

(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
2016 年 12 月 8 日 (08.12.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/192312 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 19/26 (2006.01) C01F 11/18 (2006.01)
B01J 3/04 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/094407
- (22) 国际申请日: 2015 年 11 月 12 日 (12.11.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510288005.3 2015 年 5 月 29 日 (29.05.2015) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。
- (72) 发明人: 李军 (LI, Jun); 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 刘群鸿 (LIU, Qunhong); 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 魏文欣 (WEI, Wenxin); 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 祝宝 (ZHU, Bao); 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 胡晓慧 (HU, Xiaohui); 中国福

建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 王宏涛 (WANG, Hongtao); 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 苏玉忠 (SU, Yuzhong); 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 洪燕珍 (HONG, Yanzhen); 中国福建省厦门市思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。

(74) 代理人: 上海旭诚知识产权代理有限公司 (SUN-RAY INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 中国上海市浦东新区东方路 710 号汤臣金融大厦 1212 室, 郑立, Shanghai 200122 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

[见续页]

(54) Title: PRESSURIZED CARBONATION REACTION DEVICE

(54) 发明名称: 一种加压碳化反应装置

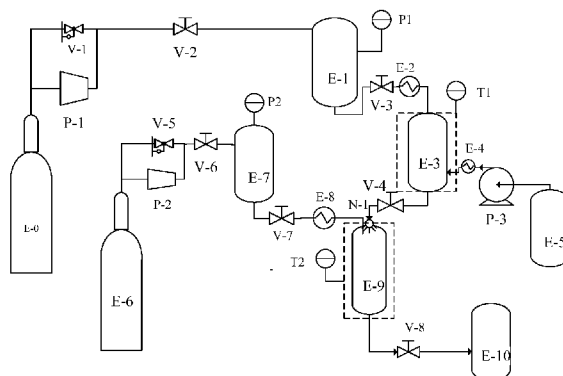


图 1

(57) Abstract: A pressurized carbonation reaction device and method thereof. The device comprises: an atomizing gas tank (E-0), a plurality of compressors, a plurality of buffering tanks, a plurality of preheaters, a pressurized liquid tank (E-3), a nozzle (N-1), a raw material tank (E-5), a carbon dioxide tank (E-6), a high-pressure reactor (E-9), a raw product tank (E-10), a raw material pump (P-3), a plurality of pressure display gauges, a plurality of temperature control and display gauges, and a plurality of back pressure valves. The method comprises: dissolving a solid material in a solvent, and storing a resulting liquid material in the raw material tank (E-5); introducing gas in the carbon dioxide tank (E-6) to the high-pressure reactor (E-9), controlling temperatures of the high-pressure reactor (E-9) and the pressurized liquid tank (E-3), and pumping, by the raw material pump (P-3), the liquid material into the pressurized liquid tank (E-3) to ensure a pressure difference between the pressurized liquid tank (E-3) and the high-pressure reactor (E-9); opening a second check valve (V-4), and ensuring that the liquid material reacts with a carbon dioxide atmosphere in the high-pressure reactor (E-9) after being atomized via the nozzle (N-1) under a stable pressure difference between the high-pressure reactor (E-9) and the pressurized liquid tank (E-3); and ensuring that when the liquid material in the high-pressure reactor (E-9) is at a corresponding a liquid level, a fifth check valve (V-8) is opened and discharge continues so as to obtain a reaction product.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2016/192312 A1



(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))。

一种加压碳化反应的装置及其方法, 包括雾化气罐 (E-0)、复数压缩机、复数缓冲罐、复数预热器、加压液体罐 (E-3)、喷嘴 (N-1)、原料罐 (E-5)、二氧化碳罐 (E-6)、高压反应釜 (E-9)、粗产品罐 (E-10)、原料泵 (P-3)、复数压力显示表、复数温度控制和显示表和复数背压阀。将固体物料溶解在溶剂中, 得液体物料储存于原料罐 (E-5) 内; 二氧化碳罐 (E-6) 中的气体通入高压反应釜 (E-9) 中, 控制高压反应釜 (E-9) 与加压液体罐 (E-3) 温度, 再用原料泵 (P-3) 将液体物料泵入加压液体罐 (E-3) 中, 保证加压液体罐 (E-3) 与高压反应釜 (E-9) 有压差; 开启第二止回阀 (V-4), 保证高压反应釜 (E-9) 与加压液体罐 (E-3) 在稳定压差下, 液体物料经喷嘴 (N-1) 雾化后与高压反应釜 (E-9) 中的二氧化碳气氛反应; 保证高压反应釜 (E-9) 中的液体物料在相应液位时, 打开第五止回阀 (V-8), 持续出料, 得到反应产物。

说明书

发明名称：一种加压碳化反应装置

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及碳化反应的装置，尤其是涉及一种加压碳化反应装置。

[3] 背景技术

[4] 高压碳化反应是指与高压二氧化碳直接反应。高压碳化反应具有广泛的应用，如制备无机材料、一些有机反应。本技术主要针对无机材料，比如水玻璃与二氧化碳的反应，偏铝酸钠与二氧化碳的反应等。

[5] 专利 CN1597093A 提出一种碳化法制备无定型硅铝的方法，在原料铝酸钠中通入二氧化碳调变溶液的 pH 值，在常压反应釜中借助二氧化碳搅拌，实现间歇合成硅铝化合物。专利 CN101618886A 公开了一种氢氧化铝及其制备方法，以偏铝酸钠为原料，采用的碳化法为气相和液相表面反应，即鼓泡反应，在间歇反应釜中合成氢氧化铝。专利 CN102039195A 开发一种氧化铝载体的制备方法，也是采用碳化法的鼓泡反应间歇合成氧化铝载体。专利 CN102039151A 公开了一种加氢裂化催化剂及其制备方法。该催化剂采用碳化法制备并经水热处理的无定型硅铝。通过通入二氧化碳调节 pH 为 8~11，采用间歇操作合成催化剂。这几个专利均是在釜中常压下用二氧化碳混合原料或用二氧化碳调节 pH 值。其反应时间较长，原料混合程度受设备影响，产品稳定性难以保证。

[6] 专利 CN102875840A 提出一定条件下硅酸钠溶液与加压二氧化碳在反应釜中于表面活性剂、硅烷偶联剂作用下得到二氧化硅，并经老化、洗涤、干燥得到高分散二氧化硅产品。进行专利 CN102020284A 发明了一种高压碳化反应耦合超临界干燥的方法制备二氧化硅：在高压反应釜中搅拌下硅酸钠溶液与超临界或亚临界二氧化碳进行反应 1~60 分钟，产物洗涤、超临界干燥得到较大孔容的二氧化硅。专利 CN103086388A 提出将一定浓度的水玻璃在高压釜中与二氧化碳进行反应、老化 1-3h，最后洗涤、干燥得到高孔容二氧化硅。专利 CN104477924A 提出了超临界碳化法制备球形纳米二氧化硅的方法，在硅酸钠溶液中添加乙醇，在二氧化碳超临界状态下搅拌反应 20 分钟左右，并通过超临界

干燥制得二氧化硅产品。上述方法，以及现有报道的一些文献方法，属于高压气液反应（高压、搅拌或添加剂作用下加大加快二氧化碳在液相中的溶解，从而加快反应），虽然相对常压下气液反应其传质限制得到改善，但在高压下快速搅拌不容易实现，特别是有凝胶生成的情况，从而使得反应在反应器中停留时间加长，反应过程属于间歇反应范畴，其高压下设计使用大反应器投资成本高，规模化生产受阻。

[7] 如何打破上述限制，实现高压下快速、连续碳化反应并获得稳定产品已成为业内非常关注的课题。

[8] 发明内容

[9] 本发明的目的在于提供一种通过喷嘴或细管雾化液体反应物料，与高压二氧化碳充分接触，实现快速碳化反应的一种加压碳化反应的装置。

[10] 为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

[11] 一种加压碳化反应的装置，包括雾化气罐、复数压缩机、复数缓冲罐、复数预热器、加压液体罐、喷嘴、原料罐、二氧化碳罐、高压反应釜、粗产品罐、原料泵、复数压力显示表、复数温度控制和显示表和复数背压阀；

[12] 雾化器罐出口接第一压缩机入口和第一背压阀回口，第一背压阀入口与第一压缩机出口相连，并经第一止回阀接第一缓冲罐入口，第一缓冲罐出口经第二止回阀接第一预热器入口，第一预热器出口接加压液体罐第一入口；

[13] 原料罐出口接原料泵入口，原料泵出口接第二预热器入口，第二预热器出口接加压液体罐第二入口，加压液体罐出口经第二止回阀接喷嘴入口，喷嘴出口接高压反应釜第一入口；

[14] 二氧化碳罐出口接第二压缩机入口和第二背压阀回口，第二背压阀入口与第二压缩机出口相连，并经第三止回阀接第二缓冲罐入口，第二缓冲罐出口经第四止回阀接第三预热器入口，第三预热器出口接高压反应釜第二入口；

[15] 高压反应釜出口经第五止回阀接粗产品罐入口；

[16] 第一缓冲罐和第二缓冲罐均设压力显示表；加压液体罐和高压反应釜均设温度控制和显示表。

[17] 所述一种加压碳化反应的方法，采用上述加压碳化反应的装置，包括以下步骤

:

- [18] 1) 称取固体物料并完全溶解在溶剂中, 得到液体物料, 液体物料储存于原料罐内, 液体物料调配至浓度为 0.1~4.0mol/L;
- [19] 2) 开启设备, 二氧化碳罐中的气体经第二压缩机通入高压反应釜中, 控制高压反应釜与加压液体罐的温度, 然后再用原料泵将液体物料泵入加压液体罐中, 使加压液体罐具有压力, 并保证加压液体罐与高压反应釜有压差;
- [20] 3) 待 高压反应釜与加压液体罐中的温度、压力稳定后, 开启第二止回阀, 保证高压反应釜与加压液体罐在稳定的压差下, 液体物料经喷嘴雾化后与高压反应釜中的二氧化碳气氛充分接触, 快速反应;
- [21] 4) 保证 高压反应釜中的液体物料在相应液位时, 打开第五止回阀, 持续出料, 得到反应产物。
- [22] 步骤 2) 中, 高压反应釜和加压液体罐温度可为 10 °C ~100°C。
- [23] 步骤 2) 中, 高压反应釜压力可为 0.1~15.0MPa, 加压液体罐压力可为 2.0~20.0MPa, 保证 高压反应釜的压力低于加压液体罐的压力。
- [24] 步骤 2) 中, 加压液体罐中的压力通过泵入液体物料实现, 或通过第一压缩机泵入高压惰性气体来达到所需压力; 高压反应釜的压力可通过第二压缩机泵入二氧化碳达到所需压力。
- [25] 步骤 3) 中, 通过第一压缩机泵入高压惰性气体控制 加压液体罐压力可为 10.0MPa, 通过第二压缩机泵入二氧化碳控制 高压反应釜压力可为 4.0MPa。
- [26] 步骤 4) 中, 通过第五止回阀控制 高压反应釜中的液位高度, 实现反应产物连续稳定排出。
- [27] 本发明的优点在于: 液体反应物料通过高压下的雾化装置雾化成高压下的细小液滴, 这些细小液滴与高压二氧化碳实现快速充分反应。(1) 其反应时间非常短, 整个原料从进入反应罐到出料最快只需几秒钟, 比专利 CN201310019808.X 中提到的在反应釜中要停留 1~3 小时要缩短大量的时间。(2) 原料在雾化后充分反应, 其转化率非常高。如在生产高孔容二氧化硅时, 原料的转化率可稳定达到 99% 以上, 超过目前工业上生产二氧化硅工艺的转化率。(3) 在原料与二氧化碳接触反应中本发明采用雾化快速反应, 无需使用高

压搅拌等装置，无需大型高压设备，解决目前工业中高压搅拌的技术难题，解决目前大型高压设备投资大的问题，可望大大推进高压碳化反应在当前工业生产中的应用。（4）本发明工艺简单，便于控制，可实现碳化反应的连续化、规模化生产，产品质量优质、稳定，节能环保。如在生产高孔容二氧化硅中，通过调节参数，可方便获取高孔容二氧化硅、大比表面的微透明二氧化硅产品：BJH 孔容 $>3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，BJH 平均孔径 $>20\text{nm}$ ，BET 比表面积 $>600 \text{ cm}^2/\text{g}$ ，其透明度、孔容、比表面积等性能均优于目前行业中的高档产品。

[28] 附图说明

[29] 图 1 为本发明所述加压碳化反应的装置的实施例结构示意图。

[30] 具体实施方式

[31] 参见图 1，本发明实施例所述加压碳化反应的装置，包括雾化气罐 E-0、复数压缩机、复数缓冲罐、复数预热器、加压液体罐 E-3、喷嘴 N-1、原料罐 E-5、二氧化碳罐 E-6、高压反应釜 E-9、粗产品罐 E-10、原料泵 P-3、复数压力显示表、复数温度控制和显示表、复数背压阀和复数止回阀。

[32] 雾化器罐 E-0 出口接第一压缩机 P-1 入口和第一背压阀 V-1 回口，第一背压阀 V-1 入口与第一压缩机 P-1 出口相连，并经第一止回阀 V-2 接第一缓冲罐 E-1 入口，第一缓冲罐 E-1 出口经第二止回阀 V-3 接第一预热器 E-2 入口，第一预热器 E-2 出口接加压液体罐 E-3 第一入口。

[33] 原料罐 E-5 出口接原料泵 P-3 入口，原料泵 P-3 出口接第二预热器 E-4 入口，第二预热器 E-4 出口接加压液体罐 E-3 第二入口，加压液体罐 E-3 出口经第二止回阀 V-4 接喷嘴 N-1 入口，喷嘴 N-1 出口接高压反应釜 E-9 第一入口。

[34] 二氧化碳罐 E-6 出口接第二压缩机 P-2 入口和第二背压阀 V-5 回口，第二背压阀 V-5 入口与第二压缩机 P-2 出口相连，并经第三止回阀 V-6 接第二缓冲罐 E-7 入口，第二缓冲罐 E-7 出口经第四止回阀 V-7 接第三预热器 E-8 入口，第三预热器 E-8 出口接高压反应釜 E-9 第二入口。

[35] 高压反应釜 E-9 出口经第五止回阀 V-8 接粗产品罐 E-10 入口。第一缓冲罐 E-1 和第二缓冲罐 E-7 分别设压力显示表 P1 和 P2；加压液体罐 E-3 和高压反应釜 E-9 分别设温度控制和显示表 T1 和 T2。

- [36] 所述的加压碳化反应的方法，采用所述加压碳化反应的装置，包括以下步骤：
- [37] 1) 称取一定量的固体物料溶解在溶剂（如：水等）中，或可适当加热至固体物料全部溶解在溶剂中。液体物料可根据反应需要调配至浓度为 0.1~4.0mol/L 左右。
- [38] 2) 开启设备，在高压反应釜 E-9 中通入一定压力的二氧化碳，控制高压反应釜 E-9 与加压液体罐 E-3 的温度。然后再用原料泵 P-3 将液体物料泵入加压液体罐 E-3 中，使加压液体罐 E-3 具有一定压力，并保证加压液体罐 E-3 与高压反应釜 E-9 有一定的压差。
- [39] 3) 待高压反应釜 E-9 与加压液体罐 E-3 中的温度、压力稳定后，开启第二止回阀 V-4。保证高压反应釜 E-9 与加压液体罐 E-3 在稳定的压差下，液体物料经喷嘴 N-1 雾化后与高压反应釜 E-9 中的二氧化碳气氛充分接触，快速反应。
- [40] 4) 保证高压反应釜 E-9 中的液体物料在一定的液位时，打开第五止回阀 V-8，持续出料，得到反应产物。
- [41] 步骤 1) 中，所述液体物料指含有反应物的溶液、悬浮液，其中可以根据产品的需要加入添加剂。
- [42] 步骤 2) 中，高压反应釜 E-9 与加压液体罐 E-3 温度可设定在 10~100℃ 左右。
- [43] 步骤 2) 中，高压反应釜 E-9 压力可控制在 0.1~15.0MPa，加压液体罐 E-3 压力可控制在 2.0~20.0MPa，同时要保证高压反应釜 E-9 的压力低于加压液体罐 E-3 的压力。
- [44] 步骤 2) 中，保证加压液体罐 E-3 与高压反应釜 E-9 有一定的压差。其中加压液体罐 E-3 中的压力可用原料泵 P-3 通过泵入原料液实现，也可通过第一压缩机 P-1 泵入高压惰性气体（如：氮气等）来达到所需压力。高压反应釜 E-9 的压力可通过第二压缩机 P-2 泵入二氧化碳达到所需压力。
- [45] 步骤 3) 中，所述喷嘴可市购，且型号大小可根据设备的规模进行适当选型。或者雾化原料液也可以通过雾化气体对液体物料进行雾化实现。如通过第一压缩机 P-1 泵入高压惰性气体氮气控制加压液体罐 E-3 压力为 10.0MPa，第二压缩机 P-2 泵入二氧化碳控制高压反应釜 E-9 压力为 4.0MPa，这样也可将液体物

料很好地雾化到 高压反应釜 E-9 中。

[46] 步骤 4) 中反应产物的稳定排出可以通过控制第五止回阀来控制 高压反应釜 E-9 中的液位高度, 从而实现连续排出。也可以累计到一定的液位高度后, 再间歇排出。液位高度可以根据需要确定。

[47] 下面给出采用本实施例所述加压碳化反应的装置制备二氧化硅方法的实施例:

[48] 实施例 1

[49] 药品: 九水合硅酸钠 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 二氧化碳 (厦门林德气体, 纯度 $\geq 99.0\%$)。

[50] 预备工作: 自配 5L 0.25 mol/L 的硅酸钠溶液, 预热温度控制在 25°C 。高压反应釜中注入二氧化碳, 并用二氧化碳泵或压缩机和调压设备 (如背压阀系统) 将其稳定在 4.0MPa, 温度控制在 25°C 。

[51] 第一步 保持加压液体罐压力为 8.0MPa, 温度控制在 25°C , 通过喷嘴 (500 μm 孔) 雾化硅酸钠溶液, 把硅酸钠溶液雾化进入高压反应釜中。

[52] 第二步 从高压反应釜连续放料 (放料速度约 1.49L/min)。

[53] 后期处理: 反应后的液体物料取少量用滴酸法测定碳酸氢钠的含量, 计算硅酸钠的转化率为 99.5%。反应后的液体物料洗涤 (无碳酸氢根离子)、超临界干燥得到产品二氧化硅, 用 ASAP2020 分析产品二氧化硅材料的性能, 得其 BET 比表面积为 824 m^2/g , BJH 孔容 4.53 cm^3/g , BJH 孔径 21.9nm。用欧美克激光粒度分析仪分析产品二氧化硅材料的性能, 得其粒径 D_{50} 为 17.8 μm 。

[54] 实施例 2

[55] 药品: 九水合硅酸钠 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 二氧化碳 (厦门林德气体, 纯度 $\geq 99.0\%$)。

[56] 本实施例 2 与实施例 1 类似, 区别在于: 保持原料罐压力为 12.0MPa 通过喷嘴 (180 μm 孔) 雾化硅酸钠溶液, 把硅酸钠溶液雾化进入高压反应釜中。

[57] 分析知硅酸钠的转化率为 99.7%, 产品二氧化硅材料的 BET 比表面积为 710 m^2/g , BJH 孔容 4.55 cm^3/g , BJH 孔径 27.7nm。

[58] 实施例 3

[59] 药品: 九水合硅酸钠 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 二氧化碳 (厦

门林德气体，纯度 $\geq 99.0\%$)。

[60] 本实例采用和实施例 1 一样的步骤，不同的是：第一步中保持原料釜压力为 10.0 MPa 通过喷嘴（500 μm 孔）雾化硅酸钠溶液，把硅酸钠溶液雾化进入高压反应釜中。

[61] 分析知硅酸钠的转化率为 99.6%，产品二氧化硅材料的 BET 比表面积为 732 m^2/g ，BJH 孔容 5.11 cm^3/g ，BJH 孔径 28.9nm。

[62] 实施例 4

[63] 药品：九水合硅酸钠（国药集团化学试剂有限公司，分析纯），二氧化碳（厦门林德气体，纯度 $\geq 99.0\%$ ）。

[64] 本实例采用和实施例 1 一样的步骤，不同的是：配备 5L 0.75 mol/L 的硅酸钠溶液。

[65] 分析知硅酸钠的转化率为 99.4%，产品二氧化硅材料的 BET 比表面积为 677 m^2/g ，BJH 孔容 5.18 cm^3/g ，BJH 孔径 28.6nm，粒径 D_{50} 为 20.2 μm 。

[66] 实施例 5

[67] 药品：九水合硅酸钠（国药集团化学试剂有限公司，分析纯），二氧化碳（厦门林德气体，纯度 $\geq 99.0\%$ ）。

[68] 本实例采用和实施例 1 一样的步骤，不同的是：第一步中保持原料釜压力为 12.0 MPa 通过喷嘴（500 μm 孔）雾化硅酸钠溶液

[69] 分析知硅酸钠的转化率为 99.3%，产品二氧化硅材料的 BET 比表面积为 694 m^2/g ，BJH 孔容 4.52 cm^3/g ，BJH 孔径 25.9nm。

[70] 实施例 6

[71] 药品：九水合硅酸钠（国药集团化学试剂有限公司，分析纯），二氧化碳（厦门林德气体，纯度 $\geq 99.0\%$ ），正丁醇（国药集团化学试剂有限公司，分析纯）。

[72] 本实例采用和实施例 1 一样的步骤，不同的是：自配 5L 0.25 mol/L 的硅酸钠溶液，并加入添加剂正丁醇。

[73] 分析知硅酸钠的转化率为 100%，产品二氧化硅材料的 BET 比表面积为 820 m^2/g ，BJH 孔容 4.53 cm^3/g ，BJH 孔径 18.6nm。

[74] 实施例 7

[75] 药品：九水合硅酸钠（国药集团化学试剂有限公司，分析纯），二氧化碳（厦门林德气体，纯度 $\geq 99.0\%$ ），N,N-二甲基甲酰胺（国药集团化学试剂有限公司，分析纯）。

[76] 本实例采用和实施例 1 一样的步骤，不同的是：自配 5L 0.25 mol/L 的硅酸钠溶液，并加入添加剂 N,N-二甲基甲酰胺。

[77] 分析知硅酸钠的转化率为 99.2%，产品二氧化硅材料的 BET 比表面积为 848 m^2/g ，BJH 孔容 5.38 cm^3/g ，BJH 孔径 22.2nm，粒径 D_{50} 为 15.3 μm 。

[78] 实施例 8

[79] 药品：偏铝酸钠（国药集团化学试剂有限公司，分析纯），二氧化碳（厦门林德气体，纯度 $\geq 99.0\%$ ）。

[80] 本实例采用和实施例 1 一样的步骤，不同的是：反应原料为液体偏铝酸钠溶液，煅烧产品为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

[81] 分析知偏铝酸钠的转化率为 77.4%，500°C 煅烧 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 产品 BET 比表面积为 89.3 m^2/g ，BJH 孔容为 0.41 cm^3/g ，BJH 孔径 24.8 nm。

[82] 由实施例可见，采用所述加压碳化反应的装置和方法可实现高压下的快速碳化反应，实现连续的反应（指进出料连续）。而且转化率高，产品质量好。

权利要求书

[权利要求 1]

一种加压碳化反应的装置，其特征在于，包括雾化气罐、复数压缩机、复数缓冲罐、复数预热器、加压液体罐、喷嘴、原料罐、二氧化碳罐、高压反应釜、粗产品罐、原料泵、压力显示表、温度控制和显示表和复数背压阀；

雾化器罐出口接第一压缩机入口和第一背压阀回口，第一背压阀入口与第一压缩机出口相连，并经第一止回阀接第一缓冲罐入口，第一缓冲罐出口经第二止回阀接第一预热器入口，第一预热器出口接加压液体罐第一入口；

原料罐出口接原料泵入口，原料泵出口接第二预热器入口，第二预热器出口接加压液体罐第二入口，加压液体罐出口经第二止回阀接喷嘴入口，喷嘴出口接高压反应釜第一入口；

二氧化碳罐出口接第二压缩机入口和第二背压阀回口，第二背压阀入口与第二压缩机出口相连，并经第三止回阀接第二缓冲罐入口，第二缓冲罐出口经第四止回阀接第三预热器入口，第三预热器出口接高压反应釜第二入口；

高压反应釜出口经第五止回阀接粗产品罐入口；第一缓冲罐和第二缓冲罐均设压力显示表；加压液体罐和高压反应釜均设温度控制和显示表。

[权利要求 2]

如权利要求1所述一种加压碳化反应的装置，其特征在于，高压反应釜第一入口设于其顶部或顶侧部。

[权利要求 3]

一种加压碳化反应的方法，其特征在于，采用如权利要求1所述加压碳化反应的装置，包括以下步骤：

- 1) 称取固体物料并完全溶解在溶剂中，得到液体物料，液体物料储存于原料罐内，液体物料调配至浓度为0.1~4.0mol/L；
- 2) 开启设备，二氧化碳罐中的气体经第二压缩机通入高压反应釜中，控制高压反应釜和加压液体罐的温度，然后再用原料泵将液体物料泵入加压液体罐中，使加压液体罐具有压力，并保证加压

液体罐与高压反应釜有压差；

3) 待高压反应釜与加压液体罐中的温度、压力稳定后，开启第二止回阀，保证高压反应釜与加压液体罐在稳定的压差下，液体物料经喷嘴雾化后与高压反应釜中的二氧化碳气氛充分接触，快速反应；

4) 保证高压反应釜中的液体物料在相应液位时，打开第五止回阀，持续出料，得到反应产物。

[权利要求 4] 如权利要求3所述一种加压碳化反应的方法，其特征在于，步骤2) 中，高压反应釜和加压液体罐温度为10°C~100°C。

[权利要求 5] 如权利要求3所述一种加压碳化反应的方法，其特征在于，步骤2) 中，高压反应釜压力为0.1~15.0MPa，加压液体罐压力为2.0~20.0MPa，高压反应釜的压力低于加压液体罐的压力。

[权利要求 6] 如权利要求3所述一种加压碳化反应的方法，其特征在于，步骤2) 中，加压液体罐中的压力通过泵入液体物料实现，或通过第一压缩机泵入高压惰性气体来达到所需压力；高压反应釜的压力通过第二压缩机泵入二氧化碳达到所需压力。

[权利要求 7] 如权利要求3所述一种加压碳化反应的方法，其特征在于，步骤3) 中，通过第一压缩机泵入高压惰性气体控制加压液体罐压力为10.0MPa，通过第二压缩机泵入二氧化碳控制高压反应釜压力为4.0MPa。

[权利要求 8] 如权利要求3所述一种加压碳化反应的方法，其特征在于，步骤4) 中，通过第五止回阀控制高压反应釜中的液位高度，实现反应产物连续稳定排出。

说明书附图

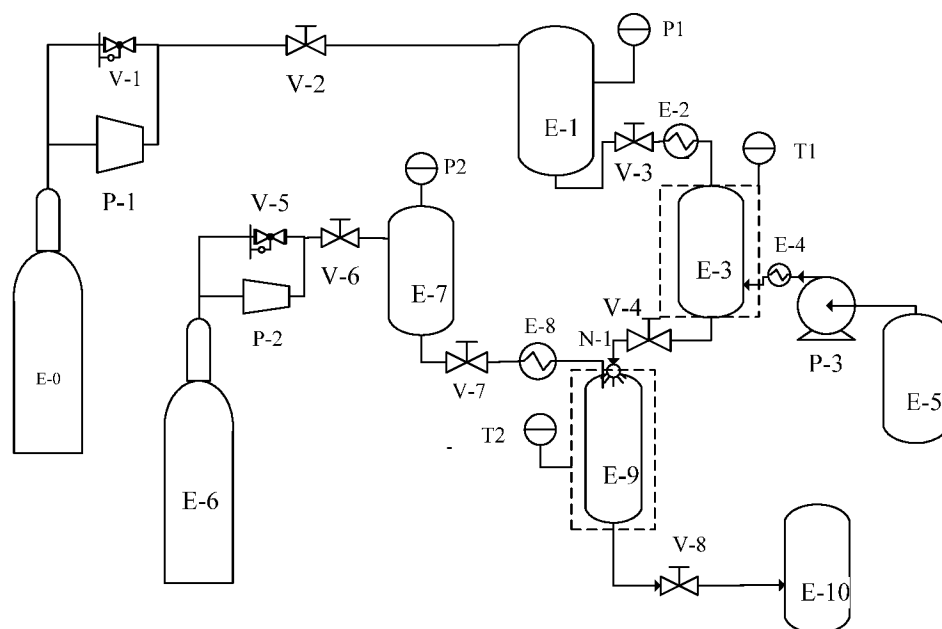


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/094407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 19/26 (2006.01) i; B01J 3/04 (2006.01) i; C01F 11/18 (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)

B01J; 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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: CO2, sprayer, buffer tank, carbonation, carbon dioxide, spray, jet, inject, compressor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104826552 A (XIAMEN UNIVERSITY), 12 August 2015 (12.08.2015), claims 1-8	1-8
Y	CN 1883786 A (HONGFUJIN PRECISION INDUSTRY (SHENZHEN) CO., LTD. et al.), 27 December 2006 (27.12.2006), description, page 3, lines 5-30, and figure 2	1-8
Y	CN 102491396 A (XIAMEN UNIVERSITY), 13 June 2012 (13.06.2012), description, paragraphs [0030]-[0031], and figure 1	1-8
Y	CN 104024157 A (POSCO et al.), 03 September 2014 (03.09.2014), claims 1-8, and figure 1	1-8
Y	CN 102020284 A (XIAMEN UNIVERSITY et al.), 20 April 2011 (20.04.2011), claims 1-10, and figure 1	1-8
A	CN 101406818 A (XIAMEN UNIVERSITY), 15 April 2009 (15.04.2009), the whole document	1-8

☐ 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
14 February 2016 (14.02.2016)

Date of mailing of the international search report
01 March 2016 (01.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
WANG, Weigang
Telephone No.: (86-10) **62084791**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/094407

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104826552 A	12 August 2015	None	
CN 1883786 A	27 December 2006	CN 1883786 B	28 July 2010
		US 2006292056 A1	28 December 2006
CN 102491396 A	13 June 2012	CN 102491396 B	06 August 2014
CN 104024157 A	03 September 2014	EP 2800725 A4	21 October 2015
		KR 101395796 B1	19 May 2014
		US 2015023127 A1	22 January 2015
		JP 2015505811 A	26 February 2015
		AR 089675 A1	10 September 2014
		CL 2014001795 A1	06 February 2015
		EP 2800725 A1	12 November 2014
		WO 2013103215 A1	11 July 2013
		KR 20130081156 A	16 July 2013
CN 102020284 A	20 April 2011	CN 102020284 B	08 January 2014
CN 101406818 A	15 April 2009	CN 101406818 B	17 April 2013

A. 主题的分类 B01J 19/26(2006.01)i; B01J 3/04(2006.01)i; C01F 11/18(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) B01J; 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)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 碳化, 二氧化碳, CO2, 喷嘴, 喷射, 喷头, 压缩机, 缓冲罐, carbonation, carbon dioxide, spray, jet, injet, compressor		
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 104826552 A (厦门大学) 2015年 8月 12日 (2015 - 08 - 12) 权利要求1-8	1-8
Y	CN 1883786 A (鸿富锦精密工业深圳有限公司等) 2006年 12月 27日 (2006 - 12 - 27) 说明书第3页第5行至第30行, 图2	1-8
Y	CN 102491396 A (厦门大学) 2012年 6月 13日 (2012 - 06 - 13) 说明书第[0030]-[0031]段, 图1	1-8
Y	CN 104024157 A (POSCO公司等) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 权利要求1-8, 图1	1-8
Y	CN 102020284 A (厦门大学等) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 权利要求1-10, 图1	1-8
A	CN 101406818 A (厦门大学) 2009年 4月 15日 (2009 - 04 - 15) 全文	1-8
☐ 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 2016年 2月 14日		国际检索报告邮寄日期 2016年 3月 1日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 王卫刚 电话号码 (86-10)62084791

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/094407

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	104826552	A	2015年 8月 12日	无	
CN	1883786	A	2006年 12月 27日	CN	1883786 B 2010年 7月 28日
				US	2006292056 A1 2006年 12月 28日
CN	102491396	A	2012年 6月 13日	CN	102491396 B 2014年 8月 6日
CN	104024157	A	2014年 9月 3日	EP	2800725 A4 2015年 10月 21日
				KR	101395796 B1 2014年 5月 19日
				US	2015023127 A1 2015年 1月 22日
				JP	2015505811 A 2015年 2月 26日
				AR	089675 A1 2014年 9月 10日
				CL	2014001795 A1 2015年 2月 6日
				EP	2800725 A1 2014年 11月 12日
				WO	2013103215 A1 2013年 7月 11日
				KR	20130081156 A 2013年 7月 16日
CN	102020284	A	2011年 4月 20日	CN	102020284 B 2014年 1月 8日
CN	101406818	A	2009年 4月 15日	CN	101406818 B 2013年 4月 17日