



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105163830 B

(45)授权公告日 2018.01.09

(21)申请号 201480022234.4

(22)申请日 2014.04.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105163830 A

(43)申请公布日 2015.12.16

(30)优先权数据

13164230.8 2013.04.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/057185 2014.04.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/170184 EN 2014.10.23

(73)专利权人 克莱姆沃克斯有限公司

地址 瑞士苏黎世

(72)发明人 克里斯托夫·格巴尔

尼古拉斯·皮亚考斯基

托拜厄斯·吕埃施

简·安德烈·维茨巴赫尔

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413

代理人 刘继富 王春伟

(51)Int.Cl.

B01D 53/04(2006.01)

B01D 53/047(2006.01)

(56)对比文件

CN 102107110 A,2011.06.29,

CN 102107110 A,2011.06.29,

WO 2012168346 A1,2012.12.13,

审查员 王维

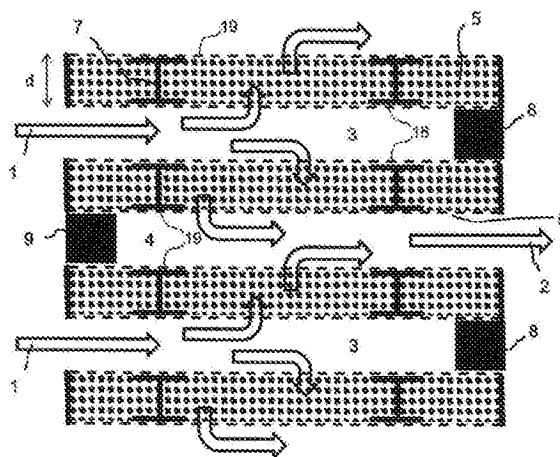
权利要求书3页 说明书19页 附图10页

(54)发明名称

用于吸附气体分离过程的颗粒吸附床的低压降结构

(57)摘要

提出了一种用于从包含第一气体、优选二氧化碳和不同于所述第一气体的其它气体的混合物、优选空气中分离第一气体的气体分离单元，其用于循环吸附/脱附过程，并且使用用于气体吸附的松散颗粒状吸着剂材料。在所述单元中，颗粒状吸着剂材料布置在至少两个堆叠的层中，并且每个层都包括能透气的但是不能透过松散颗粒状吸着剂材料的两个柔性织物材料片。或者安装在刚性框结构上或者是自支撑的所述片大致平行地布置从而限定所述层的入口面和所述层的出口面。



1. 一种气体分离单元,其利用气体吸附用松散颗粒状吸着剂材料通过采用循环吸附/脱附过程用于从包含第一气体和不同于所述第一气体的其它气体的混合物中分离第一气体,其中

所述颗粒状吸着剂材料布置在至少两个堆叠的层(5)中,

其中每个层(5)都包括能透气的但是不能透过松散颗粒状吸着剂材料的两个柔性织物材料片(6),所述片(6)

或者安装在刚性框结构上或者利用它们之间的间隔物或间隔元件以自支撑方式形成层,

大致平行地布置从而限定所述层(5)的入口面(17)和所述层的出口面(18),布置的距离为0.5至2.5cm,

并且包围所述颗粒状吸着剂材料位于其中的腔,

其中所述单元具有供气体混合物的流入物进入所述单元的气体入口侧或气体入口歧管和供气体流出物离开所述单元的气体出口侧或气体出口歧管,所述流入物和所述流出物之间的气体通路被限定在所述单元内以穿过至少一个层(5);

其中所述层(5)以如下方式布置在所述单元中:所述流入物穿过所述入口面(17),然后穿过位于各个层(5)的腔中的所述颗粒状吸着剂材料,然后通过所述出口面(18)离开各个层(5)以形成气体流出物;

其中所述层以如下方式布置:相邻的层(5)的入口面(17)彼此面对从而包围气体入口通道(3),并且出口面(18)彼此面对从而包围气体出口通道(4);

其中在大致垂直于主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上测量的限定所述通道(3、4)的入口面(17)和/或出口面(18)之间的平均距离分别为0.5至5cm;

其中在平行于主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上所述入口面(17)和/或所述出口面(18)的长度分别为所述层(5)中的所述片(6)之间的距离(d)的至少10倍;

其特征在于至少一个层(5)设置有初级热交换元件(10),其为容纳热交换流体的管道形式,与用于增加所述吸着剂材料与所述初级热交换元件(10)之间的传热的次级热交换元件(11)相结合。

2. 根据权利要求1所述的单元,其中在平行于所述主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上所述入口面(17)和/或所述出口面(18)的长度分别为在所述层(5)中的所述片(6)之间的距离(d)的至少40倍。

3. 根据权利要求1所述的单元,其中在平行于所述主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上所述入口面(17)和/或所述出口面(18)的长度分别为在所述层(5)中的所述片(6)之间的距离(d)的至少80倍。

4. 根据权利要求1所述的单元,其中所述柔性织物材料是织造或非织造的纺织材料,或者所述柔性织物材料是由基于纤维素的材料制成的。

5. 根据权利要求1所述的单元,其中所述柔性织物材料是织造或非织造的纺织材料,分别基于聚合物纤维或纱线,或者所述柔性织物材料是由基于纤维素的纸质材料制成的。

6. 根据权利要求1所述的单元,其中所述柔性织物材料是织造或非织造的纺织材料,分别基于以PET和/或PE为基础的纤维或纱线。

7. 根据权利要求1所述的单元,其中多于5个层(5)大致彼此平行地堆叠在所述单元中;

和/或以 0.2 至 15° 的相对倾斜角堆叠,对应的入口通道(3)在主气体流入物方向上汇聚,并且对应的出口通道(4)在主气体流出物方向上变宽。

8.根据权利要求1所述的单元,其中多于10个层(5)大致彼此平行地堆叠在所述单元中,通过利用对应框的堆叠体进行堆叠;

和/或以 0.2 至 15° 的相对倾斜角堆叠,对应的入口通道(3)在主气体流入物方向上汇聚,并且对应的出口通道(4)在主气体流出物方向上变宽。

9.根据权利要求1所述的单元,其中多于20个层(5)大致彼此平行地堆叠在所述单元中;

和/或以 0.2 至 15° 的相对倾斜角堆叠,对应的入口通道(3)在主气体流入物方向上汇聚,并且对应的出口通道(4)在主气体流出物方向上变宽。

10.根据权利要求1所述的单元,其中多于20个层(5)以 0.5 至 10° 的相对倾斜角堆叠,对应的入口通道(3)在主气体流入物方向上汇聚,并且对应的出口通道(4)在主气体流出物方向上变宽,其中所述入口通道(3)在其下游端处被相接触的相邻的层(5)的侧边缘闭合,并且其中所述出口通道(4)在其上游端处被相邻的层(5)的侧边缘闭合。

11.根据权利要求1所述的单元,其中所述层(5)是大致彼此平行地堆叠的大致平面的结构,或者其中所述层(5)是彼此同心布置的大致圆柱形的结构。

12.根据权利要求1所述的单元,其中间隔物位于所述层(5)中。

13.根据权利要求1所述的单元,其中间隔物位于所述层(5)中,所述间隔物为刚性杆或轨道结构,包括T形杆、H形杆、C形杆或Z形杆的结构,或者由所述片之间的接合部和/或接缝提供。

14.根据权利要求1所述的单元,其中所述层(5)中的大部分设置有初级热交换元件(10)。

15.根据权利要求1所述的单元,其中所有的层(5)设置有初级热交换元件(10),为容纳热交换流体的管道形式。

16.根据权利要求1所述的单元,其中所有的层(5)设置有初级热交换元件(10),为容纳热交换流体的管道形式,与用于增加所述吸着剂材料与所述初级热交换元件(10)之间的传热的次级热交换元件(11)相结合。

17.根据权利要求16所述的单元,其中所述初级热交换元件(10)和/或所述次级热交换元件(11)还用作支撑柔性织物材料片(6)的框结构。

18.根据权利要求16所述的单元,其中所述初级热交换元件(10)和/或所述次级热交换元件(11)基于扩张的材料。

19.根据权利要求16所述的单元,其中所述初级热交换元件(10)和/或所述次级热交换元件(11)基于网状金属,包括波纹状网状金属。

20.根据权利要求1所述的单元,其中所述松散颗粒状吸着剂材料是胺改性的颗粒状材料。

21.根据权利要求1所述的单元,其中所述松散颗粒状吸着剂材料是胺改性的颗粒状材料,基于平均粒径为 60 至 $1200\mu\text{m}$ 的纤维素,用于吸附二氧化碳。

22.根据权利要求1所述的单元,其中所述松散颗粒状吸着剂材料是胺改性的颗粒状材料,基于平均粒径为 60 至 $1200\mu\text{m}$ 的胺改性的纳米纤维化纤维素,用于吸附二氧化碳。

23. 根据权利要求1所述的单元,其中所述框设置有所述松散颗粒状吸着剂材料填充到其中的孔,并且所述孔的开口在填充所述吸着剂材料之后闭合。

24. 根据权利要求1所述的单元,其中所述单元包括环绕的笼状物,所述笼状物除用于所述流入物的气体入口开口和用于所述流出物的气体出口开口之外是气密性的。

25. 根据权利要求1所述的单元,其中所述单元包括环绕的笼状物,其由柔性材料或刚性材料制成,所述笼状物除用于所述流入物的气体入口开口和用于所述流出物的气体出口开口之外是气密性的,并且其附接至用于脱附过程的真空单元,其中入口开口和/或出口开口设置有可控的盖或阀以用于吸附阶段和脱附阶段之间的转换。

26. 根据权利要求1所述的单元,其中每个层(5)的片以0.5至1.5cm的距离设置,和/或其中在大致平行于主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上测量的相邻的入口面(17)和/或出口面(18)之间的平均距离分别为0.5至1.5cm。

27. 根据权利要求1所述的单元,其中在每个层中设置有管道作为初级热交换元件(10),其中设置有可堆叠的主干元件,其中在所述可堆叠的主干元件中或在所述可堆叠的主干元件处设置有用用于管的末端的流体传递附接的装置,其中所述可堆叠的主干元件能够彼此连接,以将传热流体传递至各个层中的管或从各个层中的管传递走。

28. 根据权利要求1所述的单元,其中在每个层中设置有管道作为初级热交换元件(10),其中在框结构中或作为框结构的一部分设置有可堆叠的主干元件,其中在所述可堆叠的主干元件中或在所述可堆叠的主干元件处设置有用用于管的末端的流体传递附接的装置,其中所述可堆叠的主干元件可以以直接连接或经由另外的管道而彼此连接,以将传热流体传递至各个层中的管或从各个层中的管传递走。

29. 根据权利要求1所述的单元,其中在每个层中设置有管道作为初级热交换元件(10),其中在框结构中或作为框结构的一部分设置有可堆叠的主干元件,其中在所述可堆叠的主干元件中或在所述可堆叠的主干元件处设置有用用于管的末端的流体传递附接的装置,其中所述可堆叠的主干元件可以直接连接或经由另外的管道而彼此连接,涉及使用O形环,以将传热流体传递至各个层中的管或从各个层中的管传递走,其中所述可堆叠的主干元件是直径为1至5cm的圆柱形元件。

30. 根据权利要求1所述的单元用于从空气和/或烟道气中提取二氧化碳的用途。

用于吸附气体分离过程的颗粒吸附床的低压降结构

技术领域

[0001] 本发明涉及用于气体分离过程的吸着剂床结构以及这样的结构用于气体分离、例如用于从气流中分离/捕集CO₂的用途。

背景技术

[0002] 通过吸附进行的气体分离在工业中有许多不同的应用,例如从气流中移出特定的组分,其中期望的产品可以是所述流中移出的组分、剩余的贫流或两者。由此痕量组分以及气流的主要组分两者都可以是吸附过程的目标。

[0003] 一个重要应用是从气流、例如从烟道气、排放气体、工业废气或大气空气中捕集二氧化碳(CO₂)。

[0004] 直接从大气捕集CO₂(也称为直接空气捕集(DAC))是减轻人为温室气体排放的几种手段之一,并且具有作为用于商品市场和用于制造合成燃料的非化石的位置独立性CO₂源的有吸引力的经济前景。从大气中捕集CO₂的具体优点包括:(i) DAC可以解决分布式源(例如汽车、飞机)的排放,其占据世界范围内温室气体排放的大部分,并且目前不能以经济可行的方式在排放地点捕集;(ii) DAC可以解决过去的排放,并因此可以产生真实的负排放;(iii) DAC系统不需要被附着至排放源,而是位置独立性的,并且例如可以位于其他CO₂处理场所;和(iv) 如果从大气捕集的CO₂用于由可再生能源生产合成烃类燃料,则可以获得用于运输行业的真正的非化石燃料,其不产生向大气的净CO₂排放或产生非常少的净CO₂排放。

[0005] 近来已经开发了基于各种技术方式的几种DAC方法。例如,US 8,163,066 B2公开了二氧化碳捕集/再生结构和技术;US 2009/0120288 A1公开了一种用于从空气中移出二氧化碳的方法;US 2012/0174778公开了一种利用垂直升降机的二氧化碳捕集/再生方法;以及W02010022339公开了一种二氧化碳捕集方法和设备。

[0006] 一个具体的方式基于固体的、化学功能化的吸着剂材料上的循环吸附/脱附过程。例如,在W02010/091831中,公开了基于胺功能化的固体吸着剂材料以及利用该材料的循环吸附/脱附过程的用于从环境空气提取二氧化碳的结构。

[0007] 其中,吸附过程在其中空气流过吸着剂材料并且包含在空气中的CO₂的一部分被化学结合在吸着剂的胺功能化表面的环境条件下进行。在之后的脱附期间,该材料被加热到约50至110℃,并且通过施加真空或将吸着剂暴露于吹扫气流来降低吸着剂周围的二氧化碳的分压。由此,从吸着剂材料中移出并以富集形式获得之前捕集的二氧化碳。

[0008] 在W02012/168346A1中,公开了一种基于胺官能化纤维素的吸着剂材料,其可以用于上述过程。

[0009] 一般而言,对于基于吸附的气体分离过程,期望对气流几乎不产生压降的吸着剂材料的构造以使泵送气体所需的能量最小化并且同时在吸着剂和气流之间实现最大接触以使要从气流中移出的组分的传质速率最大化。典型的构造包括具有几十厘米至几米的典型长度的填充床柱或流化床,其通常对气流造成几千帕斯卡至最多几巴的压降。

[0010] 如果从气流中移出痕量组分,则对压降的要求可能变得甚至更为苛刻。特别地,所有的DAC方式都具有一个共同的主要挑战,即必须要使非常大的空气体积穿过任何捕集系统以从空气中提取一定量的CO₂。其原因是大气空气中的CO₂的浓度非常低,目前为390至400ppm,即大致为0.04%。因而,为了从大气中提取1公吨CO₂,必须使至少约1400000立方米的空气穿过捕集系统。这进而意味着在经济上可行的捕集系统必须对穿过它们的空气流具有非常低的压降。否则,用于泵送空气的能量需求会使该系统不经济。然而,任意的低压降构造不应损害系统的传质性能。

[0011] 虽然对于DAC过程具有有前景的性能的许多材料通常为颗粒形式,但是将它们布置在具有通常几十厘米至几米的长度的常规填充床柱或流化床中通常会是不可行的,原因是所产生的压降会超过容许极限一个或几个量级。

[0012] 另一方面,在用于气流的颗粒过滤器的领域、特别是用于排放气体的灰颗粒过滤器的领域中,开发了通常被称为“壁流”过滤器的通道式过滤器结构,参见例如EP 0 766 993 A2。在这些结构中,气流通过入口通道进入结构,穿过多孔壁,并且通过出口通道离开结构,其中灰颗粒被截留在多孔壁处。

[0013] 在气体分离和吸附的情形中也开发了包含吸着剂材料的整体结构(例如W02010/027929 A1、US 8,202,350 B2)。

发明内容

[0014] 本发明涉及一种用于通过吸附进行气体分离的颗粒状吸着剂床的结构,所述结构能够实现在穿过该结构的气流上的非常低的压降和在气相和吸着剂材料表面之间的非常高的传质速率两者。本发明结构的基本原理是其中吸着剂材料的颗粒形成非常短的填充床的布置,例如长度为0.5至2.5cm,待分离的气流穿过该填充床。然而,以单层布置的这样的床导致非常大的、在技术和经济上不可行的总吸附系统的几何结构。

[0015] 相应地,提出了一种用于用于从包含第一气体、通常为二氧化碳以及不同于所述第一气体的其它气体的混合物、通过为空气或烟道气的混合物中分离第一气体的气体吸附单元,所述气体吸附单元用于循环吸附/脱附过程并且还使用用于气体吸附的松散颗粒状吸着剂材料。在该单元中,所述颗粒状吸着剂材料布置在至少两个堆叠层中,并且每个层都包括能透气的但是不能透过松散颗粒状吸着剂材料的两个柔性织物材料片,所述片或者安装在刚性框结构上或者利用它们之间的间隔物或间隔元件以自支撑方式形成层,它们大致平行地布置从而限定层的入口面和层的出口面,布置的距离为0.5至2.5cm,并且包围颗粒状吸着剂材料位于其中的腔。所提出的单元具有供气体混合物的流入物进入的气体入口侧或气体入口歧管和供气体流出物离开单元的气体出口侧或气体出口歧管,流入物和流出物之间的气体通路被限定在单元内以穿过至少一个层。换言之,进入单元的气体在任何情况下都必须穿过所述层中的一个并且在标准吸附操作中没有旁路,旁路可以通过相应的阀实现以用于清洁和/或脱附过程。

[0016] 所述层以如下方式布置在单元中:流入物穿过入口面,然后穿过位于各个层的腔中的颗粒状吸着剂材料,然后通过出口面离开各个层(以形成气体流出物)。另外,层以如下方式布置:相邻的层的入口面彼此面对从而包围气体入口通道并且出口面彼此面对从而包围出口通道。在大致垂直于主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上测量的在限定

所述通道的入口面和/或出口面之间的平均距离(定义为面对这些面的全表面范围内的距离的平均值)分别为0.5至5cm。而且,在平行于主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上入口面和/或出口面的长度分别为所述层中的片之间的距离的至少10倍(或甚至为40、50、80或100倍)。

[0017] 与本发明提出的单元不同,现有技术的单元(例如参见W02009/148872 A2、US6,379,437 B1)使用包埋到供气流穿过直的流通式通道的结构化吸附床中的颗粒状吸着剂材料。在这些吸附床构造中,必须通过大致垂直于气流的流动方向的扩散将待通过吸附从气流中移出的物质从气流输送到吸附剂材料。在这些装置中并未迫使气流在离开装置前穿过相应的吸着剂材料层。然而,如果待从气流中移出的物质的浓度非常低(例如空气中的CO₂),则从气流到吸着剂床的浓度梯度小,这限制可实现的传质速率并且需要长的停留时间,进而可使该过程变得不经济。

[0018] 利用本发明公开的其中引导并迫使气流穿过由粒状吸着剂材料构成的通道的结构,可以克服由扩散引起的传质限制,并且相对于现有技术可以显著增加从空气流到吸着剂材料表面的例如CO₂的传质速率。同时,与常规的填充柱床构造相反,可以使本发明结构上的压降保持得低。

[0019] 此外,由于一些现有技术如W02009/148872 A2依赖于所吸附的物质从主气流到吸着剂材料层中的扩散,所以这些现有技术结构的吸着剂材料层的厚度通常被建议为非常小,即优选3mm,以使传质限制最小化。然而,这样的薄吸着剂材料层制造昂贵且精细,并且不耐久。本发明的一个重要优点在于如下事实:以如下方式采用可更容易制造的结构、即包含比现有技术建议的更厚的吸着剂材料层(例如0.5至2.5cm)的结构:不损害待吸附到吸着剂材料表面的物质的传质(因为气流穿过吸着剂材料层),而如果利用更厚的、可更容易制造的吸着剂材料层实施基于扩散的现有技术结构会损害待吸附到吸着剂材料表面的物质的传质。

[0020] 另外的现有技术装置(例如W02010/027929 A1、US8,202,350 B2)使用其中能够引导气流穿过多孔吸着剂材料层的结构,但是这些结构基于为在第三维度上挤出的基本上2维的结构的挤出式整体结构。在这些结构中,吸着剂材料为整体结构,例如为凝胶形式或沉积在通道壁上,因此其不是松散的。此外,这些结构通常由单一材料挤出,并且挤出过程不允许对任意的材料进行组合来构建该结构。

[0021] 本发明的结构相对于现有技术的挤出式整体结构具有几个优点。

[0022] 第一,基于挤出式整体材料的结构不能呈现更为复杂的3维结构,例如具有通过柔性织物片限定的松散颗粒状吸着剂材料的各个层的堆叠体。这进而意味着,现有技术的结构不能呈现本发明的结构的几何结构,例如连接至管道并且被包埋在包围在两个织物材料层之间的吸着剂材料层中的传热结构(见下文)。

[0023] 第二,现有技术结构不能由多种不同的材料组合容易地构建,如本发明的结构那样,其相应的优点在下文详细列出,例如优化的热质量/热容量、优化的传热结构的热导率等。特别地,与现有技术相反,包围吸着剂材料的柔性织物材料的并入允许(i)使用将吸着剂材料保持为薄的均匀层形状的柔性的和在一定程度上可伸展的织物片,即使颗粒层的体积在操作期间有一定程度的收缩或膨胀(例如通过材料的干燥和润湿);和(ii)调整织物片以刚好不可透过吸着剂材料但同时非常薄并且对流过它们的气流施加非常低的压降。与此

相反,现有技术的整体结构的固定的刚性通道(i)不能适合于收缩和/或膨胀的吸着剂填充,和(ii)相比优化的柔性织物片通常会更厚或具有更低的供气流穿过的孔隙率,这是因为现有技术的整体结构将需要更致密的结构来维持其刚性结构。

[0024] 第三,现有技术的整体结构可能经受绕过吸着剂材料层的大量流动,从而导致减少的吸附过程期间的传质。其原因在于,在吸着剂材料与刚性结构如整体材料的壁接触的那些位置处,可能形成吸着剂材料中的小腔(例如在填充或涂覆过程期间),这降低这些位置处的对空气流的阻力并进而引起穿过它们的旁路流动。在本发明的结构中,可以使吸着剂材料的填充内侧的壁的数目保持为比现有技术的结构小得多。

[0025] 第四,所提出的与用于界定层的柔性织物相结合和与具有特定选择的层厚度和通道宽度的堆叠布置相结合的松散颗粒吸附材料的使用允许提供非常稳健、低压降、易于操作和低制造成本的具有高吸附和脱附过程效率的装置,所述装置的几何结构可以被特定地调整以满足针对工艺的需要。这与其中吸着剂材料不是以松散的形式而是以固化多孔整体形式提供的整体结构相反,所述整体结构在制造过程中受到多得多的限制,并且由于吸着剂材料分别在通道或在其壁处的固定局部布置,所述整体结构不允许容易地制造、容易地清洁、再生等。特别地,本发明的堆叠单元可以在垂直于气流主方向的一个方向上(即堆叠方向)基本上被任意地延伸而不会使制造过程复杂化。这与现有技术的挤出式整体结构相反,如果增大垂直于气流主方向的尺寸,则该挤出式整体结构需要更大的冲模板。

[0026] 而且,由于上文列出的本发明的结构与现有技术的挤出式整体结构的根本差别,本发明的结构相对于现有技术的挤出式整体结构可以存在其它的优点。

[0027] 根据所提出的单元的第一优选实施方案,在平行于主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上入口面和/或出口面的长度分别为层中的片之间的距离的至少40倍。

[0028] 根据另一优选实施方案,柔性织物材料是织造的或非织造的纺织材料,优选分别地基于聚合物纤维或纱线,最优选分别地基于以PET和/或PE为基础的纤维或纱线,或者柔性织物材料由基于纤维素的材料、特别是纸质材料制成。柔性织物材料的层具有25至500 μm 的优选厚度。

[0029] 优选地,多于5个、优选多于10个、最优选多于20个层(5)大致彼此平行地堆叠在所述单元中,优选通过利用对应框的堆叠体进行堆叠;和/或以0.2至15°、优选0.5至10°的相对倾斜角堆叠。在后一情况下,对应的入口通道可以在主气体流入物方向上汇聚,并且对应的出口通道可以在所述主气体流出物方向上变宽。在该情况下入口通道基本上在其下游端处被彼此(直接)接触的相邻的层的侧边缘闭合,并且出口通道在其上游端处被相邻的层的侧边缘闭合。换言之,在垂直于气流和平行于层平面的方向上观察单元,层布置为锯齿形。

[0030] 层可以是大致彼此平行地堆叠的基本上平面的结构,或者其中所述层是彼此同心布置的基本上圆柱形或椭圆形的结构。

[0031] 间隔物可以位于所述层中以用于限定层的面之间的距离,所述间隔物优选为刚性杆或轨道结构,最优选为T形杆、H形杆、C形杆或Z形杆的结构,或者由片之间的接合部和/或接缝提供。

[0032] 至少一个层、优选所述层中的大部分、最优选所有的层设置有初级热交换元件,优选为容纳热交换流体的管道形式,最优选与用于增加吸着剂材料和热交换元件之间的传热的次级热交换元件相结合。

[0033] 初级热交换元件和/或次级热交换元件也可以用作框结构和/或片。初级热交换元件和/或次级热交换元件可以被整合到框结构中,从而使其强化并防止下垂。此外,初级热交换元件和/或次级热交换元件可以与织物材料结合以防止在填充吸着剂材料时膨出并且在一些实施方案中强化框结构。

[0034] 初级热交换元件和/或次级热交换元件还可以基于扩张的材料,优选基于网状金属,如波纹状网状金属。

[0035] 松散颗粒状吸着剂材料优选是胺改性的颗粒状材料,优选基于纤维素,更优选基于胺改性的纳米纤维化纤维素,平均粒径为60至1200 μm ,以用于吸附二氧化碳。

[0036] 框可以设置有所述松散颗粒状吸着剂材料填充到其中的孔,并且所述孔的开口在填充吸着剂材料之后闭合。

[0037] 所述单元还可以包括环绕的笼状物,优选由柔性(袋状)材料或刚性(框笼状)材料制成的环绕的笼状物,所述笼状物除用于流入物的气体入口开口和用于流出物的气体出口开口之外是气密性的,并且优选附接至用于脱附过程的真空单元,其中优选地入口开口和/或出口开口设置有可控的盖或阀以用于吸附阶段和脱附阶段之间的转换。该特征有助于本发明的结构在如下循环吸附/脱附过程中操作:在吸附期间使空气通过所述盖或阀流过结构并且在脱附期间使结构相对于环境密封并且可以将结构加热和/或暴露于减压或增压和/或暴露于不同的气氛,如吹扫气体。

[0038] 每个层的片优选以0.5至1.5cm的距离设置,和/或其中在大致平行于主气体流入物方向和主气体流出物方向的方向上测量的相邻的入口面和/或出口面之间的平均距离(即通道的宽度)分别为0.5至1.5cm。

[0039] 另外,本发明涉及这样的单元用于从空气和/或来自排放气体的烟道气中提取二氧化碳的用途。

[0040] 本发明的其它实施方案在下文以及在从属权利要求中进一步列出。

[0041] 通过吸着剂材料的多个层形成的堆叠体可以具有多种几何形式,例如矩形(图1、图6)、立方形或圆柱形(图7)。供气流进入结构的气体入口侧或者可以由气体入口歧管形成,或者可以对环境开放。供气流离开结构的气体出口侧或者可以由气体出口歧管形成,或者可以对环境开放。

[0042] 根据本发明的一个实施方案,包围颗粒状吸着剂材料的柔性织物材料的两个层安装在刚性框结构(例如通过塑料的注塑成型制造的)上,所述框结构形成吸着剂层的几何形状(图1)。

[0043] 根据本发明的另一实施方案,优选地柔性织物材料的两个层形成吸着剂材料的层而不使用刚性结构,而是通过采用织物材料的两个层之间的几个间隔物或隔片来形成。这些间隔物可以为各种几何形状,并且可由各种材料形成。在一个实施方案中,距离保持物可以是长度为吸着剂层的厚度的小塑料圆柱体。在另一实施方案中,间隔物可以由长丝的纱线制成,并且织物的两个层可以通过缝纫保持在一起。

[0044] 本发明的一个优点在于,通过堆叠非常薄的吸着剂层,颗粒状吸着剂材料可以以几何上紧凑的形式布置,同时气体穿过吸着剂材料的流动路径的长度较小。本发明由此应用将由壁流型整体结构已知的堆叠体的紧凑形式的非常大的表面区域布置到由颗粒材料构建的结构

[0045] 例如,如果将 1m^3 的吸着剂材料布置在床长度为 1cm 的单个填充床中,则这会导致 100m^2 如 $10\text{m} \times 10\text{m}$ 的床横截面积。另一方面,如果将相同量的材料布置在100个堆叠的、每个具有 1cm 厚度和 1m^2 面积且在它们之间具有 1cm 宽的入口通道和出口通道的层中,则这会导致 $1\text{m} \times 1\text{m} \times 2\text{m}$ 的总堆叠体尺寸,这紧凑得多并且因此具有小得多的占地面积。同时,堆叠的布置明显有利于气体分布。气流朝 100m^2 大的床的底部区域的均匀分布会需要过多的管道输送,而将气流朝 $1\text{m} \times 1\text{m} \times 2\text{m}$ 堆叠体的入口引导所需的管道输送会较小。这种考虑同时证明:为了得益于堆叠体布置的紧凑性,在气流主方向(平行于吸着剂层)上的吸着剂层和气体入口通道和气体出口通道的长度需要明显更大,例如为吸着剂层厚度的至少10倍。

[0046] 本发明的另一优点在于:由于该结构是作为各个层的堆叠体构建的(与例如由单一材料挤出或浇铸的其它现有技术流动结构相反),该结构可以由多种材料和多种材料组合来构建。例如,限定吸着剂材料的层的几何结构的框可以由刚性的、机械稳定的轻质材料制成,而包围吸着剂材料层的优选柔性织物材料的两个层可以由具有期望的针对空气流和吸着剂材料颗粒的渗透性能的不同材料制成。例如,形成吸着剂层的几何结构的材料可以是刚性材料,而形成包围吸着剂材料层的两个织物层的材料可以是能够实现吸着剂材料层的不同形式如具有弯曲外表面的袋状形式的柔性材料。它可以进一步补偿如上所述过程期间由于颗粒的收缩或膨胀引起的吸着剂材料填充的体积变化。这进而允许吸着剂材料层的几种不同的几何结构,这是利用包围吸着剂材料的刚性层所不能获得的。同时,可以包含在吸着剂层中的传热结构可以由具有有利的热性能如高热导率的另一材料制成。

[0047] 根据本发明的一个方面,可以使用使总结构的热质量最小化的材料组合。这样的设计是有利的,原因是如果在循环的温度摆动过程中使用该结构,则它会降低能耗。

[0048] 根据本发明的一个优选实施方案,本文公开的结构用于从大气空气中提取 CO_2 。在该优选的实施方案内,该结构在循环的吸附/脱附过程中操作,其中在吸附步骤期间空气流通穿过该结构并且包含在空气中的 CO_2 的一部分结合在包含于该结构的吸着剂材料层中的吸着剂材料表面。在典型的工艺条件下,吸附步骤耗费2个小时,空气流中平均约40%的 CO_2 被提取,并且每 dm^3 吸着剂材料吸附约0.3摩尔 CO_2 。根据这些值,穿过吸着剂层的空气速度 $u_{\text{空气}}$ 可以被确定为吸着剂层厚度 d 的线性函数,并且大致为

$$[0049] \quad u_{\text{空气}}(\text{m/s}) = 0.03\text{m}/(\text{s} \times \text{cm}) \times d(\text{cm})$$

[0050] 同时,对于典型的吸着剂材料,穿过吸着剂层的压降 Δp 大致为空气速度和吸着剂层厚度的线性函数,如下式所示:

$$[0051] \quad \Delta p = 1.2\text{kPa}/\text{cm}/(\text{m/s}) \times u_{\text{空气}}(\text{m/s}) \times d(\text{cm})$$

[0052] 因此,总压降随着吸着剂层厚度的平方而增加。对于 1cm 的厚度,所得总压降为约 36Pa ,而对于 5cm 的厚度,总压降为约 900Pa ,其已经为对于经济的DAC应用而言过大约一个量级。对于下限,远低于 0.5cm 的吸着剂层厚度在制造上变得非常昂贵。这进而暗示着, 0.5 至 2.5cm 的优选吸着剂层厚度的较窄范围是本发明的一个重要方面,而这从现有技术中绝不是显而易见的。

[0053] 然而,虽然本文公开用于从大气空气中提取 CO_2 的结构的应用是本发明的一个优选实施方案,但是重要的是本发明不限于该应用。相反,本发明的结构还可以用于其它应用,例如从烟道气、排放气体、工业废气中分离 CO_2 或从这些或其它气流中分离不同于 CO_2 的其它组分。

[0054] 根据本发明的一个实施方案,气体入口通道和气体出口通道由形成吸着剂层的几何形状的刚性框结构(例如通过塑料的注塑成型制造的)形成,其上安装有包围吸着剂材料的柔性织物材料的另外两个层。在该实施方案中刚性框结构的一个重要功能在于如下事实:它们为胶合或熔接柔性织物材料提供了足够的表面(例如框内的棒、杆或轨道结构),这进而为柔性织物材料提供了足够的张力以使吸着剂材料保持为具有较均匀厚度的层。刚性框结构可以包含固定两个框结构之间的距离的间隔物,所述距离同时为两个框结构之间的入口通道和出口通道的宽度。刚性框结构还可以包含使入口通道和出口通道相对结构外侧(除了其入口表面/出口表面之外)密封的结构。入口通道和出口通道可以通过彼此堆叠框来形成。

[0055] 根据本发明的一个实施方案,颗粒状吸着剂材料的层以锯齿形方式堆叠,如上文所述的(图2)。该实施方案的优点在于,与具有恒定宽度的气体入口通道和气体出口通道的情况相比,气体入口通道和气体出口通道中的气体速度沿气流的主流动方向更均匀。这是因为,由于部分气流通过吸着剂材料层离开入口通道,所以气体体积流量在主流动方向上沿气体入口通道降低。同时,由于部分气流从吸着剂材料层进入出口通道,所以体积流量在主流动方向上沿气体出口通道增加。该实施方案导致本发明结构中的吸着剂材料层上更均匀分布的压力梯度,因此导致更为均匀的穿过吸着剂材料层的流动,这确保在吸附过程期间最有效地利用吸着剂材料。

[0056] 根据本发明的一个优选实施方案,本发明的结构包括初级传热结构和优选的次级传热结构,所述次级传热结构优选位于吸着剂材料层内或其侧面(图3)。传热结构可以由具有高热导率的材料如金属、例如铜或铝制成。例如,次级传热结构可以由放置在吸着剂材料内的可透过结构的一个或几个层或片构成。这些片例如可以由穿孔金属、网状金属、金属丝网、金属网格或格栅构成。此外,次级传热结构可以由蜂窝状结构如铝蜂窝状结构构成。

[0057] 用于在吸着剂材料层内使用的一种可能的次级传热结构基于优选大致垂直于颗粒状吸着剂材料层的平面排列的翅片。如果该平面是大致水平排列的,则该翅片是竖直排列的。以这种构思,形成次级传热结构的竖直翅片与包含优选的铝管道或由优选的铝管道构成的初级传热结构机械结合。

[0058] 垂直于织物材料平面的作为吸着剂材料层和框中的次级传热结构的竖直翅片的并入在图20中示意性示出。首先,由于大部分翅片和管式热交换器是限于气体侧的传热,所以它们具有非常大的翅片的表面积,这使得在翅片之间必须有约1mm的薄间隙。如已经通过热模拟确定的,在用于DAC应用中的吸着剂材料中的优选传导距离为约3至8mm或5mm,从而导致优选4至15mm、更优选5至12mm或10mm的传热结构之间的距离。次级传热结构的翅片之间5至12mm或10mm的间距代表传热结构的热质量和传热效率之间的良好且优选的平衡,并且使这些结构因此适合于DAC应用。此外,通常使用的约1mm的翅片之间的间距可以代表对有效的空气流动横截面的限制,这可以产生可能对于DAC而言不合适的空气流动速度和压降。通过将次级传热结构的翅片间距增加至上述限定的范围,可以增加气流穿过吸着剂材料层的有效横截面积,从而降低气流速度和将吸着剂材料层上的压降降低至对于DAC应用而言可行的水平。这对于一些DAC应用而言可能是一个重要的要求。

[0059] 其次,通过并入翅片作为框中的次级传热结构,可以增加吸着剂材料层的厚度,原因是在竖直方向上没有传热限制。以该方式,只要将穿过吸着剂材料层的压降维持在可接

受的范围内,就可以增加吸着剂材料层的厚度,从而减少用于给定的堆叠体高度的框数目和每单位吸着剂材料的成本和热质量。初级传热结构的管道直径可以比吸着剂材料层薄,如图20所示的。在该构造中,管道不与织物层结合,而是在每个框中形成多个分开的吸着剂室。有益结果是,由于吸着剂可以穿过管的周围,所以可以通过一个角处的一个孔来用吸着剂材料填充框。为了支持这样的填充构思,可以对次级传热结构(10)的竖直翅片穿孔(见图20a)以允许吸着剂材料在它们之间穿过并通过它们。例如,由穿孔金属蜂窝状结构的制造知道薄的穿孔金属片。这样的设计代表相对于放置在框中间的上述平面次级传热结构的进一步改进,上述平面次级传热结构通常将最大吸着剂材料层厚度限制为约10mm。此外,当前的设计需要多个吸着剂材料填充口。

[0060] 第三,由于次级传热结构的翅片的间距,织物材料可以在短的距离内与所述翅片结合,这防止在填充的吸着剂的重量下膨出。有益结果是入口通道和出口通道具有界定更好的和更规则的几何结构。这与其中织物材料最多可以每隔100mm结合的其它设计相反,在该距离范围内基本上不能避免吸着剂材料重量下的膨出,从而可能阻塞入口/出口通道。此外,通过使翅片沿框的较长边缘排列并且使它们与织物材料结合可以获得结构稳定性。以该方式,次级传热结构的翅片用作具有横撑的芯,其将载荷传递到张紧的织物材料。这明显改善框的刚性和稳定性。

[0061] 翅片和管式热交换器的制造技术可以涉及将管道放置到翅片中的孔内,并且使管道局部膨胀以使得在管道和翅片中发生塑性变形,由此将翅片固定在管上。通常,一个翅片跨越几个管道。这通过将翅片放置在多个直的管道上、使管道膨胀和利用焊接或钎焊的弯管接头连接所述管道段来实现。以该方式,在多通翅片和管式热交换器中实现强的机械连接和良好的热连接。该过程已经实现工业自动化并且也可以适于DAC应用。

[0062] 用于制造待用于DAC中的结构的一种替代过程在下文描述并且在图21中示出。将次级传热结构的数组翅片装配在初级传热结构的管上,如在常规制造过程中一样,组之间的间距为“L”(图21a)。应用常规的管道膨胀技术以将翅片固定在管道上。之后,可以使装配有翅片的管弯曲成常规框设计中期望的初级传热结构的形式(图21b)。在弯曲的状态下,翅片以小的间隙隔开,这不对到吸着剂中的传热造成明显损害。由于弯头没有翅片,所以它们可以根据当前的框设计被放置到框轮廓中。以该方式,可以由一个连续的管制造管翅片式热交换器而不需要焊接或钎焊过程。

[0063] 此外,较厚的吸着剂材料层需要较厚的框轮廓,这允许较大的填充孔,从而明显加速吸着剂材料的填充。利用10mm的C型框,填充孔可以为6mm,并且所得填充管内直径可以是4mm,其可以代表对填充期间吸着剂材料的流动的明显限制和吸着剂材料填充时间的相应增加。20mm框厚度能够支持使用具有例如14mm内直径的16mm填充孔。

[0064] 而且,次级热交换结构可以由与吸着剂材料混合的具有良好热导率的粒状材料构成。

[0065] 可以包含在次级热交换结构中或与次级热交换结构连接的初级热交换结构可以是能够供传热流体、如水或水/乙二醇混物流过的管道(图3、图4)。管道例如可以是弯曲的铜管或铝管或橡胶软管或塑料软管。通过所述传热流体,传热结构可以被外部加热源或冷却源、如热传热流体或冷传热流体的罐快速加热或冷却。

[0066] 并入结构中的所述传热结构有助于在包括温度摆动的循环吸附/脱附过程中操作

本发明的单元,原因是它允许在吸附/脱附循环的各个步骤之间快速加热和冷却颗粒状吸着剂材料。经由穿过所述管道的传热流体将热从传热结构转移走和将热传递至传热结构的可能性提供了对并入本发明的单元的其它过程或部分设备的重要接口,原因是它允许并入通常以热流体流或冷流体流的形式可用的各种加热源和冷却源。

[0067] 优选地,并入本发明结构中的传热结构与各个吸着剂材料层中的颗粒状吸着剂材料的基本上所有部分都处于良好的热接触,使得加热和冷却吸着剂材料的时间保持为最少。优选地,按如下方式将传热结构构建和并入到本发明的结构中:基本上所有的吸着剂材料都可以在少于60分钟的时间内、更优选在少于20分钟的时间内被加热或冷却75K。

[0068] 如果初级热交换结构由包含在每个层中的管道构成,则管的末端可以被连接至包含在每个框结构中的圆柱形元件。在堆叠层时,可以将这些圆柱形元件彼此连接,优选利用O形环连接,从而形成将传热流体传递至各个层中的管和从各个层中的管转移走的主干管线。由各个圆柱形元件形成的那些主干管线可以具有1至5cm的直径。此外,初级热交换结构和次级热交换结构的管道可以在注塑成型过程期间直接被包含在框结构内。根据本发明的另一实施方案,每个吸着剂层的初级传热结构可以与自身连接至传热流体进料和返回管线的传热流体的进料和返回分配器耦接。根据本发明的另一实施方案,放置在吸着剂材料层内的传热结构形成颗粒状吸着剂材料的层的部分或全部几何形状和/或用作用于包围吸着剂材料层的柔性织物材料的两个层的支撑体。例如,传热结构可以由波纹状网状金属制成,其中波纹部的底峰和顶峰用作织物材料的安装表面(图5)。作为另一实例,传热结构可以由具有与吸着剂材料相同的厚度的铝蜂窝状结构制成。织物材料的两个层可以附接到该蜂窝状结构,例如通过胶合或熔接。该实施方案的一个优点在于,由于传热结构同时实现两个功能(传热和织物层的支撑体),所以使形成本发明的结构所需的材料的量最小化。这进而导致本实施方案的结构的最小化的热质量,从而导致减少的用于加热结构的能耗。

[0069] 根据本发明的一个实施方案,吸着剂材料层具有矩形形状,例如具有1m边缘长度和1cm厚度的方形,并且由层形成的堆叠体具有矩形块状形式,例如 $1\text{m} \times 1\text{m} \times 1\text{m}$ (图6)。

[0070] 根据本发明的另一实施方案,吸着剂材料层具有带中孔的圆盘的形状,例如圆盘的直径为1.5m且中孔的直径为0.6m,并且由层形成的堆叠体具有圆柱体形状,例如直径为1.5m且长度为2.5m(图7)。在该实施方案中,由堆叠的中孔形成的气体入口歧管和气体出口歧管可以具有位于圆柱形堆叠体周围的环的形式。

[0071] 根据本发明的另一实施方案,吸着剂材料层具有同心环面的形状,并且由层形成的堆叠体具有圆柱体形状,例如直径为1.5m且长度为2.5m(图8)。

[0072] 根据本发明的一个实施方案,包围吸着剂材料层的柔性织物材料层同时执行阻止入口气流中的颗粒如灰尘颗粒进入吸着剂材料中的颗粒过滤器的功能。该实施方案可以有利地用于其中入口气流的过滤对于保护吸着剂材料而言是必需的应用,例如对于从大气空气吸附 CO_2 的情形。在该实施方案中,因此不需要另外的过滤结构。由于织物片非常高的表面积和较低的通过它们的流动速度(见上文),由于灰尘负载在片上累积的压力较小。

[0073] 根据本发明的一个方面,穿过包围在吸着剂材料层的入口面和出口面之间的气体入口通道和气体出口通道的气流的压降明显小于穿过吸着剂材料层的气流的对应压降(优选为其至多五分之一、更优选至多十分之一)。该方面的优点是吸着剂材料层上更均匀分布的压力梯度和因此更均匀分布的穿过吸着剂材料层的流动,这确保了在吸附过程期间吸着

剂材料的最有效利用。

[0074] 根据本发明的一个实施方案,位于吸着剂层内的支撑织物材料的两个层的刚性框结构的元件(例如加强筋/棒)中的至少一些具有H、C或Z型材形状或类似的形状。该实施方案具有如下重要优点:由于潜在的旁路流动的路径比在吸着剂层中的直元件的情况下明显更长,所以可以减少可能在包含于吸着剂层中的边缘处发生的绕过吸着剂材料主体层的旁路流动(图9)。

[0075] 根据本发明的一个实施方案,按以下方式构建吸着剂材料层和它们对织物材料层的包围:吸着剂材料可以通过一个或几个孔填充到层中,所述一个或几个孔优选在吸着剂材料层的边缘处。在该实施方案内,位于吸着剂层内并且可以潜在地形成吸着剂材料层内的各个室的支撑织物材料的两个层的刚性框结构的元件(例如加强筋/棒)具有一个或几个孔,通过所述一个或几个孔,优选具有良好的流动性性能的颗粒状吸着剂材料可以在填充过程期间在室之间穿过。此外,如果传热结构由蜂窝状结构制成,则蜂窝状结构的各个室的壁可以包括使所述室相互连通并且有助于用颗粒状吸着剂材料填充结构的孔。

[0076] 根据本发明的一个方面,制造吸着剂材料层的方法包括通过一个或几个孔将颗粒状吸着剂材料填充到包围在织物材料的两个层之间的层中,所述一个或几个孔优选在吸着剂材料的边缘处,优选通过使用加压空气来进行填充过程。

[0077] 根据本发明的一个实施方案,通过所述堆叠体来支撑包围吸着剂材料层的堆叠体的壳或笼状物以承受特定工艺条件下从外部施加在容器上的真空力。

[0078] 根据本发明的一个实施方案,打开或密封气体入口侧或气体入口歧管和气体出口侧或气体出口歧管的盖或阀可以在堆叠体的正面区域的至少50%、优选至少75%、更优选至少90%的范围内打开(在气流的方向上观察)。

[0079] 本发明的一个方面包括使用前文描述单元的、从气流中移出组分的循环吸附/脱附过程。在本发明的一个优选实施方案中,该单元用于利用基于胺的吸着剂材料从空气中移出CO₂的过程。

[0080] 在利用这样的单元的典型循环吸附/脱附过程中,吸附可以在环境条件下进行,例如在-30至40℃的温度范围内和0.7至1.3巴的绝对压力下进行。在吸附二氧化碳或二氧化碳和水蒸气之后,可以通过将吸着剂材料加热至例如50至120℃、并且通过凭借将绝对压力降低至例如1至250毫巴abs、即施加真空来降低吸着剂材料周围CO₂的分压、和/或将吸着剂材料暴露于吹扫气流来使吸着剂材料再生或脱附。如果通过加热吸着剂和施加真空来实现脱附,则总的循环过程被称为温度-真空摆动(TVS)过程。如果通过加热吸着剂和将其暴露于吹扫气流来实现脱附,则总的循环过程被称为温度-浓度摆动(TCS)过程。

[0081] 在本发明的一个优选实施方案中,使用该结构用于从环境空气中移出CO₂的TVS过程。

附图说明

[0082] 下文将参考附图描述本发明的优选实施方案,附图用于举例说明本发明的优选方案而非用于对其进行限制。在附图中:

[0083] 图1显示本发明的一个优选实施方案的主要几何结构的横截面,其包括颗粒状吸着剂材料的层,每个层都被包围在优选柔性的织物材料的两个层之间,以堆叠体的形式布

置以形成气体入口通道和气体出口通道；

[0084] 图2显示本发明的一个实施方案的横截面，其中颗粒状吸着剂材料的层布置为“锯齿形”构造；

[0085] 图3显示放置在吸着剂材料层内的连接至可以供传热流体流过的管道的传热结构的横截面；

[0086] 图4显示网状金属片形式的连接至可以供传热流体流过的管道的传热结构的一个实施方案的3D视图；

[0087] 图5显示放置在吸着剂材料层内的波纹形状的传热结构，其中波纹部的底峰和顶峰用作用于包围吸着剂材料的织物材料的安装表面；

[0088] 图6显示本发明的一个实施方案的横截面，其中吸着剂材料层具有矩形形状，并且由层形成的堆叠体具有矩形块状形式；

[0089] 图7显示本发明的一个实施方案的分解视图，其中吸着剂材料具有带有中孔的六边形形状，并且由层形成的堆叠体被包围在圆柱形容容器中；

[0090] 图8显示本发明的一个实施方案的横截面，其中吸着剂材料层具有同心圆环的形状，并且由层形成的堆叠体具有圆柱体形状；

[0091] 图9显示一个吸着剂材料层的横截面，其中位于吸着剂层内的刚性框结构的元件具有使潜在的旁路流动的路径长度延长的Z型材形状；

[0092] 图10显示单个吸着剂材料层框的顶视图；

[0093] 图11显示单个吸着剂材料层框的横截面；

[0094] 图12显示本发明的一个具体实施方案的吸附穿透曲线；

[0095] 图13显示在用于从大气空气中提取CO₂的过程的脱附步骤期间的CO₂脱附流动；

[0096] 图14显示在用于从大气空气中提取CO₂的过程的脱附步骤期间脱附流中的CO₂浓度；

[0097] 图15显示垂直于空气流动方向所观察的“锯齿形”堆叠体的实例，其显示安装螺栓、楔形物和密封组件；

[0098] 图16显示平行于空气流动方向观察的堆叠体，其在框之间具有楔形物以在负载荷下维持通道几何结构；

[0099] 图17示意性显示用于确定初级传热结构和次级传热结构的尺寸的热模型；

[0100] 图18显示传热流体分配器在返回管线处整合到“锯齿形”堆叠体中；

[0101] 图19显示脱附过程中初级传热结构和网状金属次级传热结构的温度曲线；

[0102] 图20为用于改善传热的具有翅片的传热结构，其中在a)中为沿初级交换系统的管道的视图且在b)中为沿翅片的侧视图；和

[0103] 图21为制造过程图示，其中在a)中为所示出的弯曲之前的结构和在b)中为最后的弯曲结构。

具体实施方式

[0104] 实施例1:矩形堆叠体形式的本发明的工作实施例

[0105] 根据一个工作实施例，结构由彼此堆叠以形成包括入口通道、出口通道和吸着剂层的矩形块状堆叠体的吸着剂材料矩形层构成。在该实施例中，描述了该实施例的制造和

组装以举例说明可用产品形式的本发明用于从环境空气中提取CO₂的适用性。

[0106] 各个吸着剂材料层由刚性框结构形成,每个框结构包括由不锈钢型材制成的具有0.5m×0.6m边缘长度和1cm高度的矩形框。这样的单个框的顶视图在图10中示出,对应的横截面在图11中示出。总的结构的制造和组装包括以下步骤:

[0107] 1.通过焊接不锈钢型材来制造框结构(例如为了高体积制造,也可以通过塑料或铝的注塑成型来制造具有相同功能的框结构,这可以明显降低制造成本);

[0108] 2.将铝金属丝网和容纳传热流体的橡胶管插入到框中以确保良好的传热;

[0109] 3.将非织造织物的层用双组分胶黏剂胶合到框结构的每侧(顶侧和底侧)上。

[0110] 4.根据W02012168346A1中公开的程序的放大版本来制造基于胺改性的纤维素纤维的吸着剂材料:

[0111] a.从精制的纤维山毛榉木浆悬浮液中分离纤维素纳米纤维(参见W02012168346A1中的“1.纤维素纳米纤维的分离”);

[0112] b.将水解的3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷的溶液添加至具有3.2%干物质含量的纳米纤维悬浮液;

[0113] c.使溶液匀化和搅拌溶液2小时;

[0114] d.在液氮中以铜形式分批冷冻溶液;

[0115] e.将冷冻的混合物冷冻干燥48小时;

[0116] f.在氩气氛中在烘箱内以120℃处理经干燥的材料;

[0117] g.对材料进行压缩和分级以获得平均粒径为约400μm的粒状吸着剂材料;

[0118] 5.通过孔将吸着剂材料填充到框结构中,然后闭合孔;

[0119] 6.获得吸着剂材料层的稳定层,厚度为1至1.5cm;

[0120] 7.将总计26个框彼此堆叠,而隔片形成入口通道和出口通道;

[0121] 8.将堆叠体安装在内部尺寸为0.55m×0.55m×0.65m且具有用于空气流的入口开口和出口开口的矩形真空室内;

[0122] 9.将气动蝶形阀连接至所述开口中的每一个以相对于环境密封室和打开室;

[0123] 10.将入口开口连接至风扇以在吸附期间产生空气流动;此外,将室连接至真空泵以在脱附期间降低压力,并且连接至恒温调节器以在各个循环步骤期间加热和冷却堆叠体。

[0124] 在该实施例的堆叠体内,容纳约8m²的朝向气体入口通道的吸着剂材料层总表面积。虽然穿过室的设计空气流高达800m³每小时,但是穿过吸着剂层的空气流的平均速度低至0.028m/s。这确保了非常小的压降(见下文的实施例2)。

[0125] 在图1中显示了该实施例的实施方案的原理图。在图6中显示了包括26个吸着剂材料层的堆叠体的3D视图。在图10中显示了由C型材17和Z型材12构成的框结构之一的顶视图。在图11中显示了穿过框结构的横截面。

[0126] 实施例2:测定通过吸着剂层的堆叠体的压降

[0127] 对于不同的流速以实验测定施加在穿过基本根据实施例1的描述制造的结构的空气流上的压力。为此,打开两个蝶形阀,并且将可变速风扇附接至入口开口,从而产生不同的穿过堆叠体的空气流速。流速利用管内速度头计来测量,结构上的压降利用差分压力传感器来测量。对于各种体积流速观察到的压降显示在下表中:

[0128]

流速 (m ³ /h)	压降 (Pa)
200	16
400	31
600	58
800	98

[0129] 已发现,对于从空气捕集约1kg CO₂/循环所需的最高800m³/h的设计流速(见实施例3),压降保持为低于100Pa。如果在吸附过程期间平均压降为100Pa,则从大气空气中捕集1吨CO₂所需的泵送功为约80kWh(假定从空气流中捕集平均70%的CO₂且风扇效率为70%)。该能耗将对应于US\$8/吨CO₂的通气电力成本(假定电力价格为US\$0.1/kWh),这在可接受的范围内。然而,如果压降高达500Pa,则相应的US\$40的通气电力成本将超过经济过程的可容许极限。

[0130] 这显示出本发明的结构相对于常规颗粒状吸着剂材料布置、如填充床或流化床的一个重要优点,所述常规吸着剂材料布置比本发明的吸着剂填充长得多,并且通常引入几千帕斯卡至几巴的压降。

[0131] 实施例3:实施例1在循环吸附/脱附过程中的性能

[0132] 使用基本上根据实施例1的描述制造的结构用于循环温度-真空摆动吸附/脱附过程以从环境空气中提取CO₂。过程的一个循环耗费6小时,并且包括步骤吸附(3小时)和脱附(3小时)。

[0133] 在吸附步骤期间,根据上述实施例2,打开蝶形阀并且通过可变速风扇将空气吹过结构,同时记录流速。此外,利用红外检测器在真空室之前和之后测量气流的CO₂含量及其相对湿度。吸附过程期间的相对湿度较恒定,为35%至40%。气流为750至800m³/h。在吸附期间在室之前和之后的CO₂浓度(“吸附穿透曲线”)在图10中示出。

[0134] 出人意料地发现,起初,在吸附过程的前几分钟,在室出口处的CO₂浓度降低至几乎0ppm。这证明该实施方案的结构具有非常良好的性能,因为消失的CO₂浓度表明穿过该结构的基本上所有的空气流都有效穿过吸着剂材料层而没有绕过它们。如果存在大的旁路流,则仍然会包含约400ppm CO₂的该旁路流会已经与穿过吸着剂层的流部分混合并且会增加室出口处的CO₂浓度。

[0135] 系统的该行为大幅优于在利用常规的4cm直径不锈钢柱中长度为1cm的吸着剂材料的短填充床的实验中观察到的行为,在后者中出口CO₂浓度从未达到与在该实施例中观察到的一样低的值,其原因可能在于绕过的流,因为床并未固定在织物的两个层之间并且可能沿柱壁发生绕过。

[0136] 特别地,这证明在本发明中公开的结构允许产生基于3D结构的实施方案和包括不同材料的实施方案,其在操作期间表现出有利的行为并且不能从现有技术的挤出式2D结构产生。

[0137] 此外,该实施例证明,利用所提出的结构,在低于100Pa的压降下,利用可以以合理的努力制造的结构,使用颗粒状胺改性的吸着剂材料来提取包含在大气空气的流中的大部分CO₂是可能的。

[0138] 在随后的脱附步骤期间,将真空室排空至约100毫巴,然后通过使热水循环穿过塑

料管将堆叠体加热至约85℃。之后,通过真空泵将从吸着剂材料脱附的CO₂从室中恒定地泵出。利用量热质量流量计测量离开真空泵的CO₂的质量流速,见图13。还利用红外传感器测量CO₂浓度,见图14。已观察到,在将起初仍包含在系统中的空气吹扫走之后,在约30分钟脱附时间之后CO₂浓度达到传感器的饱和极限,这表明所得到的CO₂浓度为至少>99%。在完全的脱附步骤期间,回收约1kg的CO₂。由此,该实施例进一步证明本发明的结构成功地适用于以>99%的纯度从大气空气中提取CO₂。

[0139] 实施例4:具有三角形入口通道和出口通道的实施例

[0140] 制造了另一个结构,其中在吸着剂材料层之间的气体入口通道和气体出口通道具有三角形横截面。为此,通过热塑性材料的注塑成型制造20个框结构,每个框结构限定2cm厚的吸着剂材料层。在注塑成型过程期间,将由铝管和铝蜂窝状结构构成的传热结构整合到框结构内,所述铝蜂窝状结构具有1/2英寸的室宽度,其中每个室的六个侧壁中的四个包含直径4mm的中心孔。每个框在其顶部还包括三角形边缘,其限定两个堆叠框之间的距离并由此限定气体入口通道和气体出口通道的形状。在成型过程之后,将由PET和PE纤维的混合物制成的织造织物材料胶合到框的两侧上,并且类似于实施例1中描述的填充过程用吸着剂材料填充框。在填充过程期间,吸着剂材料经由蜂窝状室的侧壁中的孔穿过铝蜂窝状结构的室的网络。将20个框结构彼此堆叠以形成具有如在图2中示意性示出的横截面的堆叠体。

[0141] 实施例5:用于烟道气CO₂捕集过程的利用

[0142] 使用包含在类似于实施例1中描述的堆叠体的真空室中的吸着剂材料层的堆叠体来捕集包含在天然气动力热电组合内燃机的烟道气流中的CO₂。

[0143] 在该情况下,穿过结构的气流中的CO₂浓度为约6%。在吸附期间的气体体积流量基本上较低,即为20至30m³/h。吸附过程耗费0.5小时,提取平均90%的包含在气流中的CO₂。

[0144] 脱附过程耗费1小时,其间通过将吸着剂材料加热到95℃而从吸着剂材料中移出CO₂。以串联操作来操作三个单元(一个单元由容纳在真空室中的一个堆叠体构成),使得在每个时刻一个堆叠体处于吸附模式且两个堆叠体处于脱附模式,并且可以从烟道气流中连续捕集CO₂。

[0145] 实施例6:放置在吸着剂材料内的热交换结构的效果

[0146] 为了在实验中证实并入吸着剂材料层内的传热结构的效力,将100g吸着剂材料的填充床(见实施例1)放置在横截面为60mm×60mm的矩形填充床铝反应器中。在其中使相对湿度为60%的20l/min空气流过反应器的3小时吸附期间,通过利用真空泵将反应器排空至100毫巴和利用填充水的夹套将反应器壁加热至90℃来使样品脱附。在脱附过程期间记录床中央的温度。对于该实验,床中心耗费221分钟达到80℃的温度。

[0147] 之后,利用放置在吸着剂材料床中的6g的3/4英寸室宽度的铝蜂窝状结构重复实验以增加传热。对于该实验,床中心耗费79分钟达到80℃的温度。

[0148] 这些观察结果证明包括在吸着剂材料床中的传热结构的效力,其导致在脱附步骤期间明显更短的加热吸着剂材料床的时间,这进而降低总的循环时间并且由此降低吸附过程的总成本。

[0149] 该实施例还证明了本发明公开的结构相对于现有技术结构的另一个优点,原因是增加包括在吸着剂材料层内的传热的3D结构、如铝蜂窝状结构不能被容易地并入现有技术

的挤出式2D结构中。

[0150] 实施例7:矩形堆叠体形式的实施例,其描述了框和堆叠体及堆叠体组装的可能尺寸

[0151] 考虑到对压降的需求,利用1cm的最大吸着剂材料层厚度和1cm的入口通道高度限定1m的入口通道长度和出口通道长度。为了构造原因,将其中容纳吸附剂结构的真空室限定为包含500至1000kg吸着剂材料。发现所得框的宽度为1.45m。利用平坦表面之间2°的角度以“锯齿形”方式将框彼此堆叠。以该方式,与具有平行通道和相同入口通道高度的堆叠体相比,死体积(即未被吸着剂材料占据的堆叠体的体积)减少了40%。死体积的减少通过将更多的吸着剂材料填充到给定体积中并由此从给定的设备产生更多的CO₂增加了成本效率和过程效率。所得堆叠体高度为1.47m,其中具有88个吸着剂材料框。

[0152] 在图15中,显示了框5,它们被楔形物形成的间隔物23分开,所述间隔物23沿1m边缘被胶合到框。这些楔形物间隔物用于产生通道的角度和在侧面将通道密封。每个楔形物间隔物在厚末端处在固定至框的螺栓24的头上定向。每个间隔物还利用穿过相邻框并且附接到下一个下楔形物间隔物的螺栓25固定至相邻的框。楔形物间隔物利用双面胶带胶合到框上以提供均匀的结合。密封条8、9密封通道并因此分别形成气流1必须穿过其的入口通道和出口通道。与现有技术中使用的提取的整体材料或焊接结构相反,该组装方案允许堆叠体的高模块性和适应性。可以经济地添加、去除或代替单个框或框的组而不影响作为整体的堆叠体的性能。

[0153] 在图16中,从入口通道的方向显示堆叠体。放置在初级传热结构上的楔形物26也支撑入口通道轮廓以防止下垂和维持期望的入口通道宽度。为了确保88个框的堆叠体的一致高度,每个堆叠的组件的总高度需要在可接受的容差内。另外,织物材料和框和楔形物和密封条之间的结合需要一致且均匀。例如,在每个框上的胶珠的厚度的0.5mm容差产生4.4cm的88个框堆叠体的位置和高度总偏移,其损害与如在实施例10中描述的传热流体系统的连接。为此,使用具有0.22mm厚度的双面胶带。胶带提供一致的结合厚度和强度,可以耐受高达120℃的由脱附过程施加的温度,有助于修复和检修并且相比胶水缩短组装时间。

[0154] 在该实施例中描述的堆叠体布置和组装的相同原理可以适用于各种其它堆叠体几何结构,例如,但不限于由较少的框、不同的框尺寸和非矩形堆叠布置构成的较小堆叠体,即其中框大致彼此平行、在表面之间没有角度的堆叠体,即非“锯齿形”结构。

[0155] 实施例8:低热质量框

[0156] 减少框的热质量/所包含吸着剂材料的质量减少了脱附过程的总能量需求,并且是DAC系统设计中的关键参数。当脱附过程在承受真空力的真空结构中进行时,框自身必须承受其自己的重量、吸着剂材料的重量、传热结构的重量并且确保期望的入口通道和出口通道及密封面的几何结构。这样的框的一个实施例利用具有10×10mm外尺寸和8×8mm内尺寸的、与边缘支架连接形成矩形形式的四个铝C型材来建造。初级传热结构由放置到C型材中并且在两个位置处穿过C型材以允许与水分配器连接的10通8mm OD铝管道形成。以该方式,确保了初级传热结构的稳定性,而不需要另外的框组件。铝管(初级传热结构)由此对总的框刚性做出显著的贡献。次级传热结构由网状铝金属片形成,其形成为如图5所示的初级传热结构并且胶合到合适的位置。织物材料在框的边缘处结合在C型材之间,从而形成其中

可以填充吸着剂材料的封闭的、能透气的空间。为了防止在填充吸着剂材料时发生膨出,织物材料被张紧并胶合至初级传热结构的管道和框的边缘轮廓。由此形成尺寸为 $1\text{m} \times 0.1\text{m}$ 的其中填充吸着剂材料的室。每个室在C型材中在一个角处配有可密封的孔以使得能够填充吸着剂。

[0157] 框设计的可行性中的决定因素是在循环吸附-脱附过程中必须被热循环的组件的热质量。每个元件的贡献和框的总热质量/单位质量的所包含的吸着剂材料在下表中详细示出。所包含的吸着剂质量是 7.25kg 。

[0158]

框组件	质量 (kg)	材料	比热质量 (kJ/K/kg 吸着剂)
C 型材&支柱	0.37	铝(型材)	0.046
楔形间隔物和密封条	0.158	Ultramide (PA)	0.037
初级传热结构	1.07	铝(管道)	0.132
次级传热结构	1.31	铝(网状金属)	0.162
总计	2.908		0.377

[0159] 适合于从环境空气进行 CO_2 捕集的一种示例性吸着剂具有 1.4kJ/K/kg 吸着剂的比热容量和 211kJ/kg 吸着剂材料的 CO_2 和水的脱附比热。在一个典型的脱附过程中,必须将吸着剂材料从 20°C 的吸附温度加热至 100°C 。该典型的脱附过程的总热能需求可以确定为 323kJ/kg 吸着剂材料。在该情况下框的热能需求为 30.2kJ/kg 吸着剂材料或为总热能需求的 9.3% 。

[0160] 实施例9:传热结构及其尺寸

[0161] 利用数值模拟来研究穿过次级传热结构的代表性单元室和吸着剂材料的传热。研究了由与吸着剂室同心的传热结构构成的代表性单元室,如图17所示。在通过代表初级传热结构和次级传热结构之间的连接的热电阻与单元室分开的传热结构的一个末端处施加温度边界条件。研究了热连接、材料和几何结构的各种影响。在常用工程材料中,确定铝是对于选定的参数最有利的,原因在于其高热导率、低密度和抗腐蚀性。对于期望的吸着剂材料和期望的脱附过程的持续时间,已经发现,可以利用直径为 1.7mm 的次级传热结构有效地加热具有 50mm 长度和 10mm 吸着剂室直径的室。这样的几何结构产生 0.2kg/kg 吸着剂材料的传热结构比重,其高于实施例6中描述的 0.06kg/kg 吸着剂材料。这些结构在平面方向上提供了高热导率,可容易成型,并且允许与初级传热结构的有效结合。

[0162] 50mm 单元室长度平移到弯曲铝管道形式的初级传热结构的间隔中。在框的 1.5m 宽度内,因此有10通铝管道。该方案代表在框的加热密度、结构稳定性、材料需求和热质量之间的良好平衡。

[0163] 所选定的次级传热结构的铝网状金属首先形成在初级传热结构的周围以增加与图5中显示的形式一致的接触区域。此外,次级传热结构可以利用高热导率胶水或铝钎焊与初级结构结合。图19显示了在配有焊接到初级传热结构的管道的网状金属次级传热结构的框中的脱附过程的温度曲线。在该实施例中, 93.6°C 的较低进料温度的传热流体在初级传热结构中流动。管道表面和在管道之间的网状金属的中间处的温度曲线显示在90分钟的脱

附时间内,吸着剂达到85℃的温度。

[0164] 实施例10:与过程设备的连接

[0165] 堆叠体与传热流体系统连接。这利用在每个框处接合到初级传热结构中的传热流体分配器来完成,如图18所示的。通过使用具有比初级传热结构的流动横截面大的流动横截面的传热流体分配器,框被液压地设定为平行并因此看见相同的入口温度和传热流体流动速率,这确保了均匀的加热和冷却行为。因为传热流体分配器必须与初级传热结构的管道的自由端接合,所以必须良好地控制各个框的竖直位置。这通过使用具有严格厚度容差的用于结合框组件的双面胶带来支撑,如在实施例7中描述的。传热流体分配器由铝制成以避免在与铝初级传热结构结合时发生腐蚀。框入口分配器的传热流体供给管线放置在最低点处,框出口分配器的传热流体返回管线放置在最高点处。以该方式,可以有效地吹走系统中的空气。

[0166] 实施例11:在DAC应用中利用翅片和管式传热结构的框的热质量

[0167] 对于20mm厚的吸着剂材料层测定框中可能的翅片和管式传热结构的热质量。将其与具有10mm吸着剂材料层厚度的常规框构造进行比较。作为参考,在下表中计算根据当前设计的具有平面网状金属铝传热结构的10mm框的质量和热质量。

[0168]

框组件	质量 (kg)	材料	比热质量 (kJ/K/kg 吸着剂)
C 型材&支柱	0.37	铝 (型材)	0.046
楔形间隔物和密封条	0.158	Ultramide (PA)	0.037
初级 HEX	1.07	铝 (管道)	0.132
次级 HEX (翅片)	1.31	铝 (网状金属)	0.162
框质量	2.908		0.377
吸着剂质量	7.25		
比率 (kg 框/kg 吸着剂)	0.411		

[0169] 由于双倍的重量,具有翅片次级传热结构的20mm框会具有对于框C型材而言为双倍的质量。楔形间隔物23、26和密封条9、8保持相同(但是减少了它们在堆叠体中的总量),初级热交换器结构保持相同,同时保持管11的长度和直径。次级传热结构具有主要变化。对于具有20mm厚的吸着剂层和14.1kg吸着剂材料的框,结果显示于下表中。

[0170] 进行以下假设:

[0171] 框宽度=1.5m,1mm轮廓厚度

[0172] 框长度=1.0m,1mm轮廓厚度

[0173] 初级HEX体积(与在10mm吸着剂层中一样) = $3.964\text{e-}4\text{m}^3$

[0174] 具有10mm间隔、与1.5m边缘对准、20mm高、0.5mm厚、具有50%穿孔表面积 of 的次级 HEX 100翅片 = $7.5\text{e-}4\text{m}^3$

[0175] 质量次级HEX = $7.5\text{e-}4\text{m}^3 \times 2700\text{kg/m}^3 = 2.025\text{kg}$

[0176] 框内吸着剂的总体积 = 0.0282m^3

[0177] 吸着剂材料质量 = 吸着剂密度 (500kg/m^3) * 总体积 = 14.1kg

[0178]

框组件	质量 (kg)	材料	比热质量 (kJ/K/kg 吸着剂)
C 型材&支柱	0.74	铝 (型材)	0.047
楔形间隔物和密封条	0.158	Ultramide (PA)	0.019
初级 HEX	1.07	铝 (管道)	0.068
次级 HEX (翅片)	2.025	铝 (网状金属)	0.129
框质量	3.993		0.263
吸着剂质量	14.1		
比率 (kg 框/kg 吸着剂)	0.283		

[0179] 通过该实施例看出,允许将吸着剂材料层增加至20mm的翅片和管式传热结构使每个框的热质量/单位吸着剂材料降低了30%。该增益主要是因为初级传热结构和楔形间隔物和密封条不随吸着剂材料层的厚度而放大。

[0180] 附图标记列表

[0181] 1 入口气体流、气体流入物、主气体流入物方向

[0182] 2 出口气体流、气体流出物、主气体流出物方向

[0183] 3 气体入口通道

[0184] 4 气体出口通道

[0185] 5 颗粒状吸着剂材料层

[0186] 6 包围吸着剂材料的织物材料片

[0187] 7 限定吸着剂材料层的几何结构并且支撑包围吸着剂材料的织物材料的框的一部分

[0188] 8 阻挡气体入口通道的末端的结构

[0189] 9 阻挡气体出口通道的起始端的结构

[0190] 10 吸着剂材料层内的次级传热结构

[0191] 11 容纳传热流体的管,其为吸着剂材料层内的初级传热结构的一部分

[0192] 12 Z型材,其为限定吸着剂层的几何结构的框的一部分

[0193] 13 在吸着剂层内沿吸着剂材料的填充床的边缘的旁路气流的路径

[0194] 14 包围吸着剂材料的层的堆叠体的容器

[0195] 15 气体出口歧管

[0196] 16 相对于环境打开和密封出口歧管的阀/盖

[0197] 17 C型材,其为限定吸着剂层的几何结构的框的一部分

[0198] 18 入口面

[0199] 19 出口面

[0200] 20 热模型中的传热结构

[0201] 21 热模型中的吸着剂材料

[0202] 22 热模型中的热接触电阻

[0203] 23 在边缘处由楔形物形成的间隔物

[0204] 24 安装螺栓

- [0205] 25 安装和定向螺栓
- [0206] 26 由楔形物形成的间隔物
- [0207] 27 传热流体分配器
- [0208] 28 传热流体返回管线
- [0209] d 18和19之间的距离
- [0210] Tb 热模型中的温度边界
- [0211] L 翅片组之间的距离

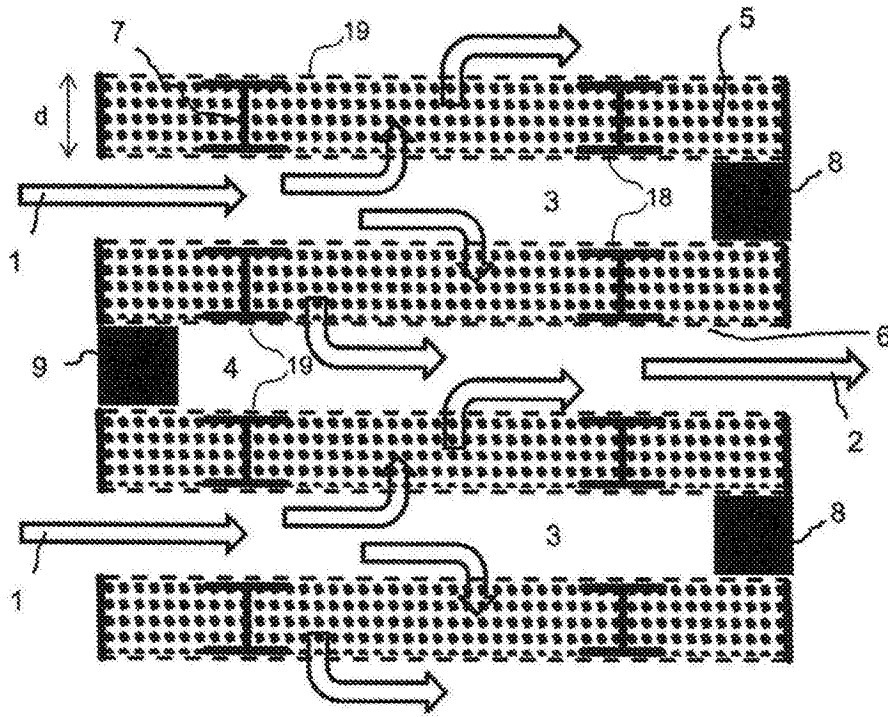


图1

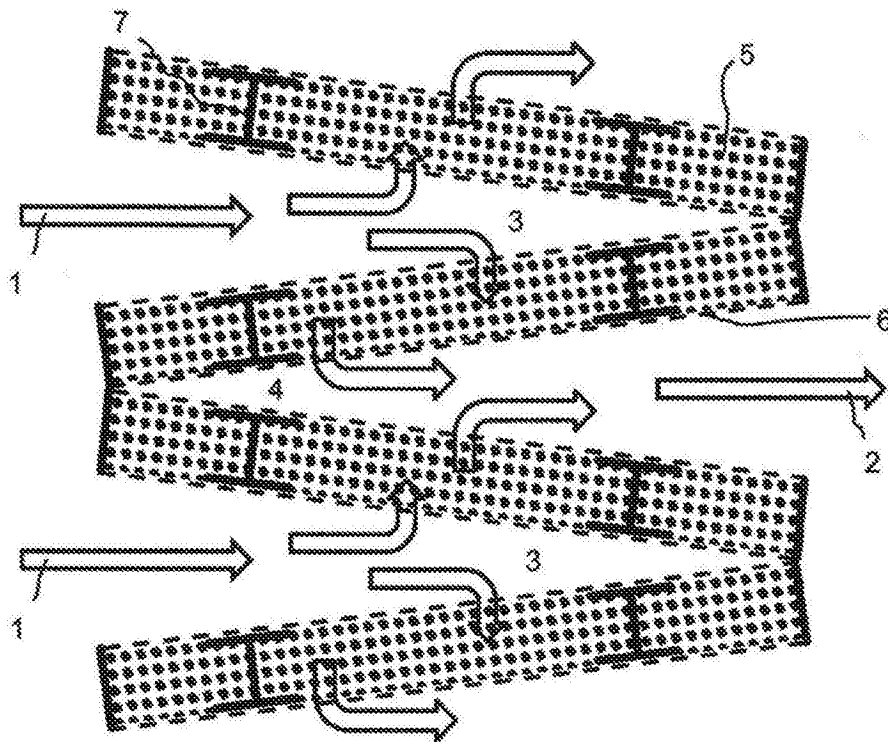


图2

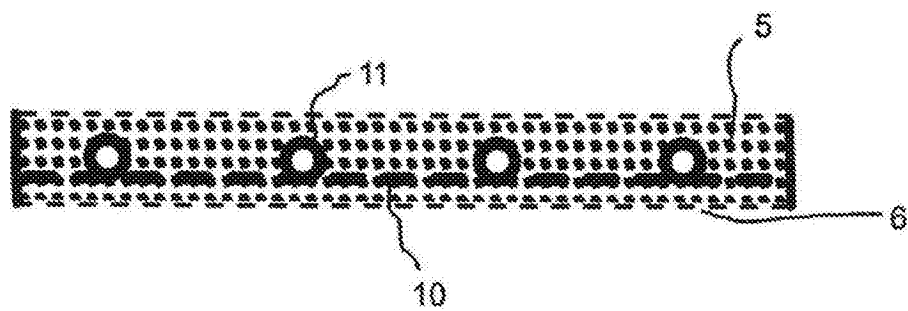


图3

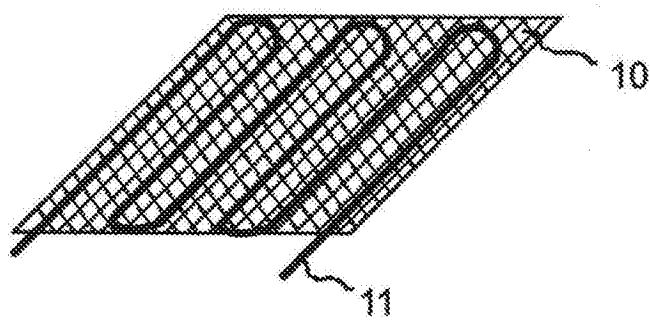


图4

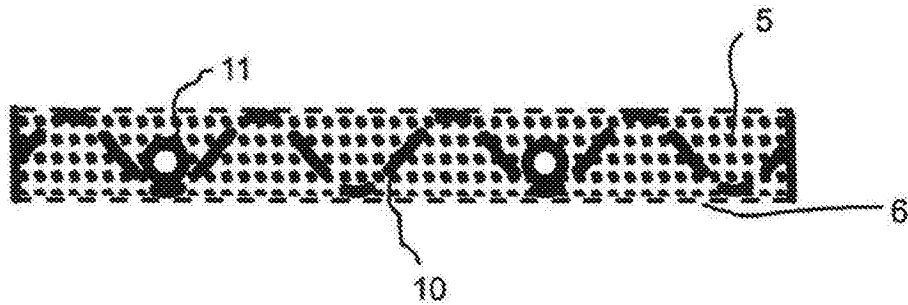


图5

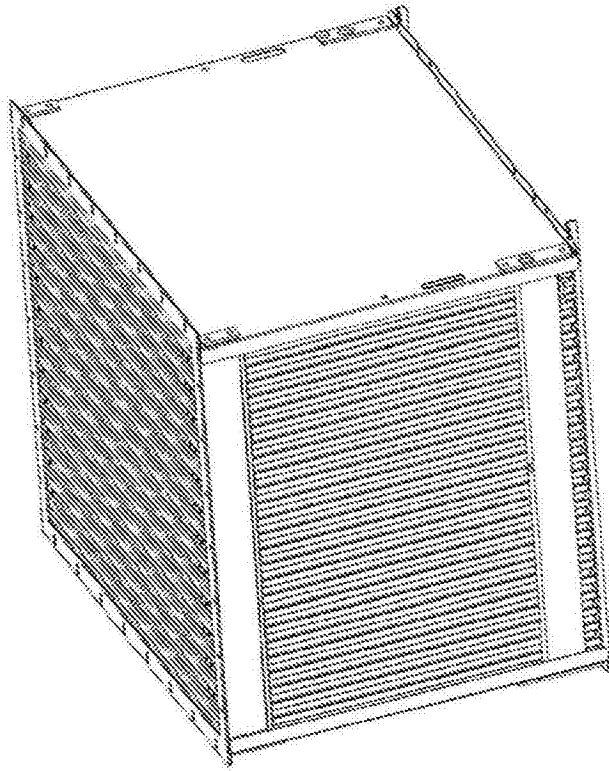


图6

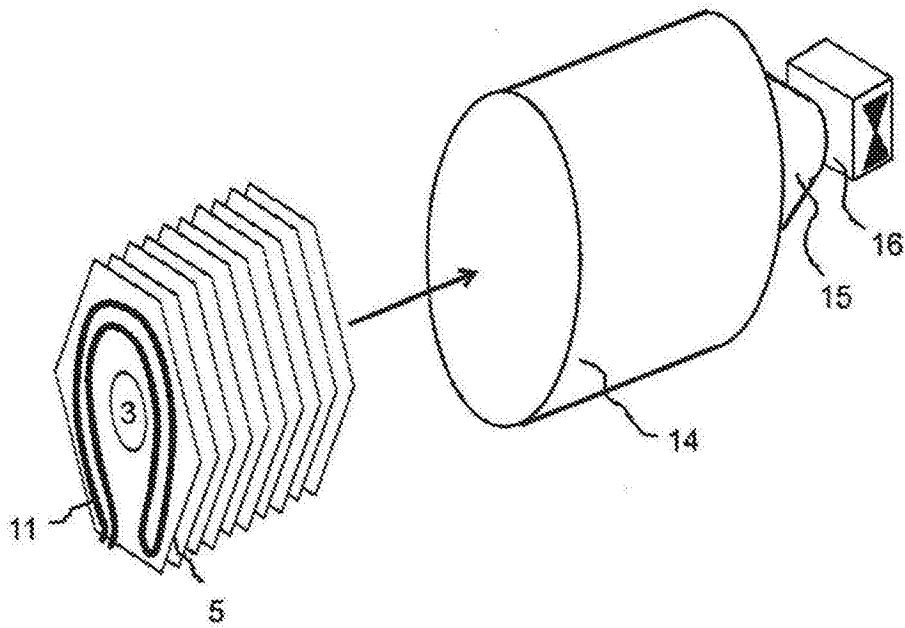


图7

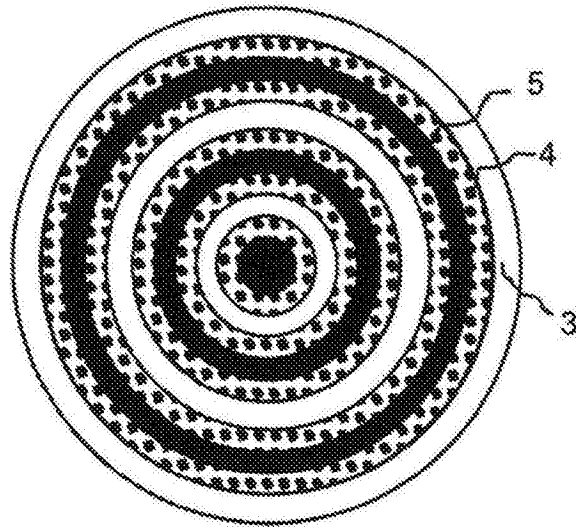


图8

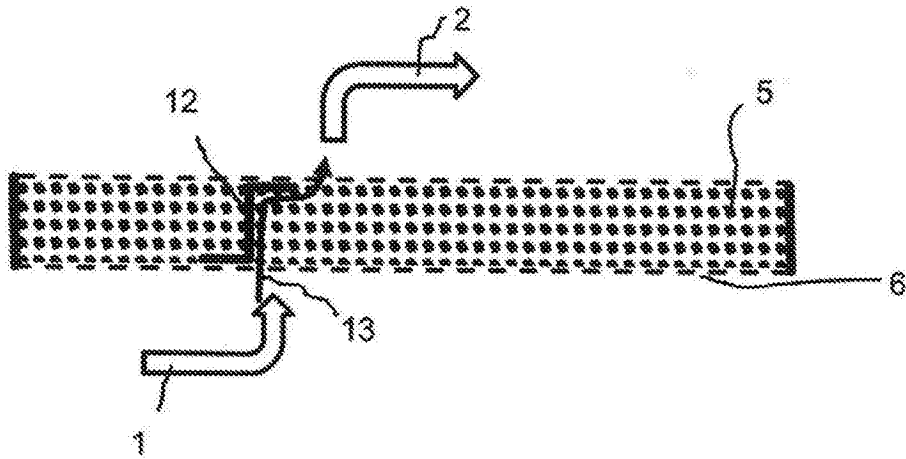


图9

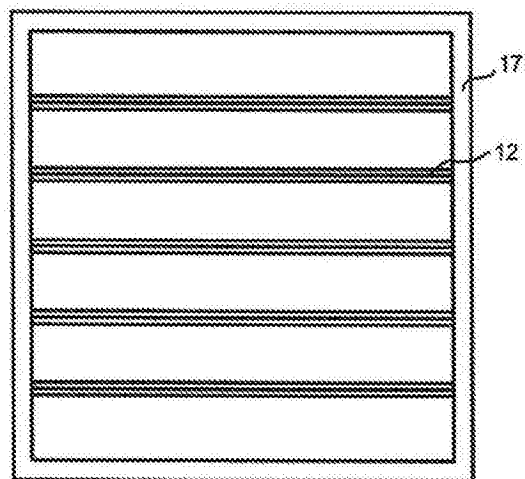


图10

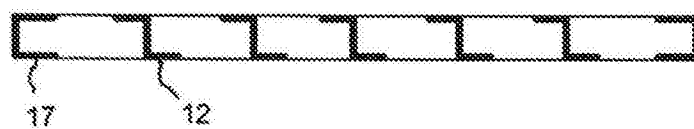


图11

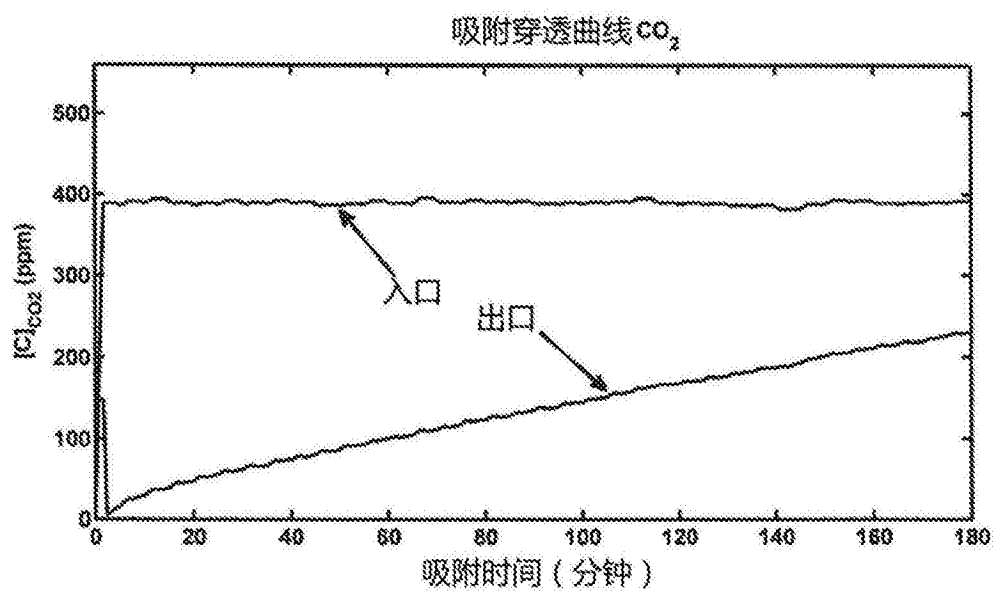


图12

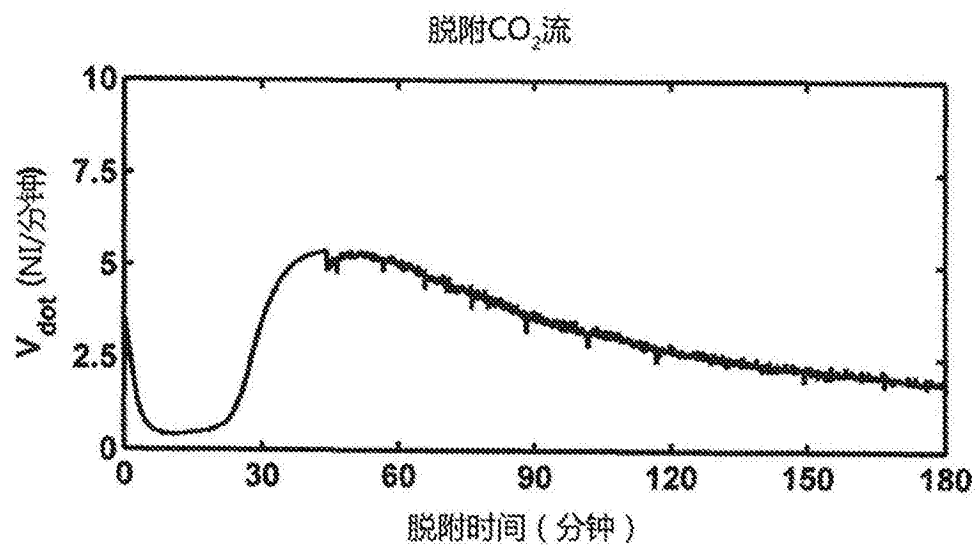


图13

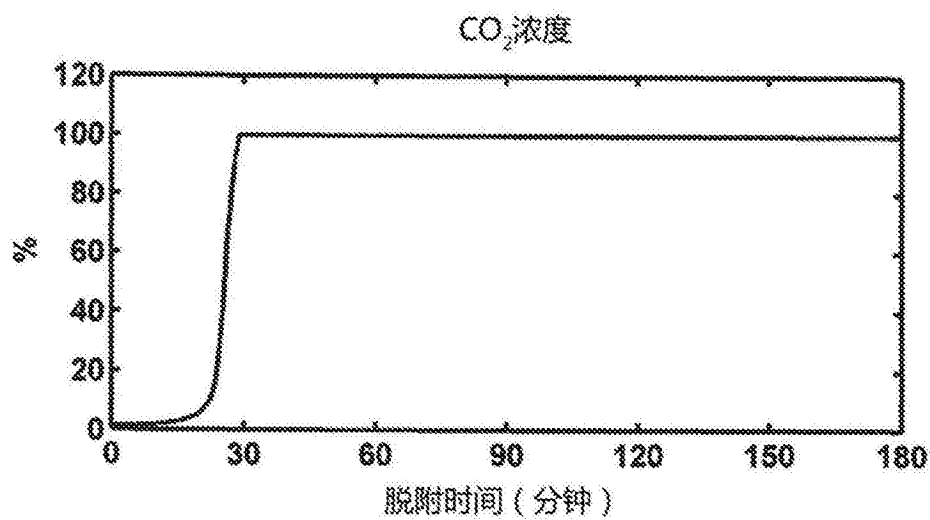


图14

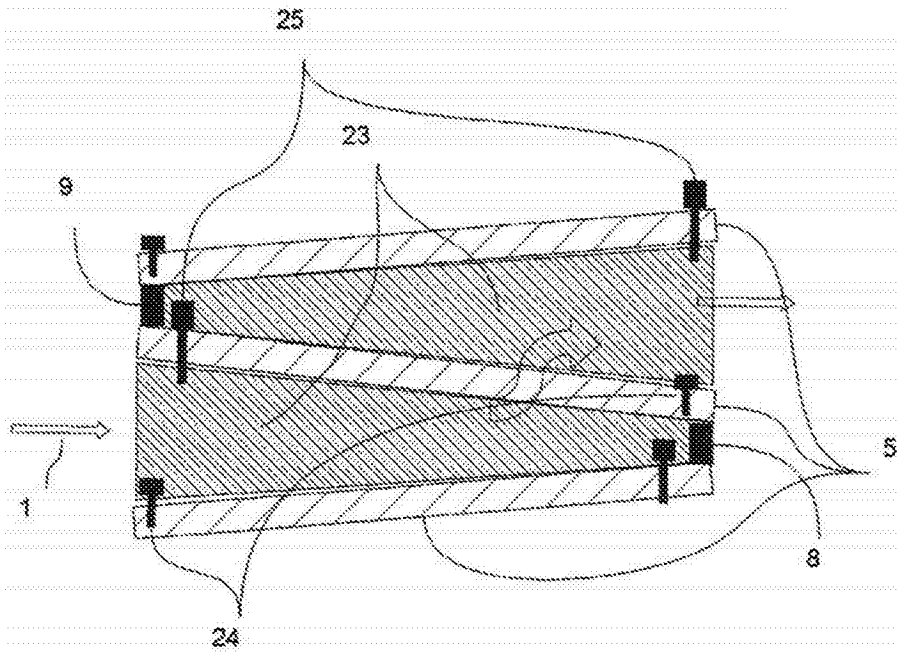


图15

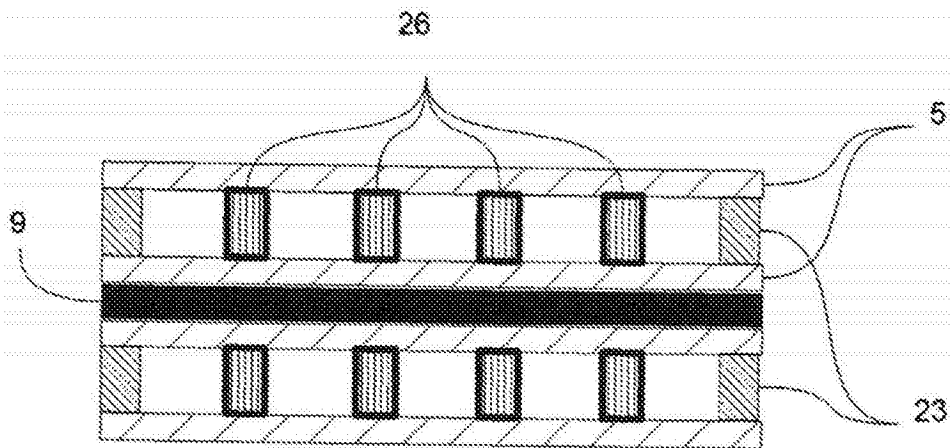


图16

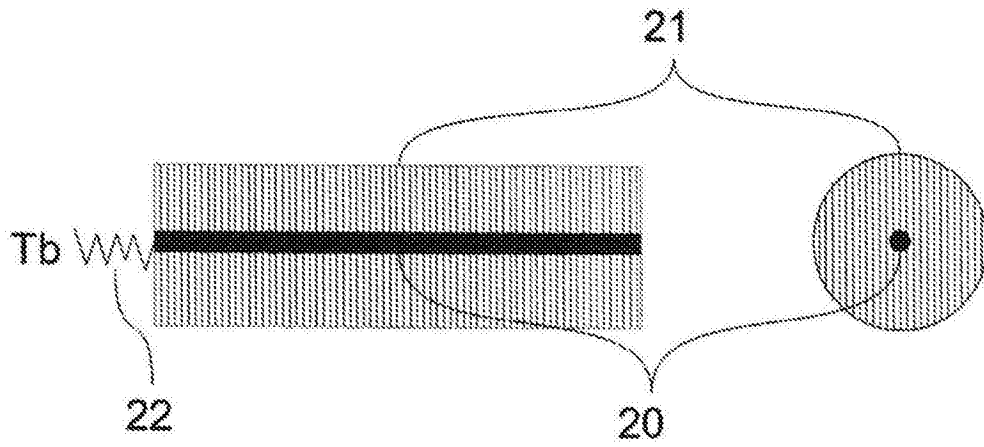


图17

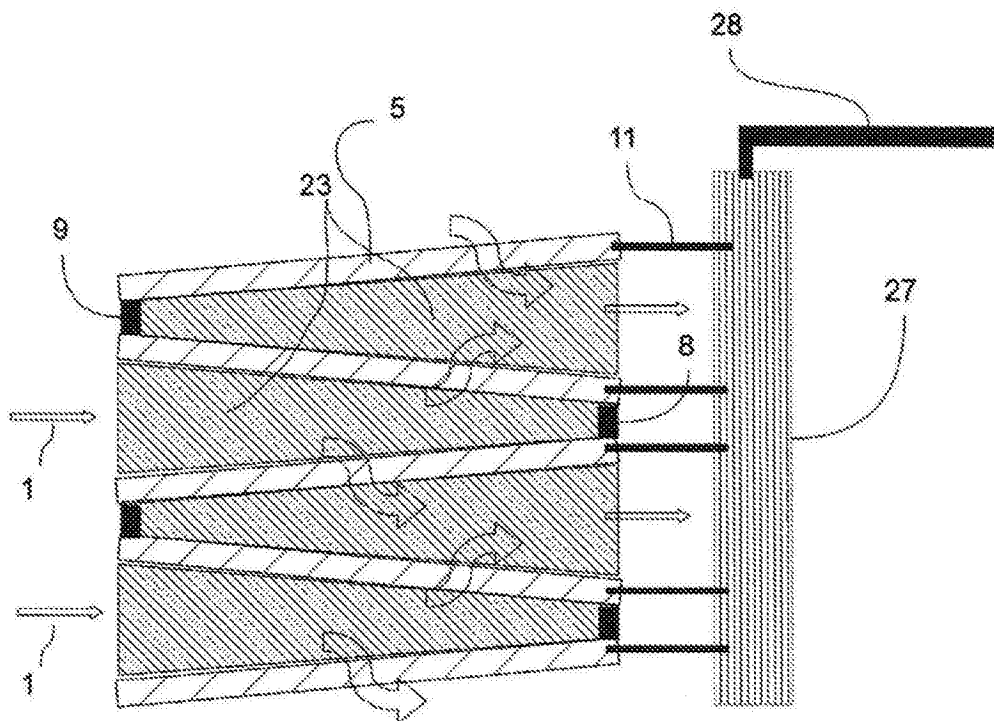


图18

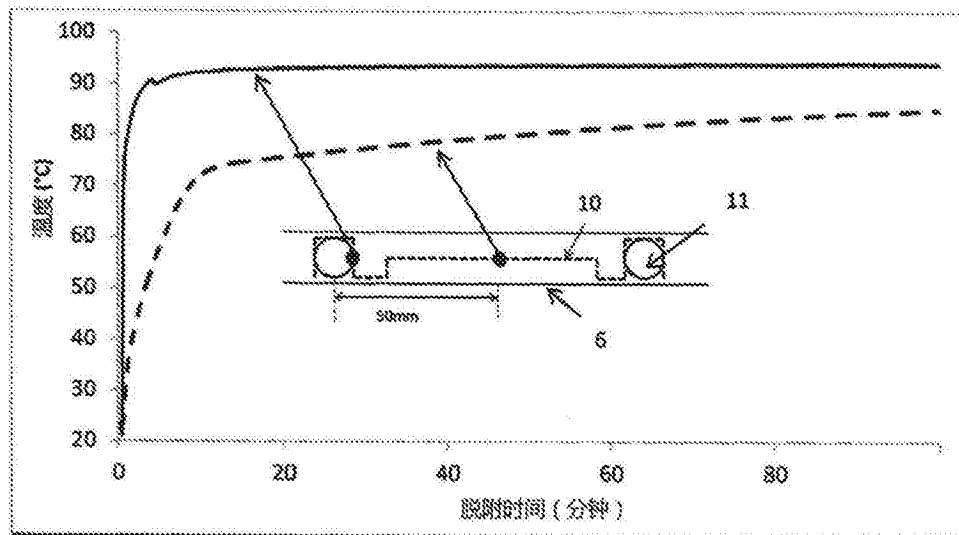


图19

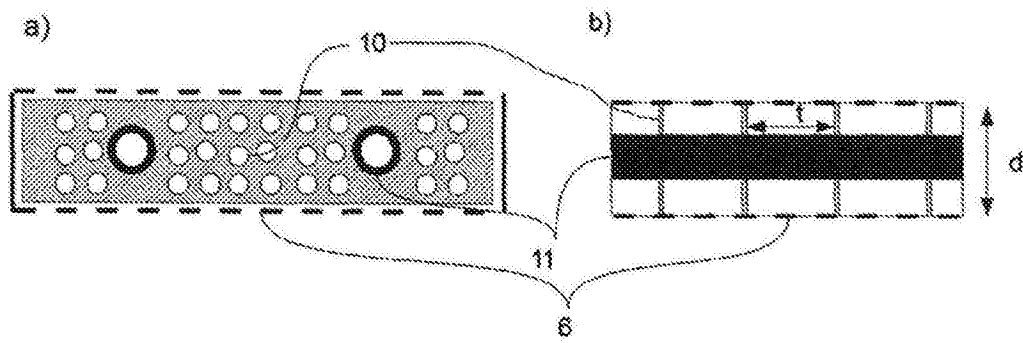


图20

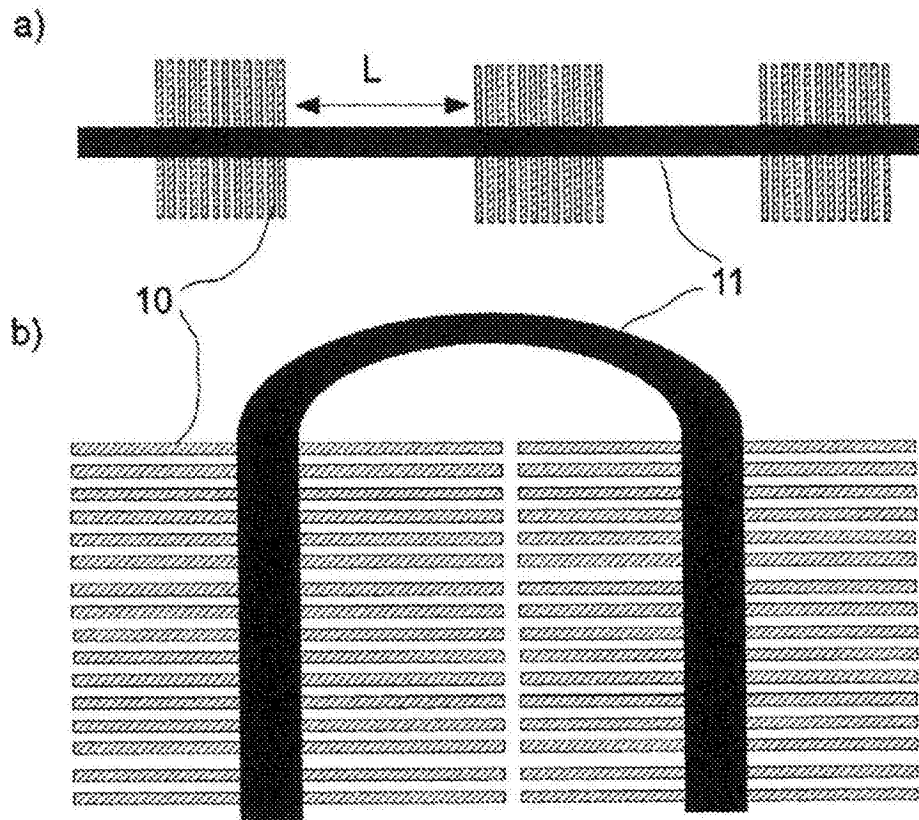


图21