

(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



PCT



(43) 国际公布日
2009 年 6 月 25 日 (25.06.2009)

(10) 国际公布号
WO 2009/076894 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01G 1/06 (2006.01) **B01J 31/04** (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2008/073426
- (22) 国际申请日: 2008 年 12 月 10 日 (10.12.2008)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200710032428.4
2007 年 12 月 13 日 (13.12.2007) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 肇庆市顺鑫煤化工科技有限公司(ZHAOQING SHUNXIN CAOL CHEMICAL INDUSTRY S. T. CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省佛山市顺德区北滘镇坤洲大道国华中
学科研楼, Guangdong 528312 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 吴克(WU, Ke) [CN/CN];

中国广东省佛山市顺德区北滘镇坤洲大道国华中
学科研楼, Guangdong 528312 (CN)。 陈翀(CHEN,
Chong) [CN/CN]; 中国广东省佛山市顺德区北滘
镇坤洲大道国华中学科研楼, Guangdong 528312
(CN)。 黄文益(HUANG, Wenyi) [CN/CN]; 中国广
东省佛山市顺德区北滘镇坤洲大道国华中学科研
楼, Guangdong 528312 (CN)。 彭派(PENG, Pai)
[CN/CN]; 中国广东省佛山市顺德区北滘镇坤洲大
道国华中学科研楼, Guangdong 528312 (CN)。 吴
春来(WU, Chunlai) [CN/CN]; 中国广东省佛山市顺
德区北滘镇坤洲大道国华中学科研楼, Guangdong
528312 (CN)。

- (74) 代理人: 广州新诺专利商标事务所有限公司
(GUANGZHOU SINO PATENT & TRADEMARK
AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市应元路越
秀山体育场综合楼 7 楼李国钊, Guangdong 510040
(CN)。

[见续页]

(54) Title: A THERMAL DISSOLUTION CATALYSIS METHOD FOR PREPARING LIQUID FUEL FROM LIGNITE AND THE CATALYST AND THE SOLVENT SUITABLE FOR THE METHOD

(54) 发明名称: 一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法及其使用的催化剂和溶剂

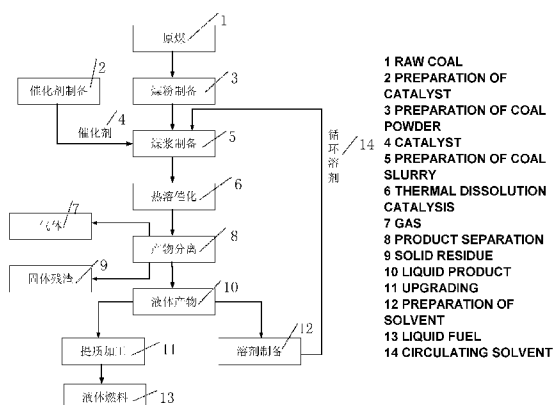


图 1 /Fig. 1

(57) Abstract: A thermal dissolution catalysis method for preparing liquid fuel from lignite and the catalyst and the solvent suitable for the method. The method comprises the following steps: 1) crushing and drying lignite into coal powder; 2) mixing 30-40% mass of coal powder, 60-70% mass of solvent and 0.5-1% mass of catalyst (based on coal powder) enough to form coal slurry; 3) reacting coal slurry to obtain thermal dissolution liquefied product at 390-450? and 5.0-9.0 MPa for 30-60 minutes; 4) separating the thermal dissolution liquefied product into gas, liquid and solid phases; and 5) upgrading the liquid product into liquid fuel.

(57) 摘要:

一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法以及用于上述方法的催化剂和溶剂。该方法包括如下步骤: 1) 将褐煤破碎干燥成煤粉; 2) 将煤粉、溶剂和催化剂充分搅拌混合制成煤浆, 其中: 煤粉的质量百分比为 30%~40%, 溶剂的质量百分比为 60%~70%, 催化剂的添加量为相对于煤粉质量的 0.5%~1%; 3) 煤浆热溶催化反应生成热溶液化产物, 其中: 温度为 390~450℃、压力为 5.0~9.0MPa, 反应时间为 30~60 分钟; 4) 分离热溶液化产物, 形成气、液、固三相产物; 5) 对液体产物进行提质加工成液体燃料。

WO 2009/076894 A1



(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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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。

一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法及其使用的催化剂和溶剂

本发明所属技术领域

5 本发明属于煤炭化学加工的技术领域，具体涉及一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法及其使用的催化剂和溶剂。

在本发明之前的现有技术

目前从煤炭中制取液体燃料的工艺方法，经国内外资料调研总结主要有以下三种：（1）
10 煤炭的热解（低温、高温干馏）：该工艺的基本过程是将煤炭在热作用下分解及聚合，一般在常压及 400℃以上进行，得到富含氢的煤气、低分子液体焦油以及焦炭。该工艺较为成熟，但其缺点是：有机质转化率低，加工过程污染大；（2）煤的间接液化法：该工艺的基本过程是将煤先气化合成合成气（CO 和 H₂），在铁剂、钴剂和钨剂的催化作用下，通过费托合成反应（Fischer-Tropsch Reaction）制得液体燃料。但该工艺的缺点是：过程复杂、投资大、成本
15 本高、技术要求高；（3）煤的高压加氢液化方法：该工艺的特点是在高压（10~30MPa）、高温（450~500℃）及催化剂的作用下，将煤的高分子化学结构破坏并加氢。但该工艺的缺点是：条件苛刻、对设备的要求高、投资大、成本高。此外还有一种利用助剂和促进剂对煤进行热溶制取柴油代用品的方法。该工艺过程简单，但油收率很低，其产品不能直接使用，必须与煤油或甲醇进行复配，故称代用柴油。

20

发明目的

本发明的第一个目的在于针对现有技术的不足之处，提供一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法。

本发明的第二个目的在于提供一种应用于上述热溶催化方法的催化剂。

25 本发明的第三个目的在于提供一种应用于上述热溶催化方法的循环溶剂。

本发明所采用的技术方案

为达到第一个目的，本发明采用如下技术方案：

一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法，包括如下步骤：

- 30 1) 将褐煤破碎干燥成煤粉；
2) 将煤粉、溶剂和催化剂充分搅拌混合制成煤浆，其中：煤粉的质量百分比为 30%~40%，

溶剂的质量百分比为 60%~70%，催化剂的添加量为相对于煤粉质量的 0.5%~1%；

3) 煤浆热溶催化反应生成热溶液化产物，其中：温度为 390~450℃、压力为 5.0~9.0MPa，反应时间为 30~60 分钟；

4) 分离热溶液化产物，形成气、液、固三相产物；

5) 对液体产物进行提质加工成液体燃料。

作为优选，可以通过将上述 4) 步得到的部分液体产物进行两段加氢得到的循环溶剂来替代 2) 步所述的溶剂。其中：一段加氢温度为 280~350℃，二段加氢温度为 310~390℃，压力为 6~13MPa，氢油比为 300~500[v/v]，空速为 0.2~1.2h⁻¹。

作为优选，上述 2) 步中的催化剂可采用卤化物催化剂，或金属氧化物，或液体催化剂。

10 该液体催化剂为由质量百分比为 1%~2%的二聚酸尿素络合镧、0.5%~5%的乙二胺四乙酸络合铁、1%~2%的戊二酸尿素络合钴，0.5%~1.5%的异辛酸钼，1.5%~6.0%的环烷酸硼和余量为炼油厂催化裂化澄清油组成。

作为优选，上述 2) 步中的溶剂为葱油，其馏程为 200~380℃，氢含量≥5 m%，碳含量≤91 m%，残碳≤0.6 m%。

15 为达到第二个目的，本发明采用如下技术方案：

一种催化剂，用于褐煤制取液体燃料的热溶催化方法中，由质量百分比为 1%~2%的二聚酸尿素络合镧、0.5%~5%的乙二胺四乙酸络合铁、1%~2%的戊二酸尿素络合钴，0.5%~1.5%的异辛酸钼，1.5%~6.0%的环烷酸硼和余量为炼油厂催化裂化澄清油组成。

20 上述炼油厂催化裂化澄清油的性质如下：密度为 927.0~968.0kg/m³、残碳为 2%~3m%、闪点为 160~190℃；族组成为：饱和烃 35~59 m%、芳香烃 35%~57m%、胶质 5%~7m%、沥青质 0.5%~2.0m%。

为达到第三个目的，本发明采用如下技术方案：

25 一种溶剂，用于褐煤制取液体燃料的热溶催化方法中，由质量百分比为 70~90%的芳烃和 10~30%的脂肪烃、环烷烃及其衍生物组成，其中所述芳烃主要为 2~4 环的芳烃，含有 10~30%的氢化不饱和芳烃。该氢化不饱和芳烃如四氢萘、二氢葱和二氢菲等。

本发明所述的方法操作条件温和，能够使褐煤中的有机质转化率达到较高的水平，液体燃料产品经加工后可制备符合国家标准发动机燃料；且制备设备简单、投资少、成本低，是一种适合我国国情的煤液化方法。

附图说明

30 图 1 是本发明所述方法的工艺流程图。

现结合附图和实施例对本发明作进一步说明：

具体实施方式

如图 1 所示，本发明所述的一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法，其步骤如下：

- 5 1) 煤粉制备：将原煤粉碎至 80~200 目，水分干燥至 2%~5% (m%)；
- 2) 煤浆制备：按照煤粉 30%~40%，循环溶剂 60%~70% 的配比将煤粉和蒽油加入煤浆制备罐中，另加入 0.5%~1% (相对于煤粉质量) 的催化剂，三种组分经过充分搅拌混合制成煤浆；
- 3) 液化催化：在液化反应器内，温度 390~450℃、压力 5.0~9.0MPa 的条件下，反应
10 30~60min，得到热溶液化产物，此时煤转化为液体物质；
- 4) 产物分离：反应器内的热溶液化产物经过适宜的分离方法（如过滤、溶剂萃取、减压蒸馏等）分离出气、液、固三相；
- 5) 提质加工：步骤 4) 分离出的部分液体经过分馏、加氢精制以及催化重整等工序，最终得到液体燃料。
- 15 循环溶剂的制备方法如下：取部分自步骤 4) 中分离出的液体产物，经过两段加氢，一段加氢温度 280~350℃，二段加氢温度 310~390℃，压力 6~13MPa，氢油比 300~500 (v/v)，空速 0.2~1.2h⁻¹ 的条件下，适当加氢得到的溶剂。如所得溶剂符合以下指标：密度 0.96~0.98g/l、馏程 200~400℃、氢含量 (m%) 7.6%~10%，则作为循环溶剂替代蒽油进入上述方法的步骤 2) 煤浆制备中；若不符合上述指标则返回至循环溶剂制备工序重新加氢处理。循环溶剂制备所
20 需的催化剂为一般工业用油品加氢催化剂如：抚顺石油化工研究院开发的加氢精制催化剂 FRIPP3926 及 FRIPP3936。

上述循环溶剂的组成为：70%~90% 的芳烃（主要为 2~4 环的芳烃），其余为脂肪烃、环烷烃及其衍生物。芳烃组分中含有 10%~30% 的氢化不饱和芳烃：如四氢萘、二氢蒽、二氢菲等。

- 25 本发明所用催化剂为液体催化剂，其组成为：二聚酸尿素络合钨 1%~2%，乙二胺四乙酸络合铁 0.5%~5%，戊二酸尿素络合钴 1%~2%，异辛酸钼 0.5%~1.5%，环烷酸硼 1.5%~6.0%，其余炼油厂催化裂化澄清油。炼油厂催化裂化澄清油的性质如下：密度为 927.0~968.0kg/m³、残碳为 2%~3m%、闪点为 160~190℃；族组成为：饱和烃 35~59m%、芳香烃 35%~57m%、胶质 5%~7m%、沥青质 0.5%~2.0m%。上述液体催化剂的制备方法如下：将炼油厂催化裂化
30 澄清油加入带搅拌加热系统的调和釜内，常压下把澄清油加热至 80~100℃，并在搅拌条件下

分别加入定量的异辛酸钼、戊二酸尿素络合钴、乙二胺四乙酸络合铁，维持温度 80~100℃，连续搅拌 30~60min 后，再加入二聚酸尿素络合镧和环烷酸硼，继续搅拌待透明后，停止加热，在氮气保护下，冷却至常温，即得到本方法所需的液体催化剂。

此外，也可采用卤化物催化剂，或金属氧化物如 ZnI_2 、 Bi_2O_3 等，作为上述步骤 2) 中的
5 催化剂。

本方法原料为褐煤，其工业分析及元素分析见表-1：

表-1 本方法所用褐煤的工业分析及元素分析表

工业分析	Mad	Vad	FCad	Aad	
m%	20~30	35~60	30~40	5~15	
元素分析	Cad	Had	Oad	Nad	Sad
m%	50~72	4~6	18~22	1~2	0.2~2

本方法所用的初始溶剂为蒽油，其指标如表-2 所示：

10

表-2 本方法所用初始溶剂指标表

馏程 °C	氢含量 m%	碳含量 m%	残碳 m%
200~380	≥ 5	≤ 91	≤ 0.6

实施例中所用的液化条件及编号如表-3 所示。

表-3 实施例中所用的液化条件及编号表

	实施例中所用的液化条件		
编号	温度 / °C	压力 /MPa	反应时间 / min
液化条件 1	390	5.0	60
液化条件 2	450	9.0	30
液化条件 3	410	7.0	30

15

实施例中所用的催化剂编号及组成如表-4 所示。

20

表-4 实施例中所用的催化剂编号及组成表

催化剂编号	各组分含量 /m%					
	二聚酸 尿素络 合钨	乙二胺 四乙酸 络合铁	戊二酸 尿素络 合钴	异辛酸 钼	环烷酸 硼	澄清油
1#催化剂	1	0.5	1	0.5	1.5	95.5
2#催化剂	2	5	2	1.5	6.0	83.5
3#催化剂	1.5	2	1.2	1.1	3.2	91

实施例中所用的循环溶剂制备方法条件如表-5 所示。

5

表-5 实施例中所用的循环溶剂制备方法条件及编号表

编号	循环溶剂制备方法条件				
	压力 /MPa	第一反应器 温度 /°C	第二反应器 温度 /°C	空速 /h ⁻¹	氢油比 / v/v
条件 1	6	280	310	0.2	300
条件 2	13	350	390	1.2	600
条件 3	10	310	370	0.6	500

实施例 1~7

将经过粉碎干燥后的煤粉（粒度 80~200 目，水分 2%~5%）与方法自身生成的循环溶剂
 10 按照本方法要求的配比以及一定量的催化剂，加入煤浆罐中，在煤浆制备罐内经过充分搅拌
 混合制备成方法所用的煤浆。将煤浆送入热溶催化反应器，在本方法的液化条件下进行反应。
 从反应器出来的反应物料进入分离装置，分离出气、液、固三相物料，其中气体经过处理达
 到环保要求后，作为燃料气进入供热系统；固体作为液化残渣，进入残渣处理系统；液体物
 料一部分进入循环溶剂制备装置，生产方法所需的循环溶剂，一部分进入提制加工装置，生
 15 产本方法的液体燃料油产品。

循环溶剂制备过程如下所述：部分液体产物（即溶剂）与氢气经加压混合后，再经过加
 热进入第一个反应器 R₁。R₁ 内填装较低加氢活性的保护型催化剂，床层温度较低，溶剂和氢

气以上流方式通过 R_1 时，溶剂中的大部分 S、N、O 和金属杂质经过催化加氢反应脱除，容易发生高温缩合反应的高度不饱和物质如沥青烯、稠环芳烃进行预加氢反应，减弱这些物质的缩合反应倾向性。完成预加氢反应的气液混合物从 R_1 底部排出，从底部进入第二反应器 R_2 。 R_2 中填装高加氢活性的催化剂，床层温度较高。由于气相经 R_1 反应降低了氢浓度，在 R_2 床层形成了一个更适合溶剂不饱和加氢反应的化学环境，气液混合物以上流方式通过 R_2 时，液流速度低于气流速度，且液流近似活塞流状态漫溢床层，溶剂与催化剂充分均匀接触，在适当的反应压力和温度下，溶剂中溶剂的氢和溶剂分子间的催化加氢/脱氢可逆反应达到平衡，溶剂中的不饱和物质得到适度加氢，来自煤液化产物的少量饱和物质适当脱氢，加氢溶剂在分子结构上达到均匀的不完全加氢饱和度，形成一种可在高温缺氢环境下最大释放游离氢（-H）的产物。加氢反应完毕后的气液混合物经过分离，得到本方法所需的循环溶剂。

各个实施例的试验条件及试验结果见表-6。

在表-6 中所列的各个实施例的操作条件中，实施例 1 条件最温和：液化温度 390°C 、压力 5.0MPa ，循环溶剂的制备条件：压力 6.0MPa ，第一反应器温度 280°C 、第二反应器温度 310°C 、氢油比 300 (v/v)、空速 0.2h^{-1} ，催化剂中的各活性组分含量最低：二聚酸尿素络合钨 1%、乙二胺四乙酸络合铁 0.5%、戊二酸尿素络合钴 1%、异辛酸钼 0.5%、环烷酸硼 1.5%。实施例 4 条件最苛刻：液化温度 450°C ，压力 9.0MPa ，循环溶剂的制备条件：压力 13.0MPa ，第一反应器温度 350°C 、第二反应器温度 390°C 、氢油比 600 (v/v)、空速 1.2h^{-1} ；催化剂中的各活性组分含量最高：二聚酸尿素络合钨 2%，乙二胺四乙酸络合铁 5%，戊二酸尿素络合钴 2%，异辛酸钼 1.5%，环烷酸硼 6.0%。

从表-6 所列出的数据可以看出来，在条件较为温和的条件下，利用本液化方法均可得到 30%~40% 的蒸馏油收率，这些实施例也充分说明了本方法的特征：操作条件温和，蒸馏油收率稳定。

表-6 各个实施例的试验条件及试验结果表

实施例 编号	煤浆组成 /g			液化条 件编号	循环溶剂制 备条件编号	方法 蒸馏 油 /g	方法蒸馏 油收率* / daf%
	煤粉	循环溶剂	催化剂用量 *及编号				
1	300.6	701.2	3.1, 1#	液化条 件 1	初始溶剂	33.9	13.3
2	302.2	702.3	3.1, 1#	液化条 件 1	循环溶剂制 备条件 1	77.4	30.2
3	300.9	701.5	3.2, 2#	液化条 件 2	循环溶剂制 备条件 2	103.3	40.5
4	400.1	600.3	4.1, 2#	液化条 件 1	循环溶剂制 备条件 1	114.0	33.6
5	402.7	603.8	4.4, 2#	液化条 件 2	循环溶剂制 备条件 2	128.4	37.6
6	303.5	705.6	3.6, 3#	液化条 件 3	循环溶剂制 备条件 3	93.7	36.4
7	404.6	603.8	4.5, 3#	液化条 件 3	循环溶剂制 备条件 3	122.8	35.8
8	353	656	3.6, 2#	液化条 件 2	循环溶剂制 备条件 2	114.6	38.3

注*: 催化剂用量为相对煤粉质量的百分比;

方法蒸馏油收率以无水无灰基煤为基准;

5 方法所用煤工业分析 (m%): 水分 2.7%、灰分 12.5%。

权 利 要 求

1、一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法，其特征在于，包括如下步骤：

1) 将褐煤破碎干燥成煤粉；

5 2) 将煤粉、溶剂和催化剂充分搅拌混合制成煤浆，其中：煤粉的质量百分比为 30%~40%，溶剂的质量百分比为 60%~70%，催化剂的添加量为相对于煤粉质量的 0.5%~1%；

3) 煤浆热溶催化反应生成热溶液化产物，其中：温度为 390~450℃、压力为 5.0~9.0MPa，反应时间为 30~60 分钟；

4) 分离热溶液化产物，形成气、液、固三相产物；

10 5) 对液体产物进行提质加工成液体燃料。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将 4) 步得到的部分液体产物进行两段加氢得到循环溶剂，用以替代 2) 步所述的溶剂，其中：一段加氢温度为 280~350℃，二段加氢温度为 310~390℃，压力为 6~13MPa，氢油比为 300~500[v/v]，空速为 0.2~1.2h⁻¹。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，2) 步所述催化剂为卤化物催化剂，
15 或金属氧化物，或液体催化剂，该液体催化剂由质量百分比为 1%~2%的二聚酸尿素络合铜、0.5%~5%的乙二胺四乙酸络合铁、1%~2%的戊二酸尿素络合钴，0.5%~1.5%的异辛酸铝，1.5%~6.0%的环烷酸硼和余量为炼油厂催化裂化澄清油组成。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，2) 步所述溶剂为葱油，其馏程为 200~380℃，氢含量≥5 m%，碳含量≤91 m%，残碳≤0.6 m%。

20 5、一种催化剂，用于褐煤制取液体燃料的热溶催化方法中，其特征在于，由质量百分比为 1%~2%的二聚酸尿素络合铜、0.5%~5%的乙二胺四乙酸络合铁、1%~2%的戊二酸尿素络合钴，0.5%~1.5%的异辛酸铝，1.5%~6.0%的环烷酸硼和余量为炼油厂催化裂化澄清油组成。

6、根据权利要求 5 所述的催化剂，其特征在于，所述炼油厂催化裂化澄清油的密度为 927.0~968.0kg/m³、残碳为 2%~3m%、闪点为 160~190℃；族组成为：饱和烃为 35~59m%、
25 芳香烃 35%~57m%、胶质 5%~7m%、沥青质 0.5%~2.0m%。

7、一种溶剂，用于褐煤制取液体燃料的热溶催化方法中，其特征在于，由质量百分比为 70~90%的芳烃和 10~30%的脂肪烃、环烷烃及其衍生物组成，其中所述芳烃主要为 2~4 环的芳烃，含有 10~30%的氢化不饱和芳烃。

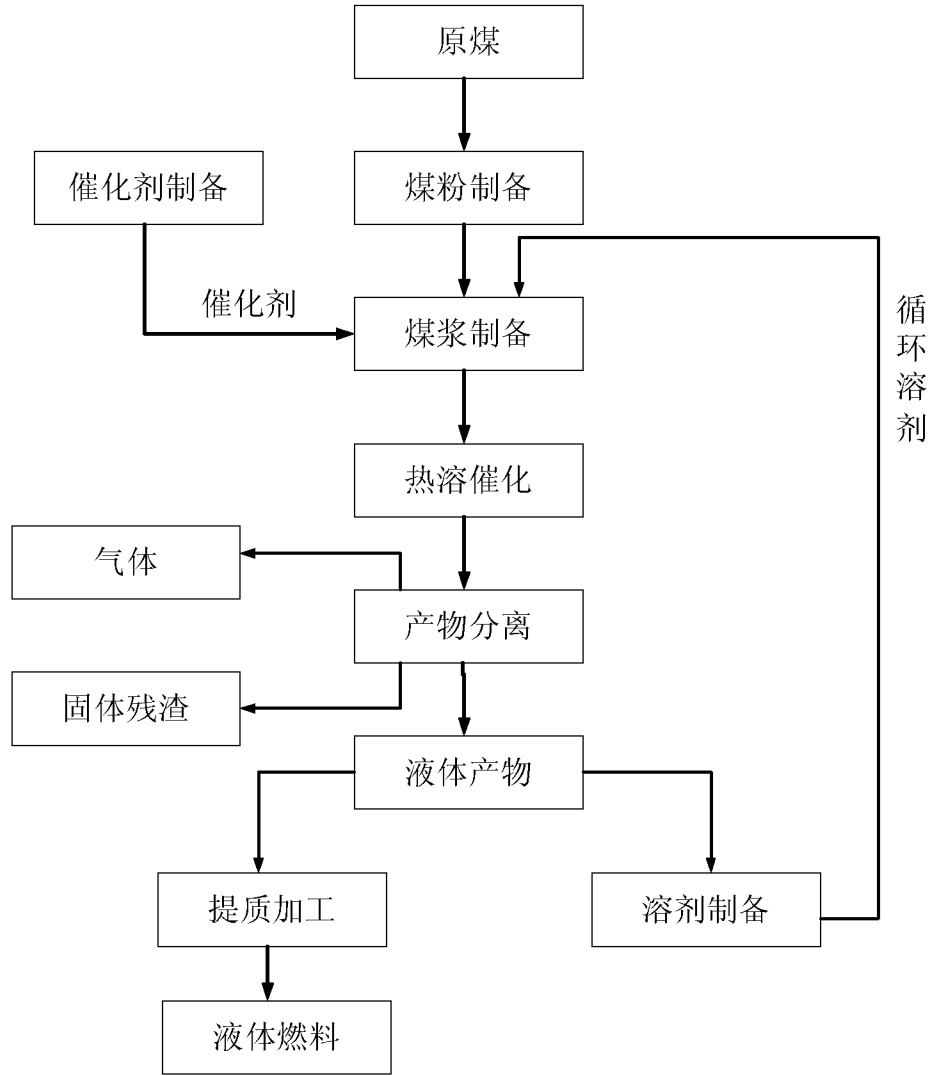


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/073426

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)

IPC C10G B01J

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)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC, PAJ coal, lignite, catalyst, solvent, liquid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN101182421A (ZAOQING SHUNXIN COAL CHEM IND KEJI CO LTD) 21 May 2008(21.05.2008) claims 1-7	1-7
PX	CN101280207A (CHINA PETROCHEMICAL CORP, et al) 8 Oct. 2008(08.10.2008) claims 1-10	1
X	CN1515650A (SANJIN HIGH SCI & TECHNOLOGY INVESTMENT) 28 Jul. 2004(28.07.2004) Claims 1-9	1, 3-6
Y		2,7
Y	CN1844318A (ZHUHAI CITY SANJIN COAL LIQUEFACTION TECHNOLOGY CO LTD) 11Oct. 2006(11.10.2006) Claim 4	2,7
A	JP59164389A (SUMITOMO METAL IND LTD) 17 Sep. 1984 (17.09.1984)whole document	1-7
A	US4338183A (UOP Inc.) 6 Jul. 1982(06.07.1982) whole document	1-7

☐ 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 06 Mar. 2009 (06.03.2009)	Date of mailing of the international search report 19 Mar. 2009 (19.03.2009)
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 MA, Yu Telephone No. (86-10)62084839

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/073426

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-4; claims 5-6; claim 7

The subject matter of claims 1-4 relates to a thermal dissolution catalysis method for preparing liquid fuel from lignite which is characterized in its process condition. The subject matter of claims 5-6 relates to a catalyst, which is characterized in its compositions and their contents. The subject matter of claim 7 relates to a solvent, which is characterized in its compositions and their contents. Therefore the three groups of invention have no common subjects and do not have unity required by PCT Rule 13.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2008/073426

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101182421A	21.05.2008	none	
CN101280207A	08.10.2008	none	
CN1515650A	28.07.2004	none	
CN1844318A	11.10.2006	WO2007131437A1	22.11.2007
JP59164389A	17.09.1984	JP63040468B	11.08.1988
		JP1489567C	23.03.1989
US4338183A	06.07.1982	ZA8204384A	23.02.1983
		DE3225029A	05.01.1984
		GB2123025A	25.01.1984
		FR2529565A	06.01.1984
		AU8515682A	05.01.1984
		DE3225029C	07.06.1984
		CA1174626A	18.09.1984
		SU1189355A	30.10.1985
		GB2123025B	23.07.1986

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2008/073426

CONTINUATION OF A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G1/06 (2006. 01) i

B01J31/16 (2006. 01) i

B01J31/04 (2006. 01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2008/073426

A. 主题的分类

见附加页

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

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 C10G B01J

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))

CPRS,CNKI,WPI,EPODOC,PAJ 煤, 褐煤, 催化剂, 溶剂, 液体, coal, lignite, catalyst, solvent, liquid

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	CN101182421A (肇庆市顺鑫煤化工科技有限公司) 21.5 月 2008 (21.05.2008) 权利要求 1-7	1-7
PX	CN101280207A (中国石油化工股份有限公司等) 8.10 月 2008 (08.10.2008) 权利要求 1-10	1
X	CN1515650A (珠海市三金高科技产业有限公司) 28.7 月 2004 (28.07.2004) 权利要求 1-9	1,3-6
Y		2,7
Y	CN1844318A (珠海市三金煤制油技术有限公司) 11.10 月 2006 (11.10.2006) 权利要求 4	2,7
A	JP59164389A (住友金属工业株式会社) 17.9 月 1984 (17.09.1984) 全文	1-7
A	US4338183A (UOP 公司) 6.7 月 1982 (06.07.1982) 全文	1-7

☐ 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

“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

6.3 月 2009 (06.03.2009)

国际检索报告邮寄日期

19.3 月 2009 (19.03.2009)

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

马玉

电话号码: (86-10) 62084839

第II栏 关于某些权利要求不能作为检索主题的意见(接第1页第2项)

按条约 17(2)(a)对某些权利要求未作国际检索报告的理由如下:

1. ☐ 权利要求:
因为它们涉及到不要求本国际检索单位进行检索的主题, 即:

2. ☐ 权利要求:
因为它们涉及到国际申请中不符合规定的要求的部分, 以致不能进行任何有意义的国际检索,
具体地说:

3. ☐ 权利要求:
因为它们是从属权利要求, 并且没有按照细则 6.4(a)第 2 句和第 3 句的要求撰写。

第III栏 关于缺乏发明单一性时的意见(接第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即: 权利要求 1-4, 权利要求 5-6, 权利要求 7。

权利要求 1-4 的主题是一种用褐煤制取液体燃料的热溶催化方法, 它涉及热溶催化的工艺条件。权利要求 5-6 的主题则是一种催化剂, 其涉及催化剂的组分和含量; 权利要求 7 的主题则是一种溶剂, 其涉及溶剂的组分和含量。因此, 这三组发明之间不存在所有权利要求共有的主题, 不具备单一性, 不符合 PCT 细则 13 条的规定。

1. ☐ 由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告针对全部可作检索的权利要求。
2. ☒ 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索, 本国际检索单位未通知缴纳任何附加费。
3. ☐ 由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。
具体地说, 是权利要求:
4. ☐ 申请人未按时缴纳被要求的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求中首次提及的发明;
包含该发明的权利要求是:

关于异议的说明: ☐ 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 缴纳了异议费。
☐ 申请人缴纳了附加检索费, 同时提交了异议书, 但未缴纳异议费。
☐ 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2008/073426

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101182421A	21.05.2008	无	
CN101280207A	08.10.2008	无	
CN1515650A	28.07.2004	无	
CN1844318A	11.10.2006	WO2007131437A1	22.11.2007
JP59164389A	17.09.1984	JP63040468B	11.08.1988
		JP1489567C	23.03.1989
US4338183A	06.07.1982	ZA8204384A	23.02.1983
		DE3225029A	05.01.1984
		GB2123025A	25.01.1984
		FR2529565A	06.01.1984
		AU8515682A	05.01.1984
		DE3225029C	07.06.1984
		CA1174626A	18.09.1984
		SU1189355A	30.10.1985
		GB2123025B	23.07.1986

续 A. 主题的分类

G10G1/06 (2006. 01) i

B01J31/16 (2006. 01) i

B01J31/04 (2006. 01) i