置（7）和二级酸烃分离装置（10）后面沉降段的最短距离为 0.3～2D’，且不少于 1000mm，其中 D’为一级酸烃分离装置（7）和二级酸烃分离装置（10）的内径；所述一级酸烃分离装置（7）和二级酸烃分离装置（10）的内部进口处分别有流体均布整流板（8）和（11），所述流体均布整流板（8）和（11）为多孔均布的开孔厚板。

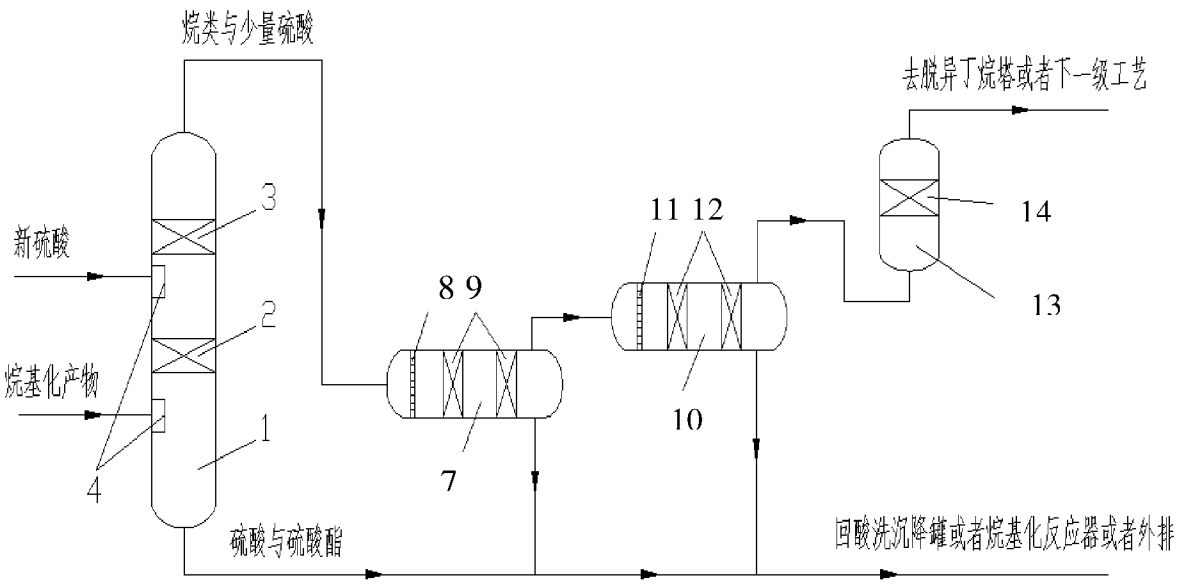

烷类与少量硫酸
去脱异丁烷塔或者下一级工艺
新硫酸
烷基化产物
3
2
1
4
8 9
7
11 12
10
14
13
硫酸与硫酸酯
回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排

图 1

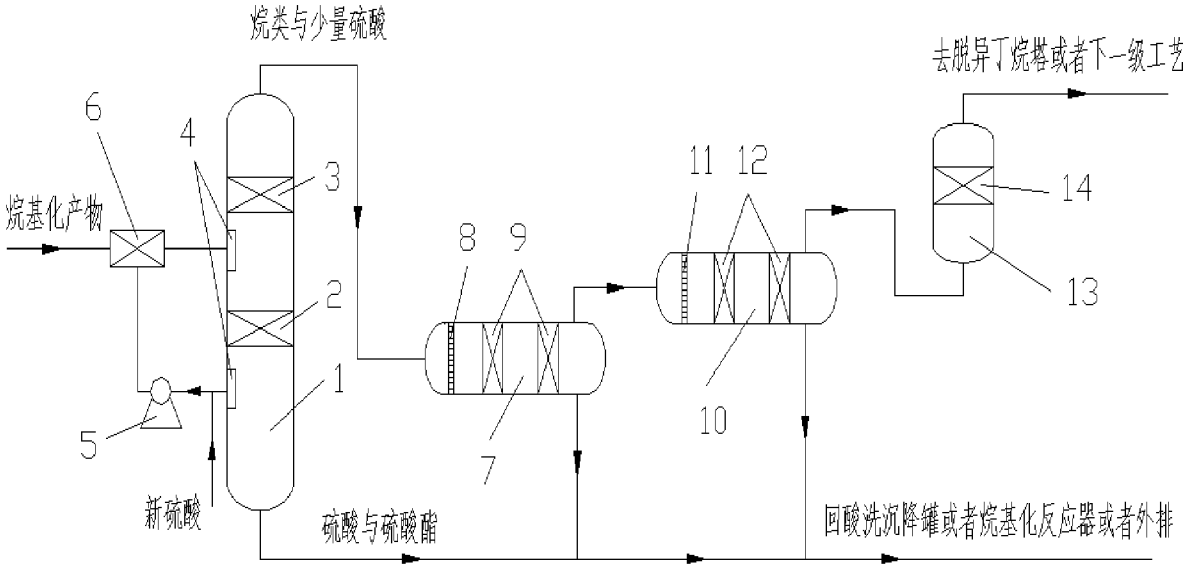

烷类与少量硫酸
去脱异丁烷塔或者下一级工艺
6
4
3
烷基化产物
2
1
5
新硫酸
8
9
7
11
12
10
14
13
硫酸与硫酸酯
回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排

图 2

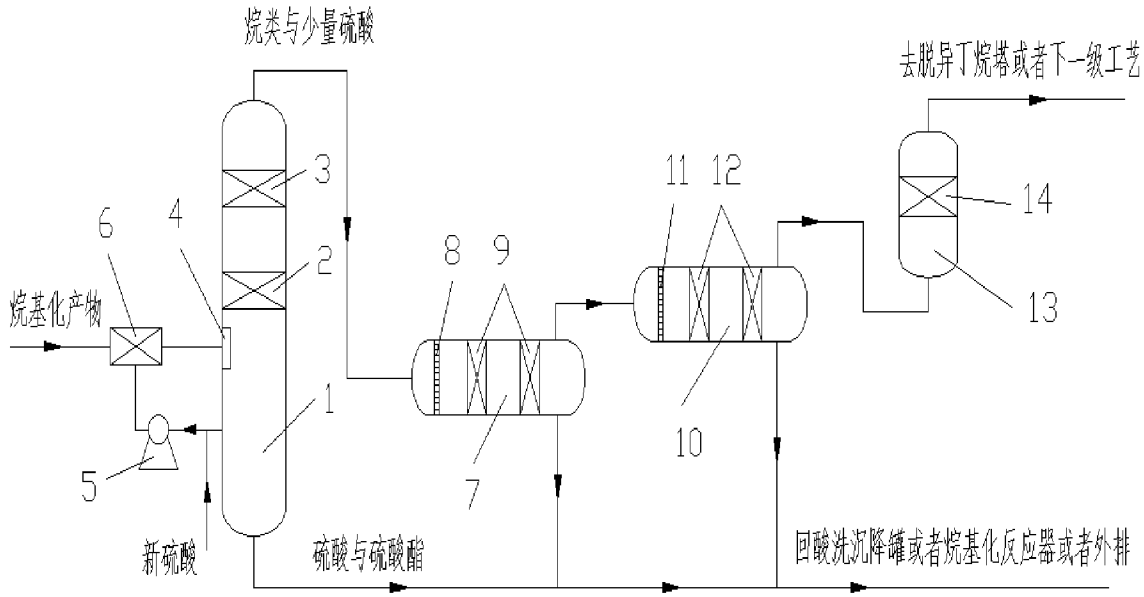

烷类与少量硫酸
去脱异丁烷塔或者下一级工艺
3
2
1
6
4
烷基化产物
5
8
9
7
11
12
10
14
13
新硫酸
硫酸与硫酸酯
回酸洗沉降罐或者烷基化反应器或者外排

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/098011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 53/02 (2006.01) i; C07C 7/12 (2006.01) i

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)

C10G, 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)

DWPI, CNKI, CNPAT, CNTXT: alkylated, sulfuric acid, deacid +, desulfur+, coalesc+, absorb+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104927907 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 23 September 2015 (23.09.2015), claims 1-10	1-10
Y	US 2006278568 A1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH), 14 December 2006 (14.12.2006), figure 1, and description, paragraphs 16-17	1-10
Y	CN 1803739 A (CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES), 19 July 2006 (19.07.2006), description, page 3, lines 1-9	1-10
Y	CN 102271777 A (CHEVRON USA. INC.), 07 December 2011 (07.12.2011), figure 1, and description, paragraphs 56-71	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 March 2016 (07.03.2016)	**31 March 2016 (31.03.2016)**
Name and mailing address of the ISA/CN: 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, Suyan** Telephone No.: (86-10) **62084746**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/098011

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104927907 A	23 September 2015	None	
US 2006278568 A1	14 December 2006	WO 2006135460 A3	20 September 2007
		WO 2006135460 A2	21 December 2006
CN 1803739 A	19 July 2006	KR 20070107038 A	06 November 2007
		AR 050968 A1	06 December 2006
		CA 2593599 C	04 January 2011
		MY 136727 A	28 November 2008
		JP 4672739 B2	20 April 2011
		WO 2006076054 A1	20 July 2006
		JP 2008527138 A	24 July 2008
		CN 1803739 B	27 April 2011
		RU 2351579 C1	10 April 2009
		KR 100895935 B1	07 May 2009
		CA 2593599 A1	20 July 2006
		US 7119244 B2	10 October 2006
		UA 87189 C2	25 June 2009
		US 2006155156 A1	13 July 2006
CN 102271777 A	07 December 2011	DE 112009003690 B4	05 September 2013
		CN 102271777 B	09 January 2013
		SG 171817 A1	28 July 2011
		GB 2476924 A	13 July 2011
		WO 2010062922 A2	03 June 2010
		GB 2476924 B	10 October 2012
		WO 2010062922 A3	02 September 2010
		KR 20110089367 A	05 August 2011
		KR 101222715 B1	15 January 2013
		AU 2009319791 A1	30 June 2011
		US 2010130800 A1	27 May 2010
		DE 112009003690 T5	09 August 2012
		US 8067656 B2	29 November 2011
		AU 2009319791 B2	24 January 2013
		BRPI 0921681 A2	16 February 2016

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2015/098011

A. 主题的分类

C10G 53/02(2006.01)i; C07C 7/12(2006.01)i

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)

C10G, C07C

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））

DWPI, CNKI, CNPAT, CNTXT: 烷基化，硫酸，脱酸，脱硫，聚结，聚并，吸附，alkylated, sulfuric acid, deacid+, desulfur+, coalesc+, absorb+

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
PX	CN 104927907 A (华东理工大学) 2015年 9月 23日 (2015-09-23) 权利要求1-10	1-10
Y	US 2006278568 A1 (CATALYTIC DISTILLATION TECH) 2006年 12月 14日 (2006-12-14) 附图1，说明书第16-17段	1-10
Y	CN 1803739 A (催化蒸馏技术公司) 2006年 7月 19日 (2006-07-19) 说明书第3页第1-9行	1-10
Y	CN 102271777 A (雪佛龙美国公司) 2011年 12月 7日 (2011-12-07) 附图1，说明书第56-71段	1-10

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2016年 3月 7日	2016年 3月 31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 王素燕 电话号码 (86-10)62084746

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/CN2015/098011

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	104927907	A	2015年 9月 23日	无			
US	2006278568	A1	2006年 12月 14日	WO	2006135460	A3	2007年 9月 20日
				WO	2006135460	A2	2006年 12月 21日
CN	1803739	A	2006年 7月 19日	KR	20070107038	A	2007年 11月 6日
				AR	050968	A1	2006年 12月 6日
				CA	2593599	C	2011年 1月 4日
				MY	136727	A	2008年 11月 28日
				JP	4672739	B2	2011年 4月 20日
				WO	2006076054	A1	2006年 7月 20日
				JP	2008527138	A	2008年 7月 24日
				CN	1803739	B	2011年 4月 27日
				RU	2351579	C1	2009年 4月 10日
				KR	100895935	B1	2009年 5月 7日
				CA	2593599	A1	2006年 7月 20日
				US	7119244	B2	2006年 10月 10日
				UA	87189	C2	2009年 6月 25日
				US	2006155156	A1	2006年 7月 13日
CN	102271777	A	2011年 12月 7日	DE	112009003690	B4	2013年 9月 5日
				CN	102271777	B	2013年 1月 9日
				SG	171817	A1	2011年 7月 28日
				GB	2476924	A	2011年 7月 13日
				WO	2010062922	A2	2010年 6月 3日
				GB	2476924	B	2012年 10月 10日
				WO	2010062922	A3	2010年 9月 2日
				KR	20110089367	A	2011年 8月 5日
				KR	101222715	B1	2013年 1月 15日
				AU	2009319791	A1	2011年 6月 30日
				US	2010130800	A1	2010年 5月 27日
				DE	112009003690	T5	2012年 8月 9日
				US	8067656	B2	2011年 11月 29日
				AU	2009319791	B2	2013年 1月 24日
				BRPI	0921681	A2	2016年 2月 16日