



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 09 492 T2** 2006.08.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 379 469 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 09 492.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/04336**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 740 486.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/085788**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.04.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **31.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C01F 11/18** (2006.01)

C01B 33/12 (2006.01)

C04B 14/02 (2006.01)

C04B 26/26 (2006.01)

C04B 2/10 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01303659 **20.04.2001** **EP**

(73) Patentinhaber:

**Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag, NL**

(74) Vertreter:

JUNG HML, 80799 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**GEERLINGS, Johannes, Jacobus, NL-1031 CM
Amsterdam, NL; MESTERS, Matthias, Carolus,
NL-1031 CM Amsterdam, NL; OOSTERBEEK,
Heiko, NL-1031 CM Amsterdam, NL**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR KARBONISIERUNG VON MINERALIEN MIT KOHLENSTOFFDIOXID**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

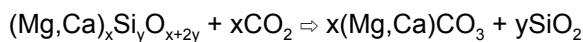
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Mineral-Carbonatumwandlung mit Kohlendioxid.

[0002] Der Anstieg der Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre infolge des steigenden Energieverbrauches aus fossilen Brennstoffen hat möglicherweise große Auswirkung auf die Klimaveränderung. Es werden daher Maßnahmen zur Verringerung der atmosphärischen Kohlendioxidkonzentration benötigt.

[0003] In der Natur werden stabile mineralische Carbonatminerale und Siliciumdioxid durch eine Reaktion von Kohlendioxid mit natürlichen Silikatmineralen gebildet:



[0004] In der Natur verläuft jedoch die Reaktion mit sehr niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten.

[0005] Vor kurzem ist die Ausführbarkeit einer derartigen Reaktion in Verfahrensanlagen überprüft worden. Diese Studien zielen hauptsächlich darauf ab, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen.

[0006] Auf der Internetseite des US-Department of Energy, <http://www.fetc.doe.gov/publications/factsheets/program/prog006.pdf>, wird beispielsweise die Umsetzung von fein gemahlenem Serpentin ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) oder Olivin (Mg_2SiO_4) in einer Lösung von überkritischem Kohlendioxid und Wasser zur Ausbildung von Magnesiumcarbonat beschrieben. Unter den Bedingungen einer hohen Temperatur und eines hohen Drucks wurde eine 84%ige Umwandlung von Olivin in 6 Stunden und eine 80%ige Umwandlung von vorerhitztem Serpentin in weniger als einer Stunde erreicht.

[0007] Andere Studien konzentrieren sich auf den Prozess einer Carbonatisierung von Mineralsilikaten mit geschmolzenem Salz, hier mit geschmolzenem MgCl_2 . Dieses Verfahren wird von Walters et al. auf der Internetseite <http://www.netl.doe.gov/products/gcc/indepth/mineral/minarb.html> beschrieben und umfasst die Ausbildung von Magnesiumhydroxid aus Magnesiumsilikaten über die Bildung von MgCl_2 unter Anwendung von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure mit anschließender Hydrolyse von MgCl_2 . Das Magnesiumhydroxid wird dann in einer direkten Gas/Feststoff-Reaktion mit Kohlendioxid carbonatisiert.

[0008] Die vorstehend angeführten Verfahren sehen jedoch entweder den Einsatz von überkritischem Kohlendioxid oder von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure vor. In der Technik besteht ein Bedarf nach einem raschen Mineral-Carbonatumwandlungsverfahren, ohne überkritische Bedingungen anwenden zu müssen oder schädliche oder korrodierende Chemikalien wie Chlorwasserstoffsäure verwenden zu müssen.

[0009] Es wurde nunmehr gefunden, dass Kohlendioxid mit Mineralsilikaten bei einer annehmbaren Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt werden kann, wenn die Reaktion mit Silikaten vorgenommen wird, die in eine wässrige Elektrolytlösung eingetaucht sind.

[0010] Demgemäß bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Mineral-Carbonatumwandlung mit Kohlendioxid, worin Kohlendioxid mit einem zweiwertigen Erdalkalimetallsilikat, ausgewählt aus der Gruppe der Ortho-, Di-, Ring- und Kettensilikate, umgesetzt wird, welche Silikat in eine wässrige Elektrolytlösung eingetaucht ist.

[0011] Im Verfahren gemäß der Erfindung wird Kohlendioxid mit einer wässrigen Elektrolytlösung in Kontakt gebracht, in die das Silikat eingetaucht ist. Es versteht sich, dass sich unter derartigen Bedingungen ein Teil des Kohlendioxids in der wässrigen Lösung auflösen wird und ein Teil in Form von HCO_3^- - oder CO_3^{2-} -Ionen vorliegen wird.

[0012] Das Kohlendioxid kann mit der wässrigen Elektrolytlösung, worin das Silikat eingetaucht ist, in jedem Reaktor in Kontakt gebracht werden, der für Gas/Feststoff-Reaktionen in Gegenwart einer Flüssigkeit geeignet ist. Derartige Reaktoren sind in der Technik bekannt. Beispiele für geeignete Reaktoren sind eine Slurry-Blasenspalte oder ein Extruder.

[0013] Das Verhältnis von Mineralsilikat zu wässriger Elektrolytlösung hängt unter anderem von der verwendeten Reaktortype, der Teilchengröße des Siliciumdioxids und von Verfahrensbedingungen wie Temperatur und Druck ab.

[0014] Zur Erzielung einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit wird es bevorzugt, dass die Kohlendioxidkonzentration hoch ist, was durch Anwenden eines erhöhten Kohlendioxiddrucks erreicht werden kann. Geeignete Kohlendioxiddrücke liegen im Bereich von 0,05 bis 100 bar (absolut), vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 50 bar (absolut).

[0015] Der Gesamtverfahrensdruck liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 150 bar (absolut), stärker bevorzugt von 1 bis 75 bar (absolut).

[0016] Es wird bevorzugt, dass das in die Elektrolytlösung eingetauchte Silikat in Form von kleinen Teilchen vorliegt, um eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen. Zweckmäßig können Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von höchstens 5 mm verwendet werden. Vorzugsweise beträgt der mittlere Durchmesser höchstens 1 mm, stärker bevorzugt höchstens 0,2 mm. Vorzugsweise ist der mittlere Durchmesser nicht kleiner als 10 µm, um einen sehr hohen Energieeinsatz zu vermeiden, der für eine Verringerung der Teilchengröße benötigt wird.

[0017] Die hier erfolgende Bezugnahme auf den mittleren Durchmesser betrifft den volumenbezogenen mittleren Durchmesser $D(v, 0,5)$, mit der Bedeutung, dass 50 Vol.% der Teilchen einen äquivalenten Kugeldurchmesser aufweisen, der kleiner ist als der mittlere Durchmesser, und 50 Vol.% der Teilchen einen äquivalenten Kugeldurchmesser aufweisen, der größer ist als der mittlere Durchmesser. Der äquivalente Kugeldurchmesser ist jener Durchmesser, der aus Volumenbestimmungen berechnet wird, beispielsweise durch Laser-Diffraktionsmessungen.

[0018] Es hat sich gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit weiter gesteigert werden kann, wenn die Silikatteilchen während des Prozesses in ihrer Größe verringert werden. Dies kann durch ein Verfahren erreicht werden, worin die Teilchen mechanisch zu kleineren Teilchen aufgebrochen werden, beispielsweise durch ein Extrusions-, Knet- oder Nassmahlverfahren.

[0019] In alternativer Weise kann das Verfahren gemäß der Erfindung dadurch ausgeführt werden, dass Kohlendioxid zusammen mit einer wässrigen Elektrolytlösung in Untergrundformationen injiziert wird, die Mineralsilikate enthalten.

[0020] Für das Verfahren gemäß der Erfindung geeignete Silikate sind Ortho-, Di-, Ring- und Kettensilikate.

[0021] Silikate bestehen aus Orthosilikatmonomeren, d.i. das Orthosilikation SiO_4^{4-} , das eine tetraedrische Struktur aufweist. Orthosilikatmonomere bilden über O-Si-O-Bindungen an den Polygonecken Oligomere aus. Die Q^n -Notation bezieht sich auf die Konnektivität der Siliciumatome. Der Wert der Hochzahl n definiert die Anzahl der nächstliegenden Siliciumnachbaratome zu einem gegebenen Si.

[0022] Orthosilikate, die auch als Nesosilikate bezeichnet werden, sind Silikate, die aus verschiedenen Orthosilikattetraedern zusammengesetzt sind, die nicht über O-Si-O-Bindungen aneinandergebunden sind (Q^0 -Struktur). Ein Beispiel für ein Orthosilikat ist Forsterit. Disilikate, auch als Sorosilikate bezeichnet, weisen zwei Orthosilikattetraeder auf, die miteinander verknüpft sind ($\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ als Struktureinheit, eine Q^1Q^1 -Struktur). Ringsilikate, auch als Cyclosilikate bezeichnet, weisen typisch eine SiO_3^{2-} -Struktureinheit auf, d. i. eine (Q^2) $_n$ -Struktur. Kettensilikate, auch als Inosilikate bezeichnet, können Einzelkettensilikate (SiO_3^{2-} als Struktureinheit, d.i. eine (Q^2) $_n$ -Struktur) oder Doppelkettensilikate ((Q^3Q^2) $_n$ -Struktur) sein.

[0023] Phyllosilikate, das sind Silikate mit einer Blattstruktur (Q^3) $_n$, und Tectosilikate, die eine Gitterwerkstruktur aufweisen (Q^4) $_n$, sind für das Verfahren gemäß der Erfindung nicht geeignet.

[0024] Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Silikate sind zweiwertige Erdalkalimetallsilikate, vorzugsweise Calcium- und/oder Magnesiumsilikate. Neben den zweiwertigen Erdalkalimetallionen können andere Metallionen zugegen sein, wie Eisen-, Aluminium- oder Manganionen. Insbesondere bei natürlich vorkommenden Silikaten liegen sowohl zweiwertige Erdalkalimetallionen als auch andere Metallionen vor. Ein Beispiel ist Olivin, der zweiwertige Eisenionen und Magnesiumionen enthält. Beispiele für im Verfahren gemäß der Erfindung geeignete Calcium- und/oder Magnesiumsilikate sind Forsterit, Olivin, Monticellit, Wollastonit, Diopsid und Enstatit.

[0025] Die wässrige Elektrolytlösung, in die das Silikat eingetaucht wird, ist vorzugsweise eine Lösung eines Salzes, das eine Löslichkeit in Wasser von wenigstens 0,01 Mol pro Liter bei 298 K und 1 Atmosphäre aufweist, vorzugsweise von wenigstens 0,1 Mol pro Liter. Bevorzugte Salze sind Natrium-, Kalium- oder Bariumsalze,

stärker bevorzugt Chloride oder Nitrate von Natrium, Kalium oder Barium, das heißt NaCl , KCl , BaCl_2 , NaNO_3 , KNO_3 oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, noch stärker bevorzugt Natriumnitrat.

[0026] Die Elektrolytlösung hat zweckmäßig eine Elektrolytkonzentration von wenigstens 0,01 Mol/Liter, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 2 Mol pro Liter.

[0027] Das Verfahren gemäß der Erfindung wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur ausgeführt. Es versteht sich, dass die Höchsttemperatur durch thermodynamische Überlegungen bestimmt wird. Wenn Calciumsilikat verwendet wird, liegen geeignete Temperaturen typisch im Bereich von 20 bis 400°C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 300°C, stärker bevorzugt von 100 bis 200°C. Wird Magnesiumsilikat verwendet, so liegen geeignete Temperaturen typisch im Bereich von 20 bis 250°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C.

[0028] Das Verfahren gemäß der Erfindung kann zweckmäßig zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Erdgas verwendet werden. In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung wird somit Kohlendioxid enthaltendes Erdgas mit einer wässrigen Elektrolytlösung in Kontakt gebracht, in die ein Silikat eingetaucht ist. Wenn das Erdgas leicht bei erhöhtem Druck verfügbar ist, besteht keine Notwendigkeit, das Gas vor dem Umsetzen mit dem Silikat zu entspannen.

[0029] Das durch das Verfahren der Erfindung gebildete Gemisch aus Carbonat und Siliciumdioxid kann entsorgt werden, beispielsweise zum Auffüllen von Bergbaugruben. Es ist jedoch vorteilhaft, daraus Produkte mit kommerziellem Wert herzustellen.

[0030] Das gebildete Gemisch aus Carbonat und Siliciumoxid kann in Baumaterialien verwendet werden. Beispiele für Baumaterialien, die aus einem solchen Gemisch hergestellt werden können, sind feste Konstruktionselemente wie Bausteine, Pflastersteine und Dachziegel, die aus festen mineralischen Teilchen und einem Bindemittel zusammengesetzt sind, wie in WO 00/46164 beschrieben wird. Derartige Materialien enthalten typisch 70 bis 99 Gew.% feste Teilchen und 1 bis 30 Gew.% Bindemittel. Diese Materialien werden typisch durch Mischen der festen Teilchen mit dem geschmolzenen Bindemittel und Erstarrenlassen des Gemisches hergestellt. Geeignete Bindemittel sind im Handel erhältlich. Kohlenwasserstoffhaltige Bindemittel, wie in WO 00/46164 beschrieben, sind besonders geeignet.

[0031] Das gebildete Carbonat kann zur Herstellung von Calciumoxid verwendet werden. Es ist bekannt, Calciumoxid aus Carbonaten herzustellen. Ein Nachteil der Herstellung von Calciumoxid aus im Bergbau gewonnenen Carbonaten liegt jedoch darin, dass der Gesamtprozess Kohlendioxid produziert. Durch Anwendung des im Carbonatisierungsverfahren, wie zuvor beschrieben, gebildeten Carbonats ist das Gesamtverfahren ein Kohlendioxid-neutrales Verfahren im Hinblick auf die Stöchiometrie der ablaufenden Reaktionen. In der Herstellung von Calciumoxid gemäß der Erfindung kann das Carbonat als ein Gemisch mit Siliciumoxid verwendet werden.

[0032] Wenn Carbonat und/oder Siliciumoxid getrennt erhalten werden sollen, können die Produkte des erfindungsgemäßen Carbonatisierungsverfahrens nach in der Technik bekannten Technologien getrennt werden, beispielsweise durch Dichtentrennung wie Sinkflotation.

[0033] Das Verfahren der Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

BEISPIEL 1

Versuch 1 (gemäß der Erfindung)

[0034] Wollastonit (CaSiO_3)-Pulver mit einem mittleren Durchmesser ($D(v, 0,5)$) von 61 μm , bestimmt durch Laser-Diffraktion wurde in eine Lösung von NaCl (0,04 g/ml) in Wasser eingetaucht. Die Wollastonit-Konzentration betrug 0,077 g/ml. Die solcherart erhaltene Wollastonit-Aufschlammung wurde in einem Rührautoklaven auf eine Temperatur von 180°C und auf einen Überdruck von 40 bar gebracht. Dem Autoklav wurde Kohlendioxid in einer solchen Menge kontinuierlich zugeführt, dass der Druck konstant blieb. Die Umwandlung wurde nach einer Stunde und nach 3 Stunden Reaktionszeit bestimmt, indem eine Probe der Aufschlammung gezogen wurde und der Gewichtsverlust nach dem Erhitzen des trockenen Reaktionsproduktes auf 900°C bestimmt und der Gewichtsverlust mit dem theoretischen Maximalverlust, der bei 100% Umwandlung erreicht werden würde, verglichen wurde.

Versuch 2 (Vergleich)

[0035] Ähnlich dem Versuch 1 wurde ein Versuch vorgenommen, jedoch ohne NaCl in der Wollastonit-Aufschlämmung.

BEISPIEL 2

Versuch 3 (gemäß der Erfindung)

[0036] Eine Aufschlämmung von 5 g feinem Wollastonit-Pulver mit einem mittleren Durchmesser ($D(v, 0,5)$) von 13 μm , bestimmt durch Laser-Diffraktion, in 50 ml einer wässrigen NaCl-Lösung (0,06 g/ml) wurde in einen Glaskolben eingebracht. Die Aufschlämmung wurde auf eine Temperatur von 100 °C bei Umgebungsdruck gebracht. Ein Gemisch aus Stickstoff und Kohlendioxid (Volumenverhältnis 50/50) wurde mit einem Durchsatz von 12 ml pro Minute durch die Aufschlämmung durchperlen gelassen. Nach 16 Stunden Reaktionszeit wurde die Umwandlung bestimmt, wie im Versuch 1 beschrieben.

Versuch 4 (Vergleich)

[0037] Ähnlich dem Versuch 3 wurde ein Versuch ausgeführt, jedoch ohne NaCl in der Wollastonit-Aufschlämmung.

[0038] Die Ergebnisse der Umwandlungsbestimmungen in den Versuchen 1 bis 4 sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle

	NaCl-Konz. Mol/l	Umwandlung (%)		
		1 h	3 h	16 h
Versuch 1	0,68	62	76	
Versuch 2	-	46	53	
Versuch 3	1,0			52
Versuch 4	-			22

Patentansprüche

1. Verfahren zur Mineral-Carbonatumwandlung mit Kohlendioxid, worin Kohlendioxid mit einem zweiwertigen Erdalkalimetallsilikat, ausgewählt aus der Gruppe der Ortho-, Di-, Ring- und Kettensilikate, umgesetzt wird, welches Silikat in eine wässrige Elektrolytlösung eingetaucht ist, wobei die Elektrolytkonzentration in der Elektrolytlösung wenigstens 0,01 Mol pro Liter beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin Silikatteilchen in der wässrigen Elektrolytlösung dispergiert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin die Silikatteilchen einen mittleren Durchmesser von höchstens 5 mm, vorzugsweise höchstens 1 mm, stärker bevorzugt höchstens 0,2 mm aufweisen.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, worin die Silikatteilchen derart mechanisch behandelt werden, dass ihre Größe während des Verfahrens verringert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem es sich um ein Extrusionsverfahren handelt.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin der Elektrolyt ein Salz mit einer Löslichkeit in Wasser von wenigstens 0,01 Mol pro Liter, vorzugsweise wenigstens 0,1 Mol pro Liter ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, worin der Elektrolyt ein Natrium-, Kalium- oder Bariumsalz ist, stärker bevorzugt ein Chlorid oder Nitrat von Natrium, Kalium oder Barium, noch stärker bevorzugt Natriumnitrat.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die Elektrolytkonzentration in der Elektrolytlösung im Bereich von 0,1 bis 2 Mol pro Liter liegt.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das zweiwertige Erdalkalimetallsilikat ein Magnesium- oder Calciumsilikat ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Silikat ein Calciumsilikat ist und die Arbeitstemperatur im Bereich von 20 bis 400°C, vorzugsweise von 80 bis 300°C, stärker bevorzugt von 100 bis 200°C liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Silikat ein Magnesiumsilikat ist und die Betriebstemperatur im Bereich von 20 bis 250°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C liegt.
12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin der Arbeitsdruck im Bereich von 1 bis 150 bar (absolut), vorzugsweise von 1 bis 75 bar (absolut), liegt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, das weiterhin ein Mischen des gebildeten Gemisches aus Siliciumoxid und Carbonat mit einem geschmolzenen Bindemittel und ein Verfestigen des Siliciumoxid/Carbonat/Bindemittel-Gemisches umfasst.
14. Verfahren nach Anspruch 13, worin das Bindemittel ein kohlenwasserstoffhaltiges Bindemittel ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen