

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880016868.3

[51] Int. Cl.

C01F 5/24 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

C01B 33/18 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101679059A

[22] 申请日 2008.5.16

[21] 申请号 200880016868.3

[30] 优先权

[32] 2007.5.21 [33] EP [31] 07108540.1

[86] 国际申请 PCT/EP2008/056027 2008.5.16

[87] 国际公布 WO2008/142017 英 2008.11.27

[85] 进入国家阶段日期 2009.11.20

[71] 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 J·J·C·吉林斯 E·韦斯克

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 夏正东

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

通过矿物碳酸化的二氧化碳整合方法

[57] 摘要

本发明提供一种通过矿物碳酸化的二氧化碳整合方法，包括以下步骤：(a) 通过让硅酸盐氢氧化物与热烟气直接或间接热交换接触，使镁或钙片状硅酸盐氢氧化物转化为镁或钙正硅酸盐或链状硅酸盐，以获得硅酸盐、硅石、水和冷却的烟气；(b) 使步骤(a)中获得的硅酸盐与二氧化碳接触，将硅酸盐转变为镁或钙碳酸盐和硅石。

1. 一种通过矿物碳酸化的二氧化碳整合方法, 包括以下步骤:

(a) 通过让硅酸盐氢氧化物与热烟气直接或间接热交换接触, 使镁或钙片状硅酸盐氢氧化物转化为镁或钙正硅酸盐或链状硅酸盐, 以获得硅酸盐、硅石、水和冷却的烟气;

(b) 使步骤(a)中获得的硅酸盐与二氧化碳接触, 将硅酸盐转变为镁或钙碳酸盐和硅石。

2. 根据权利要求1的方法, 其中硅酸盐氢氧化物是蛇纹石并且硅酸盐是橄榄石。

3. 根据权利要求1的方法, 其中硅酸盐氢氧化物是滑石并且硅酸盐是顽辉石。

4. 根据前述任一权利要求的方法, 其中热烟气具有500到1250℃的温度, 更优选600到1250℃。

5. 根据前述任一权利要求的方法, 其中冷却的烟气具有至少450℃的温度, 优选550到800℃的温度。

6. 根据前述任一权利要求的方法, 其中骤冷具有超过1250℃的温度, 优选1300到1900℃的烟气以获得热烟气。

7. 根据权利要求6的方法, 其中通过将烟气与冷却的烟气一部分混合来骤冷烟气。

8. 根据前述任一权利要求的方法, 其中步骤(a)是通过将热烟气与硅酸盐氢氧化物颗粒的流化床直接接触进行的。

9. 根据权利要求8和权利要求2的方法, 其中流化床具有500到800℃, 优选600到700℃的温度。

10. 根据权利要求8和权利要求3的方法, 其中流化床具有800到1000℃的温度。

11. 根据权利要求8到10中任一项的方法, 其中硅酸盐氢氧化物颗粒具有10到300 μm的平均直径, 优选30到150 μm。

12. 根据前述任一权利要求的方法, 其中冷却的烟气与为步骤(a)

提供的硅酸盐氢氧化物热交换接触来进一步冷却。

14. 根据前述任一权利要求的方法,其中冷却的烟气包含二氧化碳并且冷却的烟气至少一部分与矿物碳酸化步骤(b)中的硅酸盐接触,以整合至少一部分二氧化碳。

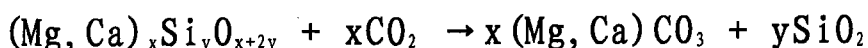
通过矿物碳酸化的二氧化碳整合方法

技术领域

本发明提供通过矿物碳酸化的二氧化碳整合方法。

背景技术

众所周知可以通过矿物碳酸化对二氧化碳进行整合。实质上，稳定的碳酸盐矿物和硅石是由二氧化碳与天然硅酸盐矿物反应形成的：



然而实际上，反应以极低反应速率进行。已经研究过此类反应在工艺装置中的可实行性。该研究主要目的在于提高反应速率。

在美国国家能源技术实验室的 2007 出版物中，例如 Environ. Sci. & Technol. (Gerdemann 等人) 公开了磨得很细的蛇纹石 ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) 或橄榄石 (Mg_2SiO_4) 在超临界状态的二氧化碳和水的溶液中反应形成碳酸镁。在高温和高压条件下，几小时内橄榄石已经达到 81% 转化率并且在不到 1 小时内预热蛇纹石达到 92% 转化率。

例如在 W002/085788 中公开了二氧化碳的矿物碳酸化方法，其中选自正、二、环和链状硅酸盐的硅酸盐颗粒分散在含水电解质溶液中并且与二氧化碳反应。

众所周知正硅酸盐或链状硅酸盐可相对容易与二氧化碳起反应形成碳酸盐并且可因此适用于二氧化碳整合作用。适合矿物碳酸化的正硅酸镁或正硅酸钙的实例为橄榄石，特别是镁橄榄石和钙镁橄榄石。合适的链状硅酸盐的实例为辉石组矿物，尤其是顽辉石或硅灰石。更可充分利用的镁或钙硅酸盐氢氧化物矿物，例如蛇纹石和滑石，是片状硅酸盐，并且因此更难转化成碳酸盐。将这些片状硅酸盐氢氧化物转化为它们相应的正硅酸盐或链状硅酸盐需要很高活化能。

发明概述

现已发现通过使用热烟气中的可利用热可方便地将可充分利用的

片状硅酸盐氢氧化物如蛇纹石或滑石转化为它们相应的硅酸盐。如此形成的硅酸盐是正硅酸盐或链状硅酸盐并且可在矿物碳酸化步骤中碳酸化。

因此，本发明提供通过矿物碳酸化的二氧化碳整合方法，包括以下步骤：

(a) 通过使硅酸盐氢氧化物与热烟气进行直接或间接热交换接触，使镁或钙片状硅酸盐氢氧化物转化为镁或钙正硅酸盐或链状硅酸盐，以获得硅酸盐、硅石、水和冷却烟气；

(b) 使步骤(a)中获得的硅酸盐与二氧化碳接触，将硅酸盐转变为镁或钙碳酸盐和硅石。

本发明方法的一个优点是片状硅酸盐氢氧化物以期望转化率转化为相应的正硅酸盐或链状硅酸盐的同时，热烟气可有效冷却。

另一个优点是通常热烟气在二氧化碳产生场所，特别是在能量生产设备中是可用的。

更进一步的优点是通过冷却热烟气，降低了对烟气冷却设备的需求。

发明详述

在本发明的方法中，在转化步骤(a)中通过使硅酸盐氢氧化物与热烟气进行热交换接触，镁或钙片状硅酸盐氢氧化物矿物首先转化为镁或钙正硅酸盐或链状硅酸盐。然后在矿物碳酸化步骤(b)中，使形成的硅酸盐与二氧化碳接触将硅酸盐转变为碳酸镁或碳酸钙和硅石。

硅酸盐是由正硅酸盐单体即具有四面体结构的正硅酸盐离子 SiO_4^{4-} 组成。正硅酸盐单体通过使 O-Si-O 键在多边形角键合形成低聚物。 Q^s 符号是指硅原子的连接。上标 s 值定义了最接近指定 Si 的硅原子数目。正硅酸盐，也称为岛状硅酸盐，是由没有通过 O-Si-O 键 (Q^0 结构) 彼此键合的不同正硅酸盐四面体组成的。链状硅酸盐，也称为链硅酸盐，可以是单链 (SiO_3^{2-} 作为单元结构，即 $(Q^2)_n$ 结构) 或双链硅酸盐 ($(Q^3Q^2)_n$ 结构)。片状硅酸盐，也称为页硅酸盐，具有片结构 $(Q^3)_n$ 。

高于一定温度，片状硅酸盐氢氧化物转化为它相应的正硅酸盐或链状硅酸盐、硅石和水。例如蛇纹石是在至少 500℃ 温度下转化为橄

榄石。滑石是在至少 800℃ 温度下转化为顽辉石。

优选, 转化步骤 (a) 是通过使热烟气与硅酸盐氢氧化物颗粒的流化床直接接触进行的。从热气到流化床中的固体矿物颗粒的直接热传递是有效的。

流化床的温度可取决于几个条件, 包括提供给流化床的矿物颗粒的温度, 热烟气的温度和冷却烟气的温度。为了保持流化床的温度, 热烟气必须提供至少部分、优选所有的将矿物颗粒加热至流化床温度所需的能量。这需要使热烟气对矿物的比率和/或热烟气的温度适应对应矿物颗粒的引入温度以及期望的流化床温度。通过控制往返于流化床的烟气和矿物颗粒的连续供应和排料, 可以保持恒定床温。

在进入流化床前可以预热矿物颗粒。优选地, 将矿物颗粒预热到接近片状硅酸盐氢氧化物转化的温度。例如矿物颗粒可以通过与其它工艺物流如热转化矿物和/或与步骤 (b) 矿物碳酸化热交换进行预热。优选, 将矿物颗粒预热到至少 300℃ 的温度, 更优选至少 450℃, 更优选 500 到 650℃。

为了实现片状硅酸盐氢氧化物的转化, 热烟气应该具有用于蛇纹石转化的至少 500℃ 和用于滑石转化至少 800℃ 的温度。优选地, 为了达到转化所需的流化床的温度, 热烟气具有 500 到 1250℃ 的温度, 更优选 600 到 1250℃。如果烟气具有超过 1250℃ 的温度, 可能降低烟气的温度以获得与步骤 (a) 中硅酸盐氢氧化物接触的热烟气。优选地, 该烟气具有 1300 到 1900℃ 的温度。降低烟气的温度具有其它优点, 对反应器的设计具有更少温度限制。

可以理解的是如果想要的话, 还可降低具有低于 1250℃ 温度的烟气的温度。

如果烟气高于 1250℃, 优选使烟气骤冷以降低烟气的温度。更优选, 通过引入如空气、水或任何其它合适的骤冷剂进入热烟气来骤冷烟气。优选, 用大量获得的骤冷剂骤冷烟气。另一个优选的骤冷方法是通过再循环部分冷却烟气并且在与硅酸盐氢氧化物接触前将该再循环的冷却烟气与热烟气混合。

可以理解的是冷却烟气的温度将取决于,尤其是热烟气对矿物的比率和热烟气的温度。通常,冷却烟气具有至少 450℃ 的温度,优选 550 到 800℃ 的温度。冷却烟气可通过使它与为转化步骤(a)提供的硅酸盐氢氧化物颗粒热交换接触来进一步冷却,从而预热将要转化的硅酸盐氢氧化物。用再循环的冷却烟气使热烟气冷却的优点是没有能量损失,更确切些它仅仅被更大量的冷却气体隔开。

如果该硅酸盐氢氧化物是蛇纹石,转化步骤(a),即蛇纹石转化为橄榄石,优选在 500 到 800℃,更优选 600 到 700℃ 的温度进行。低于 500℃,没有蛇纹石显著转化为橄榄石。高于 800℃,形成晶形橄榄石,比在低于 800℃ 温度形成的无定形橄榄石更难于转化成碳酸镁。可以理解的是橄榄石在低于 800℃ 温度下可能已经在一定程度上产生结晶,然而应该明白的是这需要在此温度下延长停留时间。

因此,蛇纹石转化步骤(a)优选通过使热烟气与蛇纹石颗粒的流化床直接接触进行,其中流化床具有 500 到 800℃ 的温度,优选 600 到 700℃。

如果硅酸盐氢氧化物是滑石,流化床优选具有 800 到 1000℃ 的温度。

流化床中的硅酸镁氢氧化物颗粒优选具有 10 到 300 μm 的平均直径,更优选 30 到 150 μm 。此处平均直径是指体积中值粒径 $D(v, 0.5)$,意思指 50 体积%的颗粒具有小于平均直径的当量球径和 50 体积%的颗粒具有大于平均直径的当量球径。当量球径是由体积测定计算的直径,如通过激光衍射测定。

在本发明方法的步骤(a)中,期望粒度的硅酸盐氢氧化物颗粒可以提供给流化床。另外,较大颗粒,即达几毫米,可以提供给流化床。由于在步骤(a)转化反应中形成的蒸汽膨胀,较大颗粒将分裂为期望的较小颗粒。

此处的镁或钙硅酸盐氢氧化物是指包含镁、钙或两者的硅酸盐氢氧化物。部分镁或钙可用其它金属,例如铁、铝或锰替代。任何属于片状硅酸盐组的镁或钙硅酸盐氢氧化物可以适用于本发明的方法。合

适的硅酸盐氢氧化物的实例是蛇纹石、滑石和海泡石。蛇纹石和滑石是优选的硅酸盐氢氧化物。蛇纹石是特别优选的。

蛇纹石是应用于几种具有基本相同分子式，即 $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 或 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ，但是不同形态结构的矿物多晶型组的统称。在本发明方法的步骤(a)中，蛇纹石转化为橄榄石。步骤(a)获得的橄榄石是具有分子式 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 或 Mg_2SiO_4 的镁硅酸盐，取决于反应物蛇纹石的铁含量。具有高镁含量的蛇纹石，即具有或稍偏离组成 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 的蛇纹石是优选的，因为得到的橄榄石具有组分 Mg_2SiO_4 (镁橄榄石) 并且可以比用大量铁替代镁的橄榄石整合更多的二氧化碳。

滑石是具有化学式 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 的矿物。在本发明方法的步骤(a)中，滑石转化为顽辉石，即 MgSiO_3 。

在矿物碳酸化步骤(b)中，步骤(a)中形成的硅酸盐与二氧化碳接触，以将硅酸盐转化为碳酸镁或碳酸钙和硅石。

在步骤(b)中，二氧化碳通常与硅酸盐颗粒的含水淤浆接触。为了获得高反应速率，优选高二氧化碳浓度，可以通过应用升高的二氧化碳压力获得。合适的二氧化碳压力在 0.05 到 100 巴(绝对值)范围之内，优选在 0.1 到 50 巴(绝对值)范围内。总的工艺压力优选为 1 到 150 巴(绝对值)，更优选 1 到 75 巴(绝对值)。

用于矿物碳酸化步骤(b)的合适操作温度在 20 到 250℃ 范围之内，优选 100 到 200℃。

此处的烟气是指燃烧反应的尾气，通常是含烃原料的燃烧。烟气通常包括含有二氧化碳、水和任选氮气的气体混合物。含烃原料例如可以是天然气或其它轻质烃料流、液烃、生物质或煤炭。任选，含烃原料可以是合成气。合成气泛指包含一氧化碳和氢气，任选同时包含二氧化碳和蒸汽的气体混合物。合成气一般通过含烃原料的部分氧化或气化获得。该含烃原料例如可为天然气或其它轻质烃料流、液烃、生物质或煤炭。

优选，天然气或合成气用作含烃燃烧原料。这些原料燃烧干净并因此生成不包含灰或其它固体的热烟气。此类灰和其它固体可能污染

步骤(a)获得的产物。

步骤(a)获得的水例如可用于提供本发明方法步骤(b)的含水泥浆。另外,步骤(a)获得的水可以从冷却烟气中回收并且用作其它应用,如部分被送到蒸汽甲烷重整装置、水煤气轮反应或用于能量产生。

本发明的方法特别适用于整合燃气轮机中获得的烟气中的二氧化碳。本发明的方法可以方便地与燃气轮机中产生的能量产生结合。如果燃气轮机中供入天然气或合成气,获得包含二氧化碳的热烟气。至少部分热烟气可用来将镁或钙片状硅酸盐氢氧化物转化为本发明方法步骤(a)的镁或钙正硅酸盐或链状硅酸盐。至少部分包含二氧化碳的冷却烟气可与矿物碳酸化步骤(b)中的硅酸盐接触以整合至少部分二氧化碳。

实施例

本发明的方法将通过以下非限制性实施例(1)进一步说明。

在方法中,获得 100 吨/h 的二氧化碳并且分离。需要 210 吨/h 的蛇纹石将这些二氧化碳完全转化为碳酸镁。通过与 650℃ 的冷却烟气热交换将蛇纹石预热到 640℃。为了提供用于活化的热,3.6 吨/h 的天然气(LHV=37.9 MJ/m³)与 66 吨/h 的空气燃烧,提供温度为 1900℃ 的 69.6 吨/h 的烟气。为了降低烟气的温度,随后进一步用 54 吨/h 的空气冷却烟气以生产温度为 1200℃ 的热烟气。将热烟气与流化床中的预热蛇纹石接触将产生 650℃ 的床温。

天然气的燃烧将导致 9.8 吨/h 额外二氧化碳的生产。因此净二氧化碳清除效率是 91%。