

(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
2023 年 6 月 29 日 (29.06.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/116170 A1

(51) 国际专利分类号:
C11C 3/02 (2006.01) *C11C 3/04* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/126745

(22) 国际申请日: 2022 年 10 月 21 日 (21.10.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111589512.2 2021 年 12 月 23 日 (23.12.2021) CN

(71) 申请人: 中国石油化工天然气股份有限公司(PETROCHINA COMPANY LIMITED) [CN/CN];
中国北京市东城区东直门北大街 9 号,
Beijing 100007 (CN)。

(72) 发明人: 张家仁(ZHANG, Jiaren); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 张佳(ZHANG, Jia); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 王旻烜(WANG, Minxuan); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 李金(LI, Jin); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。 何皓(HE, Hao); 中国北京市西城区六铺炕街六号 316 室, Beijing 100724 (CN)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司(BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, 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, ME, 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)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING BIODIESEL BY MEANS OF REACTION AND EXTRACTION, AND BIODIESEL

(54) 发明名称: 一种反应萃取制备生物柴油的方法及生物柴油

(57) Abstract: A method for preparing biodiesel by means of a reaction and extraction, and the biodiesel. The method comprises: subjecting animal and plant grease and a monohydric fatty alcohol or a carbonic ester thereof to an esterification reaction and/or a transesterification reaction under the condition that a catalyst is added or not added, and simultaneously extracting water generated by the reaction by using a polar extractant during the reaction process. The method for preparing the biodiesel by means of a reaction and extraction has the advantages of a short technological process, a simple process, a low cost, a high acid value adaptability of a grease raw material, etc., and can also realize the efficient preparation of the biodiesel.

(57) 摘要: 一种反应萃取制备生物柴油的方法及生物柴油, 其中, 所述方法包括: 使动植物油脂与一元脂肪醇或其碳酸酯在加入或不加入催化剂的条件下进行酯化反应和/或酯交换反应, 并于反应过程中同时以极性萃取剂萃取反应所生成的水。所述反应萃取制备生物柴油的方法具有工艺流程短、过程简单、成本低廉、油脂原料酸值适应性强等优势, 可实现高效制备生物柴油。



WO 2023/116170 A1

一种反应萃取制备生物柴油的方法及生物柴油

技术领域

5 本发明涉及一种反应萃取制备生物柴油的方法及生物柴油，具体涉及一种动植物油脂与短链单羟基脂肪醇或其碳酸酯反应并经萃取得到脂肪酸单烷基酯的方法，属于生物质能源技术领域。

背景技术

随着人们对环境与健康问题的日益重视，生物柴油作为低碳、清洁、绿色和可再生的燃料，逐渐发展成为石化柴油的重要补充。生物柴油是动植物油脂与短链单羟基脂肪醇（如甲醇或乙醇等）反应制备的混合脂肪酸单烷基酯。因为甲醇的反应活性高，价格便宜，所以最典型的是脂肪酸甲酯。动植物油脂原料中通常同时含有脂肪酸甘油酯和部分水解的游离脂肪酸。脂肪酸与脂肪醇的酯化反应，以及脂肪酸甘油酯与脂肪醇的酯交换反应，是制备生物柴油的两个基本反应。由于酯化反应和酯交换反应的反应条件存在较大差异，甚至存在相互制约的情况，从而导致以动植物油脂原料制备生物柴油的工艺相对复杂。

酸值较低的精炼动植物油脂的主要成分是脂肪酸甘油酯。脂肪酸甘油酯与脂肪醇的酯交换反应是可逆反应，甘油酯的转化率受化学反应平衡限制。为了提高生物柴油产率、简化精炼工艺，精炼油脂与脂肪醇通常经过多段（如两段或三段）酯交换反应，中间分离甘油，以打破化学反应平衡限制，从而提高脂肪酸甘油酯的转化率。分段反应能充分利用油脂原料，直接制备甘油酯含量达到行业要求的生物柴油产品，是目前应用较为广泛的方法，如德国 Lurgi 公司和 Cimbria Sket 公司的均相碱催化酯交换工艺，及法国石油研究院开发的基于非均相碱催化的 Esterfip-H 工艺。针对精炼油脂制备生物柴油技术，中国专利 CN 102824881A 公开了一种生物柴油的制备方法及其专用反应器，其是使酸值小于 4mgKOH/g 的动植物油脂，在温度低于 180°C、压力低于 2MPa 的条件下连续反应，油脂转化率可接近 100%。

碱性催化剂能够高效催化脂肪酸甘油酯与脂肪醇发生酯交换反应，但是油脂中的脂肪酸会中和碱性催化剂，使催化剂中毒、产生乳化等问题。因此，碱催化反应要求油脂原料精炼，严格控制脂肪酸等组分的含量，甚至要求将油脂原料的酸值降低至 0.2mgKOH/g 以下，这不仅增加油脂原料精炼成本，更重要的是会造成脂肪酸原料损失。

而且酸值较高的油脂原料通常价格较低，将游离脂肪酸和脂肪酸甘油酯都转化为生物柴油产品，是提高生物柴油竞争力的重要方法。

在较高的温度和压力下，甚至超临界脂肪醇条件下，酯化和酯交换反应能够同时进行。例如中国专利 CN1844319A、CN101070480A 和 CN101104812A 等所公开的生物柴油制备方法，油脂与脂肪醇在较高的温度和压力下反应，然后蒸去脂肪醇、分离甘油并减压蒸馏，得到生物柴油。该方法原料酸值适应性强，但是反应条件相对苛刻，较高的反应温度（约 300°C）和压力（约 10MPa）会增加投资。而且，因为蒸馏后的残渣一般不再循环进入反应体系，油脂转化率直接影响生物柴油产率。

目前，以酸值较高的劣质油脂原料制备生物柴油，主要是将游离脂肪酸先分离或预酯化反应降低酸值，然后再进行酯交换反应。例如，中国专利 CN101050399A 和 CN105001983A 公开的高酸值油脂甲酯化方法。其用甲醇作为萃取剂，萃取分离油脂原料中的游离脂肪酸，然后游离脂肪酸和脂肪酸甘油酯分别与甲醇反应，以此来提高油脂原料的利用率。再比如中国专利 CN101016474A 和 CN1840612A 等公开的高酸值油脂制备生物柴油的两步法。各种酸值较高的油脂与脂肪醇在酸性催化剂作用下完成酯化反应，然后回收脂肪醇并分离副产物水，得到酸值较低的粗酯在碱性催化剂作用下酯交换反应，最后再精制得到生物柴油产品。由于碱催化酯交换反应需要严格控制酸值，这就要求预酯化反应有足够的转化率。

脂肪酸与脂肪醇酯化反应是可逆平衡反应，脂肪酸的转化率受化学反应平衡限制。提高脂肪酸转化率，可以提高原料利用率，简化后续工艺。增加酯化反应次数或者增加脂肪醇用量，都可以提高脂肪酸的转化率，但是会显著增加脂肪醇的回收负荷、增加生产成本。通过连续分离反应生成的副产物水，拉动化学反应平衡，是提高脂肪酸转化率的有效方法。当前，已经报道了几种分离酯化反应的副产物水来提高脂肪酸转化率的方法。

使用吸附剂吸附分离副产物水，是一种简单的方法。对于油酸与甲醇酯化反应（Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47: 6885-6889），提高反应温度使甲醇和副产物水汽化。蒸汽冷凝后经过 3A 分子筛等吸附剂吸附分离其中的水，而甲醇回流到反应体系，实现连续反应吸附分离副产物水，提高油酸的转化率。甲醇与油酸摩尔比为 3:1，在 100°C 反应 80min，油酸转化率接近 100%。但是采用吸附剂吸附分离水，在规模化生产中，通常受吸附剂对水的吸附能力限制，需要对吸附剂频繁再生，增加操作费用。

利用水选择性分离膜，也能分离反应体系中的水，提高脂肪酸的转化率。中国专利 CN106554276A 公开的提高没食子酸丙酯化收率的方法，就是利用膜分离技术分离副产

物水。没食子酸与正丙醇酯化反应，通过水醇选择性透过膜分离水、醇，并回流醇，可以显著缩短反应时间、提高没食子酸丙酯的产率和质量。然而选择性分离膜的价格、寿命和膜通量等问题通常限制了该技术应用于大宗产品工业生产领域。

反应蒸馏是另一种分离酯化反应副产物水来提高脂肪酸转化率并降低能耗的方法。

- 5 脂肪酸从反应蒸馏塔上部进料，而脂肪醇从反应蒸馏塔下部进料，并以蒸汽形式与脂肪酸对流反应，或者同时加入了夹带剂（如 2-乙基己醇，Comput. Chem. Eng. 2009, 33: 743-750）。酯化反应生成的副产物水与低碳醇从塔顶分离。利用反应蒸馏技术，可以直接得到酸值极低的脂肪酸酯产品。根据估算，在投资成本不增加的前提下，通过热集成，脂肪酸酯的能耗能够降低至 108.8 kWh/吨(Fuel Process. Technol. 2011, 92(7): 1288-1296)。
- 10 分离副产物水，拉动化学反应平衡，提高脂肪酸的转化率，在半连续的反应釜中也得到验证(Fuel, 2012, 93(1): 373-380)。在反应釜中加入 860g 棕榈酸，甲醇进料流速为 2.4 g/min，棕榈油脂肪酸与甲醇在 290°C、0.85MPa 条件下反应 180min，酸值从 191.4mgKOH/g 降低至 0.36mgKOH/g。反应蒸馏分离水，同时冷凝和再沸会增加能耗。
- 15 对于沸点比水低的脂肪醇，例如甲醇，使水汽化，通常意味着脂肪醇在液相反应体系中的浓度更低，循环负荷明显增加。而对于与水形成共沸物的脂肪醇，例如乙醇，需要复杂的水分离系统实现脂肪醇循环回收。

- 反应蒸馏也可以同时实现酯化和酯交换反应，例如中国专利 CN101294093A 公开的生物柴油一体化生产工艺及专用装置，该方法中反应塔内装填有 25-50nm 的固体催化剂，温度控制在 65-95°C，压力大于大气压 25-45mmHg，甲醇蒸汽与原料油脂逆流接触，
- 20 在每个反应塔连续分离甘油后，粗酯进入下一个反应塔，油脂经过多次反应，多次分离甘油，才能实现较高的转化率。

针对动植物油脂制备生物柴油的问题，特别是酸值较高的油脂原料高效转化利用的问题，提供一种新型的反应萃取制备生物柴油的方法及生物柴油已经成为本领域亟需解决的技术问题。

25 发明内容

为了解决上述的缺点和不足，本发明的目的在于提供一种反应萃取制备生物柴油的方法及生物柴油。本发明所提供的反应萃取制备生物柴油的方法具有工艺流程短、过程简单、成本低廉、对油脂原料酸值适应性强等优势，可实现高效制备生物柴油。

- 为了实现以上目的，一方面，本发明提供了一种反应萃取制备生物柴油的方法，其中，所述方法包括：使动植物油脂与一元脂肪醇或其碳酸酯在加入或不加入催化剂的条
- 30

件下进行酯化反应和/或酯交换反应,并于反应过程中同时以极性萃取剂萃取反应所生成的水。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述动植物油脂的主要成分是脂肪酸和脂肪酸甘油酯,其中碳链长度为 C_{12} - C_{24} 的脂肪酸含量大于 90wt%;另外,对于本发明所使用的动植物油脂原料,使用前应当通过精制处理过滤脱除颗粒物,适当降低动植物油脂中磷脂、金属和不皂化物等组分的含量,优选地,所述动植物油脂原料中磷脂的含量小于 0.4wt%,金属含量小于 0.1wt%,不皂化物的含量小于 1wt%。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述动植物油脂可以是明显不适宜直接进行碱催化酯交换反应,脂肪酸组分含量较高的动植物油脂,包括酸值大于 0.5mgKOH/g 的植物油脂原料,以降低原料成本并提高技术优势。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述动植物油脂包括各种动植物油脂原料,如牛油、猪油、鸡油、鸭油、鱼油等动物油脂,花生油、大豆油、菜籽油、棕榈油、棉籽油、玉米油、向日葵油、米糠油、麻风树果油、微藻油、小桐籽油等植物油脂,以及油脂炼制过程中产生的酸化油,经过其它用途后主要结构未发生改变的煎炸油、餐饮业废油等中的一种或者几种的组合。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述一元脂肪醇或其碳酸酯包括 C_1 - C_6 的单羟基脂肪醇或其碳酸酯中的一种或几种的组合。

为了提高转化率或改善产品的性质,作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述一元脂肪醇或其碳酸酯包括甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、己醇或其碳酸酯等中的一种或几种的组合。

通常情况下,随着脂肪醇分子量增加,反应速率会下降,并且碳酸酯反应速率通常会更低,而且副产物甘油也会同步转化为甘油碳酸酯。因此,作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述一元脂肪醇或其碳酸酯包括甲醇、乙醇、丙醇、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯中的一种或几种的组合。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述一元脂肪醇或其碳酸酯与动植物油脂的质量比为 0.1-1:1。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述一元脂肪醇或其碳酸酯与动植物油脂的质量比为 0.2-0.7:1。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述极性萃取剂与动植物油脂的质量比为 0.05-1.2:1。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式,其中,所述极性萃取剂与动植物油脂

的质量比为 0.1-1:1。

在本发明所提供的以上方法中，若极性萃取剂和一元脂肪醇或其碳酸酯的用量过少，动植物油脂原料的转化率会下降，而增加其用量会增加分离回收负荷。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述极性萃取剂的密度大于
5 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，且其在所述动植物油脂中的饱和溶解浓度小于 1wt%。

萃取剂选择应充分考虑副产物使用，作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述极性萃取剂包括多羟基化合物和/或二甲基亚砷。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述多羟基化合物的水含量小于 1wt%。

10 作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述多羟基化合物包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、山梨醇、葡萄糖中的一种或几种的组合。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述多羟基化合物包括乙二醇、丙二醇、丙三醇、山梨醇、葡萄糖及二甲基亚砷中的一种或几种的组合。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，加入催化剂时，所述催化剂包
15 括均相或非均相酸催化剂，均相或非均相碱催化剂中的一种或几种的组合。

在本发明所提供的以上方法中，可以加入合适的酸、碱催化剂，进行均相或非均相催化反应，也可以是非催化反应。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，均相酸催化剂包括硫酸、磷酸、甲基苯磺酸中的一种或几种的组合；非均相酸催化剂包括酸性沸石分子筛、钨钼金属氧化物、阳离子树脂中的一种或几种的组合；均相碱催化剂包括碱金属氢氧化物或其醇盐
20 中的一种或几种的组合；非均相碱催化剂包括碱金属或碱土金属的氧化物、阴离子树脂中的一种或几种的组合。

在本发明的一些实施例中，所述碱金属例如可为 Na、K 等。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，当所加入的催化剂为均相酸催
25 化剂时，可将其混合到极性萃取剂中使用。例如在本发明一具体实施例中，当加入硫酸作为均相酸催化剂时，可将硫酸混合到丙三醇萃取剂中使用。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，当所加入的催化剂为均相碱催化剂时，可将其混合到一元脂肪醇或其碳酸酯中使用。例如在本发明一具体实施例中，当加入氢氧化钾作为均相碱催化剂时，可将氢氧化钾混合到甲醇中使用。

30 在本发明所提供的以上方法中，动植物油脂可连续进行酯化反应和/或酯交换反应，所发生的反应包括脂肪酸与脂肪醇的酯化反应，脂肪酸甘油酯与脂肪醇的酯交换反应，

以及脂肪酸和脂肪酸甘油酯与一元脂肪醇的碳酸酯所进行的酯交换反应。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述反应的条件为：温度 80-280°C、压力 0.1-8MPa、动植物油脂的体积空速为 0.4-4h⁻¹。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述反应的条件为：温度
5 160-260°C、压力 0.3-6MPa。

在本发明所提供的以上方法中，若反应温度过低，可能会导致反应速率较慢；而反应温度较高，通常会导致反应条件苛刻，增加设备投资。而若动植物油脂原料的空速过低，会降低设备利用率，而空速过高，可能会造成原料转化率的不足。

本发明提供的反应萃取制备生物柴油的方法可以是连续的，也可以是间歇的，优选
10 连续方式。其中，本领域技术人员可以根据该方法的实际作业方式选择合适的反应器，例如本发明优选使用连续塔式反应器。

本发明所使用的塔式反应器包括振荡流反应器、填料塔、筛板塔、泡罩塔、浮阀塔等塔式反应器，另外还需要针对目标塔式反应器配备合适的分离器。其中，塔式反应器至少有上下两个进料口和两个出料口，油脂入口在下方（如塔式反应器的侧壁下方），
15 萃取剂入口位置在油脂入口的上方；酯相从顶出料口排出，而萃取剂从底出料口排出。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述方法为在塔式反应器内连续生产生物柴油的方法，其过程具体包括：

- 1) 使动植物油脂从塔式反应器的油脂入口进入塔式反应器并使其在塔式反应器中从下往上流动，与一元脂肪醇或其碳酸酯连续进行酯化反应和/或酯交换反应；
- 20 2) 使极性萃取剂从塔式反应器的萃取剂入口进入塔式反应器并使其在塔式反应器中从上向下流动，以与动植物油脂逆流萃取；
- 3) 使反应所得到的酯相从塔式反应器的顶部排出；
- 4) 使极性萃取剂从塔式反应器的底部排出。

从总体效果看，动植物油脂在塔式反应器内连续酯化和/或酯交换反应并经萃取制备
25 生物柴油。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述萃取剂入口位于所述油脂入口的上方，且萃取剂入口与油脂入口之间的距离与所述塔式反应器的直径（内径）的比值大于 3，以确保充分萃取分离。

作为本发明以上所述方法的一具体实施方式，其中，所述萃取剂入口位于所述油脂
30 入口的上方，且萃取剂入口与油脂入口之间的距离与所述塔式反应器的直径（内径）的比值为 5-80。

在本发明所提供的以上方法中，在塔式反应器内经过连续酯化和/或酯交换反应，动植物油脂原料可以高效转化，直接制备得到生物柴油，即脂肪酸烷基酯。

另一方面，本发明还提供了一种生物柴油，其中，所述生物柴油是由以上所述的反应萃取制备生物柴油的方法制得。

- 5 作为本发明以上所述生物柴油的一具体实施方式，其中，生物柴油的酸值小于 0.5mgKOH/g，脂肪酸酯含量大于 96wt%。

在有必要的情况下，所得生物柴油产物还可以继续进行反应，或经过闪蒸分离低沸点化合物、沉降分离极性化合物或减压蒸馏分离高沸点化合物等方式进行分离精炼或提纯。

- 10 本发明提供的动植物油脂原料经反应萃取制备生物柴油的方法具有以下优势：

1、该方法对动植物油脂原料酸值适应性强，可以直接加工酸值较高的动植物油脂原料；

- 2、该方法中所使用的极性萃取剂廉价易得，与动植物油脂反应体系不互溶，而且密度差大，分离简单；通过使用极性萃取剂连续萃取分离反应的副产物水，可以显著提
15 高脂肪酸的转化率；

3、该方法的工艺流程短、过程简单，可显著减少设备投资；

4、该方法可以保持液相反应，避免汽化能耗，并且可以提高脂肪醇在液相中的浓度，从而提高反应速率和转化率。

具体实施方式

- 20 需要说明的是，本发明的说明书和权利要求书中的术语“包括”以及其任何变形，意图在于覆盖不排他的包含，例如，包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元，而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

- 本发明所公开的“范围”以下限和上限的形式给出。可以分别为一个或多个下限，
25 和一个或多个上限。给定的范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的。选定的下限和上限限定了特别范围的边界。所有以这种方式进行限定的范围是可组合的，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是可以预料到的。此外，如果列出的最小范围值为 1 和 2，列出的最大范围值为 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、
30 1-5、2-3、2-4 和 2-5。

在本发明中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本发明中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。

在本发明中，如果没有特别的说明，本发明所提到的所有实施方式以及优选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

在本发明中，如果没有特别的说明，本发明所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。下列所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例，仅用于说明本发明，而不应视为限制本发明的范围。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法。

15 实施例 1

本实施例提供了一种油脂于塔式反应器内经连续反应萃取制备生物柴油的方法，其中，所述塔式反应器的内径（直径）为 50mm、高为 6m，下入口，即油脂入口和上入口，即萃取剂入口之间的距离为 4m，在下入口和上入口之间装填 5mm×5mm θ 环；

所述方法包括以下具体步骤：

20 使菜籽油精炼产生的酸化油（酸值为 165mgKOH/g）与甲醇（含 10wt%乙醇）按质量比为 1:0.5 混合后从下入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从下往上流动，与甲醇和乙醇连续进行酯化反应和/或酯交换反应，使丙二醇萃取剂（与酸化油的质量比为 1:1）从上入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从上向下流动，与酸化油体系逆流萃取，以萃取反应所生成的水；

25 其中，酸化油的体积空速为 4h^{-1} ，反应的条件为：温度 260°C、压力 8MPa。萃取剂从塔式反应器的底部连续排出，反应生成的混合脂肪酸酯从塔式反应器的顶部连续排出。

反应后，酸化油中脂肪酸和脂肪酸甘油酯充分转化，转化率接近 100%。塔顶排出的混合物经过蒸馏分离混合醇、沉降分离极性化合物，并进一步减压蒸馏得到酸值小于 30 0.2mgKOH/g 的精炼脂肪酸酯，其中脂肪酸酯的含量大于 98.5wt%。

实施例 2

本实施例提供了一种油脂于塔式反应器内经连续反应萃取制备生物柴油的方法，其中，所述塔式反应器的内径（直径）为 50mm、高为 6m，下入口，即油脂入口和上入口，即萃取剂入口之间的距离为 2m，在下入口和上入口之间装填混合了 Amberlyst 15 磺酸树脂和 A-8XMP 固体碱性树脂（其中，Amberlyst 15 磺酸树脂和 A-8XMP 固体碱性树脂分别为阳离子树脂和阴离子树脂，二者质量比为 1:1，且 Amberlyst 15 磺酸树脂和 A-8XMP 固体碱性树脂的总体积为 θ 环体积的 30%）的 3mm×3mm θ 环；

所述方法包括以下具体步骤：

使三级大豆油（酸值为 0.9mgKOH/g）与甲醇（含 20wt%碳酸二甲酯）按质量比为 1:0.2 混合后从下入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从下往上流动，与甲醇和碳酸二甲酯连续进行酯化反应和/或酯交换反应，使丙三醇萃取剂（与三级大豆油的质量比为 0.1:1）从上入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从上向下流动，与三级大豆油体系逆流萃取，以萃取反应所生成的水；

其中，严格控制反应条件为：大豆油的体积空速 0.4h^{-1} ，反应温度 120°C ，压力 0.4MPa。萃取剂从塔式反应器底部连续排出，反应生成的混合脂肪酸酯从塔式反应器顶部连续排出。

反应后，三级大豆油中的脂肪酸和脂肪酸甘油酯充分转化，转化率接近 100%。塔顶排出的混合物经过蒸馏分离甲醇和碳酸二甲酯，沉降分离极性化合物，得到酸值小于 0.1mgKOH/g 的脂肪酸甲酯，其中脂肪酸甲酯的含量大于 99.0wt%。

实施例 3

本实施例提供了一种油脂于塔式反应器内经连续反应萃取制备生物柴油的方法，其中，所述塔式反应器的内径（直径）为 50mm、高为 6m，下入口，即油脂入口和上入口，即萃取剂入口之间的距离为 5m，在下入口和上入口之间装填 5mm×5mm θ 环；

所述方法包括以下具体步骤：

使餐饮业回收油（酸值为 84mgKOH/g）与甲醇按质量比 1:0.3 混合后从下入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从下往上流动，与甲醇连续进行酯化反应和/或酯交换反应，混合了 3wt%硫酸的丙三醇萃取剂（与餐饮业回收油的质量比为 0.6:1）从上入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从上向下流动，以与餐饮业回收油体系逆流萃取，以萃取反应所生成的水；

其中，严格控制反应条件为：餐饮业回收油的体积空速 3h^{-1} ，反应温度为 180°C ，压力 5MPa。萃取剂从塔式反应器底部连续排出，反应生成的混合脂肪酸酯从塔式反应器顶部连续排出。

反应后，餐饮业回收油中的脂肪酸和脂肪酸甘油酯充分转化，转化率接近 100%。塔顶排出的混合物经过蒸馏分离甲醇，沉降分离极性化合物，并进一步减压蒸馏得到酸值小于 0.2mgKOH/g 的精炼脂肪酸甲酯，其中脂肪酸甲酯的含量大于 97.5wt%。

实施例 4

5 本实施例提供了一种油脂于塔式反应器内经连续反应萃取制备生物柴油的方法，其中，所述塔式反应器的内径（直径）为 50mm、高为 6m，下入口，即油脂入口和上入口，即萃取剂入口之间的距离是 5m，在下入口和上入口之间装填混合了 ZSM-5 和镁铝水滑石氧化物（其中，镁铝水滑石氧化物为非均相碱催化剂中的固体碱催化剂，ZSM-5 和镁铝水滑石氧化物二者的质量比为 1:1，且 ZSM-5 和镁铝水滑石氧化物的总体积为 θ 环体积的 30%）的 3mm×3mm θ 环；

所述方法包括以下具体步骤：

使小桐籽油（酸值为 31mgKOH/g）与甲醇按质量比 1:0.7 混合后从下入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从下往上流动，与甲醇连续进行酯化反应和/或酯交换反应，使含 10wt% 葡萄糖的山梨醇萃取剂（与小桐籽油的质量比为 0.4:1）从上入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从上向下流动，与小桐籽油体系逆流萃取，以萃取反应所生成的水；

其中，严格控制反应条件：小桐籽油的体积空速 2h^{-1} ，反应温度 240°C，压力 6MPa。萃取剂从塔式反应器底部连续排出，反应生成的混合脂肪酸甲酯从塔式反应器顶部排出。

20 反应后，小桐籽油中的脂肪酸和脂肪酸甘油酯充分转化，转化率接近 100%。塔顶排出的混合物经过蒸馏分离甲醇，沉降分离极性化合物，并减压蒸馏得到酸值小于 0.2mgKOH/g 的脂肪酸甲酯，其中脂肪酸甲酯的含量大于 97.5wt%。

实施例 5

25 本实施例提供了一种油脂于塔式反应器内经连续反应萃取制备生物柴油的方法，其中，所述塔式反应器的内径为 50mm、高为 6m，下入口，即油脂入口和上入口，即萃取剂入口之间的距离为 5m，在下入口和上入口之间装填混有纳米氧化镁的 5mm×5mm θ 环，且纳米氧化镁的总体积为 θ 环体积的 30%；

所述方法包括以下具体步骤：

30 使粗棉籽油（酸值为 12mgKOH/g）与甲醇按质量比 1:0.2 混合后从下入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从下往上流动，与甲醇连续进行酯化反应和/或酯交换反应，使甘油萃取剂（与棉籽油的质量比为 0.4:1）从上入口送入塔式反应器中，并使其

在塔式反应器中从上向下流动，与粗棉籽油逆流萃取，以萃取反应所生成的水；

其中，严格控制反应条件为：棉籽油的体积空速 1h^{-1} ，温度 190°C ，压力 4MPa 。萃取剂从塔式反应器底部连续排出，反应生成的混合脂肪酸甲酯从塔式反应器顶部连续排出。

5 反应后，棉籽油中的脂肪酸和脂肪酸甘油酯充分转化，转化率接近 100% 。塔顶排出的混合物经过蒸馏分离甲醇，得到酸值小于 0.1mgKOH/g 的脂肪酸甲酯，其中脂肪酸甲酯的含量大于 $98.2\text{wt}\%$ 。

实施例 6

10 本实施例提供了一种油脂于塔式反应器内经连续反应萃取制备生物柴油的方法，其中，所述塔式反应器的内径为 50mm 、高为 6m ，下入口，即油脂入口和上入口，即萃取剂入口之间的距离为 5m ，在下入口和上入口之间装填 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\theta$ 环；

所述方法包括以下具体步骤：

15 使精炼棉籽油（酸值为 0.5mgKOH/g ）与甲醇（含 $1\text{wt}\%$ 氢氧化钾）按质量比为 $1:0.2$ 混合后从下入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从下往上流动，与甲醇连续进行酯化反应和/或酯交换反应，使甘油萃取剂（与棉籽油的质量比为 $0.3:1$ ）从上入口送入塔式反应器中，并使其在塔式反应器中从上向下流动，与精炼棉籽油逆流萃取，以萃取反应所生成的水；

20 其中，严格控制反应条件为：精炼棉籽油的体积空速 0.5h^{-1} ，温度 180°C ，压力 3MPa 。萃取剂从塔式反应器底部连续排出，反应生成的混合脂肪酸甲酯从塔式反应器顶部连续排出。

反应后，精炼棉籽油中的脂肪酸和脂肪酸甘油酯充分转化，转化率接近 100% 。塔顶排出的混合物经过蒸馏分离甲醇，沉降分离甘油，减压蒸馏得到酸值小于 0.1mgKOH/g 的脂肪酸甲酯，其中脂肪酸甲酯的含量大于 $98.5\text{wt}\%$ 。

对比例 1

25 本对比例提供了一种油脂于管式反应器内经连续反应制备生物柴油的方法，其中，所述方法包括以下具体步骤：

使餐饮业回收油（酸值为 84mgKOH/g ）与甲醇按质量比 $1:0.3$ 混合后一并从下入口送入与实施例 3 所使用的塔式反应器等体积的管式反应器中，并加入与实施例 3 中等量的硫酸催化剂（约为餐饮业回收油质量的 1.8% ）；

30 其中，严格控制反应条件为：餐饮业回收油的体积空速 3h^{-1} ，反应温度为 180°C ，压力 5MPa 。反应生成的混合脂肪酸酯从管式反应器顶部连续排出。

反应后，餐饮业回收油中脂肪酸和脂肪酸甘油酯转化率仅约为 82%。管式反应器顶部连续排出的混合物经过蒸馏分离甲醇，沉降分离极性化合物，并进一步减压蒸馏得到酸值约为 10.6mgKOH/g 的精炼脂肪酸甲酯，其中脂肪酸甲酯含量大于 93.5wt%。

对比实施例 3 以及对比例 1 后可知，实施例 3 中使餐饮业回收油于塔式反应器内经连续反应萃取制备生物柴油，餐饮业回收油中的脂肪酸和脂肪酸甘油酯充分转化，转化率接近 100%，并且所得精炼脂肪酸甲酯的酸值小于 0.2mgKOH/g，其中脂肪酸甲酯的含量大于 97.5wt%；而对比例 1 中使相同的餐饮业回收油于管式反应器内经连续反应制备生物柴油，餐饮业回收油中脂肪酸和脂肪酸甘油酯的转化率仅约为 82%，并且所得精炼脂肪酸甲酯的酸值明显偏高，脂肪酸甲酯含量偏低。

由此可知，本发明实施例所提供的油脂于塔式反应器内经连续反应萃取制备生物柴油的方法不但可以显著提高脂肪酸和脂肪酸甘油酯的转化率，还可以显著降低所得精炼脂肪酸甲酯的酸值。

以上所述，仅为本发明的具体实施例，不能以其限定发明实施的范围，所以其等同组件的置换，或依本发明专利保护范围所作的等同变化与修饰，都应仍属于本专利涵盖的范畴。另外，本发明中的技术特征与技术特征之间、技术特征与技术发明之间、技术发明与技术发明之间均可以自由组合使用。

权利要求书

1. 一种反应萃取制备生物柴油的方法，其中，所述方法包括：使动植物油脂与一元脂肪醇或其碳酸酯在加入或不加入催化剂的条件下进行酯化反应和/或酯交换反应，并于反应过程中同时以极性萃取剂萃取反应所生成的水。

5 2. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述动植物油脂中，碳链长度为 C_{12} - C_{24} 的脂肪酸含量大于 90wt%。

3. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述动植物油脂的酸值大于 0.5mgKOH/g。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法，其中，所述动植物油脂包括牛油、猪油、鸡油、鸭油、鱼油、花生油、大豆油、菜籽油、棕榈油、棉籽油、玉米油、向日葵油、
10 米糠油、麻风树果油、微藻油、小桐籽油以及油脂炼制过程中产生的酸化油，经过其它用途后主要结构未发生改变的煎炸油、餐饮业废油中的一种或者几种的组合。

5. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述一元脂肪醇或其碳酸酯包括 C_1 - C_6 的单羟基脂肪醇或其碳酸酯中的一种或几种的组合。

6. 根据权利要求5所述的方法，其中，所述一元脂肪醇或其碳酸酯包括甲醇、乙醇、
15 丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、己醇或其碳酸酯中的一种或几种的组合。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中，所述一元脂肪醇或其碳酸酯包括甲醇、乙醇、丙醇、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯中的一种或几种的组合。

8. 根据权利要求1，5-7任一项所述的方法，其中，所述一元脂肪醇或其碳酸酯与动植物油脂的质量比为 0.1-1:1。

20 9. 根据权利要求8所述的方法，其中，所述一元脂肪醇或其碳酸酯与动植物油脂的质量比为 0.2-0.7:1。

10. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述极性萃取剂与动植物油脂的质量比为 0.05-1.2:1。

11. 根据权利要求10所述的方法，其中，所述极性萃取剂与动植物油脂的质量比为
25 0.1-1:1。

12. 根据权利要求1，10-11任一项所述的方法，其中，所述极性萃取剂的密度大于 1g/cm^3 ，且其在所述动植物油脂中的饱和溶解浓度小于 1wt%。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中，所述极性萃取剂包括多羟基化合物和/或二甲基亚砜。

30 14. 根据权利要求13所述的方法，其中，所述多羟基化合物的水含量小于 1wt%。

15. 根据权利要求13或14所述的方法，其中，所述多羟基化合物包括乙二醇、丙

二醇、丙三醇、山梨醇、葡萄糖中的一种或几种的组合。

16. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，加入催化剂时，所述催化剂包括均相或非均相酸催化剂，均相或非均相碱催化剂中的一种或几种的组合。

17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中，均相酸催化剂包括硫酸、磷酸、甲基苯磺酸中的一种或几种的组合；非均相酸催化剂包括酸性沸石分子筛、钨钼金属氧化物、阳离子树脂中的一种或几种的组合；均相碱催化剂包括碱金属氢氧化物或其醇盐中的一种或几种的组合；非均相碱催化剂包括碱金属或碱土金属的氧化物、阴离子树脂中的一种或几种的组合。

18. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述反应的条件为：温度 80-280°C、压力 0.1-8MPa、动植物油脂的体积空速为 0.4-4h⁻¹。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中，所述反应的条件为：温度 160-260°C、压力 0.3-6MPa。

20. 根据权利要求 1 所述的方法，其中，所述方法为连续生产生物柴油的方法，其过程具体包括：

1) 使动植物油脂从塔式反应器的油脂入口进入塔式反应器并使其在塔式反应器中从下往上流动，与一元脂肪醇或其碳酸酯连续进行酯化反应和/或酯交换反应；

2) 使极性萃取剂从塔式反应器的萃取剂入口进入塔式反应器并使其在塔式反应器中从上向下流动，以与动植物油脂逆流萃取；

3) 使反应所得到的酯相从塔式反应器的顶部排出；

4) 使极性萃取剂从塔式反应器的底部排出。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其中，所述萃取剂入口位于所述油脂入口的上方，且萃取剂入口与油脂入口之间的距离与所述塔式反应器的直径的比值大于 3。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法，其中，所述萃取剂入口位于所述油脂入口的上方，且萃取剂入口与油脂入口之间的距离与所述塔式反应器的直径的比值为 5-80。

23. 一种生物柴油，其中，所述生物柴油是由权利要求 1-22 任一项所述的反应萃取制备生物柴油的方法制得。

24. 根据权利要求 23 所述的生物柴油，其中，生物柴油的酸值小于 0.5mgKOH/g，脂肪酸酯含量大于 96wt%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/126745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11C 3/02(2006.01)i; C11C 3/04(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)

C11C, 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)

CNTXT; WPABSC; ENTXTC; DWPI; CNKI; CJFD: 生物柴油, 酯化, 脱水, 水, 平衡, biodiesel, esterification, dehydrat+, water, equilibrium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101058777 A (WUJIANG FANGXIA ENTERPRISE INFORMATION CONSULTING CO., LTD.) 24 October 2007 (2007-10-24) claims 1-4, and description, page 1, lines 17-18	1-24
Y	CN 112979462 A (CHINA NATIONAL PETROLEUM CORP.) 18 June 2021 (2021-06-18) claims 1-10, and description, paragraphs 33-42	1-24
A	CN 105925628 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 07 September 2016 (2016-09-07) claims 1-10	1-24
A	CN 101358216 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 04 February 2009 (2009-02-04) claims 1-7	1-24
A	CN 111234932 A (CHANGZHOU JINTAN WEIGE BIOLOGICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 June 2020 (2020-06-05) claims 1-3	1-24
A	CN 101638611 A (ZHEJIANG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 February 2010 (2010-02-03) claims 1-8	1-24



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

04 January 2023

Date of mailing of the international search report

18 January 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/126745

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	101058777	A	24 October 2007	None	
CN	112979462	A	18 June 2021	None	
CN	105925628	A	07 September 2016	None	
CN	101358216	A	04 February 2009	None	
CN	111234932	A	05 June 2020	None	
CN	101638611	A	03 February 2010	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/126745

A. 主题的分类 C11C 3/02(2006.01)i; C11C 3/04(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) C11C, 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)) CNTXT;WPABSC;ENTXTC;DWPI;CNKI;CJFD:生物柴油, 酯化, 脱水, 水, 平衡, biodiesel, esterification, dehydrat+, water, equilibrium				
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		
Y	CN 101058777 A (吴江市方霞企业信息咨询有限公司) 2007年10月24日 (2007 - 10 - 24) 权利要求1-4, 说明书第1页第17-18行	1-24		
Y	CN 112979462 A (中国石油天然气股份有限公司) 2021年6月18日 (2021 - 06 - 18) 权利要求1-10, 说明书第33-42段	1-24		
A	CN 105925628 A (清华大学等) 2016年9月7日 (2016 - 09 - 07) 权利要求1-10	1-24		
A	CN 101358216 A (清华大学) 2009年2月4日 (2009 - 02 - 04) 权利要求1-7	1-24		
A	CN 111234932 A (常州市金坛区维格生物科技有限公司) 2020年6月5日 (2020 - 06 - 05) 权利要求1-3	1-24		
A	CN 101638611 A (浙江工业大学) 2010年2月3日 (2010 - 02 - 03) 权利要求1-8	1-24		
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。				
<table><tr><td>* 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</td><td>“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</td></tr></table>			* 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
* 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 2023年1月4日		国际检索报告邮寄日期 2023年1月18日		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(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 赵世华 电话号码 62411089		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/126745

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	101058777	A	2007年10月24日	无	
CN	112979462	A	2021年6月18日	无	
CN	105925628	A	2016年9月7日	无	
CN	101358216	A	2009年2月4日	无	
CN	111234932	A	2020年6月5日	无	
CN	101638611	A	2010年2月3日	无	