

## (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  
2012 年 12 月 20 日 (20.12.2012)



(10) 国际公布号  
**WO 2012/171326 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
C10G 3/00 (2006.01) C11C 3/12 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/000790
- (22) 国际申请日: 2012 年 6 月 12 日 (12.06.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201110157081.2 2011 年 6 月 13 日 (13.06.2011) CN  
201110425819.9 2011 年 12 月 16 日 (16.12.2011) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 易高环保能源  
研究院有限公司 (ECO ENVIRONMENTAL EN-  
ERGY RESEARCH INSTITUTE LIMITED) [CN/CN];  
中国香港特别行政区北角渣华道 363 号 23 楼, Hong  
Kong (CN)。 大连理工大学 (DALIAN UNIVER-  
SITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国辽宁省大  
连市甘井子区凌工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 梁长海 (LIANG,  
Changhai) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌  
工路 2 号, Liaoning 116024 (CN)。 徐彬 (XU, Bin)  
[CN/CN]; 中国香港特别行政区科学园浚湖楼 7 楼

712 室, Hong Kong (CN)。 萧锦诚 (SIU, Philip)  
[CN/CN]; 中国香港特别行政区北角渣华道 363 号  
21 楼, Hong Kong (CN)。 汪镭 (WANG, Lei)  
[CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号,  
Liaoning 116024 (CN)。 陈霄 (CHEN, Xiao)  
[CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号,  
Liaoning 116024 (CN)。 邵正锋 (SHAO, Zhengfeng)  
[CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号,  
Liaoning 116024 (CN)。 肖子辉 (XIAO, Zihui)  
[CN/CN]; 中国辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号,  
Liaoning 116024 (CN)。

(74) 代理人: 北京嘉和天工知识产权代理事务所  
(BEIJING ARETE INTELLECTUAL PROPERTY  
AGENCY); 中国北京市朝阳区八里庄西里 98 号住  
邦 2000 商务中心 3 号楼 1201 室, Beijing 100022  
(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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING FUEL FROM BIOLOGICAL OIL AND FAT

(54) 发明名称: 从生物性油脂制备燃料的方法

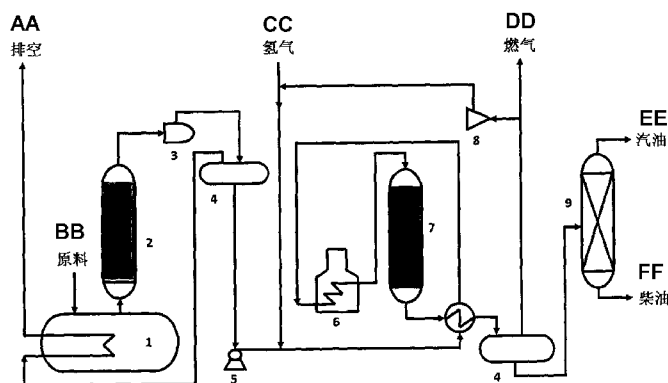


图 1 / FIG. 1

AA EMPTYING  
BB FEEDSTOCK  
CC HYDROGEN  
DD FUEL GAS  
EE GASOLINE  
FF DIESEL

(57) Abstract: Provided is a method for preparing fuel from biological oil and fat, which comprises the steps of (a) catalytic cracking and deoxidizing biological oil and fat in conditions of heating and in the presence of a cracking deoxidizing catalyst; (b) mixing the products of step (a) with hydrogen; and (c) catalytic hydro deoxidizing the mixture of (b) in conditions of heating and in the presence of a hydrodeoxygenation catalyst. Clean fuels with the same components as the fuels refined from crude oil can be produced from biological oil and fat by the method.

(57) 摘要: 提供了一种从生物性油脂制备燃料的方法, 包括下列步骤: (a) 在加热条件下, 对生物性油脂进行催化裂解脱氧反应; (b) 将步骤 (a) 的产物与氢气混合; (c) 在加热条件下, 对来自步骤 (b) 的混合物进行催化加氢脱氧反应。通过该方法, 可由生物性油脂原料制造出与由原油精炼所得燃料组分相当的清洁燃料。



RS, RU, RW, 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。

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, 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,

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

## 从生物性油脂制备燃料的方法

### 技术领域

5            本发明涉及能源技术领域，特别是涉及一种从生物性油脂制备燃料的方法。

### 背景技术

10           石化燃料日益短缺及其燃烧对环境产生的污染迫使人们寻求可再生的清洁燃料。在替代石化燃料的方案中，由再生性的生物性油脂（例如大豆油、麻风树油、猪油、餐饮垃圾油）所生产的清洁燃料被认为是绿色的、可再生的、碳中性的技术路线。

15           生物性油脂例如植物油脂是从植物种子、果肉及其它部分提取所得的脂肪，含有大量长链碳的甘油三酸酯和游离脂肪酸。生物性油脂按用途分为两大类—食用和工业用，在常温下呈液体者称为油，呈固体和半固体者称为脂。生物性油脂与原油（包括废润滑油）在组成成分上有极大的差异，最主要的区别在于生物性油脂的含氧量高，而硫、氮、芳烃的含量低；而原油则相反，含高量的硫、氮及芳烃，而含氧量很低。因此，基于组成成分的差异，以原油为原料制造燃料的方法无法适用于利用生物性油脂为原料的加工方法。

20           目前已存在一些工业应用和即将工业应用的由生物性油脂制备生物质燃料（例如生物柴油（biodiesel））的技术，这些技术大概可分为两类：酯交换技术或直接加氢技术。已有许多研究成果及报告探讨前述技术。

25           中国专利公开号 CN 101328418 教导了利用植物油制造生物柴油的方法，但该方法需要先消耗大量乙醇与植物油作用形成油脂。中国专利公开号 CN1858161A 教导了以棕榈油制备生物柴油的方法，在低碳醇酯化步骤前，需要对原料棕榈油进行脱胶、脱酸、脱水等工序。中国专利公开号 CN101230309A 教导了降低高酸值棕榈油制备生物柴油的方法，必须进行两次酯化，且酯化交换中所需甲醇为油的 6-9 倍（摩尔比），且没有对甲醇进行回收利用，缺乏环保及经济性。

30           上述现有技术的工序繁琐、操作复杂度高、能耗高；且在酯化交换过程中涉及甲醇或乙醇等醇类的高使用量，致使生产成本大幅增加。

35           另外，中国专利公开号 CN101070483A 教导用碱蓬籽仁油生产生物柴油的方法，在酯化交换后需要用大量的水洗涤。中国专利公开号 CN1412278A 教导了以强酸作为催化剂，利用高酸值油脂、棕榈油制备生物柴油的方法，但采用该方法会产生大量废水并会严重腐蚀反应器。上述现有技术均产生大量废水，不但提高了生产成本，更不符合环保目的及经济效益。

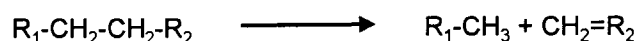
对于直接加氢技术，WO2009/039347 教导了对生物再生性原料（biorenewable feedstock）进行处理生产柴油馏分的技术，以加氢脱氧和加氢异构化的两步法进行。US2006/0207166 教导了同时加氢脱氧和加氢异构化的技术。这些技术的一个共同缺陷在于催化剂的稳定性差，且工艺的氢耗高，尤其对于高含氧的植物油和动物脂肪的加工处理上会产生问题。

特别地，直接加氢技术受到原料中游离脂肪酸含量的限制，至目前为止，现有技术的文献仅披露了最高至 15%游离脂肪酸的直接加氢处理制备烃类燃料（Yanyong Liu et al., Chem. Lett. 2009, 38, 552）。

总的来说，目前常用于由生物性油脂制备柴油燃料的技术中，酯交换技术是将生物性油脂经酯化交换生产生物柴油，必须消耗大量的低碳醇，增加了生产成本。酯化中采用强酸作为催化剂，对生产设备腐蚀严重，同时产生大量的甘油副产品，需要进行后续分离。酯化后对产品的洗涤产生大量废水，部分方法涉及多次酯化交换处理，方法操作繁琐。另一方面，直接加氢技术则是直接对动植物油脂加氢脱氧生产柴油，不仅氢耗高，而且催化剂失活快。由于原料油中含氧 10%—15%，加氢会放出大量反应热，控制反应温度而不使催化剂很快失活是很难解决的问题；同时加工原料油消耗氢气较高，为保持氢分压稳定，过程中必须大量的补充氢和骤冷氢。

同时现有技术中还有其它用生物性油脂制备生物柴油的技术，例如 US2006/0186020 揭露了植物油与原油共炼方法，其中植物油含量在 1-75%之间，此方法不是单纯使用植物油。中国专利公开号 CN10101314748A 则揭露了一种动植物油脂的催化转化方法，产物成分主要是 C2-C4 烯烃，而总收率仅达 45wt%，所得汽柴油组分太少，且并未涉及对汽柴油的加氢精制。

中国专利公开号 CN101475870A 教导了针对主要由烃类组成的废润滑油资源的烃类催化裂解蒸馏技术。在该技术中，所处理的废润滑油主要由烷烃类组成，催化裂解是选择性断裂碳碳键（C-C 键），主要反应示意如下：



该裂解反应并不形成水（H<sub>2</sub>O），因而不需要考虑催化剂的耐水性。且废润滑油主要由烷烃类组成，催化裂解后直接形成烷烃及烯烃。然而，如前述，生物性油脂与原油（包括废润滑油）在组成成分上有极大的差异，生物性油脂的主要成分含氧量高，若要进行裂解作用必须考虑到碳氧键的断裂以及水生成等因素，因此在催化作用机制上有极大差异，且必须要考虑催化剂的水热稳定性。所以，中国专利公开号 CN101475870A 所教导的技术无法适用于生物性油脂的加工。

总而言之，就现有技术而言，虽然已有许多以生物性油脂为原料加工制造生物柴油的路线与研究成果，但由于所得到的生物柴油密度高，与石油柴油组分调合时比例不能大，且生物柴油热值低，与石油柴油组分调合的燃料经济性差，因此，生物柴油被认为不是理

想的柴油调合组分。

### 发明内容

- 5        为了克服上述的问题，本发明提供一种新颖的生物性油脂的处理技术，可制造出优质生物质燃料，极适合作为柴油调合组分。

10        具体而言，本发明提供一种制备生物质燃料的方法，是以生物性油脂为原料，通过下列步骤制造出与由原油精炼所得燃料组分相当的生物质燃料，所述方法包括：（a）在裂解脱氧催化剂的存在下并在加热条件下对生物性油脂进行催化裂解脱氧反应；（b）将步骤（a）的产物与氢气混合；以及（c）在加氢脱氧催化剂的存在下在加热条件下对来自步骤（b）的混合物进行催化加氢脱氧反应。视实际应用需求，可将步骤（c）所得产物进一步分馏。一般可以考虑先将氢气与催化裂解脱氧产物混合后才注入反应塔进行步骤（c）的反应，但是也可以将氢气直接注入用于加氢的反应塔内后再与催化裂解脱氧产物混合，  
15        以进行步骤（c）的反应。

20        就本发明方法而言，其技术特征在于使用了催化裂解脱氧—催化加氢脱氧的双重脱氧步骤，如此可避免现有技术中使用直接加氢技术所造成的大量放热和催化剂快速失活的缺点，同时也大幅降低氢气消耗量。另外，本发明中的催化裂解脱氧与催化加氢脱氧灵活相结合的方法不仅可以连续操作，而且还能各自分开操作。综合利用产生的废渣和废气来进行加热，使整个生产过程更为节能和环保。

### 附图说明

- 25        图1描述了本发明方法的一个实施例。

主要组件符号说明：

|   |       |   |         |
|---|-------|---|---------|
| 1 | 蒸馏釜   | 6 | 加热炉     |
| 2 | 催化蒸馏塔 | 7 | 加氢精制反应塔 |
| 3 | 冷凝器   | 8 | 氢气增压机   |
| 4 | 汽液分离器 | 9 | 常压蒸馏塔   |
| 5 | 液体进料泵 |   |         |

### 具体实施方式

30

以下结合附图对本发明的具体实施例进行进一步的说明。

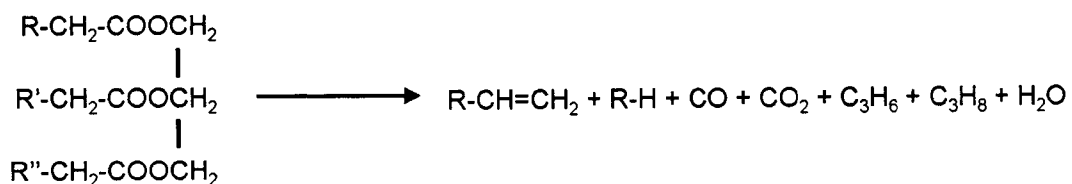
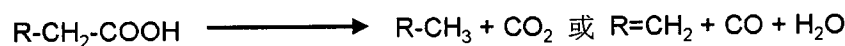
本发明所涉及的生物性油脂可包括动物性来源、植物性来源、微生物来源、或前述的

混合物。工业用或食用的生物性油脂均可被利用。总的来讲，生物性油脂为富含甘油三酸酯及游离脂肪酸，脂肪酸链长通常为 C12—C24，以 C16 和 C18 居多。生物性油脂的实例，举例但非限制性地包括菜籽油、豆油、棕榈油、葵花籽油、棉籽油、麻风树油、橄榄油、蓖麻油、微藻油、牛脂、猪脂、黄油、家禽脂肪、鱼油、餐饮废油等。于一实施例中，以植物油脂为优选的原料。

本发明所能制备的燃料通常被称为生物质燃料，意指由生物质组成或萃取的固体、液体、或气体，而所谓的生物质是指有机活体或者有机活体新陈代谢的产物。于一较佳实施例中，该生物柴油与经由石化原料（例如原油）精炼所得的石油柴油的组分相当，两者具有高度兼容性，可充分调合，且调合所得的柴油具有与石油柴油相当的性质与应用范围。

本发明采用了催化裂解脱氧—催化加氢脱氧的双重脱氧的工艺。首先采用催化裂解和蒸馏相结合的技术，对生物性油脂进行处理，此过程可以脱除原料中部分氧元素，然后再通过催化加氢反应而脱除剩余的氧元素。由于催化裂解脱氧的步骤中不需要使用氢气，并且脱除了大部分的氧元素，所以在后续的催化加氢脱氧步骤中，氢气消耗量耗可大幅度降低。

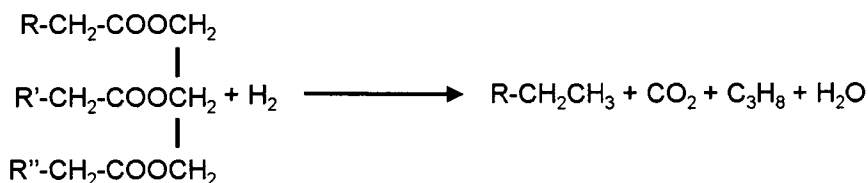
在催化裂解脱氧的步骤中，游离脂肪酸通过脱羰基脱除部分氧，或者脱羧基生成 CO、H<sub>2</sub>O 和烯烃，而甘油三酸酯通过裂解脱羰基。脱羧基生成相应的长链烷烃和烯烃、CO<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>O、以及丙烯或丙烷。化学反应式如下所示：



此步骤同时也发生一些与裂解脱氧无关的如副反应 C-C 键断裂的反应。

由于此步骤中会形成水，所以选用的裂解脱氧催化剂需要具有很强的耐水性。另外，生物性油脂催化裂解反应中通常既有 C-C 断裂，也有 C-O 断裂，为此，可对催化剂进行一定的调变，以使得选择性的断裂，即发生 C-O 键断裂，而 C-C 不断裂。由于选择性断裂碳氧键后的馏分通常仍含有氧元素，因此，进行再次脱氧步骤。

在催化加氢脱氧的条件下，甘油三酸酯经加氢饱和、加氢脱羧基、加氢脱羰基和加氢脱氧反应后生成正构烷烃。所发生的化学反应如下所示：



上述所有化学反应方程式中的 R 为碳数 C10—C22 的烷基。同时也存在一些副反应，主要是 C-C 键的氢解反应，生成较小的烃分子。

5

通过上述的加氢脱氧反应，进一步脱除催化裂解脱氧过程中没有脱除的含氧馏分，同时使催化裂解过程中产生的烯烃饱和，得到稳定性高的产品。

本发明的优点在于，通过催化裂解脱氧的馏分再进行加氢脱氧反应，反应条件温和（氢分压低、反应温度低），催化剂稳定度佳，氢耗低，而且还可以最大限度利用炼油厂现有设备进行生产。

依据本发明方法所生产的生物质燃料可以直接作为燃料，例如作为汽油、柴油、航空煤油等，或者用以调和组分。该生物质燃料所包含的主要碳链组成是 C8—C24，其十六烷值高于传统石油柴油，具有较低密度，且实质上几乎不含硫、氮和芳烃。基于上述特性，依据本发明方法所生产的清洁燃料，是理想的优质柴油调合组分，可以与低价值的催化轻循环油加氢处理生成油（十六烷值较低）调合，从而生产符合相关标准要求的超低硫柴油。

本发明主要由催化裂解脱氧与催化加氢脱氧两个步骤为基础，两步骤的结合非常灵活，不仅可以连续操作，而且还能各自分开操作。具体的讲，发生催化裂解脱氧作用的第一反应区段和发生催化加氢脱氧作用的第二反应区段可视实际应用的操作条件，而分别进行连续式或间歇式的操作。

就产业应用的方式而言，第二反应区段中的加氢脱氧步骤以连续式操作为优选，其优点是反应条件稳定、产品稳定；而第一反应区段中的催化裂解脱氧步骤则可采用间歇式操作。不过，若满足加氢脱氧步骤的连续式操作，催化裂解脱氧步骤则可采用多蒸馏釜循环操作，也可以采用连续式催化蒸馏操作。

于所述第一反应区段中所使用的裂解脱氧催化剂例如但非限制地是分子筛催化剂。其它适合的裂解脱氧催化剂可参见《工业催化剂手册》（黄仲涛编著，化学工业出版社，2004年出版，在此以参考文献的方式将其纳入本申请说明书中）。于一实施例中，使用氧化铝

和分子筛的混合物作为裂解催化剂。分子筛可选自 HY、H $\beta$ 、SAPO-31、HZSM-5、HZSM-22、或上述成分任意组合的混合物，分子筛含量可为约 5-70 wt%。将氧化铝和分子筛混合后，可添加粘结剂（例如田菁粉）挤条成型。成型裂解脱氧催化剂的尺寸根据该第一反应区段的实际条件而决定，例如，根据催化蒸馏塔的直径。于一实施例中，成型裂解脱氧催化剂的等效直径与催化蒸馏塔的直径比应小于 0.1。

可依据实际操作条件来决定裂解脱氧催化剂与通入第一反应区段的原料的比例，该比例无须特别限制。于一实施例中，根据反应的处理量，裂解脱氧催化剂与生物性油脂的质量比可为约 1:5 至 1:50，亦即，可为 1: 5、1: 10、1: 15、1: 20、1: 30、1: 40、1: 50 等。于一实施例中，裂解脱氧催化剂与生物性油脂的质量比以 1: 20 为优选。于另一实施例中，裂解脱氧催化剂与生物性油脂的质量比以 1: 10 为优选。

于实施例中，第一反应区段中的裂解脱氧催化作用可在约 100 至 600℃的加热环境下进行，进而获得裂解脱氧产物例如烯烃、烷烃、一氧化碳、二氧化碳、水等。于一实施例中，裂解脱氧催化作用可于温度条件为约 100℃、200℃、250℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、600℃、或上述任两点所界定出的温度范围内进行，此时原料油的构成会影响温度的选择，一般裂解脱氧反应温度根据原料油的流程决定。于一实施例中，以约 300-600℃为优选。

将来自第一反应区段的产物与氢气充分混合，接着，导入含有加氢脱氧催化剂的第二反应区段进行催化加氢脱氧作用。

于所述第二反应区段中所使用的加氢脱氧催化剂例如但非限制地是负载型金属催化剂。其它适合的加氢脱氧催化剂可参见《工业催化剂手册》（黄仲涛编著，化学工业出版社，2004 年出版）及《加氢精制》（方向晨主编，中国石化出版社，2008 年出版）（在此以参考文献的方式将二者纳入本申请说明书中）。于一实施例中，该负载型金属催化剂系由载体及分布于载体上之金属所构成，所包含的金属可为单一金属、多种金属混合物、或合金。该金属可选自元素周期表中的过渡金属，包括第 IIIB 族、第 IVB 族、第 VB 族、第 VIB 族、第 VIIB 族、第 VIII 族的金属元素。于一实施例中，以第 VIII 族为优选，可选自 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 等。于另一实施例中，可选自 Ni、Co、Mo、W、Cu、Pd、Ru、Pt 等。金属含量可为 0.1-30 wt%。载体可选自具有双中孔复合结构的氧化物载体或炭材料。于一实施例中，氧化物载体可选自 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 或 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>。

可依据实际操作条件来决定加氢脱氧催化剂与通入第二反应区段的反应物的比例，该比例无须特别限制。

于一实施例中，第二反应区段中的催化加氢脱氧作用可在约 200 至 400℃的加热环境下进行，例如，约 200℃、250℃、300℃、350℃、400℃或上述任两点所界定出的温度范

围内。于一实施例中，以约 300-400℃为优选。

针对前述的温度条件，可整合操作系统，利用本方法产生的废气和废渣来进行加热，因此可降低能耗，无二次污染，达到节能和环保的效果。

5

于一具体实施例中，将植物油注入蒸馏釜内加热气化后，在催化蒸馏塔内进行催化裂解脱氧反应，蒸馏釜温度控制在 100-600℃之间，以氧化铝-分子筛混合物作为裂解脱氧催化剂，剂油比控制在 1: 5—1: 20 之间。上述反应步骤可以间歇进行，也可以通过蒸馏釜间的切换，实行连续化操作。接着，将蒸馏出来的馏分通过进料泵与氢气混合，然后通入配置加氢脱氧催化剂的反应塔中进行反应，以负载型金属或硫化物作为加氢脱氧催化剂。加氢脱氧的反应塔的控制进料温度在 200-400℃，氢气分压 1-6 MPa，体积空速 0.5-4.0 h<sup>-1</sup> 和氢油体积比为 200-1200: 1。最后可获得来源于植物油的清洁燃料，根据馏分温度分成汽油和柴油。在本发明中，可利用植物油的转化过程中产生的干气和废渣进行辅助加热。

10

15

依据本发明方法所生产的生物质燃料，例如可再生柴油（renewable diesel），可以视需要进一步加工，异构化降低凝点，生产具有良好的低温特性的燃料。

以下提供实施例详细说明本发明，应理解该等实施例为例示性实施例而非用以限制本发明。

20

### 实施例 1

以棕榈酸化油作为本发明方法的原料。

25

棕榈酸化油的基本性质、组分分析及馏程如表 1 所示。棕榈酸化油在室温下为固体，游离脂肪酸含量高达 67%，由于脂肪酸含量过高，故无法采用现有技术的直接加氢技术进行加工（如前述，现有技术仅教导最高至 15%游离脂肪酸的直接加氢处理生产烃类燃料）。然而，可以采用本发明方法对棕榈酸化油进行加工。

表 1、棕榈酸化油基本特性

|                   |                       |        |       |
|-------------------|-----------------------|--------|-------|
| 外观                |                       | 棕色     |       |
| 水分                | %（m/m）                | 1.18   |       |
| 密度@15.6℃          | g/cm <sup>3</sup>     | 0.9285 |       |
| 硫含量               | mg/kg                 | <50    |       |
| 游离脂肪酸含量           | %                     | 67.1   |       |
| 脂肪含量              | %                     | 98.0   |       |
| 碘值                | gI <sub>2</sub> /100g | 51.6   |       |
| 脂肪<br>酸<br>组<br>成 | 十二酸                   | %      | 11.49 |
|                   | 十六酸                   | %      | 24.97 |
|                   | 十八酸                   | %      | 17.99 |
|                   | 油酸                    | %      | 31.02 |
|                   | 其它                    | %      | 14.53 |
| 馏程                |                       |        |       |
| 初馏点               | ℃                     | 309    |       |
| 50%回收温度           | ℃                     | 387.6  |       |
| 90%回收温度           | ℃                     | 546.5  |       |
| 95%回收温度           | ℃                     | 581.1  |       |
| 终馏点               | ℃                     | 587.4  |       |

将棕榈酸化油注入蒸馏釜内加热气化后，在催化蒸馏塔内进行催化裂解脱氧反应，蒸馏釜温度控制在 100-600 ℃之间，以氧化铝-分子筛混合物作为裂解脱氧催化剂，剂油比控制在 1-20 之间。根据馏分温度分出汽柴油馏分（<360 ℃），结果如表 2 所示。

表 2、裂解脱氧产物分布

| 汽柴油<br>馏分收率<br>(<360 ℃) | 水  | 干气  | 残渣 |
|-------------------------|----|-----|----|
| 80%                     | 6% | 10% | 4% |

由上表 1 及 2 比较可知，藉由本发明方法的催化裂解脱氧步骤，可以以水的形式脱除原料油中的含氧量，从而降低了后续加氢过程中水的生成，延长加氢催化剂的寿命。同时汽柴油馏分收率约 80%。

接着，将催化裂解脱氧分出来的汽柴油馏分与氢气混合，然后通入配置加氢脱氧催化剂的反应塔中进行反应。以负载型金属或金属硫化物作为加氢脱氧催化剂。其余反应条件如表 3 所示，而所得清洁燃料的组分分析如表 4 所示。

表 3、加氢脱氧条件

|       |                    |     |
|-------|--------------------|-----|
| 氢分压   | MPa                | 5.0 |
| 体积空速  | $\text{h}^{-1}$    | 1   |
| 氢油体积比 |                    | 800 |
| 反应温度  | $^{\circ}\text{C}$ | 310 |
| 液体收率  | %                  | 97  |

表 4、清洁燃料的组分分析

|                             |                        |       |
|-----------------------------|------------------------|-------|
| 外观                          |                        | 无色透明  |
| 凝点                          | $^{\circ}\text{C}$     | -3    |
| 硫化氢                         | mg/kg                  | 5.74  |
| 酸度                          | mgKOH/g                | 0.06  |
| 密度 (20 $^{\circ}\text{C}$ ) | $\text{kg}/\text{m}^3$ | 763.0 |
| 十六烷指数                       |                        | 64    |
| 馏程                          |                        |       |
| 初馏点                         | $^{\circ}\text{C}$     | 66.8  |
| 50%回收温度                     | $^{\circ}\text{C}$     | 215.2 |
| 90%回收温度                     | $^{\circ}\text{C}$     | 258.1 |
| 95%回收温度                     | $^{\circ}\text{C}$     | 267.5 |
| 终馏点                         | $^{\circ}\text{C}$     | 273.7 |

- 5 如表 4 所示, 棕榈酸化油经催化裂解脱氧的馏分进行加氢脱氧处理后, 所得到的馏分酸值为 0.06 mgKOH/g, 远低于中国的生物柴油标准 (下称 BD100) 的标准值。硫含量低于中国柴油 (III) 标准 GB19147-2009 (下称国 III 柴油) 以及欧盟 (V) 标准 EN590:2004 (下称欧 V 柴油) 的标准值。十六烷值远高于国 III 柴油和欧 V 柴油标准值。依据本发明方法, 由棕榈酸化油所得的清洁燃料确实是一种优良的柴油调配组分。

10

## 实施例 2

以麻疯树油作为本发明方法的原料。麻疯树油在室温下为液体, 其基本性质、组分分析及馏程如表 5 所示。

15

表 5、麻疯树油的基本特性

|          |                       |        |
|----------|-----------------------|--------|
| 外观       |                       | 黄色透明   |
| 水分       | % (m/m)               | <0.05  |
| 密度@15.6℃ | g/cm <sup>3</sup>     | 0.9193 |
| 硫含量      | mg/kg                 | <50    |
| 游离脂肪酸含量  | %                     | 1.9    |
| 脂肪含量     | %                     | 99.6   |
| 碘值       | gI <sub>2</sub> /100g | 103    |
| 馏程       |                       |        |
| 初馏点      | ℃                     | 405.6  |
| 50%回收温度  | ℃                     | 573.9  |
| 90%回收温度  | ℃                     | 591.7  |
| 95%回收温度  | ℃                     | 593.3  |
| 终馏点      | ℃                     | 603.5  |

将麻疯树油注入蒸馏釜内加热气化后，在催化蒸馏塔内进行催化裂解脱氧反应，蒸馏釜温度控制在 100-600 ℃之间，以氧化铝-分子筛混合物作为裂解脱氧催化剂，剂油比控制在 1-20 之间。根据馏分温度分出汽柴油馏分（<360 ℃），结果如表 6 所示。

表 6、裂解脱氧产物分布

| 汽柴油<br>馏分收率<br>(<360 ℃) | 水  | 干气  | 残渣 |
|-------------------------|----|-----|----|
| 78%                     | 4% | 13% | 5% |

由上表 5 及 6 比较可知，藉由本发明方法的催化裂解脱氧步骤，可以以水的形式脱除原料油中的含氧量，从而降低了后续加氢过程中水的生成，延长加氢催化剂的寿命。同时汽柴油馏分收率约 78%。

接着，将催化裂解脱氧出来的汽柴油馏分与氢气混合，然后通入配置加氢脱氧催化剂的反应塔中进行反应。以负载型金属或金属硫化物作为加氢脱氧催化剂。其余反应条件如表 7 所示，而所得清洁燃料的组分分析如表 8 所示。

表 7、加氢脱氧条件

|       |                 |     |
|-------|-----------------|-----|
| 氢分压   | MPa             | 5.0 |
| 体积空速  | h <sup>-1</sup> | 1   |
| 氢油体积比 |                 | 800 |
| 反应温度  | ℃               | 310 |
| 液体收率  | %               | 98  |

表 8、清洁燃料的组分分析

|           |                   |       |
|-----------|-------------------|-------|
| 外观        |                   | 无色透明  |
| 凝点        | °C                | -15   |
| 硫化氢       | mg/kg             | 7.7   |
| 酸度        | mgKOH/g           | 0.04  |
| 密度 (20°C) | kg/m <sup>3</sup> | 783.7 |
| 十六烷指数     |                   | 43.4  |
| 馏程        |                   |       |
| 初馏点       | °C                | 101.2 |
| 50%回收温度   | °C                | 250.1 |
| 90%回收温度   | °C                | 323.9 |
| 95%回收温度   | °C                | 350.2 |
| 终馏点       | °C                | 372.6 |

如表 8 所示，由麻疯树油所得到的馏分酸值远低于 BD100 的标准值；硫含量亦低于  
 5 国 III 以及欧 V 柴油的标准值；且十六烷值符合国 III 柴油标准值。

实施例 1 及实施例 2 分别提供了非食用动植物油脂中最难加工和最容易加工的实例，  
 通过本发明的方法，皆可获得性质优异的清洁燃料。也反映了本发明方法对于生物性油脂  
 原料并不挑剔，可以应用在所有的生物性油脂，即使是最难加工的棕榈酸化油，亦可通过  
 10 本发明的方法而产生高质量的清洁燃料。

通过本发明方法而产生的清洁燃料，主要碳链组成是 C8—C24，其十六烷值高于传统  
 石油柴油，具有较低密度，且实质上几乎不含硫、氮和芳烃。基于上述特性，依据本发明  
 方法所生产的清洁燃料，是理想的优质柴油调合组分，可以与低价值的催化轻循环油加氢  
 15 处理生成油（十六烷值较低）调合，从而生产符合相关标准要求的超低硫柴油。

### 实施例 3

提供将本发明方法应用于工业层次生产清洁燃料的实例。

20

参照图 1，将生物性油脂原料注入蒸馏釜 1 进行加热，接着导入催化蒸馏塔 2，该催  
 化蒸馏塔 2 中配置了裂解脱氧催化剂，在一定的温度条件下，对生物性油脂进行裂解脱氧  
 作用。将由该催化蒸馏塔 2 所得汽柴油馏分通入加氢精制反应塔 7。其中，由该催化蒸馏  
 塔 2 所产生的汽柴油馏分，可先通过进料泵 5 与氢气混合，然后经换热器和加热炉 6 加热  
 25 进入加氢精制反应塔 7。

该加氢精制反应塔 7 中配置了加氢脱氧催化剂，在预设的温度条件下，将由该催化蒸

馏塔 2 通入加氢精制反应塔 7 的馏分与氢气进行催化加氢脱氧作用，最后可再将获得的产物通入常压蒸馏塔 9 进行分馏，而获得汽油、柴油等清洁燃料。

5 本发明方法是先利用催化裂解脱氧处理而使生物性油脂所包含的大量碳氧键断裂，接着再进行催化加氢脱氧而获得最终的清洁燃料，有效降低了加氢反应所必须的氢耗。与现有技术采用直接对生物性油脂进行加氢脱氧，然后再加氢异构化的两段处理、或者现有技术将加氢脱氧与加氢异构化合并成一段处理的技术相比，本发明方法可节省高达 50% 的氢气使用量。与现有技术的酯交换技术相比，本发明方法不需要低碳醇且不会产生副产品甘油，方法简单，可大幅降低成本。

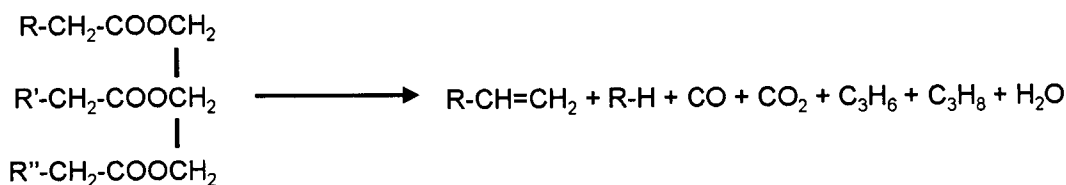
10

前面对本发明的优选实施例的描述意在解释、说明而不是限制本发明的内容。本发明的范围以权利要求书的范围为准。本领域的普通技术人员在阅读所述描述后能够进行适当的修改或变动，所述修改或变动也处于本发明的范围之内。

## 权利要求

1. 一种使用生物性油脂制备燃料的方法，包括：
  - (a) 在裂解脱氧催化剂的存在下并在加热条件下对所述生物性油脂进行催化裂解脱氧反应；
  - (b) 将步骤 (a) 的产物与氢气混合；以及
  - (c) 在加氢脱氧催化剂的存在下并在加热条件下，对来自步骤 (b) 的混合物进行催化加氢脱氧反应。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 (a) 能够进行连续式操作或间歇式操作。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中，步骤 (a) 采用多蒸馏釜循环操作或采用连续式催化蒸馏操作，并且步骤 (c) 采用连续式操作。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述生物性油脂是动物性来源、植物性来源、微生物来源、或前述的混合物。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述裂解脱氧催化剂选自氧化铝、分子筛或其混合物。
6. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述分子筛系选自由 HY、H $\beta$ 、SAPO-31、HZSM-5、HZSM-22 所成群组中的一种或多种。
7. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述裂解脱氧催化剂是氧化铝和分子筛的混合物，分子筛的含量是 5-70wt%。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (a) 发生在催化蒸馏塔中，所述裂解脱氧催化剂是成型的，其等效直径与所述催化蒸馏塔的直径之比小于 0.1。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (a) 中所述裂解脱氧催化剂与该步骤的反应物的质量比选自 1:5、1:10、1:15、1:20、1:30、1:40、1:50 构成的组。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述裂解脱氧催化剂具有耐水性。
11. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 (a) 的加热条件为 100 至 600℃。
12. 如权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (a) 的产物包括烯烃、烷烃、一氧化碳、二氧化碳、水、或前述的组合。

13. 如权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (a) 包括下列反应:



其中, R 为 C<sub>10-22</sub> 烷基。

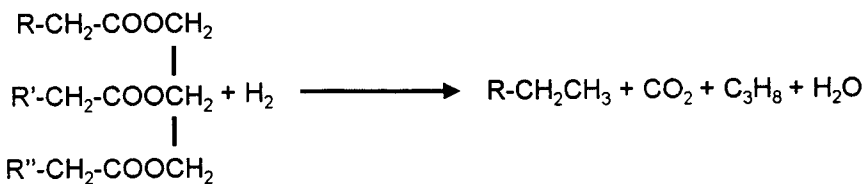
5

14. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述加氢脱氧催化剂包括负载型金属催化剂, 且所述金属选自由第 IIIB 族至第 VIII 族的金属元素及其合金所成群组中的一种或多种。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述步骤 (c) 的加热条件为 200 至 400°C。

10

16. 如权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (c) 包括下列反应:



其中, R 为 C<sub>10-22</sub> 烷基。

15

17. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括:

(d) 分馏步骤 (c) 的产物, 得到汽油和柴油。

18. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述方法产生的干气用于步骤 (a) 和 (c) 的辅助加热。

20

19. 如权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (a) 的产物先通过进料泵后再在步骤 (b) 中与氢气混合, 然后经过换热器进入用于加氢精制的反应塔, 并在该反应塔中进行步骤 (c)。

20. 如权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (a) 还包括蒸馏操作。

5 21. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 (a) 在蒸馏釜和催化蒸馏塔中进行，  
该蒸馏釜加热条件在 100-600℃之间，所述裂解脱氧催化剂是氧化铝-分子筛混合物，所述  
裂解脱氧催化剂与步骤 (a) 的反应物的质量比在 1:5-1:20 之间。

10 22. 如权利要求 1 所述的方法，其中所述步骤 (c) 在用于加氢精制的反应塔中进行，  
所述加氢脱氧催化剂是负载型金属催化剂，所述反应塔中的加热条件在 200-400℃，氢气  
分压 1-6 MPa，体积空速为 0.5-4.0 h<sup>-1</sup> 和氢油体积比为 200-1200:1。

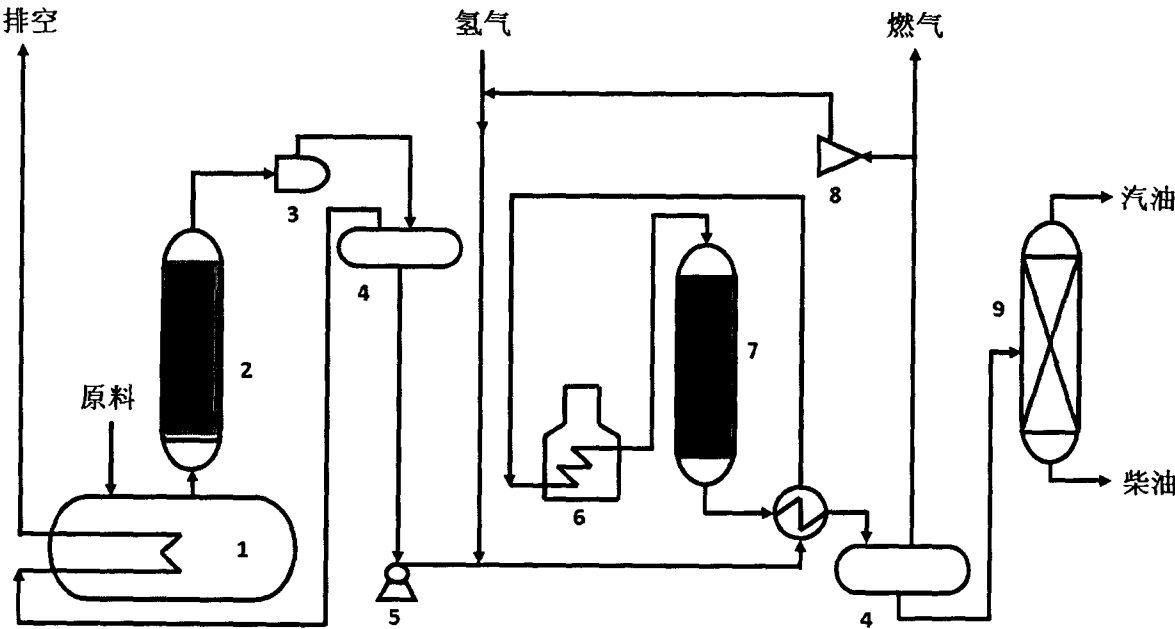


图 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2012/000790**

## 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: C10G, C11C

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: hydrogenation, catalytic pyrolysis, deoxygenation, biological oil, hydrodeoxygenat+, HDO, hydrotreat+, decarbonylation, decarboxylation

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | CN 101294091 A (ZHOU, Dingli et al.), 29 October 2008 (29.10.2008), description, page 2, paragraph 2 to page 3, paragraph 6, page 5, paragraph 2 to page 6, paragraph 3, page 7, paragraph 3, page 8, paragraphs 1-4, and page 9, paragraph 1, and embodiment 2 | 1-22                  |
| Y         | CN 101842465 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 22 September 2010 (22.09.2010), description, paragraphs [0012]-[0014], [0020], [0047]-[0049], [0056], [0059] and [0060]                                                                                  | 1-22                  |
| Y         | WO 2011031320 A2 (UNIV MASSACHUSETTS et al.), 17 March 2011 (17.03.2011), description, page 3, paragraph 4 to page 4, paragraph 1, and page 6, paragraph 13 to page 10, paragraph 2                                                                             | 1-22                  |
| P, X      | CN 102250634 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 23 November 2011 (23.11.2011), description, page 2, paragraphs [0016]-[0022]                                                                                                                                  | 1-22                  |
| A         | CN 101423451 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORP. et al.), 06 May 2009 (06.05.2009), the whole document                                                                                                                                                          | 1-22                  |

☒ 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                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                             |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>27 August 2012 (27.08.2012)                                                                                                                           | Date of mailing of the international search report<br><b>20 September 2012 (20.09.2012)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><b>HAN, Fanzen</b><br>Telephone No.: (86-10) <b>62084854</b>          |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2012/000790**

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 2011011721 A1 (CHAMPAGNE, G.E.), 20 January 2011 (20.01.2011), the whole document | 1-22                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2012/000790**

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family       | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|---------------------|------------------|
| CN 101294091 A                             | 29.10.2008       | CN 101294091 B      | 01.02.2012       |
| CN 101842465 A                             | 22.09.2010       | US 2008308457 A1    | 18.12.2008       |
|                                            |                  | US 2008308458 A1    | 18.12.2008       |
|                                            |                  | US 2008312480 A1    | 18.12.2008       |
|                                            |                  | US 8119847 B2       | 21.02.2012       |
|                                            |                  | US 8084655 B2       | 27.12.2011       |
|                                            |                  | CA 2690193 A1       | 24.12.2008       |
|                                            |                  | WO 2008157465 A2    | 24.12.2008       |
|                                            |                  | EP 2162507 A2       | 17.03.2010       |
|                                            |                  | HK 1148549 A0       | 09.09.2011       |
|                                            |                  | INDELNP 200908018 E | 30.07.2010       |
| WO 2011031320 A2                           | 17.03.2011       | CA 2773311 A1       | 17.03.2011       |
|                                            |                  | AU 2010292998 A1    | 12.04.2012       |
|                                            |                  | US 2012203042 A1    | 09.08.2012       |
| CN 102250634 A                             | 23.11.2011       | None                |                  |
| CN 101423451 A                             | 06.05.2009       | None                |                  |
| US 2011011721 A1                           | 20.01.2011       | WO 2011009074 A2    | 20.01.2011       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2012/000790**

## CONTINUATION OF SECOND SHEET: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 3/00 (2006.01) i

C11C 3/12 (2006.01) i

# 国际检索报告

国际申请号  
**PCT/CN2012/000790**

## A. 主题的分类

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: C10G, C11C

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))

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC:催化裂解, 脱氧, 除氧, 加氢, 加氢脱氧, 脱羧, 脱羧, 生物油, catalytic pyrolysis, deoxygenation, biological oil, hydrodeoxygenat+, HDO, hydrotreat+, decarbonylation, decarboxylation

## 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    | CN101294091A (周鼎力等) 29.10 月 2008 (29.10.2008) 说明书第 2 页第 2 段至第 3 页第 6 段, 第 5 页第 2 段至第 6 页第 3 段, 第 7 页第 3 段, 第 8 页第 1 段至第 4 段, 第 9 页第 1 段, 实施例 2 | 1-22    |
| Y    | CN101842465A (纳慕尔杜邦公司) 22.9 月 2010 (22.09.2010) 说明书第[0012]段-[0014]段、[0020]段、[0047]段-[0049]段、[0056]段、[0059]段、[0060]段                            | 1-22    |
| Y    | WO2011031320A2 (UNIV MASSACHUSETTS 等) 17.3 月 2011 (17.03.2011) 说明书第 3 页第 4 段至第 4 页第 1 段, 第 6 页第 13 段至第 10 页第 2 段                               | 1-22    |
| P,X  | CN102250634A (大连理工大学) 23.11 月 2011 (23.11.2011) 说明书第 2 页第[0016]-[0022]段                                                                        | 1-22    |
| A    | CN101423451A (中国石油化工股份有限公司等) 06.5 月 2009 (06.05.2009) 全文                                                                                       | 1-22    |

☒ 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  
27.8 月 2012 (27.08.2012)

国际检索报告邮寄日期  
**20.9 月 2012 (20.09.2012)**

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

授权官员  
**韩翻珍**  
电话号码: (86-10) **62084854**

国际检索报告

国际申请号  
**PCT/CN2012/000790**

**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   | US2011011721A1 (CHAMPAGNE G E) 20.1 月 2011 (20.01.2011) 全文 | 1-22    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2012/000790**

| 检索报告中引用的<br>专利文件 | 公布日期       | 同族专利              | 公布日期       |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| CN101294091A     | 29.10.2008 | CN101294091B      | 01.02.2012 |
| CN101842465A     | 22.09.2010 | US2008308457A1    | 18.12.2008 |
|                  |            | US2008308458A1    | 18.12.2008 |
|                  |            | US2008312480A1    | 18.12.2008 |
|                  |            | US8119847B2       | 21.02.2012 |
|                  |            | US8084655B2       | 27.12.2011 |
|                  |            | CA2690193A1       | 24.12.2008 |
|                  |            | WO2008157465A2    | 24.12.2008 |
|                  |            | EP2162507A2       | 17.03.2010 |
|                  |            | HK1148549A0       | 09.09.2011 |
|                  |            | INDELNP200908018E | 30.07.2010 |
| WO2011031320A2   | 17.03.2011 | CA2773311A1       | 17.03.2011 |
|                  |            | AU2010292998A1    | 12.04.2012 |
|                  |            | US2012203042A1    | 09.08.2012 |
| CN102250634A     | 23.11.2011 | 无                 |            |
| CN101423451A     | 06.05.2009 | 无                 |            |
| US2011011721A1   | 20.01.2011 | WO2011009074A2    | 20.01.2011 |

续：第 2 页 A.主题的分类

C10G3/00(2006.01)i

C11C3/12(2006.01)i