

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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

directly using the ammonium chloride solution after concentration to chlorinate the calcium-containing silicate and/or magnesium-containing silicate. The process uses ammonium chloride as a catalyst for an overall carbon dioxide mineralization reaction and produces a final product of calcium carbonate and/or magnesium carbonate having high purity with low energy consumption. The process realizes circulative use of ammonium chloride, and reduces material consumption as compared with the prior art.

(57) 摘要: 一种回收利用二氧化碳的方法以及系统。该回收利用二氧化碳的方法包括: 将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化, 得到氯化钙和/或氯化镁; 将所述氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并进行碳酸化反应, 以将所述二氧化碳回收转化为碳酸钙和/或碳酸镁, 同时产生氯化铵溶液; 回收所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液, 经过分解反应生成氯化氢后或浓缩后直接用于氯化所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐。使用氯化铵作为整个二氧化碳矿化反应的催化剂, 最终产品碳酸钙和/或碳酸镁的纯度高, 能耗低; 工艺实现了氯化铵的循环使用, 与现有技术相比减少了物料消耗。

回收利用二氧化碳的方法以及系统

本申请要求了申请日为2017年11月7日、申请号为201711085755.6、名称为“回收利用二氧化碳的方法以及系统”的中国发明申请的优先权，并且通过参照上述中国发明申请的全部说明书、权利要求、附图和摘要的方式，将其引用于本申请。

技术领域

本发明涉及化工和环保领域，更具体地涉及一种回收利用二氧化碳的方法以及系统。

背景技术

收集和回收利用二氧化碳，以减小温室气体排放，是应对气候变化，环境和生态领域内重要的技术问题。目前，二氧化碳的收集处置主要包括地质储存、海洋储存、矿物化储存和生物固碳等。二氧化碳的矿物碳酸化固定是指二氧化碳与含有碱性或碱土金属氧化物的矿石（主要是钙镁硅酸盐的矿石或工业及建材的废弃物）反应，生成碳酸盐从而被封存的一系列过程。矿物化储存是自然界中二氧化碳的吸收方法，所生成的碳酸盐是碳元素的热力学稳定形式，且对环境无任何影响，因此碳酸化固定是一种最稳定和最安全的固碳方式。因此，矿物碳酸化固碳是二氧化碳收集处置技术最好的选择。然而，矿物碳酸化固碳技术，目前尚未实现工业化应用，已有的技术解决方案，存在着诸如反应速率慢，能耗高，成本高，技术经济性差等问题。

目前，公开报道的二氧化碳的碳酸化固定工艺和技术，包括直接干

法气固碳酸化和液相吸收碳酸化。直接干法气固碳酸化采用二氧化碳直接与矿石发生一步气固反应生成碳酸盐的路线。该反应路线反应速率慢，效率低，即使加压来提高反应速率，也很难满足大规模工业吸收的需要。因此，液相吸收碳酸化成为主要的碳酸化固碳技术。

液相吸收碳酸化又可分为直接吸收法和间接吸收法。直接吸收法是将钙镁硅酸盐等矿石研磨成细小颗粒后，在液相中和二氧化碳反应生成碳酸盐，其本质的反应和直接干法气固碳酸化没有区别，只是由于在液相中二氧化碳溶解为碳酸，进一步和细小的矿石颗粒反应时，反应的速率得到了大幅提高。矿石的研磨成本非常高，而反应速率仍不能满足大规模吸收的需要，因此该法在经济性和高效性上仍不是最好的选择。间接液相吸收法则将矿石先转化得到碱性溶液或悬浮液(以下简称碱液)，并在碱液中吸收二氧化碳并形成碳酸盐，进一步分离碳酸盐以封存二氧化碳。该法的两个核心环节是矿石的转化和二氧化碳的吸收。根据所采用的矿物质及其转化得到碱性溶液的路线不同，可以得到不同的工艺路线；而根据吸收反应的体系不同（溶液、悬浮液或乳状液），吸收反应也有不同的技术方案。

由于钠盐广泛存在、价格低廉，而氢氧化钠在水中具有很高的溶解度，因此以钠盐为吸收矿物质的工艺首先被提出并实现了工业化。典型的工艺通常通过电解钠盐（如硫酸钠）获得氢氧化钠，以氢氧化钠吸收二氧化碳，得到碳酸氢钠或碳酸钠。但是该技术因采用高能耗的电解得到氢氧化钠而使其在经济性上失去竞争力。因为氢氧化钠在水中的溶解度高，因此其吸收过程是溶液中的中和反应，反应速率快，反应器的设计也相对较为简单。

现有的间接液相吸收法例如 CN104284707A 公布了一种采用钙硅酸盐，以氯化氢媒介，以镁盐为氢氧根载体的间接路线。该技术路线主要存在的技术缺陷是：为了实现氯化镁的回收循环利用，该技术需要将氯化镁加热到高温（450°C 或以上），生成氧化镁或碱式氯化镁，使得整

个过程能耗比较高。

发明内容

有鉴于此，本发明的目的在于提供一种反应速率较高而能耗以及成本更低的回收利用二氧化碳的方法以及系统。

根据本发明的一方面，提供一种回收利用二氧化碳的方法，包括：将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化，得到氯化钙和/或氯化镁；将所述氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并进行碳酸化反应，以将所述二氧化碳转化为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液；回收所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液，经过分解反应生成氯化氢后或浓缩后直接用于氯化所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐。

优选地，所述氯化步骤中还产生二氧化硅，在所述碳酸化步骤之前，所述方法还包括：将所述二氧化硅分离后排出。

优选地，在所述碳酸化步骤之后，所述方法还包括：将所述碳酸钙和/或碳酸镁分离后排出。

优选地，所述氯化步骤包括将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化铵反应，所述氯化步骤还产生氨气。

优选地，将所述氯化步骤产生的所述氨气用于形成所述碳酸化步骤中的所述氨水。

优选地，所述回收步骤包括回收所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液，去除部分水分后用于氯化所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐。

优选地，所述去除部分水分包括对所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液蒸发，得到水蒸气以及浓缩的所述氯化铵溶液，其中浓缩的所述氯化铵溶液用于氯化。

优选地，将所述蒸发步骤得到的所述水蒸气进行热量回收。

优选地，所述氯化步骤包括将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化氢反应。

优选地，所述回收步骤包括回收所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液，经过分解反应得到氨气以及氯化氢，其中分解得到的所述氯化氢用于氯化。

优选地，将所述分解得到的所述氨气用于形成所述碳酸化步骤中的所述氨水。

本发明的另一方面，提供一种回收利用二氧化碳的系统，包括：氯化反应器，用于将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化，得到氯化钙和/或氯化镁；碳酸化反应器，与所述氯化反应器连接，用于将所述氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并进行碳酸化反应，以将所述二氧化碳转化为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液；以及回收装置，连接于所述碳酸化反应器与所述氯化反应器之间，用于回收所述碳酸化反应器产生的所述氯化铵溶液，经过分解反应生成氯化氢或浓缩后直接送至所述氯化反应器内。

优选地，所述氯化反应器中还产生二氧化硅，所述系统还包括：第一分离器，连接于所述氯化反应器与所述碳酸化反应器之间，用于将所述二氧化硅分离后排出。

优选地，所述碳酸钙和/或碳酸镁通过在所述碳酸化反应器内沉降分离后排出。

优选地，所述系统还包括：第二分离器，连接于所述碳酸化反应器与所述回收装置之间，用于将碳酸钙和/或碳酸镁分离后排出。

优选地，在所述氯化反应器中，将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化铵反应，所述氯化反应器中还产生氨气。

优选地，所述氯化反应器与所述碳酸化反应器之间还设置氨气管路，已将所述氯化反应器产生的所述氨气送至所述碳酸化反应器中。

优选地，所述回收装置为蒸发浓缩器，所述蒸发浓缩器将回收的所述氯化铵溶液分离为水蒸气以及浓缩的所述氯化铵溶液，其中浓缩的所述氯化铵溶液送至所述氯化反应器。

优选地，所述蒸发浓缩器还通过换热器与所述第一分离器连接。

优选地，在所述氯化反应器中，将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化铵反应。

优选地，所述回收装置为氨气再生反应器，所述氨气再生反应器将回收的所述氯化铵溶液分解为氨气以及氯化氢，其中分解得到的所述氯化氢送至所述氯化反应器。

优选地，所述氨气再生反应器还通过气体管路与所述碳酸化反应器连接，用于将分解得到的所述氨气送至所述碳酸化反应器。

优选地，所述氯化反应器为搅拌釜、回转炉中的任一。

优选地，所述碳酸化反应器为鼓泡塔、气升式环流反应器、流化床中的任一。

根据本发明的回收利用二氧化碳的方法以及系统，使用氯化铵作为整个二氧化碳矿化反应的催化剂，并实现了氯化铵的循环使用，整个工艺过程，与现有技术相比减少了物料消耗。

本发明中催化剂氯化铵的回收利用，可以在中低温的条件下实现，与现有技术例如采用氯化镁作为催化剂的技术方案相比较，不需要将催化剂加热至高温进行回收，显著降低了过程的能耗。

附图说明

通过以下参照附图对本发明实施例的描述，本发明的上述以及其他目的、特征和优点将更为清楚。

图 1 示出根据本发明第一实施例的回收利用二氧化碳的方法的流程图；

图 2 示出根据本发明第二实施例的回收利用二氧化碳的方法的流程图；

图 3 示出根据本发明第一实施例的回收利用二氧化碳的系统的结构示意图；

图 4 示出根据本发明第二实施例的回收利用二氧化碳的系统的结构示意图。

具体实施方式

以下将参照附图更详细地描述本发明。在各个附图中，相同的元件采用类似的附图标记来表示。为了清楚起见，附图中的各个部分没有按比例绘制。此外，在图中可能未示出某些公知的部分。

在下文中描述了本发明的许多特定的细节，例如部件的结构、材料、尺寸、处理工艺和技术，以便更清楚地理解本发明。但正如本领域的技术人员能够理解的那样，可以不按照这些特定的细节来实现本发明。

本发明提供一种回收利用二氧化碳（CO₂）的方法以及系统，采用储量巨大而且廉价的含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐吸收二氧化碳，并最终生成固体状态的碳酸钙（CaCO₃）、碳酸镁（MgCO₃）等碳酸盐。碳酸钙或碳酸镁在工业界应用广泛，可以很好地实现二氧化碳的循环利用。

含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐可以是任何含钙和/或镁离子的硅酸盐，例如是硅酸钙（CaSiO₃）、硅酸镁（MgSiO₃）以及两者任意比例的混合物，其来源可以是硅酸盐矿石、含有钙/镁硅酸盐的工业废弃物或建筑行业的废弃混凝土、废弃建材等。本发明中，以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸

盐是硅酸钙为例进行说明，利用其他含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐的回收利用二氧化碳的方法以及系统的原理与之类似。

二氧化碳可以是包括烟道气等各种以二氧化碳和空气为主要成分的气体，其中二氧化碳的体积含量为 0.05%~99.95%。

图 1 示出根据本发明第一实施例的回收利用二氧化碳的方法的流程图，包括步骤 S101 至步骤 S105。

在步骤 S101 中，进行氯化，即将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化，得到氯化钙（CaCl₂）和/或氯化镁（MgCl₂）。本实施例中，氯化步骤包括将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化铵反应，本步骤中除产生氯化钙外，还产生二氧化硅（SiO₂）以及氨气（NH₃）。具体反应过程如下式所示（以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐是硅酸钙为例）：



硅酸钙可以是颗粒，氯化铵可以是固体粉末，也可以是浓度为 1% 至饱和浓度的溶液，反应温度可以在 80℃ 至 600℃。

在步骤 S102 中，进行第一次分离，将步骤 S101 中产生的二氧化硅分离后排出。具体地，可将步骤 S101 反应后得到的由氯化钙溶液与二氧化硅颗粒组成的悬浮液通入第一分离器中，其内温度可以控制在 25℃ 至 400℃，二氧化硅颗粒在分离器底部沉降后排出，经进一步干燥后生成二氧化硅细粉颗粒，成为第一个最终产品。

在步骤 S103 中，进行碳酸化，将前述步骤得到的氯化钙和/或氯化镁与氨水（主要成分为 NH₄OH）以及二氧化碳混合并进行碳酸化反应，以将所述二氧化碳回收转化为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液。具体反应过程如下式所示（以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐是硅酸钙为例）：



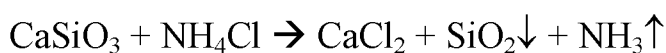
碳酸化反应器内的温度可以控制在 20℃至 95℃。本实施例中，可以将步骤 S101 的氯化步骤产生的所述氨气用于形成本步骤中的所述氨水。

在步骤 S104 中，进行第二次分离，将步骤 S103 中产生的所述碳酸钙和/或碳酸镁分离后排出。具体地，碳酸钙和/或碳酸镁例如是在碳酸化反应器底部沉降后排出，经进一步浓缩干燥后可以生成细粉颗粒的碳酸钙和/或碳酸镁产品，成为第二个最终产品，实现二氧化碳较稳定的固定和再利用。

在步骤 S105 中，进行氯化铵溶液的回收，即回收步骤 S104 产生的所述氯化铵溶液，可以经过分解反应生成氯化氢后或浓缩后直接用于氯化所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐，本实施例中，将回收的氯化铵溶液去除部分水分后用于步骤 S101 中。其中所述去除部分水分包括对所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液蒸发，得到水蒸气以及浓缩的所述氯化铵溶液，其中浓缩的所述氯化铵溶液用于氯化。

进一步地，在本实施例中，还将所述蒸发步骤得到的水蒸气通过换热器进行热量回收。

根据本实施例的回收利用二氧化碳的方法，在氯化步骤中发生如下反应：



在碳酸化步骤中发生如下反应：



整个过程的总反应如下：



通过使用氯化铵作为整个二氧化碳矿化反应的催化剂，并还实现了氯化铵的循环使用，无需持续添加，整个工艺过程与现有技术相比减少了物料消耗。本发明中催化剂氯化铵的回收利用，可以在中低温的条件

下实现，与现有技术例如采用氯化镁作为催化剂的技术方案相比较，不需要将催化剂加热至高温进行回收，显著降低了过程的能耗。

此外，本实施例中氯化步骤中产生的氨气可以用于形成碳酸化步骤中的氨水，实现资源的最大化利用。本实施例在实现二氧化碳的回收利用过程中，反应效率高、能耗和物料成本低，技术经济性更好。

图 2 示出根据本发明第二实施例的回收利用二氧化碳的方法的流程图，包括步骤 S201 至步骤 S205。

在步骤 S201 中，进行氯化，即将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化，得到氯化钙和/或氯化镁。本实施例中，氯化步骤包括将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化氢（HCl）反应，本步骤中除产生氯化钙外，还产生二氧化硅。具体反应过程如下式所示（以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐是硅酸钙为例）：



硅酸钙可以是颗粒，氯化氢可以是蒸汽，也可以是浓度为 1%至饱和浓度的溶液（盐酸），反应温度可以在 80℃至 400℃。

在步骤 S202 中，进行第一次分离，将步骤 S201 中产生的二氧化硅分离后排出。具体地，可将步骤 S201 反应后得到的由氯化钙溶液与二氧化硅颗粒组成的悬浮液通入第一分离器中，二氧化硅颗粒在分离器底部沉降后排出，经进一步干燥后生成二氧化硅细粉颗粒，成为第一个最终产品。

在步骤 S203 中，进行碳酸化，将前述步骤得到的氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并碳酸化反应，以将所述二氧化碳回收转化为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液。具体反应过程如下式所示（以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐是硅酸钙为例）：



碳酸化反应器内的温度可以控制在 20℃至 95℃,反应后得到的由氯化氨溶液与碳酸钙固体组成的悬浮液。

在步骤 S204 中,进行第二次分离,将步骤 S203 中产生的所述碳酸钙和/或碳酸镁分离后排出。具体地,例如是将上述由氯化氨溶液与碳酸钙和/或碳酸镁固体组成的悬浮液送至第二分离器,第二分离器将碳酸钙和/或碳酸镁固体与氯化氨溶液分离,其中碳酸钙和/或碳酸镁经进一步浓缩干燥后可以生成细粉颗粒的碳酸钙和/或碳酸镁产品,成为第二个最终产品,实现二氧化碳较稳定的固定和再利用。

在步骤 S205 中,进行氯化铵溶液的回收,即回收步骤 S204 产生的所述氯化铵溶液,可以经过分解反应生成氯化氢后或浓缩后直接用于氯化所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐,本实施例中将第二分离器已经分离得到的氯化铵溶液,经过浓缩后,送至氨气再生反应器,经过分解反应得到氨气以及氯化氢,其中分解得到的所述氯化氢用于步骤 S201 中的氯化。

进一步地,本实施例中,还将所述分解得到的所述氨气用于形成步骤 S203 中的所述氨水。

根据本实施例的回收利用二氧化碳的方法,在氯化步骤中发生如下反应:



在碳酸化步骤中发生如下反应:



在氨气再生反应器中的反应:



整个过程的总反应如下:



通过使用氯化铵作为整个二氧化碳矿化反应的催化剂，并实现了氯化铵的循环使用，无需持续添加，整个工艺过程，与现有技术相比减少了物料消耗。本发明中催化剂氯化铵的回收利用，可以在中低温的条件下实现，甚至有可能在室温情况下实现，与现有技术例如采用氯化镁作为催化剂的技术方案相比较，不需要将催化剂加热至高温进行回收，显著降低了过程的能耗。

此外，本实施例中回收步骤分解得到的所述氨气可以用于形成碳酸化步骤中的氨水，实现资源的最大化利用。本实施例在实现二氧化碳的回收利用过程中，反应效率高、能耗和物料成本低，技术经济性更好。

本发明还提供一种回收利用二氧化碳的系统，图3示出根据本发明第一实施例的回收利用二氧化碳的系统的结构示意图。该系统包括：氯化反应器110、碳酸化反应器120以及回收装置130。氯化反应器110用于将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化，得到氯化钙和/或氯化镁。碳酸化反应器120与氯化反应器110连接，用于将氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并碳酸化反应，以将二氧化碳固定为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液。回收装置130连接于碳酸化反应器120与氯化反应器110之间，用于回收碳酸化反应器120产生的氯化铵溶液，经过分解反应生成氯化氢或浓缩后直接送至氯化反应器110内。

本实施例中，系统还包括粉碎装置150，与氯化反应器110连接，用于将上述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐先粉碎处理后再送入氯化反应器110，以提高反应效率。

氯化反应器110中将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化的方式有多种，本实施例中，在氯化反应器110中，将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化铵反应，氯化反应器110中除产生氯化钙外，还产生二氧化硅以及氨气。具体反应过程如下式所示（以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐是硅酸钙为例）：



氯化反应器 110 中硅酸钙可以是颗粒，氯化铵可以是固体粉末，也可以是浓度为 1% 至饱和浓度的溶液，氯化反应器 110 内反应温度可以在 80℃ 至 600℃。氯化反应器 110 可以为搅拌釜、回转炉，或者其他类型的固固或液固反应器。由氯化钙溶液与二氧化硅颗粒组成的悬浮液可以从氯化反应器 110 底部排出，氨气可从氯化反应器 110 顶部排出。

本系统还可以包括第一分离器 141，其连接于氯化反应器 110 与碳酸化反应器 120 之间，用于将氯化反应器 110 产生的二氧化硅分离后排出。

第一分离器 141 可以是气液固三相分离装置，温度可以控制在 50℃ 至 400℃。氯化反应器 110 底部排出的由氯化钙溶液与二氧化硅颗粒组成的悬浮液通入第一分离器 141 中，二氧化硅颗粒在第一分离器 141 底部沉降后排出，经进一步干燥后生成二氧化硅细粉颗粒，成为第一个最终产品。

二氧化硅产品的粒径分布可以是 100nm 至 1mm，纯度可以大于等于 80%。

碳酸化反应器 120 中，将氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并碳酸化反应，以将二氧化碳回收转化为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液。气体 A 可以是纯二氧化碳，也可以任何含二氧化碳的气体，自底部进入碳酸化反应器 120 具体反应过程如下式所示（以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐是硅酸钙为例）：



碳酸化反应器 120 可以是气液固三相的反应和分离装置，内部反应温度在 20℃ 至 95℃，碳酸化反应器 120 内的矿化吸收反应工艺可以在常压下操作，也可以加压操作。碳酸化反应器 120 例如可以是鼓泡塔、气升式环流反应器、搅拌釜或其他结构的气液反应器。第一分离器 141 输

出的氯化钙溶液可以自碳酸化反应器 120 的中上部加入，气体 A 可以是纯二氧化碳，也可以任何含二氧化碳的气体，自底部进入碳酸化反应器 120 的底部持续加入。经反应后，得到净化空气 B 可以自碳酸化反应器 120 的顶部排出。

本实施例中，氯化反应器 110 与碳酸化反应器 120 之间还设置氨气管路 170，以将氯化反应器 110 产生的氨气送至碳酸化反应器 120 中。氨气管路 170 可以连接至碳酸化反应器 120 的中部或上部，氨气遇水溶解得到氨水。

碳酸钙和/或碳酸镁可以在碳酸化反应器底部沉降后排出，经进一步浓缩干燥后可以生成细粉颗粒的碳酸钙和/或碳酸镁产品，成为第二个最终产品，实现二氧化碳较稳定的固定和再利用。

碳酸钙和/或碳酸镁产品的粒径分布可以是 100nm 至 1mm，纯度可以大于等于 80%。

回收装置 130 在本实施例中为蒸发浓缩器，是一个蒸发相变装置，蒸发浓缩器温度可以控制在 75℃至 95℃，压力可以控制在 350mbar 至 850mbar，其将回收的氯化铵溶液分离为水蒸气以及浓缩的氯化铵溶液，其中浓缩的氯化铵溶液送至氯化反应器 110，在氯化操作中循环使用。

本实施例中，蒸发浓缩器还与换热器 160 相连，将蒸发浓缩器产生的水蒸气热量回收后，冷凝下来的水可以汇入第一分离器 141 中，或直接与第一分离器流出的氯化钙溶液混合后，送入碳酸化反应器。

根据本实施例的回收利用二氧化碳的系统，在氯化反应器 110 中发生如下反应：



在碳酸化反应器 120 步骤中发生如下反应：



整个过程的总反应如下：



通过使用氯化铵作为整个二氧化碳矿化反应的催化剂，并实现了氯化铵的循环使用，无需持续添加，整个工艺过程，与现有技术相比减少了物料消耗。本发明中催化剂氯化铵的回收利用，可以在中低温的条件下实现，与现有技术例如采用氯化镁作为催化剂的技术方案相比较，不需要将催化剂加热至高温进行回收，显著降低了过程的能耗。

此外，本实施例中氯化反应器中产生的氨气可以用于形成碳酸化操作中的氨水，实现资源的最大化利用。本实施例在实现二氧化碳的回收利用过程中，反应效率高、能耗和物料成本低，技术经济性更好。

图 4 示出根据本发明第二实施例的回收利用二氧化碳的系统的结构示意图。该系统包括：氯化反应器 210、碳酸化反应器 220 以及回收装置 230。氯化反应器 210 用于将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化，得到氯化钙和/或氯化镁。碳酸化反应器 220 与氯化反应器 210 连接，用于将氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并碳酸化反应，以将二氧化碳回收转化为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液。回收装置 230 连接于碳酸化反应器 220 与氯化反应器 210 之间，用于回收碳酸化反应器 220 产生的氯化铵溶液，经过分解反应生成氯化氢或浓缩后直接送至氯化反应器 210 内。

氯化反应器 210 中将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化的方式有多种，本实施例中，在氯化反应器 210 中，将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化氢反应，氯化反应器 210 中除产生氯化钙外，还产生二氧化硅。具体反应过程如下式所示（以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐是硅酸钙为例）：



氯化反应器 210 中硅酸钙可以是颗粒，氯化氢可以是蒸汽，也可以

是浓度为 1%至饱和浓度的溶液(盐酸),反应温度可以在 80℃至 400℃。氯化反应器 210 可以为搅拌釜、回转炉,或者其他类型的固固或液固反应器。由氯化钙溶液与二氧化硅颗粒组成的悬浮液可以从氯化反应器 210 底部排出,氨气可从氯化反应器 210 顶部排出。

本系统还可以包括第一分离器 241,其连接于氯化反应器 210 与碳酸化反应器 220 之间,用于将氯化反应器 210 产生的二氧化硅分离后排出。第一分离器 241 可以是气液固三相分离装置,二氧化硅颗粒在第一分离器 241 底部沉降后排出,经进一步干燥后生成二氧化硅细粉颗粒,成为第一个最终产品。

二氧化硅产品的粒径分布可以是 100nm 至 1mm,纯度可以大于等于 80%。

碳酸化反应器 220 中,将氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳合并碳酸化反应,以将二氧化碳回收转化为碳酸钙和/或碳酸镁,同时产生氯化铵溶液。具体反应过程如下式所示(以含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐是硅酸钙为例):



碳酸化反应器 220 可以是气液固三相的反应和分离装置,内部反应温度在 20℃至 95℃,碳酸化反应器 220 内的矿化吸收反应工艺可以在常压下操作,也可以加压操作。碳酸化反应器 220 例如可以是鼓泡塔、气升式环流反应器、流化床或其他结构的气液反应器。第一分离器 241 输出的氯化钙溶液可以自碳酸化反应器 220 的中上部加入,气体 A 可以是纯二氧化碳,也可以任何含二氧化碳的气体,自底部进入碳酸化反应器 220 的底部持续加入,氨气或氨水可以自碳酸化反应器 220 的中部或上部加入。经反应后,得到净化空气 B 可以自碳酸化反应器 220 的顶部排出。

本系统还可以包括第一分离器 242,连接于碳酸化反应器 220 与回

收装置 230 之间，用于将碳酸钙和/或碳酸镁分离后排出。碳酸化反应器 220 底部排出的由氯化氨溶液与碳酸钙和/或碳酸镁固体组成的悬浮液进入第二分离器 242，第二分离器 242 将碳酸钙和/或碳酸镁固体与氯化氨溶液分离，其中碳酸钙和/或碳酸镁经进一步浓缩干燥后可以生成细粉颗粒的碳酸钙和/或碳酸镁产品，成为第二个最终产品，实现二氧化碳较稳定的固定和再利用。

碳酸钙和/或碳酸镁产品的粒径分布可以是 100nm 至 1mm，纯度可以大于等于 80%。

回收装置 230 在本实施例中例如为为氨气再生反应器，氨气再生反应器将回收的氯化铵溶液分解为氨气以及氯化氢，其中分解得到的氯化氢送至氯化反应器 210 用于循环进行氯化。优选地，回收的氯化铵溶液进入回收装置 230 之前可以进行浓缩操作。

本实施例中，氨气再生反应器还通过气体管路 280 与碳酸化反应器 220 连接，用于将分解得到的氨气送至碳酸化反应器 220，氨气遇水溶解，成为氨水。

根据本实施例的回收利用二氧化碳的系统，在氯化反应器 110 中发生如下反应：



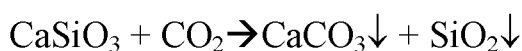
在碳酸化反应器 120 步骤中发生如下反应：



在氨气再生反应器中的反应：



整个过程的总反应如下：



通过使用氯化铵作为整个二氧化碳矿化反应的催化剂，并实现了氯化铵的循环使用，无需持续添加，整个工艺过程，与现有技术相比减少了物料消耗。本发明中催化剂氯化铵的回收利用，可以在中低温的条件下实现，与现有技术例如采用氯化镁作为催化剂的技术方案相比较，不需要将催化剂加热至高温进行回收，显著降低了过程的能耗。

此外，本实施例中氨气再生反应器还通过气体管路 280 与碳酸化反应器 220 连接，用于将分解得到的氨气送至碳酸化反应器 220，用于形成碳酸化操作中的氨水，实现资源的最大化利用。本实施例在实现二氧化碳的回收利用过程中，反应效率高、能耗和物料成本低，技术经济性更好。

应当说明的是，在本文中，诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来，而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且，术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含，从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素，而且还包括没有明确列出的其他要素，或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下，由语句“包括一个……”限定的要素，并不排除在包括所述要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

依照本发明的实施例如上文所述，这些实施例并没有详尽叙述所有的细节，也不限制该发明仅为所述的具体实施例。显然，根据以上描述，可作很多的修改和变化。本说明书选取并具体描述这些实施例，是为了更好地解释本发明的原理和实际应用，从而使所属技术领域技术人员能很好地利用本发明以及在本发明基础上的修改使用。本发明仅受权利要求书及其全部范围和等效物的限制。

权利要求书

1、一种回收利用二氧化碳的方法，其特征在于，包括：

将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化，得到氯化钙和/或氯化镁；

将所述氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并进行碳酸化反应，以将所述二氧化碳转化为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液；

回收所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液，经过分解反应生成氯化氢后或浓缩后直接用于氯化所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐。

2、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述氯化步骤中还产生二氧化硅，在所述碳酸化步骤之前，所述方法还包括：

将所述二氧化硅分离后排出。

3、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在所述碳酸化步骤之后，所述方法还包括：

将所述碳酸钙和/或碳酸镁分离后排出。

4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述氯化步骤包括将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化铵反应，所述氯化步骤还产生氨气。

5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于，将所述氯化步骤产生的所述氨气用于形成所述碳酸化步骤中的所述氨水。

6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述回收步骤包括回收所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液，去除部分水分后用于氯化所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐。

7、根据权利要求6所述的方法，其特征在于，所述去除部分水分包

括对所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液蒸发，得到水蒸气以及浓缩的所述氯化铵溶液，其中浓缩的所述氯化铵溶液用于氯化。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，将所述蒸发步骤得到的所述水蒸气进行热量回收。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述氯化步骤包括将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化氢反应。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述回收步骤包括回收所述碳酸化步骤产生的所述氯化铵溶液，经过分解反应得到氨气以及氯化氢，其中分解得到的所述氯化氢用于氯化。

11、根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于，将所述分解得到的所述氨气用于形成所述碳酸化步骤中的所述氨水。

12、一种回收利用二氧化碳的系统，其特征在于，包括：

氯化反应器，用于将含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐氯化，得到氯化钙和/或氯化镁；

碳酸化反应器，与所述氯化反应器连接，用于将所述氯化钙和/或氯化镁与氨水以及二氧化碳混合并进行碳酸化反应，以将所述二氧化碳转化为碳酸钙和/或碳酸镁，同时产生氯化铵溶液；以及

回收装置，连接于所述碳酸化反应器与所述氯化反应器之间，用于回收所述碳酸化反应器产生的所述氯化铵溶液，经过分解反应生成氯化氢或浓缩后直接送至所述氯化反应器内。

13、根据权利要求 12 所述的系统，其特征在于，所述氯化反应器中还产生二氧化硅，所述系统还包括：

第一分离器，连接于所述氯化反应器与所述碳酸化反应器之间，用于将所述二氧化硅分离后排出。

14、根据权利要求 12 所述的系统，其特征在于，所述碳酸钙和/或

碳酸镁通过在所述碳酸化反应器内沉降分离后排出。

15、根据权利要求 12 所述的系统，其特征在于，还包括：

第二分离器，连接于所述碳酸化反应器与所述回收装置之间，用于将碳酸钙和/或碳酸镁分离后排出。

16、根据权利要求 13 所述的系统，其特征在于，在所述氯化反应器中，将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化铵反应，所述氯化反应器中还产生氨气。

17、根据权利要求 16 所述的系统，其特征在于，所述氯化反应器与所述碳酸化反应器之间还设置氨气管路，已将所述氯化反应器产生的所述氨气送至所述碳酸化反应器中。

18、根据权利要求 13 所述的系统，其特征在于，所述回收装置为蒸发浓缩器，所述蒸发浓缩器将回收的所述氯化铵溶液分离为水蒸气以及浓缩的所述氯化铵溶液，其中浓缩的所述氯化铵溶液送至所述氯化反应器。

19、根据权利要求 18 所述的系统，其特征在于，所述蒸发浓缩器还通过换热器与所述第一分离器连接。

20、根据权利要求 12 所述的系统，其特征在于，在所述氯化反应器中，将所述含钙硅酸盐和/或含镁硅酸盐与氯化铵反应。

21、根据权利要求 12 所述的系统，其特征在于，所述回收装置为氨气再生反应器，所述氨气再生反应器将回收的所述氯化铵溶液分解为氨气以及氯化氢，其中分解得到的所述氯化氢送至所述氯化反应器。

22、根据权利要求 21 所述的系统，其特征在于，所述氨气再生反应器还通过气体管路与所述碳酸化反应器连接，用于将分解得到的所述氨气送至所述碳酸化反应器。

23、根据权利要求 12 所述的系统，其特征在于，所述氯化反应器为

搅拌釜、回转炉中的任一。

24、根据权利要求 12 所述的系统，其特征在于，所述碳酸化反应器为鼓泡塔、气升式环流反应器、流化床中的任一。

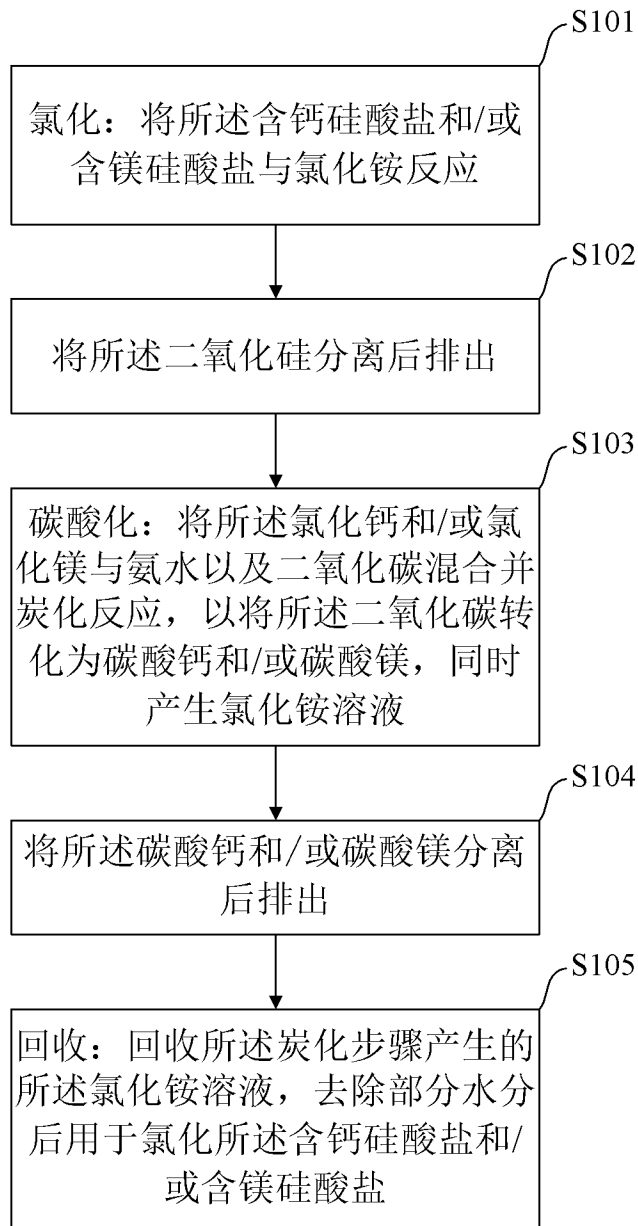


图1

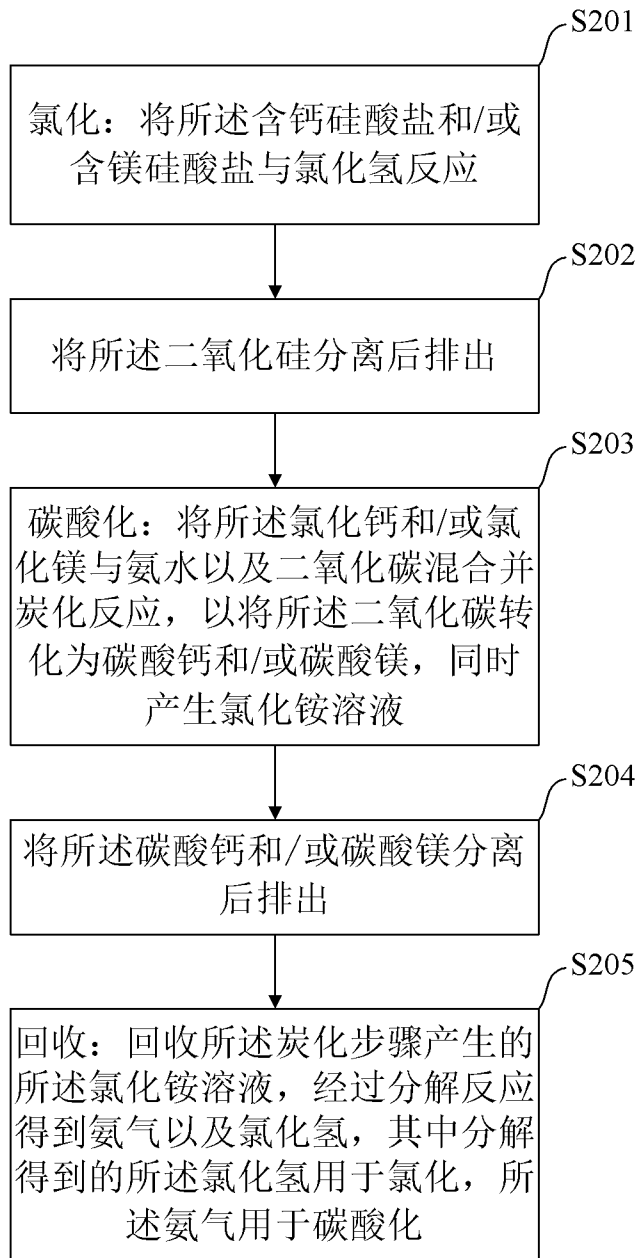


图2

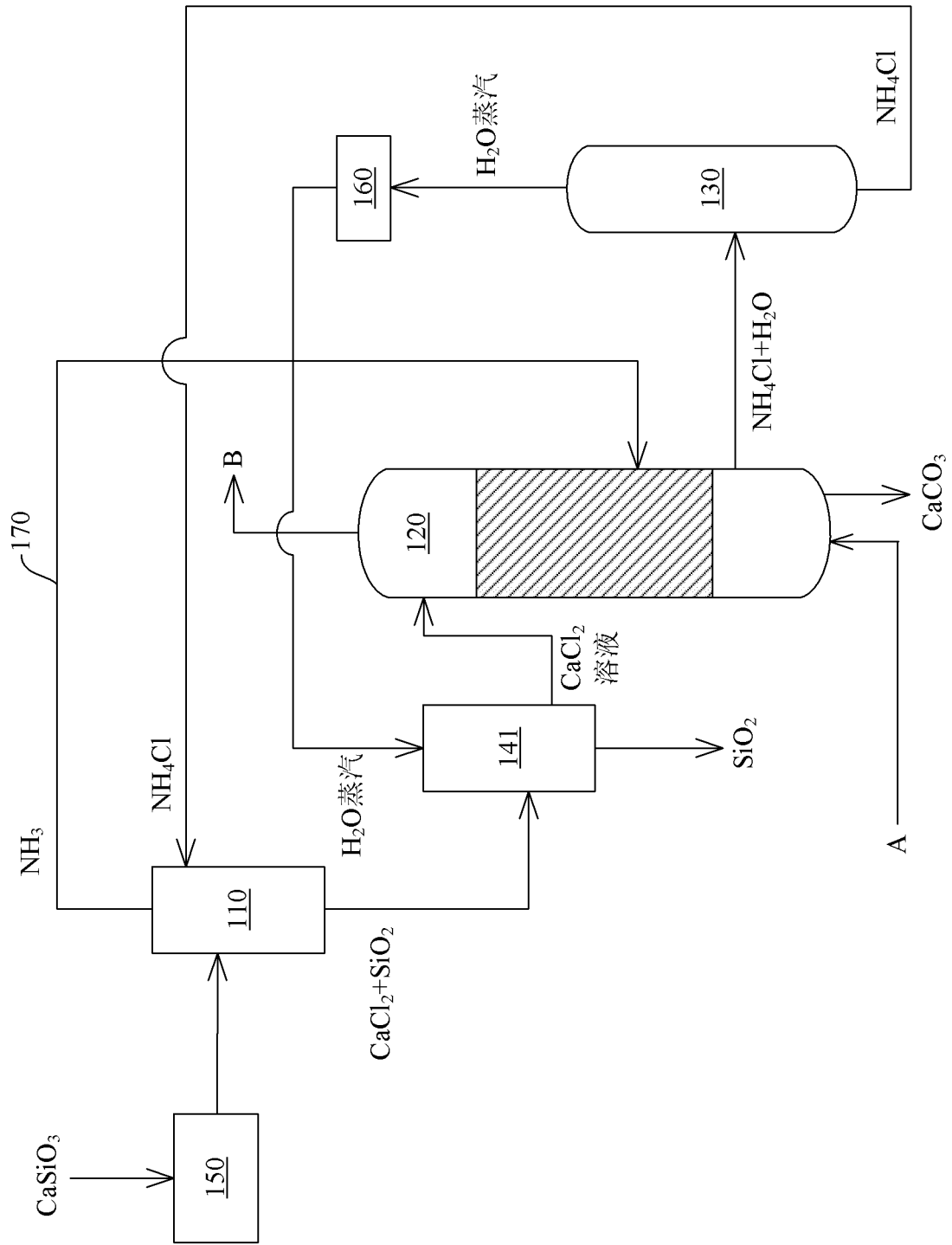


图3

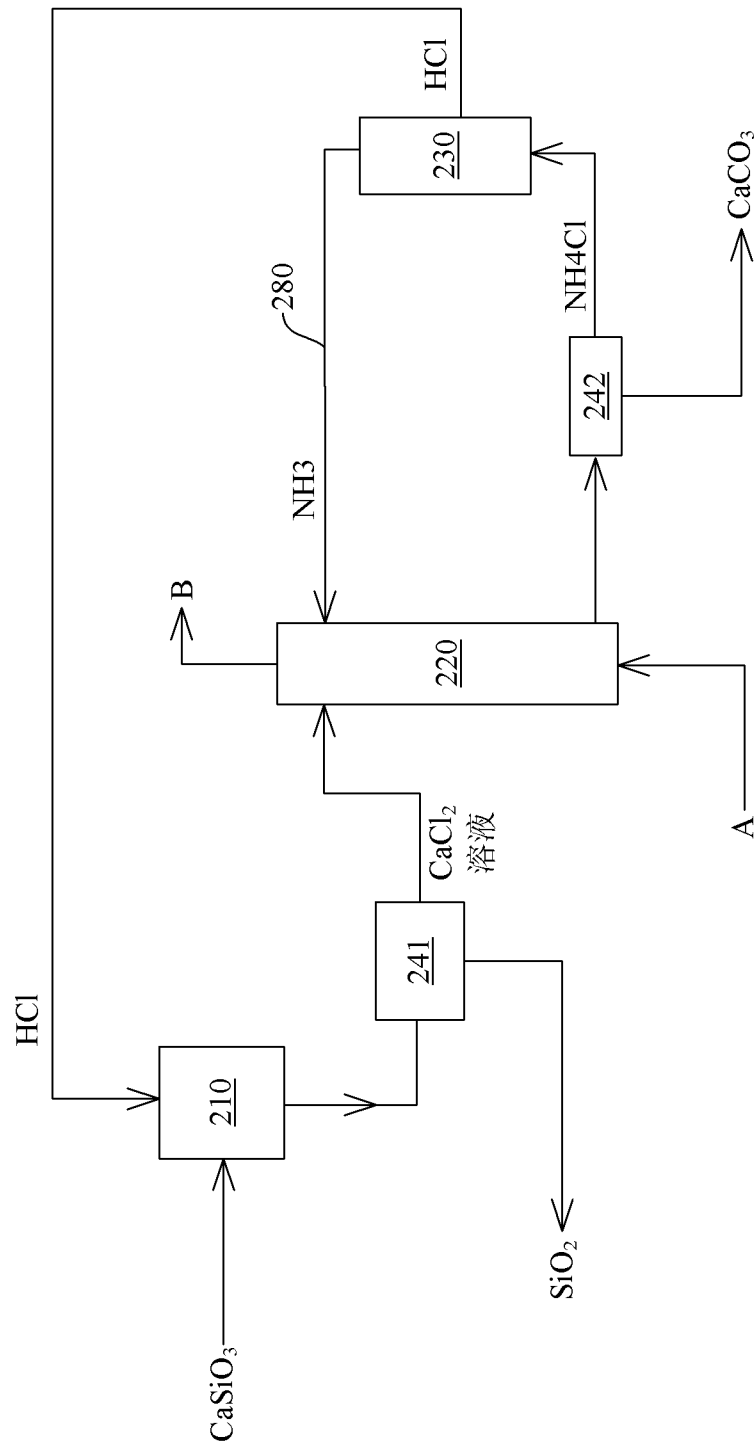


图4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/110352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01F 11/46(2006.01)i; C01B 11/14(2006.01)i; C01F 11/18(2006.01)i; B01D 53/62(2006.01)i; B01J 19/00(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) C01B; C01F		
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; CPRSABS; SIPOABS; CNABS; CNKI; USTXT; ISI web of knowledge; 超星科技数字图书馆, SUPERSTAR DIGITAL LIBRARY; calcium, magnesium, 氨水, silicate, chloride, 硅酸钙, 碳酸镁, 氯化, 回收, 碳酸化, 氯化氢, 二氧化碳, 氯化钙, 氯化镁, MgCl ₂ , CaCl ₂ , 硅酸盐, 硅酸镁, reclaim, CO ₂ , carbon dioxide, carbonating		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107720800 A (WANG, QI) 23 February 2018 (2018-02-23) claims 1-24	1-24
X	CN 101823695 A (WANG, JINQIANG) 08 September 2010 (2010-09-08) claim 1	1-24
Y	CN 103030166 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY ET AL.) 10 April 2013 (2013-04-10) claim 1	1-24
Y	CN 101823745 A (WANG, JINQIANG) 08 September 2010 (2010-09-08) description, paragraphs 00005-0022	1-24
A	CN 104284707 A (SKYONIC CORPORATION) 14 January 2015 (2015-01-14) claims 1-42	1-24
A	WO 9907466 A1 (MICROFLUIDICS INTERNATIONAL CORP. ET AL.) 18 February 1999 (1999-02-18) claims 1-25	1-24
A	US 2009220405 A1 (UNIV. COLUMBIA NEW YORK ET AL.) 03 September 2009 (2009-09-03) claims 1-25	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2019		Date of mailing of the international search report 29 January 2019
Name and mailing address of the ISA/CN State Intellectual Property Office of the P. R. China (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/110352

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
CN	107720800	A	23 February 2018	None		
CN	101823695	A	08 September 2010	None		
CN	103030166	A	10 April 2013	US	2013078168 A1	28 March 2013
				CN	103030166 B	02 March 2016
				KR	20130034503 A	05 April 2013
				US	9051189 B2	09 June 2015
				US	2015232344 A1	20 August 2015
				KR	101293955 B1	07 August 2013
CN	101823745	A	08 September 2010	CN	101823745 B	21 December 2011
CN	104284707	A	14 January 2015	CO	7020904 A2	11 August 2014
				HK	1205039 A1	11 December 2015
				BR	112014017019 A8	04 July 2017
				EP	2809427 A4	26 August 2015
				IL	233577 D0	31 August 2014
				AR	090051 A1	15 October 2014
				CA	2863326 A1	18 July 2013
				SG	11201404005S A	28 August 2014
				AU	2013203886 A1	25 July 2013
				KR	20140111034 A	17 September 2014
				IN	5949DEN2014 A	26 June 2015
				NZ	628133 A	27 November 2015
				PE	23842014 A1	25 January 2015
				AP	201407853 A0	31 August 2014
				AU	2013203886 B2	29 October 2015
				BR	112014017019 A2	13 June 2017
				PH	12014501606 A1	13 October 2014
				TW	201335071 A	01 September 2013
				JP	2015508332 A	19 March 2015
				US	2013202516 A1	08 August 2013
				EA	201491342 A1	29 May 2015
				CL	2014001842 A1	08 May 2015
				MX	2014008491 A	16 April 2015
				WO	2013106730 A1	18 July 2013
				AP	201407853 D0	31 August 2014
				HK	1205976 A1	31 December 2015
				EP	2809427 A1	10 December 2014
WO	9907466	A1	18 February 1999	DE	69813254 T2	01 April 2004
				CA	2299284 A1	18 February 1999
				CA	2299284 C	08 July 2008
				EP	1011856 A1	28 June 2000
				DE	69813254 D1	15 May 2003
				US	6159442 A	12 December 2000
				US	6221332 B1	24 April 2001
				AU	8686798 A	01 March 1999
				EP	1011856 B1	09 April 2003
US	2009220405	A1	03 September 2009	CA	2647485 A1	18 October 2007
				US	7799310 B2	21 September 2010
				WO	2007118172 A3	10 January 2008
				WO	2007118172 A2	18 October 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/110352

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		US 2011147652 A1	23 June 2011
		US 8043594 B2	25 October 2011
<hr/>			

A. 主题的分类 C01F 11/46(2006.01)i; C01B 11/14(2006.01)i; C01F 11/18(2006.01)i; B01D 53/62(2006.01)i; B01J 19/00(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) C01B; C01F 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; CPRSABS; SIPOABS; CNABS; CNKI; USTXT; ISI web of knowledge; 超星科技数字图书馆; calcium, magnesium, 氨水, silicate, chloride, 硅酸钙, 碳酸镁, 氯化, 回收, 碳酸化, 氯化氢, 二氧化碳, 氯化钙, 氯化镁, MgCl ₂ , CaCl ₂ , 硅酸盐, 硅酸镁, reclaim, CO ₂ , carbon dioxide, carbonating		
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 107720800 A (王麒) 2018年 2月 23日 (2018 - 02 - 23) 权利要求1-24	1-24
X	CN 101823695 A (汪晋强) 2010年 9月 8日 (2010 - 09 - 08) 权利要求1	1-24
Y	CN 103030166 A (现代自动车株式会社等) 2013年 4月 10日 (2013 - 04 - 10) 权利要求1	1-24
Y	CN 101823745 A (汪晋强) 2010年 9月 8日 (2010 - 09 - 08) 说明书第00005-0022段	1-24
A	CN 104284707 A (斯凯约尼克公司) 2015年 1月 14日 (2015 - 01 - 14) 权利要求1-42	1-24
A	WO 9907466 A1 (MICROFLUIDICS INTERNATIONAL CORP. 等) 1999年 2月 18日 (1999 - 02 - 18) 权利要求1-25	1-24
A	US 2009220405 A1 (UNIV. COLUMBIA NEW YORK 等) 2009年 9月 3日 (2009 - 09 - 03) 权利要求1-25	1-24
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	
2019年 1月 4日	2019年 1月 29日	
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员	
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	王晓娟 电话号码 (86-10)53962901	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/110352

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	107720800	A	2018年 2月 23日	无			
CN	101823695	A	2010年 9月 8日	无			
CN	103030166	A	2013年 4月 10日	US	2013078168	A1	2013年 3月 28日
				CN	103030166	B	2016年 3月 2日
				KR	20130034503	A	2013年 4月 5日
				US	9051189	B2	2015年 6月 9日
				US	2015232344	A1	2015年 8月 20日
				KR	101293955	B1	2013年 8月 7日
CN	101823745	A	2010年 9月 8日	CN	101823745	B	2011年 12月 21日
CN	104284707	A	2015年 1月 14日	CO	7020904	A2	2014年 8月 11日
				HK	1205039	A1	2015年 12月 11日
				BR	112014017019	A8	2017年 7月 4日
				EP	2809427	A4	2015年 8月 26日
				IL	233577	D0	2014年 8月 31日
				AR	090051	A1	2014年 10月 15日
				CA	2863326	A1	2013年 7月 18日
				SG	11201404005S	A	2014年 8月 28日
				AU	2013203886	A1	2013年 7月 25日
				KR	20140111034	A	2014年 9月 17日
				IN	5949DEN2014	A	2015年 6月 26日
				NZ	628133	A	2015年 11月 27日
				PE	23842014	A1	2015年 1月 25日
				AP	201407853	A0	2014年 8月 31日
				AU	2013203886	B2	2015年 10月 29日
				BR	112014017019	A2	2017年 6月 13日
				PH	12014501606	A1	2014年 10月 13日
				TW	201335071	A	2013年 9月 1日
				JP	2015508332	A	2015年 3月 19日
				US	2013202516	A1	2013年 8月 8日
				EA	201491342	A1	2015年 5月 29日
				CL	2014001842	A1	2015年 5月 8日
				MX	2014008491	A	2015年 4月 16日
				WO	2013106730	A1	2013年 7月 18日
				AP	201407853	D0	2014年 8月 31日
				HK	1205976	A1	2015年 12月 31日
				EP	2809427	A1	2014年 12月 10日
WO	9907466	A1	1999年 2月 18日	DE	69813254	T2	2004年 4月 1日
				CA	2299284	A1	1999年 2月 18日
				CA	2299284	C	2008年 7月 8日
				EP	1011856	A1	2000年 6月 28日
				DE	69813254	D1	2003年 5月 15日
				US	6159442	A	2000年 12月 12日
				US	6221332	B1	2001年 4月 24日
				AU	8686798	A	1999年 3月 1日
				EP	1011856	B1	2003年 4月 9日
US	2009220405	A1	2009年 9月 3日	CA	2647485	A1	2007年 10月 18日
				US	7799310	B2	2010年 9月 21日
				WO	2007118172	A3	2008年 1月 10日
				WO	2007118172	A2	2007年 10月 18日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2018/110352

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)
		US	2011147652	A1	2011年 6月 23日
		US	8043594	B2	2011年 10月 25日
<hr/>					