



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107531500 A

(43)申请公布日 2018.01.02

(21)申请号 201680021584.8

(22)申请日 2016.02.23

(30)优先权数据

62/119,633 2015.02.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.10.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/019164 2016.02.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/138016 EN 2016.09.01

(71)申请人 无碳化工控股有限责任公司

地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 乔·琼斯 A·亚伯朗斯基

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 康艳青 姚开丽

(51)Int.Cl.

C01F 5/14(2006.01)

B01D 53/73(2006.01)

C01F 5/22(2006.01)

权利要求书3页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

利用氢氧化镁进行的二氧化碳封存和氢氧化镁的再生

(57)摘要

本公开的实施方案涉及使用氢氧化镁从气流中去除二氧化碳、然后再生所述氢氧化镁的系统和方法。在一些实施方案中,所述系统和方法可进一步包括使用来自一个或多个气流的废热来提供驱动反应所需的一些或全部热。在一些实施方案中,氯化镁主要呈氯化镁二水合物的形式,并且被进给到分解反应器以产生羟基氯化镁,所述羟基氯化镁进而被进给到第二分解反应器以产生氢氧化镁。

1. 一种用于由含氯化镁的材料生产氢氧化镁的方法,其包括:

第一阶段,其包括以下步骤:将所述材料引入第一反应器中,在250至400℃的大致温度下将蒸汽混合物传送到具有所述含氯化镁的材料的所述第一反应器中,以形成羟氯化镁和HCl,以及

第二阶段,将所述羟基氯化镁输送到第二反应器中,同时引入蒸汽以形成氢氧化镁和HCl,

其中所述含氯化镁的材料包含约2:1的比率的水与氯化镁。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中排出所述第二反应器的一部分蒸汽混合物是引入所述第一反应器中的所述蒸汽混合物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一部分所述HCl在所述蒸汽混合物中排出所述第二反应器,所述蒸汽混合物然后通过所述第一反应器。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氯化镁的材料基本上包含氯化镁二水合物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述第一反应器中形成的一部分HCl与所述蒸汽混合物一起排出所述第一反应器。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一反应器处于250-350℃的温度。

7. 根据权利要求6所述的方法,其将来自热气流的热转移到所述第一再循环加热流体,并将来自所述第一再循环加热流体的热转移到所述第一反应器。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二反应器处于300-500℃的温度。

9. 根据权利要求5所述的方法,其将来自所述热气流的热转移到第二再循环加热流体,并将来自所述第二再循环加热流体的热转移到所述第二反应器。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中引入所述第二反应器中的所述蒸汽处于350-450℃的温度。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中没有从所述第一反应器输送的产物分离的MgCl₂输送到所述第二反应器。

12. 一种在降低气流中所含的CO₂的量的过程中再生Mg(OH)₂的方法,其包括:

(a) 使含MgCl₂的材料与第一混合物中的蒸汽反应以形成包含Mg(OH)Cl和HCl的步骤(a)产物,其中所述含MgCl₂的材料包含小于约2.5:1的比率的水与MgCl₂;

(b) 使Mg(OH)Cl与第二混合物中的蒸汽反应以形成包含HCl和主要包含Mg(OH)₂的含镁产物的步骤(b)产物;

(c) 使Mg(OH)₂与CO₂、CaCl₂和蒸汽反应以形成包含MgCl₂和CaCO₃的步骤(c)产物。

13. 根据权利要求12所述的方法,将来自所述第二混合物的气态流出物传送到所述第一混合物,其中所述气态流出物包含HCl和与所述含MgCl₂的材料反应的蒸汽。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中步骤(c)包括

将来自步骤(b)的Mg(OH)₂与第三混合物中的所述气流中所含的CO₂混合以形成包含MgCO₃和H₂O的第一步骤(c)产物,以及

将来自第一步骤(c)产物的所述MgCO₃与第四混合物中的CaCl₂混合以形成包含CaCO₃和MgCl₂的第二步骤(c)产物。

15. 根据权利要求12所述的方法,其中所述步骤(c)产物在液相和固相中,并且其中所述液相为至少50重量%的MgCl₂。

16. 根据权利要求12所述的方法,其中所述第四混合物中水与 MgCl_2 的比率为约4:1。
17. 根据权利要求12所述的方法,其中步骤(c)中形成的大部分 MgCl_2 呈 MgCl_2 四水合物的形式。
18. 根据权利要求16所述的方法,其进一步包括从所述第二步骤(c)产物中分离至少一部分所述 CaCO_3 并从剩余的所述第二步(c)产物中去除一部分所述水,使得水与 MgCl_2 的比率为约2:1。
19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述剩余的所述第二步(c)产物中的大部分所述水以 MgCl_2 二水合物的形式存在。
20. 根据权利要求18所述的方法,其中所述剩余的步骤(c)产物为至少50重量%的 MgCl_2 水溶液。
21. 根据权利要求12所述的方法,其中所述步骤(c)产物中水与 MgCl_2 的摩尔比为5或更小。
22. 根据权利要求21所述的方法,其中步骤(c)的所述 MgCl_2 水合物是 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。
23. 根据权利要求22所述的方法,其中步骤(c)的所述 MgCl_2 大于90重量% $\text{MgCl}_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ 。
24. 根据权利要求12所述的方法,其中所述第一步(a)产物包含大于90重量% $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 。
25. 根据权利要求18所述的方法,其进一步包括将来自所述气流的热转移到第一再循环加热流体,并将来自所述第一再循环加热流体的热转移到所述第一混合物。
26. 根据权利要求25所述的方法,其进一步包括将来自所述气流的热转移到第二再循环加热流体,并将来自所述第二再循环加热流体的热转移到所述第二混合物。
27. 根据权利要求26所述的方法,其进一步包括将来自所述气流的热转移到第三再循环加热流体,并将来自所述第三再循环加热流体的热转移到所述剩余步骤(c)产物以促进水的所述去除。
28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述第三再循环加热流体的温度小于所述第二再循环加热流体,并且所述第二再循环加热流体小于所述第一再循环加热流体。
29. 根据权利要求12所述的方法,其中步骤(a)的适合的反应条件包括约250℃到约350℃的温度。
30. 根据权利要求12所述的方法,其中步骤(a)的反应条件包括约260℃到约300℃的温度。
31. 根据权利要求12所述的方法,其中步骤(b)的反应条件包括约350℃到约500℃的温度。
32. 根据权利要求12所述的方法,其中步骤(b)的反应条件包括约370℃到约430℃的温度。
33. 根据权利要求12所述的方法,其中步骤(c)的所述反应条件包括约140℃到约220℃的温度。
34. 根据权利要求12所述的方法,其中步骤(c)的所述反应条件包括约150℃到约200℃的温度。
35. 一种用于在降低气流中所含的 CO_2 的量的过程中再生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的系统,其包括:

第一分解反应器,其被构造为使含 MgCl_2 的材料与蒸汽反应以形成包含 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 HCl 的第一反应器产物,其中所述含 MgCl_2 的材料包含小于约2.5:1的比率的水与 MgCl_2 ;

第二分解反应器,其被构造为使来自所述第一分解反应器的 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 与蒸汽反应形成 HCl 和主要包含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含镁产物;

第一吸收反应器,其被构造为使来自所述第二分解反应器的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 、 CaCl_2 和蒸汽反应以形成包含 MgCl_2 和 CaCO_3 的产物。

36.根据权利要求35所述的系统,其进一步包括气态进料管线,所述气态进料管线被构造为将来自所述第二分解反应器的气态流出物传送到所述第一分解反应器,其中所述气态流出物包含 HCl 和与所述含 MgCl_2 的材料反应的蒸汽。

37.根据权利要求35所述的系统,其进一步包括第二吸收反应器,其中

所述第一吸收反应器被构造为将来自所述第二分解反应器的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与所述气流中所含的 CO_2 混合并形成 MgCO_3 和 H_2O ,以及

所述第二吸收反应器被构造为将来自所述第一吸收反应器的所述 MgCO_3 与 CaCl_2 混合并形成 CaCO_3 和 MgCl_2 。

38.根据权利要求35所述的系统,其中所述第一吸收反应器产物在液相和固相中,并且所述液相为至少50重量%的 MgCl_2 。

39.根据权利要求35所述的系统,其中所述第一吸收反应器含有包含约4:1的比例的水与 MgCl_2 的液相。

40.根据权利要求39所述的系统,其中排出所述第一吸收反应器的所述液相中的大部分 MgCl_2 呈 MgCl_2 四水合物的形式。

41.根据权利要求39所述的系统,其进一步包括固液分离器,所述固液分离器被构造为从所述液相中分离至少一部分所述 CaCO_3 。

42.根据权利要求41所述的系统,其进一步包括干燥器,所述干燥器被构造为从所述液相中去除一部分所述水,使得水与 MgCl_2 的比率为约2:1。

43.根据权利要求41所述的系统,其中所述干燥器被构造为形成 MgCl_2 二水合物。

利用氢氧化镁进行的二氧化碳封存和氢氧化镁的再生

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年2月23日提交的美国临时专利申请序列号62/119,633的优先权的权益,该美国临时专利申请的全部内容在此以引用方式并入。

技术领域

[0003] 本发明大体上涉及与使用氢氧化镁进行碳封存(sequestration)以及用于从卤化镁再生氢氧化镁的系统和工艺有关的装置、系统和方法。

背景技术

[0004] 相当多的国内和国际关注已越来越多地集中在CO₂向空气中的排放。具体地说,关注已集中于这种气体对大气中太阳热的保持从而产生“温室效应”的影响。尽管有关于影响幅度的一些争论,但所有人都会同意从点排放源中去除CO₂(和其他化学品)是有益的,尤其是在这样做的成本足够小时。

[0005] 尽管有多年的发展,但建立用于从排放源中去除二氧化碳的商业上可行的、对环境敏感的工艺的工作已被证明是困难的。迄今为止的方法在这方面尚未完全令人满意,并且对于本公开中所描述和要求保护的技术存在显著的需求。

发明内容

[0006] 本公开的一个方面是被构造为再生Mg(OH)₂并通过消耗Mg(OH)₂来减少气流中所含的CO₂的量的系统。在一些实施方案中,所述系统可包括:第一分解反应器,其被构造为使含MgCl₂的材料与蒸汽反应以形成包含Mg(OH)Cl和HCl的第一反应器产物;第二分解反应器,其被构造为使来自所述第一分解反应器的Mg(OH)Cl与蒸汽反应以形成HCl和主要包含Mg(OH)₂的含镁产物;以及第一吸收反应器,其被构造为形成包含来自第二分解反应器的Mg(OH)₂、CO₂、CaCl₂和蒸汽的混合物以形成包含MgCl₂和CaCO₃的产物。进给到第一分解反应器的含MgCl₂的材料可包含小于约2.5:1的摩尔比的水与MgCl₂。在一些实施方案中,所述系统可进一步包括气态进料管线,所述气态进料管线被构造为将来自第二分解反应器的的气态流出物传送至第一分解反应器,其中所述气态流出物包含HCl和蒸汽。在一些实施方案中,所述系统可进一步包括第二吸收反应器,其中所述第一吸收反应器被构造为将来自所述第二分解反应器的Mg(OH)₂与气流中所含的CO₂混合并形成MgCO₃和H₂O,并且其中所述第二吸收反应器被构造为将来自所述第一吸收反应器的MgCO₃与CaCl₂混合并形成CaCO₃和MgCl₂。在一些实施方案中,第一吸收反应器产物在液相和固相中,并且所述液相为至少50重量%的MgCl₂。在一些实施方案中,第一吸收反应器(或如果存在,第二吸收反应器)含有包含小于约4.5:1或约4:1的比例的水与MgCl₂的液相。在一些实施方案中,排出吸收反应器的液相中的大部分MgCl₂呈MgCl₂·4H₂O的形式。在一些实施方案中,所述系统进一步包括固液分离器,所述固液分离器被构造为从液相中分离至少一部分CaCO₃。在一些实施方案中,所述系统包括干燥器,所述干燥器被构造为从液相中去除一部分水,使得水与MgCl₂的比率为约2:

1. 在一些实施方案中, 利用废热回收和传热系统提供必要的热量以维持用于每个系统模块的反应条件。

[0007] 本公开的另一方面是在降低气流中所含的 CO_2 的量的过程中再生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的方法。在一些实施方案中, 所述方法可包括以下步骤: (a) 使含 MgCl_2 的材料与第一混合物中的蒸汽反应以形成包含 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 HCl 的步骤(a)产物, 其中所述含 MgCl_2 的材料包含小于约2.5:1的比率的水与 MgCl_2 ; (b) 使来自步骤(a)的 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 与第二混合物中的蒸汽反应以形成包含 HCl 和主要包含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的含镁产物的步骤(b)产物; 和(c)使来自步骤(b)的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 、 CaCl_2 和蒸汽反应以形成包含 MgCl_2 和 CaCO_3 的步骤(c)产物。在一些实施方案中, 所述方法进一步包括将来自第二混合物的气态流出物传送到第一混合物, 其中所述气态流出物包含 HCl 和与含 MgCl_2 的材料反应的蒸汽。在一些实施方案中, 步骤(c)可包括以下两阶段工艺: 将来自步骤(b)的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与第三混合物中的气流中所含的 CO_2 混合以形成包含 MgCO_3 和 H_2O 的第一步骤(c)产物, 以及将来自第一步骤(c)产物的 MgCO_3 与第四混合物中的 CaCl_2 混合以形成包含 CaCO_3 和 MgCl_2 的第二步骤(c)产物。在一些实施方案中, 第一混合物的液相为至少50重量%的 MgCl_2 。所述方法可进一步包括从第二步骤(c)产物中分离至少一部分 CaCO_3 和一部分水的一个或多个步骤, 使得在剩余的产物中, 水与 MgCl_2 的比率约为2:1。在一些实施方案中, 第一步骤(a)产物包含大于90重量%的 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 。在一些实施方案中, 第一步骤(b)产物包含大于90重量%的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在一些实施方案中, 所述方法可包括从气流中回收废热和转移到第一混合物、第二混合物和/或包含 MgCl_2 二水合物的剩余产物。在回收和转移废热时, 可使用三个或更多个加热回路。

[0008] 本公开的另一方面是用于从含氯化镁的材料生产氢氧化镁的方法, 其包括: 第一阶段, 其包括以下步骤: 将所述材料引入第一反应器中, 在250–400℃的大致温度下将蒸汽混合物传送到具有所述含氯化镁的材料的所述第一反应器中, 以形成羟基氯化镁和 HCl ; 第二阶段, 将所述羟基氯化镁输送到第二反应器中, 同时引入蒸汽以形成氢氧化镁和 HCl , 其中所述含氯化镁的材料包含约2:1的比率的水与氯化镁。在一些实施方案中, 排出第二反应器的一部分蒸汽混合物是引入第一反应器中的蒸汽混合物。至少一部分 HCl 在蒸汽混合物中排出第二反应器, 所述蒸汽混合物然后通过第一反应器。在一些实施方案中, 含氯化镁的材料基本上包含氯化镁二水合物。在一些实施方案中, 利用废热来提供形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所需的热。

[0009] 除非本公开另外明确要求, 否则术语“一(a/an)”被定义为一个或多个。

[0010] 术语“基本上”、“大约”和“约”被定义为如本领域普通技术人员所理解的在很大程度上但不一定完全是所指定的内容(并且包括完全是所指定的内容)。在任何所公开的实施方案中, 术语“基本上”、“大约”或“约”均可用“在[一定百分比]内的”所指定的内容替代, 其中所述百分比包含0.1%、1%、5%和10%。

[0011] 术语“包括(comprise)”(以及包括的任何形式, 例如“comprises”和“comprising”)、“具有(have)”(以及具有的任何形式, 例如“has”和“having”)、“包含(include)”(以及包含的任何形式, 例如“includes”和“including”)以及“含有(contain)”(以及含有的任何形式, 例如“contains”和“containing”)是开放式连接动词。因此, “包括”、“具有”、“包含”或“含有”一个或多个元件的任何本发明的装置、系统和方法都具有那一个或多个元件, 但不限于仅具有那一个或多个多元件。同样, “包括”、“具有”、“包含”或

“含有”一个或多个特征的装置、系统或方法的元件具有那一个或多个特征,但不限于仅具有那一个或多个特征。此外,例如“第一”和“第二”的术语仅用于区分结构或特征,而不是将不同的结构或特征限定为特定顺序。

[0012] 此外,以某种方式能够执行功能或被构造的结构至少以该方式有能力或被构造,但还可以未列出的方式有能力或被构造。

[0013] 除非本公开或所述实施方案的性质明确禁止,否则即使未被描述或说明,一个实施方案的一个或多个特征也可被应用于其他实施方案。

[0014] 任何本发明的装置、系统和方法均可由任何所描述的元件和/或特征和/或步骤组成,或基本上由任何所描述的元件和/或特征和/或步骤组成,而不是包括/包含/含有/具有任何所描述的元件和/或特征和/或步骤。因此,在任何权利要求中,术语“由...组成”或“基本上由...组成”均可替代任何上述开放式连接动词,以便从使用开放式连接动词在其他方面将会呈现的形式改变给定权利要求的范围。

[0015] 下文呈现了与上述实施方案和其他相关的细节。

附图说明

[0016] 附图通过举例而非限制的方式进行了说明。为了简洁和清晰起见,所给定结构的每个特征可能不会在该结构出现的每个图中均被标记。相同的附图标记不一定指示相同的结构。相反,相同的附图标记可用于指示类似功能或具有类似功能的特征,不相同的附图标记也可能如此。

[0017] 图1是根据本文提供的工艺的一些实施方案的简化工艺流程图。

[0018] 图2是根据本文提供的工艺的一些实施方案的简化工艺流程图。

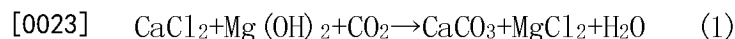
[0019] 图3是根据本文提供的工艺的一些实施方案的简化工艺流程图。

具体实施方式

[0020] 参考图1,其中显示并由附图标记100表示了系统的第一实施方案,所述系统被构造为使用 $Mg(OH)_2$ 从气流中去除,并再生 $Mg(OH)_2$ 。系统100被构造为吸收来自气流2的二氧化碳,并再生吸收过程中所用的至少一种反应物,例如氢氧化镁。系统100包括吸收反应器10,所述吸收反应器10被构造为从气流吸收 CO_2 ;固-液分离器20,其被构造为从氯化镁水溶液中分离碳酸盐固体;干燥器30,其被构造为从所述氯化镁水溶液中去除一部分水,形成氯化镁固体;第一分解反应器40,其被构造为将所述氯化镁转化为羟基氯化镁;以及第二分解反应器45,其被构造为将所述羟基氯化镁转化为氢氧化镁。系统100中还示出了多个加热器和加热流体系统以提高不同反应物的温度。

[0021] 在处理含二氧化碳的气流2之前,气流2的温度可被降低。在热气流(例如,燃气轮机排气)的情况下,气流2可提供转移到系统中的不同单元的工艺热。在一些实施方案中,工艺热可被转移到系统中的锅炉、预热器、反应器或干燥器30中的一个或多个。例如,在所示的实施方案中,工艺热可被转移到被构造为向分解反应器提供间接加热的再循环加热流体,例如热油系统。在一些实施方案中,工艺热可被用于加热锅炉,所述锅炉被构造为生成过热蒸汽,用于直接蒸汽注入分解反应器中。在一些实施方案中,第二再循环加热流体(例如第二热油系统)被构造为向干燥器30提供间接加热以从含 $MgCl_2$ 的起始材料中去除水。

[0022] 在从气流2中去除热量之后,气流2进入吸收反应器10,所述吸收反应器10被构造为通过以下总反应使 CO_2 与 CaCl_2 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应:



[0024] 反应器10可被构造为接收 CaCl_2 进料3、气流2和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进料。在一些实施方案中,吸收反应器10被构造为在大于 165°C (例如约 170 到 250°C)的温度下操作。在一些实施方案中,反应器10的操作温度可以是至少 170°C 、 175°C 、 180°C 、 185°C 、 190°C 、 195°C 、 200°C 、 210°C 、 220°C 、 230°C 或 240°C 。在一些实施方案中,反应器10的操作温度为 175 到 185°C 。为了维持高于操作温度的温度,可将反应器10构造为类似于蒸馏塔,其中水回流进入所述塔的顶部,并在所述塔的底部输入热,以将底部液体产物维持在操作温度,例如约 175°C 。

[0025] 在一些实施方案中,反应物可在引入吸收反应器10中之前被预热到操作温度。例如,在添加到吸收反应器10中之前,将氯化钙进料3在加热器60中预热。在一些实施方案中,水进料4也可在加热器61中被预热。由于 CO_2 与氢氧化物的反应是放热的,因此可从反应器10中去除热以维持操作温度。在一些实施方案中,循环加热流体回路(未显示)可被构造为例如通过加热器60将热从反应器10转移到 CaCl_2 进料5。类似地,单独的循环加热流体回路(未显示)可被构造为例如通过加热器61将热从反应器10转移到水进料4。举例来说,可能需要大约 63MMBtu/hr 的工艺热(例如来自反应器10),以将 $1,679\text{lb}\cdot\text{mol/hr}$ 的 $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体从 25°C 加热到 175°C 并使所述固体在其 175°C 的熔点下熔化,并且将 $1679\text{lb}\cdot\text{mol/hr}$ 的水从 25°C 加热到 100°C ,蒸发水,并将蒸汽过热到 175°C 。

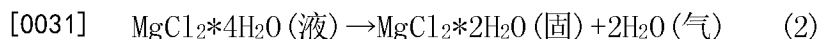
[0026] 氯化钙可以下列三种形式之一被添加到反应器10中至吸收反应器10中:无水 CaCl_2 、 $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CaCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。在一些实施方案中,对于捕获的每摩尔 CO_2 ,可将约 $3:1$ 或更低的摩尔比的水与 CaCl_2 添加到吸收塔中。在一些实施方案中,将 $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和水进给到吸收反应器10中以产生 $\text{CaCl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的等同混合物($67.2\text{wt}\%$ CaCl_2 水溶液)。在一些实施方案中,二水合物形式的 CaCl_2 进料3可在进入反应器10之前从固相被转化为液相。

[0027] 反应器10被构造为包括用于 MgCl_2 水溶液中的 CaCO_3 固体的含水浆料的出口和用于气流2的出口,所述气流2含有与输入到反应器10中的 CO_2 相比降低量的 CO_2 。在一些实施方案中,具有降低的 CO_2 浓度的气流2排出吸收反应器10,然后可通过气体冷却器72,其中在气流2被排放到大气中或进一步在下游处理之前,可在气体冷却器72中进一步回收热。所述热可被用于预热反应物,例如 CaCl_2 和任选的水。由于吸收塔所致,气流2中的 CO_2 的量可被降低至少 30% 、 40% 、 50% 、 60% 、 70% 、 80% 、 90% 、 95% 、 98% 或 99% 。

[0028] 在一些实施方案中,至少 $50\text{wt}\%$ 的 MgCl_2 水溶液排出吸收反应器10并进入固-液分离器20,该分离器从水溶液中分离 CaCO_3 固体。在一些实施方案中, $50\text{wt}\%$ 到 $60\text{wt}\%$ 的重量百分比的 MgCl_2 水溶液排出吸收反应器10并进入固-液分离器20,例如 $51\text{wt}\%$ 、 $53\text{wt}\%$ 、 $55\text{wt}\%$ 、 $57\text{wt}\%$ 或 $59\text{wt}\%$ MgCl_2 。在一些实施方案中,水溶液中的水与 MgCl_2 的比率小于约 $5:1$ 、小于约 $4.5:1$ 或小于约 $4:1$ 。在一些实施方案中,水溶液中大部分的 MgCl_2 呈 MgCl_2 四水合物的形式。

[0029] 在一些实施方案中,可将水添加到固-液分离器20中以促进碳酸盐固体的分离。在此类实施方案中,待添加的水的量可将溶液稀释小于 30% 、小于 25% 、小于 20% 、小于 15% 、小于 10% 或小于 5% 。在分离后,在一些实施方案中,在送往储存之前,可使热 CaCO_3 固体通过冷却器70用于能量回收。

[0030] 在从 MgCl_2 水溶液中分离碳酸盐固体后,将水溶液转移到干燥器30中以从所述溶液中去水。在一些实施方案中,从溶液中蒸发足够量的水,使得水与 MgCl_2 的比例小于约3:1、约2.5:1或小于约2:1。在一些实施方案中,排出干燥器30的含氯化镁的材料中的大部分水呈 MgCl_2 二水合物的形式。例如,含氯化镁的材料包含至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或98%的 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (固)。以下提供干燥器30中的主要反应:



[0032] 在一些实施方案中,为了供应所需的能量以去除一部分水,可向容器供热以将操作温度保持在150到250℃,例如160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230或240℃。在一些实施方案中,可将温度保持在195到205℃或198到202℃。干燥器30被构造为使得过热蒸汽(和潜在的一些 HCl)排出容器的顶部,而包含二水合盐的含氯化镁的材料移动到第一分解反应器40。在一些实施方案中,操作压力为大气压力。在一些实施方案中,由干燥器30产生的过热蒸汽可供应分解反应器40和/或45所需的至少一部分蒸汽。

[0033] 在一些实施方案中, MgCl_2 水溶液在进入干燥器30之前被泵送通过加热器62,以将溶液的温度升高到基本上等于干燥器30的操作温度。在一些实施方案中,可通过循环加热流体回路83在加热器62处将热转移到溶液中,所述循环加热流体回路83被构造为将来自气流2的热转移到水溶液。

[0034] 在一些实施方案中,系统100包括蒸发器30,所述蒸发器30被构造为降低水含量,使得 MgCl_2 转变为固体,并且固体材料可被转移到第一分解反应器40。例如,蒸发器30可包括具有刮器或其他搅拌器的闪蒸槽,所述刮器或其他搅拌器被构造为便于输送到固体材料。在一些实施方案中,在蒸发器30中,将操作温度下的加压 MgCl_2 溶液闪蒸到大气压以从水溶液中去水并产生 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体。在一些实施方案中,循环回路83中的一部分加热流体可被引导到蒸发器30以维持蒸发器30的操作温度。

[0035] 在一些实施方案中,系统100包括干燥器30,所述蒸发器30被构造为降低水含量,使得 MgCl_2 水溶液转变为固体,并且固体材料可被转移到第一分解反应器40。干燥器30可以被构造为使用诸如空气的介质来施加间接接触加热或直接接触加热以维持操作温度。例如,干燥器30可以是旋转干燥器、闪蒸干燥器或喷雾干燥器。在一些实施方案中,循环回路83中的一部分加热流体可被引导到干燥器30以维持干燥器30的操作温度,并且还还可被引导到鼓风机以加热例如空气的干燥介质。其他实施方案,代替干燥器30,系统100可包括刨片机(flaker)、结晶器或造粒机(priller),以降低水含量,使得摩尔比为约2:1,和/或 MgCl_2 主要呈二水合物形式并且可被转移到第一分解反应器40。

[0036] 举例来说,将水溶液的温度升高到200℃的操作温度所需的热输入为大约7MMBtu/hr。此外,还举例来说,降低水的摩尔比为4:1的水溶液的水含量所需的热输入为大约71MMBtu/hr。对于循环加热流体回路83,流体回流温度可比离开干燥器30或加热器62的流体的操作温度(例如210℃)高约5到15℃。此外,流体供应温度(例如,接近干燥器30或加热器62的流体的温度)可比操作温度高约20到30℃,或比回流温度(例如225℃)高10到20℃。在回路83与气流2的交点处,气流2的温度可比分解反应器40的操作温度高至少30到40℃的温度。在一些实施方案中,将热转移到回路83之后的气流2的温度可以是至少235℃。

[0037] 系统100包括多个反应器,所述反应器被构造为两阶段逆流流动分解反应器以将 MgCl_2 转化为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在第一阶段内,反应器40被构造用于发生以下反应:

[0038] $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{固}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}(\text{固}) + \text{HCl}(\text{气}) + \text{H}_2\text{O}(\text{气})$ (3)

[0039] 在第二阶段内,反应器45被构造用于发生以下反应:

[0040] $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}(\text{固}) + \text{H}_2\text{O}(\text{气}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{固}) + \text{HCl}(\text{气})$ (4)

[0041] 在第二反应器45中,蒸汽可与从第一反应器40进给的 MgOHCl 固体逆流接触。在一些实施方案中,可由被气流2加热的锅炉90产生蒸汽。此外,从反应器40和45的排气再循环的蒸汽可与来自锅炉90的蒸汽混合以进给反应器45。再循环的蒸汽可被加热器65加热以获得以进给反应器45的期望的最终蒸汽温度。蒸汽在与如下文所述的反应器45的操作温度基本相同的温度下被引入反应器45中。例如,蒸汽可在385°C到395°C(例如约390°C)的温度下被引入反应器45中。

[0042] 排出反应器45的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体与离开反应器45的蒸气平衡。在一些实施方案中,对于所产生的每摩尔 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,离开反应器45的排出蒸气将包含至少0.8摩尔的 HCl 。例如,对于所产生的每摩尔 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,离开反应器45的排出蒸气可包含0.85摩尔的 HCl 、0.9摩尔的 HCl 、0.95摩尔的 HCl 、0.98摩尔的 HCl 。通过反应器45的逆流速率足以使 HCl 的分压保持足够低以使反应(5)平衡向右移动。在一些实施方案中,逆流是100%过热蒸汽。在其他实施例中,逆流包含过热蒸汽和惰性载气。在一些实施方案中,可通过在真空条件下操作分解反应45将 HCl 的分压维持在足够低的量。

[0043] 在反应器40中,使离开反应器45的过热蒸汽和 HCl 的蒸气混合物与从干燥器或蒸发器30进给的包含 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体的氯化镁材料逆流接触。在一些实施方案中,只有一部分排出反应器45的蒸汽被进给到反应器40。例如,排出反应器45的大部分蒸气可绕开反应器40,使得可在 HCl 冷凝器76中回收额外的热。在一些实施方案中,排出反应器40的 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 固体与离开反应器40的蒸气平衡。在一些实施方案中,对于产生的每摩尔 MgOHCl ,离开反应器40的排出蒸气将包含至少额外0.8摩尔的 HCl 。例如,对于产生的每摩尔 MgOHCl ,离开反应器40的排出蒸气可包含额外0.85摩尔的 HCl 、0.9摩尔的 HCl 、0.95摩尔的 HCl 、0.98摩尔的 HCl 。通过反应器40的逆流速率足以使 HCl 的分压保持足够低以维持反应(4)向右移动。

[0044] 用于反应器45的操作温度可以是380°C到500°C,例如约390°C、400°C、410°C、420°C、430°C、440°C、450°C、460°C、470°C或490°C。在一些实施方案中,用于反应器45的操作温度为约385°C到395°C,例如约390°C。用于反应器40的操作温度可以是250°C到400°C,例如约260°C、270°C、280°C、290°C、300°C、310°C、320°C、330°C、340°C、350°C、360°C、370°C、380°C或390°C。在一些实施方案中,反应器40的操作温度为约275°C到285°C,例如约280°C。举例来说,两阶段逆流构造的蒸汽要求可以是对于第二反应器45在390°C下大约每1b/hr HCl 8.6 1b/hr蒸汽,以及对于第一反应器40在280°C下大约每1b/hr HCl 8.6 1b/hr蒸汽。

[0045] 反应器40的输出包括固体 MgOHCl 。在一些实施方案中,反应器40的固相输出为至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、98%或99%的 MgOHCl 。反应器45的输出包括固体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。在一些实施方案中,反应器45的固相输出为至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、98%或99%的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

[0046] 在一些实施方案中,为了维持反应器40和45的操作温度,可通过循环加热流体回路间接地将热供应给分解反应器40、45,以使分解反应器保持在期望温度。例如,围绕每个反应器40和45的加热流体套可促进操作温度的维持。在所示的实施方案中,循环加热流体回路84被构造为将来自气流2的热转移到反应器40,并且循环加热流体回路85被构造为将

来自气流2的热转移到反应器45。

[0047] 在一些实施方案中,排出干燥器30的含 MgCl_2 的材料可在进入反应器40之前被输送通过加热器64,以将溶液的温度升高到基本上等于反应器40的操作温度。在一些实施方案中,虽然未在所说明的实施方案中显示,但循环回路84中的一部分加热流体可被引导到加热器64以加热进给到反应器40的含 MgCl_2 的材料。

[0048] 在一些实施方案中,对于循环加热流体回路85,流体回流温度(例如,用于离开反应器45和加热器65的加热流体)可比反应器40的操作温度高约5到15℃;例如,流体回流温度可以是约400℃。此外,流体供应温度(例如,接近反应器45和加热器65的流体的温度)可比操作温度高约10到45℃,或比回流温度高5到25℃;例如,流体供应温度可以是约415℃。在回路85与气流2的交点处,气流2的温度可大于500℃或大于600℃,例如烟道气排气流的温度。在一些实施方案中,将热转移到回路85之后的气流2的温度可比接近反应器45的加热流体的温度高至少10℃。

[0049] 在一些实施方案中,对于循环加热流体回路84,流体回流温度(例如,离开反应器40或加热器64的加热流体的温度)可比反应器45的操作温度高约5到15℃;例如,流体回流温度可以是约290℃。此外,流体供应温度(例如,接近反应器40或加热器64的流体的温度)可比操作温度高约5到20℃,或比回流温度高60到100℃;例如,流体供应温度可以是约355℃。在回路84与气流2的交点处,气流2的温度可大于500℃或大于600℃,例如烟道气排气流的温度。在一些实施方案中,将热转移到回路85之后的气流2的温度可比接近反应器40的加热流体的温度高至少10度。

[0050] 排出反应器45的热 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体可在进入吸收反应器10之前通过固体产物冷却器74,而排出反应器40的蒸气产物与反应器40周围的蒸气旁路6合并。合并的蒸气流在被泵送到 HCl 产物罐之前通过 HCl 冷凝器76。

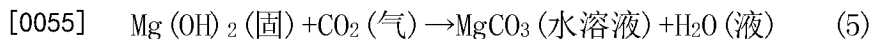
[0051] 如从分解反应器的操作温度显而易见的,对于分解反应器的焓、即用于将 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 HCl 的反应焓有巨大要求,并且对于直接蒸汽注入分解反应器中的过热蒸汽有要求。在一些实施方案中,系统100可以包括燃气轮机,或被构造为接收由燃气轮机(例如所示实施方案中的60MW燃气轮机95)产生的气流2。在一些实施方案中,总 CO_2 捕获率可大于70%、大于80%、大于90%、大于95%或大于99%。

[0052] 除了第一燃气轮机之外,系统100还可包括炉(未显示)以燃烧补充的天然气,并且使用从火焰温度下的烟道气回收的热来为系统100内的蒸汽产生提供额外的热。在一些实施方案中,对于两阶段逆流反应器,对于所述工艺的总焓要求可以是约175MBtu/hr。可从60MW涡轮机排气获得的热约为146MMBtu/hr,使得总体缺乏约29MMBtu/hr,这将是实现100% CO_2 捕获所需要的。在炉中燃烧1.4MMSCFD补充天然气可提供44.9MMBtu/hr的来自烟道气的热回收。在一些实施方案中,在系统100内将需要额外的16-17MMBtu/hr的焓来捕获该额外的 CO_2 。这产生可用于实现100% CO_2 捕获的净焓剩余。如果相反这1.4MMSCFD的天然气是在涡轮机中被燃烧,则可产生5.6MW的额外电力(相对于现有涡轮机中产生的60MW的电力)。

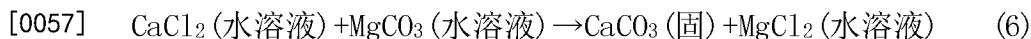
[0053] 现在参考图2,其中显示并由附图标记200表示了系统的第二实施方案,所述系统被构造为使用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 从气流中去除,并再生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。除了分解过程仅包括单阶段逆流反应器48和循环加热流体回路86而不是回路84和85之外,实施方案200基本上类似于上述实施

方案100。在一些实施方案中,反应器48的操作温度可以是340℃到360℃,例如350℃。过热蒸汽可在与操作温度基本相同的温度下被引入。

[0054] 现在参考图3,其中显示并由附图标记300表示了两阶段CO₂吸收工艺的实施方案,其可替代上文结合反应器10描述的单阶段吸收工艺。除了使用两个反应器代替一个并且需要略高的摩尔比的水与MgCl₂之外,两阶段工艺基本上类似于针对单阶段工艺所述的条件。在第一阶段内,反应器12被构造用于发生以下反应:



[0056] 在第二阶段内,反应器14被构造用于发生以下反应:



[0058] 在一些实施方案中,在反应器12中,水与MgCO₃的摩尔比可以是约3.5:1或约3:1。

在一些实施方案中,在反应器14中,水与MgCl₂的摩尔比可以是约5.5:1或约5:1。

[0059] 上述说明书和实施例提供了示例性实施方案的结构和用途的完整描述。尽管上文已经以某种程度的特殊性或者参考一个或多个单独的实施方案描述了某些实施方案,但本领域技术人员可在不脱离本发明的范围的情况下对所公开的实施方案做出许多改变。因此,用于从气流中去除二氧化碳并再生氢氧化镁的本发明系统和工艺的说明性实施方案并不意在具有限制性。相反,本发明的装置、系统和方法包括落入权利要求的范围内的所有修改和替代方案,并且除了所示的那些之外的实施方案可包括所述实施方案的一些或全部特征。例如,组件可组合为一体结构和/或连接可被替代。此外,在适当的情况下,任何上述实施例的各方面均可与任何所述其他实施例的各方面组合以形成具有相当或不同性质并解决相同或不同问题的其他实施例。类似地,应当理解,上述益处和优点可能涉及一个实施方案,或可能涉及若干个实施方案。

[0060] 权利要求不应被解释为包括装置加功能或步骤加功能的限制,除非在给定的权利要求中分别使用短语“用于……的装置”或“用于……的步骤”明确地叙述了这样的限制。

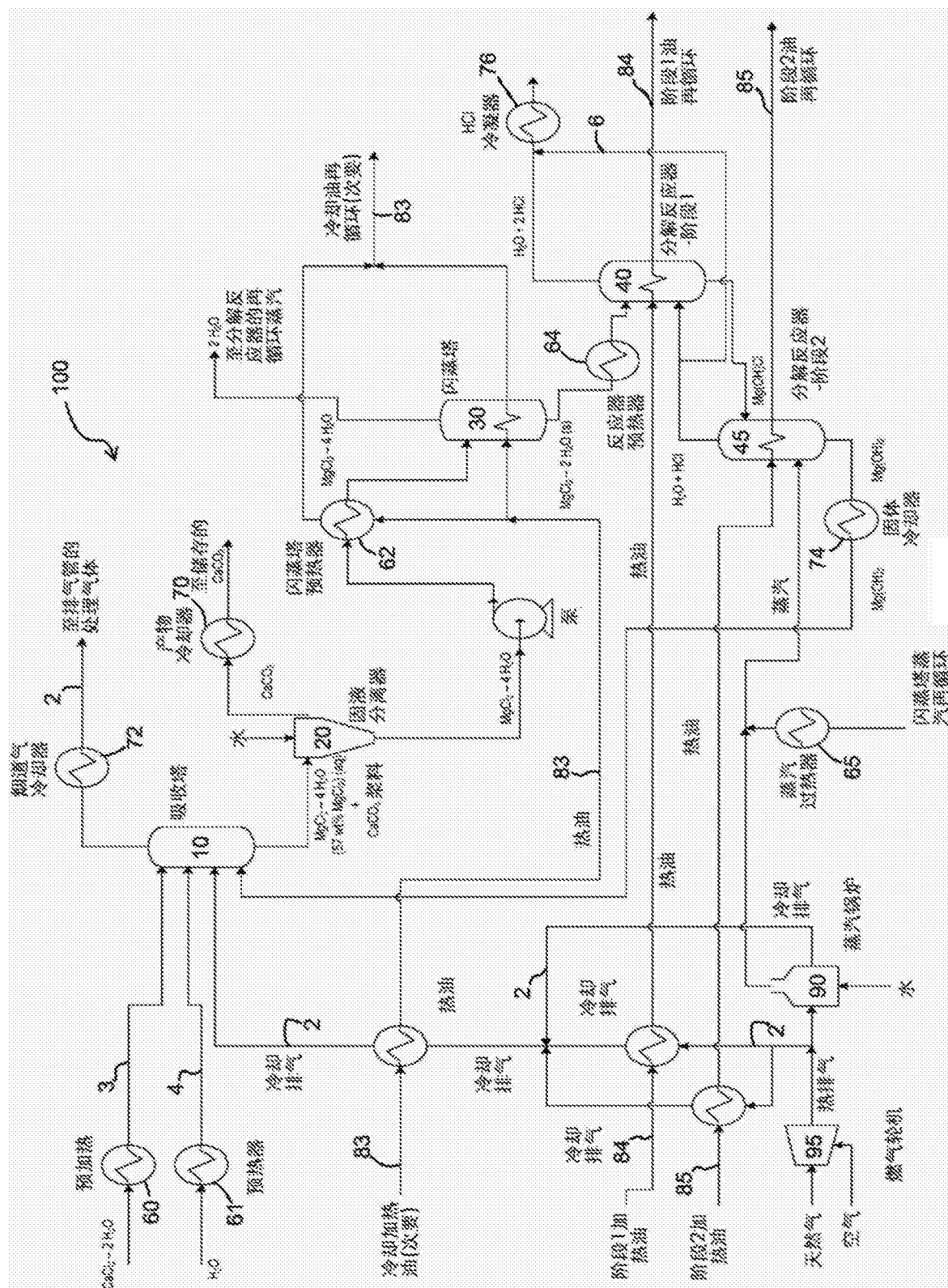


图1

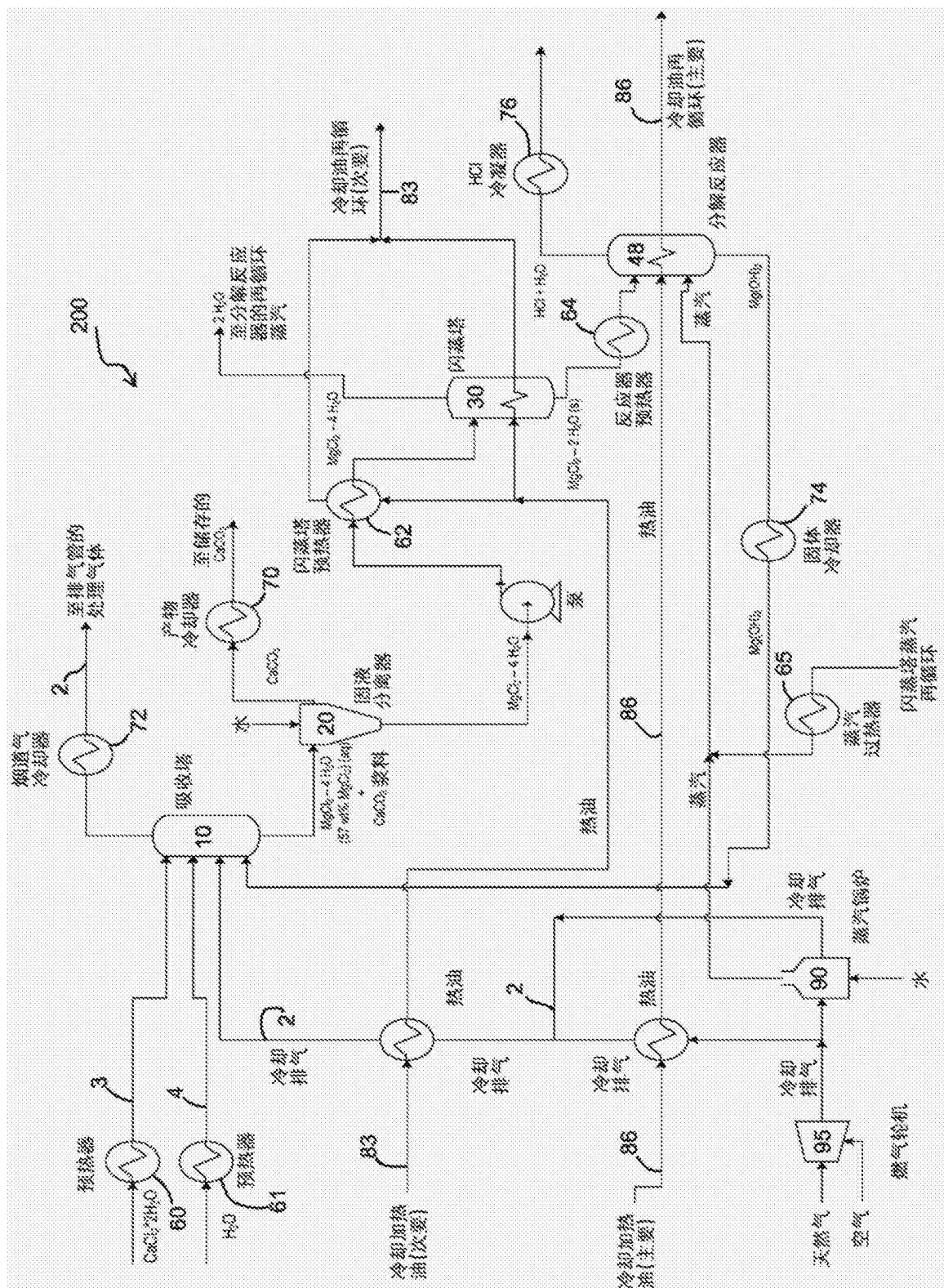


图2

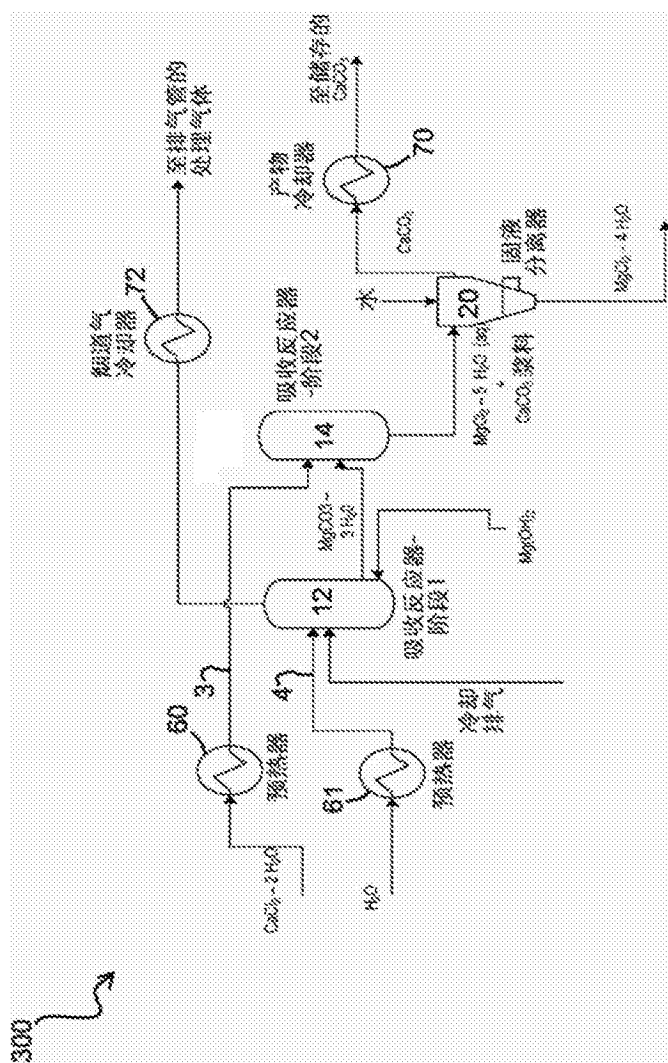


图3