



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103429318 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201280007335. 5

代理人 贺卫国

(22) 申请日 2012. 02. 03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01D 53/62 (2006. 01)

61/439, 100 2011. 02. 03 US

B01D 53/14 (2006. 01)

B01D 53/86 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 08. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CA2012/050063 2012. 02. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02012/103653 EN 2012. 08. 09

(71) 申请人 二氧化碳处理公司

地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 海尔特·弗雷德里克·沃斯蒂格

西尔维·弗拉代特

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

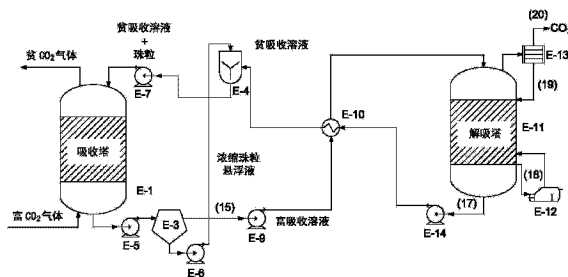
权利要求书5页 说明书29页 附图5页

(54) 发明名称

使用根据反应性液膜厚度定尺寸的酶粒子用于增强催化作用的 CO<sub>2</sub> 处理

(57) 摘要

用于吸收或解吸 CO<sub>2</sub> 的技术, 所述技术包括根据反应介质的反应性液膜厚度 (δ<sub>rf</sub>) 调节酶粒子的尺寸以增加 CO<sub>2</sub> 水合或脱水反应的酶催化。吸收可以包括使含 CO<sub>2</sub> 气体与水性吸收混合物接触并且确定 CO<sub>2</sub> 水合反应的 (δ<sub>rf</sub>), 其中 (δ<sub>rf</sub>) = (δ<sub>l</sub>)/Ha, 其中 Ha<sup>2</sup> = (k<sub>1</sub> · D<sub>CO2</sub>)/(k<sub>l</sub>)<sup>2</sup>, Ha > 2 并且 k<sub>1</sub> = k<sub>2</sub>C<sub>ab</sub>, k<sub>2</sub> 为所述混合物中的 CO<sub>2</sub> 水合动力学常数并且 C<sub>ab</sub> 为吸收化合物的浓度。所述混合物可以处于所提供的 (δ<sub>rf</sub>) 小于发生所述 CO<sub>2</sub> 的质量传递的液膜厚度 (δ<sub>l</sub>) 的条件下。酶粒子和 (δ<sub>rf</sub>) 的尺寸比增强酶催化。提供了包括方法、系统、制剂和试剂盒的多种实施方式。



1. 一种从含 CO<sub>2</sub> 气体吸收 CO<sub>2</sub> 的方法,所述方法包括:

使所述含 CO<sub>2</sub> 气体与包含水和吸收化合物的水性吸收混合物在使得所述 CO<sub>2</sub> 的质量传递按以下方式发生的条件下接触:

首先通过气膜厚度 ( $\delta_g$ ) 发生;并且

之后通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生,其中  $\delta_l = D_{CO_2}/k_L$ , 其中  $k_L$  是 CO<sub>2</sub> 在所述液体中的质量传递系数并且  $D_{CO_2}$  是 CO<sub>2</sub> 的扩散系数;

确定 CO<sub>2</sub> 水合反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ), 其中  $\delta_{rf} = (\delta_l)/Ha$ , 其中  $Ha^2 = (k_1 \cdot D_{CO_2})/(k_1)^2$ ,  $Ha > 2$  并且  $k_1 = k_2 C_{ab}$ , 其中  $k_2$  是所述吸收混合物中的 CO<sub>2</sub> 水合反应的动力学常数, 并且  $C_{ab}$  是所述水性吸收混合物中所述吸收化合物的浓度; 并且

在所述水性吸收混合物中提供酶粒子, 其中将所述酶粒子根据所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 定尺寸以提高所述 CO<sub>2</sub> 水合反应的酶催化。

2. 权利要求 1 所述的方法, 所述方法包括通过调节所述吸收化合物的浓度、所述方法的温度、所述质量传递系数 ( $k_L$ ) 或它们的组合控制所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ )。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 所述方法包括将所述酶粒子定尺寸以具有直径 ( $d$ ), 使得  $d/\delta_{rf} < 6$ 、 $d/\delta_{rf} < 3$ 、 $d/\delta_{rf} < 1$ 、 $d/\delta_{rf} < 0.05$  或  $d/\delta_{rf} < 0.025$ 。

4. 权利要求 1 至 3 中的任一项所述的方法, 所述方法包括将所述酶粒子定尺寸以相对于通过具有至少 32.7 的  $d/\delta_{rf}$  的较大酶粒子能够获得的较低周转因子将 CO<sub>2</sub> 周转因子增加至少 50%。

5. 权利要求 1 至 4 中的任一项所述的方法, 所述方法包括将所述酶粒子定尺寸以获得用所述水性吸收混合物中的可溶酶获得的游离酶周转因子的至少 17%、27% 或 57% 的 CO<sub>2</sub> 周转因子。

6. 权利要求 1 至 5 中的任一项所述的方法, 其中所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 是至多 10  $\mu m$ 、5  $\mu m$ 、3  $\mu m$ 、2.5  $\mu m$ 、2.0  $\mu m$ 、1.9  $\mu m$  或 1.8  $\mu m$ 。

7. 权利要求 1 至 6 中的任一项所述的方法, 其中所述吸收化合物以使得所述反应性液膜厚度为至多 3.2  $\mu m$  的浓度包含链烷醇胺 MDEA, 并且将所述酶粒子定尺寸为至多 17  $\mu m$ 。

8. 权利要求 1 至 7 中的任一项所述的方法, 其中所述酶粒子包含载体材料和碳酸酐酶, 所述载体材料选自尼龙、纤维素、二氧化硅、硅胶、壳聚糖、聚丙烯酰胺、聚氨酯、藻酸盐、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、磁性材料、琼脂糖、氧化铝, 及其相应的衍生物, 以及它们的组合。

9. 权利要求 8 所述的方法, 其中将所述酶通过固定化技术相对于所述载体材料固定化, 所述固定化技术选自: 吸附、共价键合、包埋、共聚、交联和包封, 以及它们的组合。

10. 一种用于酶催化水性吸收混合物中 CO<sub>2</sub> 水合反应的方法, 其中所述 CO<sub>2</sub> 的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生, 其中所述水性吸收混合物包含液体溶液和酶粒子, 并且处于所提供的用于所述水合反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 小于所述液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的条件下, 并且包括通过将所述酶粒子定尺寸使其相对于所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 足够小而增强所述酶催化。

11. 权利要求 10 所述的方法, 所述方法包括根据所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 将所述酶粒子定尺寸以具有直径 ( $d$ ), 使得  $d/\delta_{rf} < 6$ 。

12. 权利要求 11 所述的方法, 所述方法包括将所述酶粒子定尺寸以使得  $d/\delta_{rf} < 1$ 。

13. 权利要求 12 所述的方法,所述方法包括将所述酶粒子定尺寸以使得  $d$  小于  $\delta_{rt}$  约一个、两个、三个或四个数量级。

14. 权利要求 13 所述的方法,所述方法包括将所述酶粒子定尺寸以使得  $d$  小于  $\delta_{rt}$  约两个数量级。

15. 权利要求 10 至 14 中的任一项所述的方法,其中所述水性吸收混合物包含吸收化合物并且  $\delta_{rt}$  为至多  $10\ \mu\text{m}$ 。

16. 权利要求 15 所述的方法,其中  $\delta_{rt}$  是至多  $5\ \mu\text{m}$ 。

17. 权利要求 16 所述的方法,其中  $\delta_{rt}$  是至多  $3\ \mu\text{m}$ 。

18. 权利要求 17 所述的方法,其中  $\delta_{rt}$  是至多  $2.5\ \mu\text{m}$ 、 $2.0\ \mu\text{m}$ 、 $1.9\ \mu\text{m}$  或  $1.8\ \mu\text{m}$ 。

19. 权利要求 15 至 18 中的任一项所述的方法,其中所述吸收化合物包括伯胺、仲胺、叔胺、伯链烷醇胺、仲链烷醇胺、叔链烷醇胺、伯氨基酸、仲氨基酸、叔氨基酸,或碳酸盐化合物,或它们的组合。

20. 权利要求 15 至 18 中的任一项所述的方法,其中所述吸收化合物包括以下各项中的至少一种:哌啶、哌嗪、哌啶或哌嗪的被至少一个链烷醇基团取代的衍生物、一乙醇胺(MEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇(AEE)、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇(TRIS)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)、二甲基一乙醇胺(DMMEA)、二乙基一乙醇胺(DEMEA)、三异丙醇胺(TIPA)、三乙醇胺、聚亚烷基二醇的二烷基醚、聚乙二醇的二烷基醚或二甲基醚、甘氨酸、脯氨酸、精氨酸、组氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、蛋氨酸、丝氨酸、苏氨酸、谷氨酰胺、半胱氨酸、天冬酰胺、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丙氨酸、缬氨酸、酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸及其衍生物、牛磺酸、N-环己基-1,3-丙二胺、N-仲丁基甘氨酸、N-甲基-N-仲丁基甘氨酸、二乙基甘氨酸、二甲基甘氨酸、肌氨酸、甲基牛磺酸、甲基- $\alpha$ -氨基丙酸、N-( $\beta$ -乙氧基)牛磺酸、N-( $\beta$ -氨基乙基)牛磺酸、N-甲基丙氨酸、6-氨基己酸及其钾盐或钠盐;碳酸钾、碳酸钠、碳酸铵,活化的碳酸钾溶液和活化的碳酸钠溶液或活化的碳酸铵,或它们的组合。

21. 权利要求 15 至 18 中的任一项所述的方法,其中所述吸收化合物包括链烷醇胺。

22. 权利要求 21 所述的方法,其中所述吸收化合物包括叔链烷醇胺。

23. 权利要求 22 所述的方法,其中所述吸收化合物包括 N-甲基二乙醇胺(MDEA)。

24. 权利要求 23 所述的方法,其中所述 MDEA 具有的浓度和所提供的所述水性吸收混合物的条件使得  $\delta_{rt}$  为至多  $3.2\ \mu\text{m}$  并且将所述酶粒子定尺寸为至多  $17\ \mu\text{m}$ 。

25. 权利要求 10 至 24 中的任一项所述的方法,其中  $\delta_{rt}$  基于八田数(Ha)。

26. 权利要求 25 所述的方法,其中  $\delta_{rt}$  也基于所述液膜厚度( $\delta_l$ )。

27. 权利要求 26 所述的方法,所述方法包括根据以下公式确定所述反应性液膜厚度( $\delta_{rf}$ ):

$$(\delta_{rf}) = (\delta_l)/Ha$$

其中 Ha 对于一阶反应定义为  $Ha^2 = (k_1 \cdot D_{CO_2}) / (k_t)^2$ 。

28. 权利要求 25 至 27 中的任一项所述的方法,其中 Ha 大于 2。

29. 权利要求 10 至 28 中的任一项所述的方法,其中所述酶粒子包含载体材料和碳酸酐酶。

30. 权利要求 29 所述的方法,其中所述载体材料由除所述碳酸酐酶之外的化合物制

成。

31. 权利要求 30 所述的方法,其中所述载体材料包括尼龙、纤维素、二氧化硅、硅胶、壳聚糖、聚丙烯酰胺、聚氨酯、藻酸盐、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、磁性材料、琼脂糖、氧化铝,及其相应的衍生物或它们的组合。

32. 权利要求 31 所述的方法,其中所述载体材料具有约 0.6g/ml 至约 5g/ml 的密度。

33. 权利要求 31 或 32 所述的方法,其中所述载体材料具有高于约 1g/ml 的密度。

34. 权利要求 30 至 33 中的任一项所述的方法,其中通过固定化技术将所述碳酸酐酶相对于所述载体材料固定化,所述固定化技术选自:吸附、共价键合、包埋、共聚、交联和包封,以及它们的组合。

35. 权利要求 34 所述的方法,其中所述载体材料包括核和设置在所述核上的固定化材料,所述碳酸酐酶通过所述固定化材料固定化。

36. 权利要求 34 或 35 所述的方法,其中所述碳酸酐酶通过所述固定化技术稳定化。

37. 权利要求 29 所述的方法,其中将所述碳酸酐酶作为交联的酶聚集体 (CLEA) 提供,并且所述载体材料包含一部分所述碳酸酐酶和交联剂。

38. 权利要求 29 所述的方法,其中将所述碳酸酐酶作为交联的酶晶体 (CLEC) 提供,并且所述载体材料包含一部分所述碳酸酐酶和交联剂。

39. 权利要求 10 至 38 中的任一项所述的方法,其中将所述酶粒子定尺寸以具有约 17  $\mu\text{m}$  或小于约 17  $\mu\text{m}$  的直径。

40. 权利要求 39 所述的方法,其中将所述酶粒子定尺寸以具有约 10  $\mu\text{m}$  或小于约 10  $\mu\text{m}$  的直径。

41. 权利要求 40 所述的方法,其中将所述酶粒子定尺寸以具有约 5  $\mu\text{m}$  或小于约 5  $\mu\text{m}$  的直径。

42. 权利要求 41 所述的方法,其中将所述酶粒子定尺寸以具有约 1  $\mu\text{m}$  或小于约 1  $\mu\text{m}$  的直径。

43. 权利要求 42 所述的方法,其中将所述酶粒子定尺寸以具有约 0.1  $\mu\text{m}$  或小于约 0.1  $\mu\text{m}$  的直径。

44. 权利要求 43 所述的方法,其中将所述酶粒子定尺寸以具有约 0.05  $\mu\text{m}$  或小于约 0.05  $\mu\text{m}$  的直径。

45. 权利要求 43 所述的方法,其中将所述酶粒子定尺寸以具有约 0.025  $\mu\text{m}$  或小于约 0.025  $\mu\text{m}$  的直径。

46. 权利要求 10 至 45 中的任一项所述的方法,所述方法包括:

选择所述酶粒子的所需酶活性水平;

选择最大容许粒子浓度;

确定达到所需酶活性水平需要的总表面积;

确定所述粒子的总体积以达到所述最大容许粒子浓度;以及

确定所述粒子的最大尺寸,以在最大容许粒子浓度下获得所述酶活性水平。

47. 权利要求 10 至 46 中的任一项所述的方法,其中将所述酶粒子以约 40% w/w 的最大粒子浓度提供在所述水性吸收混合物中。

48. 权利要求 47 所述的方法,其中所述最大粒子浓度为约 30% w/w。

49. 权利要求 10 至 48 中的任一项所述的方法,其中将所述粒子定尺寸并且以使得得到的悬浮液可泵送的浓度提供。

50. 权利要求 10 至 49 中的任一项所述的方法,所述方法包括使含  $\text{CO}_2$  气体与所述水性吸收混合物在反应器中接触以从所述含  $\text{CO}_2$  气体移除所述  $\text{CO}_2$  的至少一部分,从而产生  $\text{CO}_2$  贫化的气体和含有所述酶粒子的富离子溶液。

51. 权利要求 50 所述的方法,其中所述吸收溶液和所述含  $\text{CO}_2$  气体彼此对流流动。

52. 权利要求 50 或 51 所述的方法,所述方法包括从所述富离子溶液移除所述酶粒子以产生酶粒子级分和粒子贫化的富离子溶液。

53. 权利要求 52 所述的方法,其中将所述酶粒子进一步定尺寸以促进从所述富离子溶液的移除。

54. 权利要求 52 或 53 所述的方法,其中所述酶粒子的移除通过以下各项中的至少一个进行:过滤机构、磁分离、离心、旋风分离器、沉降、膜分离或它们的组合。

55. 权利要求 52 至 54 中的任一项所述的方法,其中所述酶粒子的移除通过根据所述酶粒子的尺寸、密度和磁性的存在选择的移除方法进行。

56. 权利要求 52 至 55 中的任一项所述的方法,其中所述移除通过以下各项进行:澄清器、增稠器、真空或压力过滤器、间歇或连续过滤器、卧式过滤压滤机、管式过滤器、离心出料过滤器、转鼓过滤器、刮刀出料过滤器、滚动出料过滤器、盘式过滤器、离心沉降机、倾析离心机、过滤离心机、篮式离心机、旋液分离器、水力旋流器、超滤器、微米过滤器件、纳米过滤器件,或它们的组合。

57. 权利要求 52 至 56 中的任一项所述的方法,所述方法包括对所述粒子贫化的富离子溶液进行解吸或矿物碳酸化以产生离子贫化的溶液。

58. 权利要求 57 所述的方法,其中将所述离子贫化的溶液的至少一部分再循环以形成所述水性吸收混合物的至少一部分。

59. 权利要求 58 所述的方法,其中将所述酶粒子级分的至少一部分与所述离子贫化的溶液的再循环部分合并以形成所述水性吸收混合物的至少一部分。

60. 权利要求 57 至 59 中的任一项所述的方法,其中所述富离子溶液包含沉淀物并且在进行所述解吸或所述矿物碳酸化之前将所述沉淀物从所述富离子溶液移除。

61. 权利要求 60 所述的方法,所述方法包括在所述富离子溶液中形成所述沉淀物并且对所述酶粒子提供促进所述酶粒子与所述沉淀物分离的特性。

62. 权利要求 50 或 51 所述的方法,所述方法包括对所述富离子溶液进行解吸或矿物碳酸化以产生离子贫化的溶液。

63. 权利要求 62 所述的方法,其中所述酶粒子允许所述解吸或所述矿物碳酸化的催化。

64. 权利要求 62 或 63 所述的方法,其中将所述酶通过所述酶粒子稳定化,并且将所述粒子定尺寸并以将被所述富离子溶液携带穿过解吸反应器的浓度提供以促进碳酸氢根离子和氢离子向  $\text{CO}_2$  气体和水的转化,从而产生  $\text{CO}_2$  气体流和所述离子贫化的溶液。

65. 权利要求 64 所述的方法,所述方法包括进一步将所述酶粒子相对于  $\text{CO}_2$  脱水反应的反应性液膜厚度定尺寸以增加对所述解吸中所述  $\text{CO}_2$  脱水反应的酶催化。

66. 权利要求 62 至 65 中的任一项所述的方法,其中所述富离子溶液包含沉淀物,并且

在进行所述解吸或所述矿物碳酸化之前将所述沉淀物从所述富离子溶液移除。

67. 权利要求 50 至 66 中的任一项所述的方法,其中所述水性吸收混合物与所述含  $\text{CO}_2$  气体的接触在包括至少一个反应器的吸收级中进行,所述至少一个反应器选自填充塔、喷淋塔、流化床反应器和它们的组合。

68. 一种用于  $\text{CO}_2$  从包含碳酸氢根离子和氢离子以及酶粒子的富离子水性混合物的脱水反应的酶催化的方法,其中所述  $\text{CO}_2$  的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_{ld}$ ) 发生,其中所述富离子水性混合物处于所提供的用于所述脱水反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rfd}$ ) 小于所述液膜厚度 ( $\delta_{ld}$ ) 的条件下,并且包括通过将所述酶粒子定尺寸使其相对于所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 足够小而增强所述酶催化。

69. 一种  $\text{CO}_2$  捕获制剂,所述制剂包含:

液体溶液,所述液体溶液包含水和反应化合物并且使得反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  能够发生,其中所述  $\text{CO}_2$  的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生,并且其中所述液体溶液是可调节的以提供小于所述液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于所述反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rfd}$ );以及

在所述液体溶液中的酶粒子,所述酶粒子具有相对于所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 足够小的尺寸以增强所述反应的酶催化。

70. 一种通过用碳酸酐酶对反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  的酶催化而处理流体的系统,所述系统包括:

反应器,所述反应器具有接收所述流体的反应室,并且构造为:提供用于通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生所述  $\text{CO}_2$  的质量传递的条件并且提供小于所述液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于所述反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rfd}$ );以及

酶粒子,所述酶粒子存在于所述反应室中并且包含所述碳酸酐酶,其中所述酶粒子具有相对于所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 足够小的尺寸以增强所述反应的所述酶催化。

71. 权利要求 70 所述的系统,其中所述反应器构造为使得所述酶粒子与所述流体一起从其中流过。

72. 一种用于在  $\text{CO}_2$  捕获中组合和使用的试剂盒,所述试剂盒包括:

反应化合物,所述反应化合物用于加入至水中以形成使得反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  能够发生的液体溶液,其中所述  $\text{CO}_2$  的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生并且其中所述液体溶液是可调节的以提供小于所述液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于所述反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rfd}$ );以及

用于加入至所述液体溶液的酶粒子,所述酶粒子具有相对于所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 足够小的尺寸以增强所述反应的酶催化。

73. 一种通过用碳酸酐酶对反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  的酶催化而处理流体的方法,所述方法包括:

在反应区中在包含所述碳酸酐酶的酶粒子的存在下提供所述流体,其中所述  $\text{CO}_2$  的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生;以及

在所述反应区中提供条件以提供小于所述液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于所述反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rfd}$ ),使得所述酶粒子与所述反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 的尺寸比增强所述反应的酶催化。

## 使用根据反应性液膜厚度定尺寸的酶粒子用于增强催化作用的 CO<sub>2</sub> 处理

### 发明领域

[0001] 本发明涉及 CO<sub>2</sub> 吸收和解吸领域,尤其是由含 CO<sub>2</sub> 气体的气体处理和 CO<sub>2</sub> 捕获。

[0002] 发明背景

[0003] 全世界科学界对气候变化危险的越来越急迫的警告以及对该问题的更多的公众意识和关心已经促进了对以减少人为温室气体 (GHGs) 排放,最值得注意的是二氧化碳为目标的全局调控的增加了的动力。最终,北美和全球 CO<sub>2</sub> 排放的显著削减将需要来自电力生产行业(全世界 CO<sub>2</sub> 的最大单一来源)的缩减。根据国际能源署 (IEA) 的 GHG 计划,到 2006 年为止,全世界有近 5,000 家化石燃料发电厂,产生近 110 亿吨 CO<sub>2</sub>,占全球总人为 CO<sub>2</sub> 排放的近 40%。在来自发电行业的这些排放中,61%来自燃煤发电厂。尽管政府提倡的长期议事日程是用可再生能源代替化石燃料发电,但不断增加的能量需求结合中短期对火力发电的巨大依赖决定了这种基于化石燃料的发电厂仍然运行。因此,为实现有效的 GHG 缩减体系将需要减少由此行业产生的 CO<sub>2</sub> 排放,而碳捕获和储存 (CCS) 提供了最广为人知的解决方案之一。

[0004] CCS 方法从含 CO<sub>2</sub> 烟气去除 CO<sub>2</sub>,能够产生高度浓缩的 CO<sub>2</sub> 气体流,所述 CO<sub>2</sub> 气体流被压缩并被运输至封存场所。此场所可以是废弃油田或盐水层。在海洋中封存和矿物碳酸化是处在研究阶段的对封存 CO<sub>2</sub> 的两种替代方式。捕获的 CO<sub>2</sub> 还可以用于提高石油回收。

[0005] 一些用于 CO<sub>2</sub> 捕获的技术主要基于胺(例如链烷醇胺)和碳酸盐水溶液的使用,所述溶液循环通过两个主要的不同单元:与解吸(或汽提)塔连接的吸收塔。

[0006] 生物催化剂也已经用于 CO<sub>2</sub> 吸收应用。例如,CO<sub>2</sub> 转化可以由碳酸酐酶与水溶液一起如下催化:

[0007]



[0008] 在最适条件下,该反应的催化转换率可以达到  $1 \times 10^6$  分子/秒。以这种方式利用碳酸酐酶允许将 CO<sub>2</sub> 捕获方法显著地加速,减小所需的捕获容器的尺寸并且减少伴随的资本成本。此外,通过利用该加速机制,可以采用能量有益的水性溶剂如叔胺和位阻胺和碳酸盐-碳酸氢盐溶液以减少相关过程的能量消耗,而这些溶剂和溶液通常将太慢而不能以这种方式有效地使用。

[0009] 存在一些在 CO<sub>2</sub> 捕获反应器中提供碳酸酐酶的已知方式。一种方式是将酶固定化在填充塔反应器中的固体填料上。另一种方式是在反应器内或流过反应器的溶液中提供可溶状态的酶。这两种方法均提供了有益的效果但也存在一些限制。因为固定化的酶附着至固体表面,它们比自由浮动的单独的酶分子较少地暴露于气-液界面。固定化在固体填料上的酶可能限制了酶的有益效果,因为其在气-液界面处的反应性液膜中的存在有限,所述反应性液膜,对于规整和/或乱堆填充,据说具有约 10 μm 的厚度;填充物上的酶距气-液界面数毫米。可溶的酶带来了最佳的酶效果,然而,其不能容易地与溶液分离并且如

果酶对剧烈条件（诸如解吸操作中使用的条件）不稳定，则其将变性并且该过程将需要高水平的连续的酶更换。

[0010] 提供用于反应（如在 CO<sub>2</sub> 捕获反应器中的那些）的酶催化的生物催化剂如碳酸酐酶的已知技术存在一些问题和挑战。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明通过提供根据特定反应介质的反应性液膜厚度定尺寸的酶粒子而提供具有提高的酶催化并且从而提高方法的效率的酶递送技术响应上述问题和挑战。

[0013] 本发明提供一种从含 CO<sub>2</sub> 气体吸收 CO<sub>2</sub> 的方法，所述方法包括：

[0014] 将含 CO<sub>2</sub> 气体与包含水和吸收化合物的水性吸收混合物在使得 CO<sub>2</sub> 的质量传递按以下方式发生的条件下接触：

[0015] 首先通过气膜厚度 ( $\delta_g$ ) 发生；并且

[0016] 之后通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生，其中  $\delta_l = D_{CO_2}/k_l$ ，其中  $k_l$  是液体中的质量传递系数并且  $D_{CO_2}$  是 CO<sub>2</sub> 的扩散系数；

[0017] 确定 CO<sub>2</sub> 水合反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ )，其中  $\delta_{rf} = (\delta_l)/Ha$ ，其中  $Ha^2 = (k_1 \cdot D_{CO_2})/(k_1)^2$ ， $Ha > 2$  并且  $k_1 = k_2 C_{ab}$ ，其中  $k_2$  是吸收混合物中 CO<sub>2</sub> 水合反应的动力学常数，并且  $C_{ab}$  是水性吸收混合物中吸收化合物的浓度；并且

[0018] 在水性吸收混合物中提供酶粒子，其中将酶粒子根据反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 定尺寸以提高 CO<sub>2</sub> 水合反应的酶催化。

[0019] 该方法可以包括通过调节吸收化合物的浓度、方法的温度、质量传递系数 ( $k_l$ ) 或它们的组合控制反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ )。

[0020] 该方法可以包括将酶粒子定尺寸以具有直径 ( $d$ )，使得  $d/\delta_{rf} < 6$ 、 $d/\delta_{rf} < 3$ 、 $d/\delta_{rf} < 1$ 、 $d/\delta_{rf} < 0.05$  或  $d/\delta_{rf} < 0.025$ 。

[0021] 该方法可以包括将酶粒子定尺寸，以使 CO<sub>2</sub> 周转因子 (turnover factor) 相对于由具有至少 32.7 的  $d/\delta_{rf}$  的较大的酶粒子能够获得的较低的周转因子增加至少 50%。

[0022] 该方法可以包括将酶粒子定尺寸以获得用水性吸收混合物中可溶酶获得的游离酶周转因子的至少 17%、27% 或 57% 的 CO<sub>2</sub> 周转因子。

[0023] 反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 可以是至多 10  $\mu m$ 、5  $\mu m$ 、3  $\mu m$ 、2.5  $\mu m$ 、2.0  $\mu m$ 、1.9  $\mu m$  或 1.8  $\mu m$ 。

[0024] 吸收化合物可以以例如约 2M 的浓度包含链烷醇胺 MDEA，以使得反应性液膜厚度可以为至多 3.2  $\mu m$ ，并且可以将酶粒子定尺寸为至多 17  $\mu m$ 。

[0025] 酶粒子可以包含载体材料和碳酸酐酶，载体材料选自尼龙、纤维素、二氧化硅、硅胶、壳聚糖、聚丙烯酰胺、聚氨酯、藻酸盐、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、磁性材料、琼脂糖、氧化铝，及其相应的衍生物，以及它们的组合。

[0026] 酶可以通过选自以下各项的固定化技术相对于载体材料固定化：吸附、共价键合、包埋、共聚、交联和包封，以及它们的组合。

[0027] 还提供的一种用于水性吸收混合物中 CO<sub>2</sub> 的水合反应的酶催化的方法，其中 CO<sub>2</sub> 的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生，其中水性吸收混合物包含液体溶液和酶粒子并且处于提供小于液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于水合反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 的条件下，并且包括通过将酶粒子定尺寸使其相对于反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 足够小而增强酶催化。



[0028] 该方法可以包括将酶粒子根据反应性液膜厚度 ( $\delta_{rt}$ ) 定尺寸以具有直径 (d), 使得  $d/\delta_{rt} < 6$ 。该方法可以包括将酶粒子定尺寸以使得  $d/\delta_{rt} < 1$ 。该方法可以包括将酶粒子定尺寸以使得 d 小于  $\delta_{rt}$  约一、二、三或四个数量级。该方法可以包括将酶粒子定尺寸以使得 d 小于  $\delta_{rt}$  约两个数量级。

[0029] 水性吸收混合物可以包括吸收化合物并且  $\delta_{rt}$  可以为至多  $10\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ 、 $2.5\ \mu\text{m}$ 、 $2.0\ \mu\text{m}$ 、 $1.9\ \mu\text{m}$  或  $1.8\ \mu\text{m}$ 。

[0030] 吸收化合物可以包括伯胺、仲胺、叔胺、伯链烷醇胺、仲链烷醇胺、叔链烷醇胺、伯氨基酸、仲氨基酸、叔氨基酸, 或碳酸盐化合物, 或它们的组合。更具体地, 吸收化合物可以包括以下各项中的至少一个: 哌啶、哌嗪、被至少一个烷醇基取代的哌啶或哌嗪的衍生物、单乙醇胺 (MEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)、2-(2-氨基乙基氨基) 乙醇 (AEE)、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇 (TRIS)、N-甲基二乙醇胺 (MDEA)、二甲基单乙醇胺 (DMMEA)、二乙基单乙醇胺 (DEMEA)、三异丙醇胺 (TIPA)、三乙醇胺、聚烷撑二醇的二烷基醚、聚乙二醇的二烷基醚或二甲基醚、甘氨酸、脯氨酸、精氨酸、组氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、蛋氨酸、丝氨酸、苏氨酸、谷氨酰胺、半胱氨酸、天冬酰胺、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丙氨酸、缬氨酸、酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸, 以及它们的衍生物、牛磺酸、N-环己基 1,3-丙烷二胺、N-仲丁基甘氨酸、N-甲基-N-仲丁基甘氨酸、二乙基甘氨酸、二甲基甘氨酸、肌氨酸、甲基牛磺酸、甲基- $\alpha$ -氨基丙酸、N-( $\beta$ -乙氧基) 牛磺酸、N-( $\beta$ -氨基乙基) 牛磺酸、N-甲基丙氨酸、6-氨基己酸和其钾或钠盐; 碳酸钾、碳酸钠、碳酸铵、活化的 (promoted) 碳酸钾溶液和活化的碳酸钠溶液或活化的碳酸铵, 或它们的组合。

[0031] 吸收化合物可以包括链烷醇胺, 其可以是叔链烷醇胺并且可以更具体地是 N-甲基二乙醇胺 (MDEA)。MDEA 可以以例如约 2M 浓度提供, 并且也可以提供水性吸收混合物的条件使得  $\delta_{rt}$  为至多  $3.2\ \mu\text{m}$  并且将酶粒子定尺寸为至多  $17\ \mu\text{m}$ 。

[0032] 此外,  $\delta_{rt}$  可以基于八田数 (Hatta number) (Ha) 并且也可以基于液膜厚度 ( $\delta_l$ )。该方法可以包括根据以下公式确定反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ):

$$[\text{0033}] \quad (\delta_{rf}) = (\delta_l)/\text{Ha}$$

[0034] 其中 Ha 对于一阶反应定义为  $\text{Ha}^2 = (k_1 \cdot D_{\text{CO}_2}) / (k_t)^2$ 。Ha 可以大于 2。

[0035] 酶粒子可以包含载体材料和碳酸酐酶。载体材料可以由碳酸酐酶之外的化合物制成。载体材料可以包括尼龙、纤维素、二氧化硅、硅胶、壳聚糖、聚丙烯酰胺、聚氨酯、藻酸盐、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、磁性材料、琼脂糖、氧化铝, 及其相应的衍生物或它们的组合。载体材料可以具有约  $0.6\text{g/ml}$  至约  $5\text{g/ml}$  的密度, 或高于约  $1\text{g/ml}$  的密度。

[0036] 可以将碳酸酐酶相对于载体材料通过选自以下各项的固定化技术固定化: 吸附、共价键合、包埋、共聚、交联和包封, 以及它们的组合。载体材料可以包括核和提供在核上的固定化材料, 碳酸酐酶通过所述固定化材料固定化。每个粒子可以具有一个相应的核。碳酸酐酶还可以通过固定化技术稳定化。碳酸酐酶可以作为交联的酶集合体 (CLEA) 提供并且载体材料包含一部分的碳酸酐酶和交联剂。碳酸酐酶可以作为交联的酶晶体 (CLEC) 提供并且载体材料包含一部分的碳酸酐酶和交联剂。

[0037] 将酶粒子定尺寸以具有处于或低于约  $17\ \mu\text{m}$ 、约  $10\ \mu\text{m}$ 、约  $5\ \mu\text{m}$ 、约  $1\ \mu\text{m}$ 、约  $0.1\ \mu\text{m}$ 、约  $0.05\ \mu\text{m}$  或约  $0.025\ \mu\text{m}$  的直径。粒子也可以具有不同尺寸分布。

[0038] 该方法可以包括选择所需的酶粒子的酶活性水平; 选择最大允许粒子浓度; 确定

达到所需的酶活性水平所需的总表面积；确定粒子的总体积以达到最大允许粒子浓度；和确定粒子的最大尺寸以用最大允许粒子浓度获得酶活性水平。

[0039] 酶粒子可以以约 40% w/w 的最大粒子浓度提供于水性吸收混合物中。最大粒子浓度可以为约 30% w/w。

[0040] 可以将粒子定尺寸并且以使得所得到的悬浮液可泵送的浓度提供。

[0041] 该方法可以还包括使含 CO<sub>2</sub> 气体与水性吸收混合物在反应器中接触以从含 CO<sub>2</sub> 气体移除 CO<sub>2</sub> 的至少一部分并且从而产生 CO<sub>2</sub> 贫化的气体和含有酶粒子的富离子溶液。吸收溶液和含 CO<sub>2</sub> 气体可以相对于彼此对流流动。

[0042] 该方法可以还包括从富离子溶液移除酶粒子以产生酶粒子级分和粒子贫化的富离子溶液。可以将酶粒子进一步定尺寸以有利于从富离子溶液移除。酶粒子的移除可以通过以下各项中的至少一种进行：过滤机构、磁分离、离心、旋风分离器、沉降、膜分离或它们的组合。酶粒子的移除可以通过根据酶粒子的尺寸、密度和磁性的存在所选择的移除方法进行。移除可以通过以下各项进行：澄清器、增稠器、真空或压力过滤器、间歇或连续过滤器、卧式过滤压滤机、管式过滤器、离心出料过滤器、转鼓过滤器、刮刀出料过滤器、滚动出料过滤器、盘式过滤器、离心沉降机、倾析离心机、过滤离心机、篮式离心机、旋液分离器、水力旋流器、超滤器、微米过滤器件、纳米过滤器件，或它们的组合。

[0043] 该方法还可以包括对粒子贫化的富离子溶液进行解吸或矿物碳酸化以产生离子贫化的溶液。离子贫化的溶液的至少一部分可以再循环以形成水性吸收混合物的至少一部分。酶粒子级分的至少一部分可以与离子贫化的溶液的再循环部分组合以形成水性吸收混合物的至少一部分。富离子溶液可以包括沉淀物，并且将沉淀物在进行解吸或矿物碳酸化之前从富离子溶液移除。

[0044] 该方法可以包括在富离子溶液中形成沉淀物并且对酶粒子提供促进酶粒子从沉淀物的分离的特征。

[0045] 该方法可以包括在不移除酶粒子的情况下对富离子溶液进行解吸或矿物碳酸化以产生离子贫化的溶液。酶粒子可以允许解吸或矿物碳酸化的催化。酶可以通过解吸反应器中的酶粒子稳定化。可以将粒子定尺寸并且以用穿过解吸反应器的富离子溶液负载的浓度提供以促进碳酸氢根离子和氢离子至 CO<sub>2</sub> 气体和水的转化，从而产生 CO<sub>2</sub> 气体流和离子贫化的溶液。

[0046] 该方法可以包括相对于 CO<sub>2</sub> 脱水反应的反应性液膜厚度将酶粒子进一步定尺寸以增加 CO<sub>2</sub> 脱水反应的酶催化。定尺寸考虑可以计入 CO<sub>2</sub> 捕获系统中的吸收和解吸步骤。富离子溶液可以包含沉淀物并且可以将沉淀物在进行解吸或矿物碳酸化之前从富离子溶液移除。

[0047] 此外，水性吸收混合物与含 CO<sub>2</sub> 气体的接触可以在包括选自填充塔、喷淋塔、流化床反应器和它们的组合中的至少一个反应器的吸收级进行。

[0048] 还提供的是一种用于 CO<sub>2</sub> 的从包含碳酸氢根离子和氢离子以及酶粒子的富离子水性混合物的脱水反应的酶催化的方法，其中 CO<sub>2</sub> 的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_{1d}$ ) 发生，其中富离子水性混合物处于提供小于液膜厚度 ( $\delta_{1d}$ ) 的用于脱水反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rfd}$ ) 的条件下，并且包括通过将酶粒子定尺寸使其相对于反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 足够小而增强酶催化。

[0049] 所注意的是之前和下面提到的吸收方法的实施和方面可以与刚好在上面描述的用于脱水反应的酶催化的方法组合使用。

[0050] 还提供的是包含液体溶液的制剂,优选  $\text{CO}_2$  捕获制剂,所述液体溶液包含水和反应化合物并且使得反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  能够发生,其中  $\text{CO}_2$  的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生并且其中液体溶液是可调节的以提供小于液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{\text{rfd}}$ );并且液体溶液中的酶粒子具有相对于反应性液膜厚度 ( $\delta_{\text{rf}}$ ) 足够小的尺寸以增强反应的酶催化。

[0051] 还应当注意的是上面和下面关于水性吸收混合物和酶粒子提到的吸收方法的实施和方面,例如,可以与刚好在上面描述的制剂组合使用。

[0052] 还提供一种用于通过用碳酸酐酶对反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  的酶催化而处理流体的系统,所述系统包括反应器,所述反应器具有接受流体的反应室并且构造为提供用于使  $\text{CO}_2$  的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生的条件和提供小于液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{\text{rfd}}$ );和酶粒子,所述酶粒子存在于反应室中并且包含碳酸酐酶,其中酶粒子具有相对于反应性液膜厚度 ( $\delta_{\text{rf}}$ ) 足够小的尺寸以增强反应的酶催化。

[0053] 反应器可以构造为使得酶粒子与流体一起穿过其流动。

[0054] 所注意的是之前和下面关于水性吸收混合物、酶粒子和其他特征提到的吸收和解吸方法和制剂的实施和方面可以与上面描述的系统组合使用。该系统可以用于吸收或解吸并且应当因此适配。例如,该系统的反应室可以用于吸收反应器并且可以具有如本文对于吸收反应器描述的构造和操作特性。该系统的反应室可以用于解吸反应器并且可以具有如本文对于解吸反应器描述的构造和操作特性。因此,反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  可以被认为是正向或反向反应,无论系统是吸收还是解吸型系统。在解吸的情况下,流体因此是从其将离子通过反向脱水反应转化为  $\text{CO}_2$  气体的富离子液体,以产生贫离子溶液和  $\text{CO}_2$  气体流。流体可以是用于接触含  $\text{CO}_2$  气体以使得所溶解的  $\text{CO}_2$  气体可以经历正向水合反应的吸收溶液,以产生富离子溶液和具有减少的  $\text{CO}_2$  的处理过的气体流。应当注意的是关于本文描述的方法、制剂和试剂盒类似的实施是可能的。

[0055] 还提供的是用于在  $\text{CO}_2$  捕获中组合和优选使用的试剂盒,所述试剂盒包含用于加入至水中以形成使得反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  能够发生的液体溶液的反应化合物,其中  $\text{CO}_2$  的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生并且其中液体溶液是可调节的以提供小于液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{\text{rfd}}$ );以及用于加入至液体溶液的酶粒子,所述酶粒子具有相对于反应性液膜厚度 ( $\delta_{\text{rf}}$ ) 足够小的尺寸以增强反应的酶催化。

[0056] 所注意的是上面和下面提到的方法、系统和制剂的实施和方面可以与刚好在上面描述的试剂盒组合使用。

[0057] 此外,提供用于通过用碳酸酐酶对反应  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  的酶催化而处理流体的方法,所述方法包括:在反应区中在包含碳酸酐酶的酶粒子的存在下提供流体,其中  $\text{CO}_2$  的质量传递通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生;和在反应区提供条件以提供小于液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 的用于反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{\text{rfd}}$ ),使得酶粒子和反应性液膜厚度 ( $\delta_{\text{rfd}}$ ) 的尺寸比增强反应的酶催化。

[0058] 再次注意的是,之前和下面提到的方法、系统和制剂的实施和方面可以与刚好在上面描述的方法组合使用。

[0059] 还提供了以下方面：

[0060] - 在一些实施中，存在一种用于从含 CO<sub>2</sub> 气体捕获 CO<sub>2</sub> 的方法，所述方法包括使含 CO<sub>2</sub> 气体与吸收混合物在反应器中接触，所述吸收混合物包含液体溶液和粒子，所述粒子包含载体材料和由所述载体材料负载的酶，并且被定尺寸且以一定的浓度提供，以使得所述粒子更小，优选实质地小于反应性膜的厚度，并且所述粒子由所述液体溶液携带以促进 CO<sub>2</sub> 向碳酸氢根和氢离子的溶解和转化，由此产生贫 CO<sub>2</sub> 气体和含有所述粒子的富离子混合物。

[0061] - 在一些实施中，存在一种用于通过用反应性膜中的碳酸酐酶催化反应 (I) 而处理流体的方法，其中反应 (I) 如下：

[0062]



[0063] - 在一些实施中，该方法包括将流体在酶粒子的存在下进料至反应区中，所述酶粒子包含碳酸酐酶并且定尺寸以便比反应性膜的厚度更小，优选小的多；允许反应 (I) 在反应区内发生，以产生气体流和液体流；和从反应区释放气体流和液体流。

[0064] - 在一些实施中，流体是含有 CO<sub>2</sub> 的排放气体；该方法包括将吸收溶液进料到反应器中以接触含有 CO<sub>2</sub> 的排放气体，以便从含有 CO<sub>2</sub> 的排放气体溶解 CO<sub>2</sub> 至吸收溶液中；反应 (I) 是催化溶解的 CO<sub>2</sub> 至碳酸氢根离子和氢离子的水合的正向反应；并且气体流是 CO<sub>2</sub> 贫化的气体并且液体流是包含碳酸氢根离子和氢离子的富离子溶液。吸收溶液和含有 CO<sub>2</sub> 的排放气体可以相对于彼此对流流动。

[0065] - 在一些实施中，流体是包含碳酸氢根和氢离子的富离子溶液；并且反应 (I) 是催化碳酸氢根离子至气态 CO<sub>2</sub> 的解吸的反向反应；气体流是 CO<sub>2</sub> 流并且液体流是再生的溶液。

[0066] - 在一些实施中，该方法包括设计、控制或调节反应器参数和操作包括流体力学的条件以便影响质量传递膜和反应性膜的厚度以有利于具有给定尺寸的酶粒子的功能。

[0067] - 在一些实施中，粒子可以包括由除酶之外的化合物构成的载体材料，包括：尼龙、纤维素、二氧化硅、硅胶、壳聚糖、聚丙烯酰胺、聚氨酯、藻酸盐、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、磁性材料、琼脂糖，它们各自的衍生物，或它们的组合构成。

[0068] - 在一些实施中，吸收混合物包含水和吸收化合物。在另一个任意的实施方案中，吸收化合物包括伯、仲和 / 或叔胺；伯、仲和 / 或叔链烷醇胺；伯、仲和 / 或叔氨基酸；和 / 或碳酸盐。在另一个任意的实施方案中，所述吸收化合物包括哌啶、哌嗪、哌啶或哌嗪的被至少一个链烷醇基团取代的衍生物、一乙醇胺 (MEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇 (AEE)、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇 (TRIS)、N-甲基二乙醇胺 (MDEA)、二甲基-乙醇胺 (DMMEA)、二乙基-乙醇胺 (DEMEA)、三异丙醇胺 (TIPA)、三乙醇胺、聚亚烷基二醇的二烷基醚、聚乙二醇的二烷基醚或二甲基醚，氨基酸，包括甘氨酸、脯氨酸、精氨酸、组氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、蛋氨酸、丝氨酸、苏氨酸、谷氨酰胺、半胱氨酸、天冬酰胺、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丙氨酸、缬氨酸、酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸，以及衍生物如牛磺酸、N-环己基-1,3-丙二胺、N-仲丁基甘氨酸、N-甲基-N-仲丁基甘氨酸、二乙基甘氨酸、二甲基甘氨酸、肌氨酸、甲基牛磺酸、甲基- $\alpha$ -氨基丙酸、N-( $\beta$ -乙氧基)牛磺酸、N-( $\beta$ -氨基乙基)牛磺酸、N-甲基丙氨酸、6-氨基己酸以及所述氨基酸的钾盐或钠盐；碳酸钾、碳酸钠、碳酸铵，活化的碳酸钾溶液和活化的碳酸钠溶液或活化的碳酸铵；或它们的混合物。

[0069] - 在一些实施中,碳酸酐酶固定化在所述粒子的载体材料的表面上,包埋在所述粒子的载体材料内,或它们的组合。

[0070] - 在一些实施中,将碳酸酐酶作为交联的酶聚集体 (CLEA) 提供,并且载体材料包含一部分的所述碳酸酐酶和交联剂。

[0071] - 在一些实施中,将碳酸酐酶作为交联的酶晶体 (CLEC) 提供,并且所述载体材料包含一部分所述碳酸酐酶和交联剂。

[0072] - 在一些实施中,该方法包括从富离子混合物移除粒子以产生富离子溶液。

[0073] - 在一些实施中,粒子的移除通过过滤机构、磁分离、离心、旋风分离器、沉降、膜分离或它们的组合进行。粒子移除方法的选择可以依赖于粒度、粒子密度、磁性的存在和 / 或其他性质。可能的移除单元是澄清器、增稠器、真空或压力过滤器、间歇或连续过滤器、卧式过滤压滤机、管式过滤器、离心出料过滤器、转鼓过滤器、刮刀出料过滤器、滚动出料过滤器、盘式过滤器、离心沉降机、倾析离心机、过滤离心机、篮式离心机、超滤器、微米过滤和 / 或纳米过滤器件。

[0074] - 在一些实施中,该方法包括对富离子溶液进行解吸或矿物碳酸化以产生离子贫化的溶液。应当明白的是“离子贫化的溶液”意指将离子从其至少部分地移除的溶液并且不限于完全没有离子的溶液。

[0075] - 在一些实施中,富离子混合物包含沉淀物并且将沉淀物在进行解吸或矿物碳酸化之前从富离子混合物移除。

[0076] - 在一些实施中,该方法包括在将离子贫化的溶液再循环用于进一步接触含 CO<sub>2</sub> 气体之前将一定量的粒子加入至离子贫化的溶液。

[0077] - 在一些实施中,该方法包括将富离子混合物进料至解吸反应器中,酶通过载体材料稳定化并且将粒子定尺寸且以一定浓度在解吸反应器中提供,使得将粒子用富离子混合物携带以促进碳酸氢根和氢离子至 CO<sub>2</sub> 气体和水的转化,从而产生 CO<sub>2</sub> 气体流和离子贫化的溶液。

[0078] - 在一些实施中,该方法包括对富离子溶液进行解吸或矿物碳酸化以产生离子贫化的溶液并且之后将粒子从离子贫化的溶液移除。

[0079] - 在一些实施中,将粒子定尺寸以有利于粒子从富离子混合物的分离。

[0080] - 在一些实施中,将酶粒子定尺寸以具有处于或小于约 15 μm 的直径。任选地,将粒子定尺寸以具有处于或小于约 10 μm 的直径。任选地,将粒子定尺寸以具有处于或小于约 5 μm 的直径。任选地,将粒子定尺寸以具有处于或小于约 1 μm 的直径。任选地,将粒子定尺寸以具有处于或小于约 0.5 μm 的直径。任选地,将粒子定尺寸以具有处于或小于约 0.2 μm 的直径。任选地,将粒子定尺寸以具有处于或小于约 0.1 μm 的直径。在一些优选的实施方案中,依赖于给定工艺操作参数和条件的反应性膜的厚度,将粒子定尺寸以具有以下直径:约 0.001 μm、0.005 μm、0.01 μm、0.05 μm、0.1 μm、0.15 μm、0.2 μm、0.25 μm、0.3 μm、0.35 μm、0.4 μm、0.45 μm、0.5 μm、0.55 μm、0.6 μm、0.65 μm、0.7 μm、0.75 μm、0.8 μm、0.85 μm、0.9 μm、0.95 μm、1 μm、1.05 μm、1.1 μm、1.15 μm、1.2 μm、1.25 μm、1.3 μm、1.35 μm、1.4 μm、1.45 μm、1.5 μm、1.55 μm、1.6 μm、1.65 μm、1.7 μm、1.75 μm、1.8 μm、1.85 μm、1.9 μm、1.95 μm 或 2 μm 或上面提到的值的任意两个之间的直径。在一些任选的实施方案中,将粒子定尺寸以具有小于反应性膜厚度约一至约四个数量级的直径。

优选将粒子定尺寸以便至少小于反应性膜的厚度约两个数量级。

[0081] - 在一些实施中,将粒子定尺寸以具有催化表面积,所述催化表面积包括具有一定活性密度的生物催化剂以便提供与以高于约 0.05g/L 的浓度存在的可溶生物催化剂的相应活性水平等价的活性水平,其中可溶生物催化剂具有约 260WA 单位 /mg 的最小活性。活性还可以表达为 mg CO<sub>2</sub>/mg E. s 或 mol CO<sub>2</sub>/gE. s,其与在一些情况下可能是更实用的反应速率相关。

[0082] - 在一些实施中,将粒子定尺寸以具有催化表面积,所述催化表面积包含具有一定活性密度的生物催化剂以便提供与以约 0.01g/L 至约 5g/L 的浓度存在的可溶生物催化剂的相应活性水平等价的活性,其中可溶生物催化剂具有约 260WA 单位 /mg 的最小活性。

[0083] - 在一些实施中,该方法包括在富离子混合物中形成沉淀物并且其中对粒子提供有利于从沉淀物分离的特性。

[0084] - 在一些实施中,粒子具有至少约  $2.67 \times 10^{-7}$ WA/mm<sub>2</sub> 的活性密度。

[0085] - 在一些实施中,在吸收混合物中以约 40% w/w 的最大粒子浓度提供粒子。任选地,在吸收混合物中以约 30% w/w 的最大粒子浓度提供粒子。

[0086] - 在一些实施中,载体材料的密度为约 0.6g/ml 至约 5g/ml。在另外的任意的实施方案中,载体材料的密度为高于约 1g/ml。

[0087] - 在一些实施中,所述方法包括选择所述粒子的所需生物催化活性水平;为所述填充反应器选择最大容许粒子浓度;确定达到所述生物催化活性水平所需的总表面积;确定达到所述最大容许粒子浓度的粒子的总体积;以及确定粒子的最大尺寸,以在最大容许粒子浓度下获得所述生物催化活性水平。

[0088] - 在一些实施中,吸收混合物与含 CO<sub>2</sub> 气体的接触在包括选自以下各项的至少一个反应器的吸收级中进行:填充塔、喷淋塔、流化床反应器和它们的组合。

[0089] - 在一些实施中,本发明提供一种用于从包含碳酸氢根和氢离子的富离子水性混合物解吸 CO<sub>2</sub> 气体的方法,所述方法包括:在富离子水性混合物中提供包含碳酸酐酶或其类似物的酶粒子;将富离子水性混合物进料至解吸反应器中;将粒子定尺寸以便小于解吸反应性膜的厚度并且用富离子水性混合物负载以促进碳酸氢根和氢离子至 CO<sub>2</sub> 气体和水的转化,从而产生 CO<sub>2</sub> 气体流和离子贫化的溶液。

[0090] - 在一些实施中,提供一种包含水、酶粒子以及,任选地,吸收化合物的 CO<sub>2</sub> 捕获制剂,所述酶粒子被定尺寸以便小于反应性膜的厚度。该制剂可以是预混合的组合物的形式或者用于在使用之前或使用过程中组合的化学组分的试剂盒。

[0091] - 在一些实施中,将粒子与酶和 / 或其类似物一起提供以进行所需的催化反应。应当明白的是酶可以是天然存在的、改性的或进化的碳酸酐酶并且其类似物可以是天然存在的或者合成的非生物小分子以获得或模拟酶的效果。

[0092] - 应当注意的是每个气体-液体反应器具有其自己特定的质量传递膜厚,每个反应器和吸收溶液具有其自己的反应膜厚并且酶粒子因此被调整为由反应器和在吸收或解吸系统中使用的化学增强施加的维度和标准。

[0093] - 在一些实施中,可以提供一种用于从含 CO<sub>2</sub> 气体捕获 CO<sub>2</sub> 的方法,所述方法包括:使含 CO<sub>2</sub> 气体与吸收混合物在反应器中接触,所述吸收混合物包含液体溶液和粒子,所述粒子包含载体材料和由载体材料负载的酶或其类似物,并且被定尺寸以使得粒子小于反应性

膜的厚度,该粒子促进 CO<sub>2</sub> 至碳酸氢根和氢离子的溶解和转化,从而产生 CO<sub>2</sub> 贫化的气体和富离子混合物。

[0094] - 在一些实施中,可以提供一种从含 CO<sub>2</sub> 气体捕获 CO<sub>2</sub> 的方法,所述方法包括:使含 CO<sub>2</sub> 气体与吸收混合物在反应器中接触,所述吸收混合物包含液体溶液和粒子,其中反应器的操作形成具有用于捕获 CO<sub>2</sub> 的厚度的反应性膜;使吸收混合物流动通过反应器,粒子用液体溶液负载以促进 CO<sub>2</sub> 至碳酸氢根和氢离子的溶解和转化,从而产生 CO<sub>2</sub> 贫化的气体和含有粒子的富离子混合物;其中粒子包含载体材料和由载体材料负载的酶或其类似物,并且被定尺寸以使得粒子小于反应性膜的厚度。

[0095] - 在一些实施中,可以提供一种用于流体通过用反应性膜中的碳酸酐酶的催化反应 (I) 的处理的方法,其中反应 (I) 如下:

[0096]



[0097] 该方法包括:将流体在包含碳酸酐酶或其类似物的酶粒子的存在下进料至反应区中,所述粒子具有小于反应性膜的厚度的尺寸;允许反应 (I) 在反应区内发生,以产生气体流和液体流;和从反应区释放气体流和液体流。在一个方面,流体是含有 CO<sub>2</sub> 的排放气体;该方法包括将吸收溶液进料至反应器中以接触含有 CO<sub>2</sub> 的排放气体,以便将 CO<sub>2</sub> 从含有 CO<sub>2</sub> 的排放气体溶解至吸收溶液中;反应 (I) 是催化溶解的 CO<sub>2</sub> 至碳酸氢根离子和氢离子的水合的正向反应;并且气体流是 CO<sub>2</sub> 贫化的气体且液体流是包含碳酸氢根离子和氢离子的富离子溶液。另一方面,流体是包含碳酸氢根和氢离子的富离子溶液;并且反应 (I) 是催化碳酸氢根离子至气态 CO<sub>2</sub> 的解吸的逆向反应;气体流是 CO<sub>2</sub> 流并且液体流是再生的溶液。

[0098] - 在一些实施中,可以提供用于从含 CO<sub>2</sub> 气体捕获 CO<sub>2</sub> 的方法,所述方法包括:设计、控制或调节反应器的参数和操作条件以影响质量传递膜和反应性膜的厚度,以便有利于质量传递膜和反应性膜内具有给定尺寸的酶粒子的功能。反应膜可以处于或薄于约 15 μm,处于或薄于约 10 μm,处于或薄于约 5 μm,处于或薄于约 1 μm,处于或薄于约 0.5 μm 或处于或薄于约 0.2 μm。

[0099] - 在一些实施中,可以提供一种用于从包含碳酸氢根和氢离子的富离子水性混合物解吸 CO<sub>2</sub> 气体的方法,所述方法包括:在富离子水性混合物中提供包括碳酸酐酶或其类似物的酶粒子;将所述富离子水性混合物进料至解吸反应器中,将粒子定尺寸以便小于解吸反应性膜的厚度以促进碳酸氢根和氢离子至 CO<sub>2</sub> 气体和水的转化,从而产生 CO<sub>2</sub> 气体流和离子贫化的溶液。

[0100] - 在一些实施中,该方法可以具有带有任选的化学吸收增强和/或酶粒子的气体-液体反应器,其设计、调整、提供、构造和/或操作,以使得酶粒子可以足够地在反应膜中存在以加速反应。带有任选的化学吸收增强和/或酶粒子的气体-液体反应器可以设计、调整、提供、构造和/或操作,以使得酶粒子以使得酶可以足够地以粒子形式稳定化并且足够地存在于反应膜中以加速反应

[0101] - 在一些实施中,本发明提供用于从含 CO<sub>2</sub> 气体捕获 CO<sub>2</sub> 的方法,所述方法包括:使含 CO<sub>2</sub> 气体与吸收混合物在气体-液体接触反应器中接触并形成用于捕获 CO<sub>2</sub> 的限速反应性膜,吸收混合物包含液体溶液和酶粒子;将酶粒子定尺寸以便在限速反应性膜中充分存在以促进 CO<sub>2</sub> 至碳酸氢根和氢离子的转化,从而产生 CO<sub>2</sub> 贫化的气体和富离子混合物。该方

法可以包括吸收阶段和解吸阶段,并且酶粒子可以在吸收和解吸阶段两者中存在并且被定尺寸以便小于吸收的限速反应性膜和解吸的限速反应性膜。

[0102] - 酶粒度可以根据本文描述的方法的任意一个或组合确定。反应性膜厚可以根据本文描述的计算方法的任意一个或组合确定。

[0103] - 在一些实施中,本发明提供一种 CO<sub>2</sub> 捕获制剂,所述制剂包含水、定尺寸以便小于反应性膜的厚度的酶粒子以及,任选地,该制剂还包括吸收化合物。

[0104] - 在一些实施中,本发明提供一种预混合的组合物,所述预混合的组合物包含水、定尺寸以便小于反应性膜的厚度的酶粒子以及,任选地,吸收化合物。

[0105] - 在一些实施中,本发明提供化学组分的试剂盒,所述试剂盒包含水、定尺寸以便小于反应性膜的厚度的酶粒子以及,任选地,吸收化合物。

[0106] - 在一些实施中,本发明提供一种制备用于流体的处理的酶粒子的方法,所述酶粒子用碳酸酐酶在使用吸收溶液的反应器中催化反应 (I),其中反应 (I) 如下:

[0107]



[0108] 该方法包括:根据反应器的操作条件和吸收溶液的性质确定、估计或设计反应性膜厚;以及制备酶粒子以使得足够量的酶粒子具有小于反应性膜厚的尺寸。

[0109] 应当注意的是“酶”或“生物催化剂”包括其类似物和变体。碳酸酐酶可以是天然存在的、改性的或进化的碳酸酐酶;其类似物可以是天然存在或合成的非生物小分子以获得或模拟酶的效果。

[0110] 附图简述

[0111] 本发明的实施方案和方面可以根据以下附图进一步明白和理解:

[0112] 图 1 是本发明的一个实施方案的工艺图,其中生物催化粒子在吸收溶液中流动。

[0113] 图 2 是本发明的另一个实施方案的工艺图,其中吸收单元与解吸单元连接并且生物催化粒子在吸收溶液中流动。

[0114] 图 3 是吸收时气-液界面的示意图。

[0115] 图 4 是显示在 40°C 暴露于 MDEA2M 的酶粒子的残余活性的演变的图,该图说明了稳定性效果。

[0116] 图 5 是显示在 2M MDEA 溶液中,在 25°C,粒度对固定在粒子上的碳酸酐酶对 CO<sub>2</sub> 水合速率的贡献的影响的图。

[0117] 详述

[0118] 提供使用酶递送技术用于 CO<sub>2</sub> 气体处理或捕获的方法、系统和技术,通过提供根据特定反应介质的反应性液膜厚度定尺寸的酶粒子,允许改善酶催化并从而提高方法效率。

[0119] 反应性液膜的厚度取决于某些因素,包括气-液接触反应器的类型、吸收溶液和被吸收的气体。参照图 3,显示了吸收单元中气液界面的示意性图示。在此吸收单元中,气相向上流动而液相向下流动。两相之间的质量传递在气膜(厚度为  $\delta_g$ )和液膜(厚度为  $\delta_l$ )中发生。对于 CO<sub>2</sub> 吸收,传质阻力在液相中。在一些常规的吸收方法中,在填充物的表面处液膜的厚度为数毫米。然而,在一些吸收方法中,在 CO<sub>2</sub> 和溶液之间发生质量传递和反应的反应性液膜的厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 小于 10  $\mu\text{m}$ ,例如在许多情况下在约 0.1  $\mu\text{m}$  至约 9.9  $\mu\text{m}$  之间。酶优选被允许存在于该反应性液膜  $\delta_{rf}$  中。达到此目的的可能方式是使用可溶性酶或



使用具有小直径的酶粒子。为了比较,固定于大固定填充物的酶(其在填料的表面处)距气液界面和反应性液膜数毫米远,因此其影响相对较小。

[0120] 应当注意的是,对于其中化学反应速率与质量传递速率比较更快的方法,仅气体-液体界面附近的液体将有效地用于化学转化。此外,在通常所说的快速和即时反应区域中,来自气相的反应将在气体-液体界面附近或者,有时在界面之处完全转化。这意味着除了界面附近这个非常小的区域之外,在液体中将基本上没有未转化的反应物存在。质量传递区的尺寸的估计可以通过应用膜模型获得,得到  $\delta = D/k_L$ 。对于不同的气体-液体反应器,  $k_L$  的值通常在  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  m/s 之间变化并且扩散率  $D$  为约  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, 得到 10-100  $\mu$  m 的质量传递膜厚。在其他吸收方法中发生 CO<sub>2</sub> 与溶液之间的质量传递和反应的反应性液膜的膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 小于 10  $\mu$  m。

[0121] 利用与这种反应性膜厚度相关的效果,在一些实施中,用于水性吸收混合物中 CO<sub>2</sub> 水合反应的酶催化的方法包括:通过将酶粒子定尺寸使其相对于反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 足够小而增强酶催化。

[0122] 该方法可以包括使含 CO<sub>2</sub> 气体与包含水和吸收化合物的水性吸收混合物在使得 CO<sub>2</sub> 的质量传递首先通过气膜厚度 ( $\delta_g$ ) 发生;并且之后通过液膜厚度 ( $\delta_l$ ) 发生的条件下接触,其中  $\delta_l = D_{CO_2}/k_L$ , 其中  $k_L$  是 CO<sub>2</sub> 在液体中的质量传递系数并且  $D_{CO_2}$  是 CO<sub>2</sub> 的扩散系数。该方法还可以包括确定 CO<sub>2</sub> 水合反应的反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ), 其中  $\delta_{rf} = (\delta_l)/Ha$ , 其中  $Ha^2 = (k_L \cdot D_{CO_2}) / (k_1)^2$ ,  $Ha > 2$  并且  $k_1 = k_2 C_{ab}$ , 其中  $k_2$  是吸收混合物中的 CO<sub>2</sub> 水合反应的动力学常数并且  $C_{ab}$  是水性吸收混合物中吸收化合物的浓度。方法还可以包括在水性吸收混合物中提供酶粒子,其中将酶粒子根据反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 定尺寸以提高 CO<sub>2</sub> 水合反应的酶催化。

[0123] 该方法可以包括通过调节吸收化合物的浓度、方法的温度、质量传递系数 ( $k_L$ ) 或它们的组合来控制反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ )。

[0124] 可以将酶粒子定尺寸为小于反应性膜厚度,如在约 0.001  $\mu$  m 至约 10  $\mu$  m 之间。

[0125] 酶粒径的优选范围将依赖于数个因素,包括液体浓度、气体浓度、溶液中的吸收化合物以及 CO<sub>2</sub> 捕获反应器的操作条件。反应性膜的厚度随着吸收化合物与 CO<sub>2</sub> 的反应速率变化。越快的吸收溶液,反应性膜厚度越薄。包含伯、仲链烷醇胺的溶液和基于氨的溶液被认为是快速吸收溶液并且预期导致更薄的反应性膜。

[0126] 例如,该方法可以包括将酶粒子定尺寸以具有直径 ( $d$ ), 以使得  $d/\delta_{rf} < 6$ 、 $d/\delta_{rf} < 3$ 、 $d/\delta_{rf} < 1$ 、 $d/\delta_{rf} < 0.05$  或  $d/\delta_{rf} < 0.025$ 。反应性液膜厚度 ( $\delta_{rf}$ ) 可以是至多 10  $\mu$  m、5  $\mu$  m、3  $\mu$  m、2.5  $\mu$  m、2.0  $\mu$  m、1.9  $\mu$  m 或 1.8  $\mu$  m。

[0127] 反应性膜厚度根据 CO<sub>2</sub> 与吸收化合物之间的反应速率变化。例如,对于 MDEA, 反应速率是:

$$[0128] \quad R = k C_{MDEA} * C_{CO_2}$$

[0129] 其中  $R$  是反应速率,  $k$  是反应常数,  $C_{MDEA}$  是 MDEA 浓度并且  $C_{CO_2}$  是 CO<sub>2</sub> 浓度。增加吸收化合物浓度带来反应速率上的增加和反应性膜的厚度上的降低。溶液浓度与膜厚度之间的关系将依赖于化合物,因为每个化合物具有不同的  $k$  系数。反应速率对于化合物浓度的依赖性对于碳酸盐溶液与对于链烷醇胺溶液和其他类型的溶液也不相同。

[0130] 根据本发明的一些实施方案,将粒子根据对于给定的吸收溶液和方法条件计算

的、估计的或近似的液体质量传递膜厚度定尺寸。例如，参考图 3，液体质量传递膜 ( $\delta_1$ ) 可以通过以下公式确定：

$$[0131] \quad \delta_1 = D_{CO_2}/k_L$$

[0132] 其中  $k_L$  是液体中的质量传递系数并且  $D_{CO_2}$  是  $CO_2$  的扩散系数。系数  $k_L$  和  $D_{CO_2}$  可以以多种方式从手册中的现有表格、经验估计或手册数据和计算或它们的组合确定。可以通过对于给定的吸收溶液和操作条件使用以上公式获得  $\delta_1$  的估计值，并且之后根据所估计的  $\delta_1$  制造或采用酶粒子。该方法还可以包括连续地或周期性地更新  $\delta_1$  和  $\delta_{rt}$  的监控和计算以确定酶粒子的优选的定尺寸和浓度，用于最优化的反应性、活性、可泵送性、效率和过程的整体经济性。该方法还可以包括周期性地或连续地控制方法条件和流体力学以主动控制  $\delta_1$  和  $\delta_{rt}$  使得在反应器中使用的酶粒子可以具有它们所需的功能性。

[0133] 此外，反应性膜 ( $\delta_{rt}$ ) 与质量传递膜 ( $\delta_1$ ) 的比例通过通常所说的八田数 (Ha) 粗略地显示，其中 Ha 对于一阶反应定义为：

$$[0134] \quad Ha^2 = (k_1 \cdot D_{CO_2}) / (k_L)^2$$

[0135] 并且对于  $Ha > 2$  的值，可以估计为：

$$[0136] \quad (\delta_{rt}) = (\delta_1) / Ha$$

[0137] 因此，可以使用 Ha 对于给定的吸收系统（吸收溶液、反应器类型和流体力学）计算反应性膜的厚度，并且之后对于给定的应用确定优选的酶粒子尺寸，其中 Ha 优选大于 2。

[0138] 在本发明的一些实施方案中，也将粒子定尺寸并且以使得所得到的悬浮液可泵送的浓度提供。

[0139] 方法和系统的一个实施方案显示在图 1 中，并且将在下文进一步详述。首先，将生物催化粒子混合在混合室 (E-4) 内的贫吸收溶液中。贫吸收溶液是指以低浓度的待吸收物种为特征的吸收溶液。该溶液是新鲜溶液或来自矿物碳酸化过程或  $CO_2$  解吸过程 (10)。之后将也称为吸收混合物的具有生物催化粒子的吸收溶液 (11) 给料至带有泵 (E-7) 的填充塔 (E-1) 的顶部。填料 (9) 可以由常规材料如聚合物、金属和陶瓷制成。填充物的几何形状可以选自可商购的那些形状。还可以选择或排列所述填充物以促成特定的变形和与粒子的碰撞，或避免粒子在反应器内的积聚。例如，所述填充物优选地具有有限的朝上的凹面以避免粒子在其中积聚。还优选，填充物载体比粒子大得多。还优选，选择粒子和填充物以使得粒子可以流过反应器而不会阻塞。将含  $CO_2$  的气相 (12) 逆流地给料至填充塔 (E-1) 并且在填料 (9) 上、通过填料 (9) 和 / 或在填料 (9) 周围从塔的底部流动至顶部。吸收溶液和生物催化粒子在填料 (9) 上、通过填料 (9) 和 / 或在填料 (9) 周围从塔的顶部流动至底部。随着吸收溶液和生物催化粒子前行通过吸收剂，吸收溶液变得越来越富含被吸收的化合物。在气-液界面附近存在的生物催化粒子通过立即催化  $CO_2$  水合反应以产生碳酸氢根离子和质子并且因此使跨该界面的  $CO_2$  浓度梯度最大化，从而增强  $CO_2$  吸收。在塔的出口，将富吸收溶液和生物催化粒子 (13) 泵送 (E-5) 至粒子分离单元 (E-3)。富吸收溶液是指以被吸收的化合物的浓度高于贫溶液中的浓度为特征的吸收溶液。所述分离单元可以包括过滤单元（如切向过滤单元）、离心机、旋风分离器、沉降池或磁选机，以及已知用于粒子或固体分离的任何其他单元或设备。所述分离单元还能够使一定量的溶液与粒子一起保留，这样所述粒子不会干涸而使生物催化剂变性。在一个任选的方面，一定量的保留溶液能使粒子被泵送 (E-6) 至储存单元或直接返回至混合室 (E-4) 以添加至吸收单元中。在另一个任

选的方面,可以将粒子与保留的溶液重力给料至混合室 (E-4) 中,例如,可以通过在混合单元上方进行分离来实现。所述分离可以以连续或分批模式进行,并且可以设法确保保留适宜量的溶液以确保酶活性。视情况而定,还可以优选提供粒子使得可以容易地将它们与可能在富离子溶液中携带的任何固体沉淀物(例如,碳酸氢盐沉淀物)分离。之后将不含粒子的吸收溶液(15)泵送(E-9)至另一个单元,所述单元可以是 CO<sub>2</sub> 解吸单元或矿物碳酸化单元(10)。将生物催化粒子(16)与贫 CO<sub>2</sub> 吸收溶液混合。之后将该悬浮液再次给料至吸收塔(E-1)。

[0140] 在另一个实施方案中,如图 2 中进一步详述的那样,吸收单元与解吸单元连接。在该实施方案中,将富含 CO<sub>2</sub> 的不含生物催化粒子的吸收溶液(15)泵送(E-9)通过热交换器(E-10),将其在热交换器中加热,之后送至解吸塔(E-11)。在解吸单元中,将该溶液进一步加热以使得将 CO<sub>2</sub> 以气态从溶液中释放。由于在解吸期间使用相对高的温度,水也被蒸发。将部分吸收溶液(18)引向再沸器(E-12),在此将其加热至能够进行 CO<sub>2</sub> 解吸的温度。将气态 CO<sub>2</sub> 与水蒸气一起冷却,水凝结并且被给料返回至解吸单元(19)。之后将干燥的气态 CO<sub>2</sub>(20)引向压缩和运输工序用于进一步处理。之后将被称为贫吸收溶液(17)的含有较少 CO<sub>2</sub> 的液相泵送(E-14)至热交换器(E-10)以将其冷却,并将其给料至混合室(E-4)。贫吸收溶液(17)的温度应当足够低以不会使酶(若存在)变性。

[0141] 在本发明的另一个任选方面,益处是将生物催化剂在粒子上或之内固定化可以对酶提供增加的稳定性。关于稳定性的更多内容将在下面描述。因为将生物催化剂固定在载体材料之上或之中,带有固定化的生物催化剂的粒子可以具有较长的保存期以用于储存、运输、回收利用和在工艺内再循环。在一些实施方案中,固定化的生物催化剂可以是对除吸收单元以外的加工单元(如解吸单元)中的操作条件稳定,并且因此粒子可以用于吸收和解吸单元中而不需要在解吸单元之前将粒子移除。在这种工艺配置中酶粒子可以通过提高 CO<sub>2</sub> 吸收速率在吸收单元中产生影响,而且在解吸单元中产生影响,因为碳酸酐酶还已知提高碳酸氢根离子向 CO<sub>2</sub> 的转化速率(这是将在解吸单元中发生的反应之一)。在该配置中,需要移除单元(E-3)以将失活的粒子移除,并且需要单元(E-4)以添加新鲜的酶粒子。然而,具有分离单元如(E-11)和(E-12)之间的过滤器以避免酶粒子流动通过再沸器以及它们与极高温接触可能是有益的(取决于粒子的生物催化剂的耐热性)。

[0142] 在本发明的另一个任选方面,益处是可以容易地更换或更新粒子。混合室(E-4)优选包括用于从分离单元(E-3)接收再循环的粒子的入口,还包括入口/出口,所述入口/出口用于移除一部分用过的粒子并将它们更换为新粒子,由此更新系统中粒子的全部批料。

[0143] 在本发明的另一个任选方面,方法和系统的益处是可以将粒子比常规游离酶容易得多地从富离子混合物移除。作为实例,人碳酸酐酶 II 型是尺寸为 39 Å × 42 Å × 55 Å 的椭圆柱体,并且难以从溶液中分离。因此,可以将粒子定尺寸从而能够获得高吸收速率并且容易被移除以用于再循环。以此方式,可以避免酶存在于解吸单元中,所述解吸单元可能涉及高温以及可以使一些类型的酶和酶变体变性的其他条件。在一些实施方案中,将生物催化粒子在分离单元中过滤(例如依赖于尺寸,微米级过滤或纳米级过滤)、离心、旋风分离、沉降或磁性分离。备选地,可以将它们留在过程中循环。可以在之前的或之后的分离单元中将其他小的粒子如沉淀物分离。

[0144] 所述方法/系统可以包括用于移除粒子的分离单元。之后优选将这些粒子泵送返回至填充塔中吸收液体的入口。分离单元的选择依赖于粒子的尺寸、密度、成本以及它们的性质(例如,磁性或非磁性粒子)。所述方法还可以包括解吸单元以便再生所述富离子溶液。

[0145] 在一个实施方案中,将粒子与溶液中的吸收化合物结合使用。吸收化合物可以是伯胺、仲胺和/或叔胺(包括链烷醇胺);伯、仲和/或叔氨基酸;和/或碳酸盐。吸收化合物可以更具具体地包括胺类(例如,哌啶、哌嗪及其被至少一个链烷醇基团取代的衍生物)、链烷醇胺(例如,一乙醇胺(MEA)、2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)、2-(2-氨基乙基)乙醇(AEE)、2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇(Tris)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)、二甲基一乙醇胺(DMMEA)、二乙基一乙醇胺(DEMEA)、三异丙醇胺(TIPA)和三乙醇胺)、聚亚烷基二醇的二烷基醚(例如,聚乙二醇的二烷基醚或二甲基醚);氨基酸,可以包括氨基酸的钾盐或钠盐、甘氨酸、脯氨酸、精氨酸、组氨酸、赖氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、蛋氨酸、丝氨酸、苏氨酸、谷氨酰胺、半胱氨酸、天冬酰胺、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丙氨酸、缬氨酸、酪氨酸、色氨酸、苯丙氨酸,以及衍生物如牛磺酸、N-环己基-1,3-丙二胺、N-仲丁基甘氨酸、N-甲基-N-仲丁基甘氨酸、二乙基甘氨酸、二甲基甘氨酸、肌氨酸、甲基牛磺酸、甲基- $\alpha$ -氨基丙氨酸、N-( $\beta$ -乙氧基)牛磺酸、N-( $\beta$ -氨基乙基)牛磺酸、N-甲基丙氨酸、6-氨基己酸;并且其可以包括碳酸钾、碳酸钠、碳酸铵、基于氨的溶液、活化的碳酸钾溶液和活化的碳酸钠溶液或活化的碳酸铵;或它们的混合物。将吸收化合物加入至溶液中以辅助 $\text{CO}_2$ 吸收并与碳酸酐酶的催化作用相结合。由于一些吸收化合物的结构或高浓度,可能威胁碳酸酐酶的活性或寿命。例如,游离酶可能更易于遭受具有高离子强度的吸收化合物如碳酸盐引起的变性。将碳酸酐酶固定化可以减轻此类吸收化合物的负面作用。通过提供被粒子固定化或否则被微粒负载的碳酸酐酶,所述方法可以在吸收化合物的存在下获得高 $\text{CO}_2$ 转移速率,同时减轻了此类化合物否则可能对游离酶产生的负面影响。优选地选择吸收化合物和酶粒子的尺寸以优化酶活性和方法的整体经济性。例如,吸收化合物的浓度和酶粒子的浓度与粒度组合设计,以提高效率并降低方法的成本。

[0146] 根据本发明的一些实施方案,将碳酸酐酶固定化在粒子的载体材料的表面上,包埋在粒子的载体材料内,或它们的组合。在一些实施方案中,粒子由载体或将至少一种酶提供至其上或其中的包封材料组成。固定化可以选自吸附、共价键合、包埋、共聚、交联和包封,以及它们的组合。

[0147] 在一些实施中,酶粒度基于反应性液膜厚度以使得该尺寸增强酶催化。换言之,酶粒子足够小以获得与较大的粒子比较提高的酶催化,从而增加酶的作用。已经发现的是酶对水合反应的催化效果,如通过周转因子表示的,当粒子处于相对大于反应性液膜厚度的一定尺寸时表现为催化作用稳定水平,例如当 $d/\delta_{rf} > \text{约 } 30$ 或 $50$ 时(例如在实施例中 $32.7$ 和 $48.7$ )。然而,在一定的粒度,例如当 $d/\delta_{rf} < \text{约 } 6$ (实施例中 $5.9$ )时,反应系统在稳定水平之上增加并且达到由增加的周转因子表示的更大的酶催化作用。对于MDEA系统测试并给出了基于反应性液膜厚度定尺寸的酶粒子。MDEA是叔链烷醇胺,并且应当注意的是,包括吸收化合物(其对吸收系统具有与MDEA相同或相似的效果)的其他系统也可以采用并且受益于如本文描述的酶粒子定尺寸技术。如上面进一步提到的,使用不同的化合物将提供不同的系统特性,例如一些化合物如伯链烷醇胺如TRIS提供与MDEA比较“更快的”

吸收；因此，反应性液膜厚度可以由不同的化合物、浓度和温度影响，并且从而可以采用酶粒子定尺寸。

[0148] 应当注意的是，本文描述的信息、方法和计算可以使用并适合于不同的吸收系统以采用本文描述的酶粒子定尺寸技术。

[0149] 此外，已知脱水是水合的逆反应，本文描述的信息、方法和计算可以使用并适合于多种解吸系统，以采用和受益于如本文描述的酶粒子定尺寸技术。如上所述，可以进行酶粒子尺寸调节以便获得增加的吸收和解吸阶段两者的酶催化，例如与如图 2 中所示并且本文描述的生物反应器组合。

[0150] 此外，本文描述的信息、方法和计算可以使用并适合于除二氧化碳和相应的水合和脱水反应之外的酶系统和反应，以利用并受益于如本文描述的酶粒子定尺寸技术，只要其他酶可以相对于粒子固定化并且反应系统包括如本文描述的反应性液膜厚度即可。这种其他实施可以特别适合于类似于  $\text{CO}_2$  吸收和 / 或解吸系统的气体 - 液体系统，但也可以适合于液体 - 液体系统和具有合适的改变的其他相转移和反应系统。

## 实施例

### [0151] 实施例 1

[0152] 用两种不同尺寸的尼龙粒子进行初步测试：50-160  $\mu\text{m}$  和 2-20  $\mu\text{m}$ 。在 2M MDEA 和 1.45M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  中在相似的操作条件下在水合单元中进行测试。

[0153] 设计并在设定的条件下操作水合单元反应器以控制吸收过程中气相、 $\text{CO}_2$  和液相之间的界面面积。使用该器件评价酶粒子对给定的吸收溶液中  $\text{CO}_2$  吸收速率的影响。如下进行测试：将已知体积的未负载的吸收溶液引入反应器中；之后将已知质量的粒子加入至吸收溶液（粒子可以含有酶，或用于比较目的也可以不含有酶）； $\text{CO}_2$  流流过反应器的顶部空间并且开始搅拌；测量溶液的 pH 作为时间的函数；之后使用对于吸收溶液预先确定的碳浓度 - pH 相关性将 pH 值转化为以 g C/L 计的碳浓度；由 C 浓度作为时间的函数的曲线图确定吸收速率。酶的作用作为相对吸收速率如下报告：在酶粒子的存在下的吸收速率与在不具有酶的粒子的存在下的吸收速率的比率。

[0154] 根据这些结果，对于所使用的两种粒度，酶粒子仅在 1.45M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ （其为较慢的  $\text{CO}_2$  吸收溶液）中带来显著增加的吸收速率。在测试条件下，不具有酶的  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的吸收将比不具有酶的 2M MDEA 中的吸收速率慢约 10 倍。此外，还观察到的是对于更小的粒子而言粒子的影响更加显著。所观察到的影响也显著小于用相似的游离酶浓度获得的影响。

[0155] 这些测试显示在粒度小于反应性膜的情况下，具有更小的粒子将增加酶粒子的作用。

### [0156] 实施例 2

[0157] 粒子载体材料可以由尼龙、二氧化硅、硅胶、壳聚糖、聚氨酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、纤维素、磁性粒子、氧化铝和已知用于生物催化剂固定化和包埋的其他材料制成。所述粒子也可以由不同材料的组合构成。例如，所述载体可以具有由与不同的表面材料（所述表面材料提供用于酶的固定化或包埋）相比具有不同的密度或不同的其他性质的材料构成的芯。例如，载体的芯可以由磁性材料构成从而能够进行磁分离，并且表面材料可以是聚合的诸如尼龙用于负载所述酶。如上所述，在一个实施方案中，载体材料可以是酶的

聚集体以形成 CLEA 或 CLEC。粒子可以各自限定完整的实心体积（例如，珠状形状）或可以包含一个或多个穿越粒子的主要体积的孔（例如，管或圆环形）。作为实例，粒子可以是卵形、球形、圆柱形等。

[0158] 粒子的尺寸可以依照指定的工艺条件的要求确定。应当选择化合物、材料和工艺设备以允许吸收混合物的充分流动和可泵送性。

#### [0159] 实施例 3

[0160] 在吸收填充塔中进行实验。吸收溶液是甲基二乙醇胺 (MDEA) 4M 的水溶液。使该吸收溶液与  $\text{CO}_2$  浓度为 130,000ppm 的气相逆流接触。液体流速为 0.65g/分钟且气体流速为 65g/分钟,对应的 L/G 为 10(g/g)。气体和吸收溶液处在室温。将吸收器的操作压力设置为 1.4psig。塔的直径为 7.5cm,高度为 50cm。填料为 0.25 英寸的聚合拉西环。进行三个测试:第一个不使用催化剂,第二个使用固定化于填充物载体的碳酸酐酶,并且第三个使用游离在溶液中的浓度为 0.5g/升溶液的碳酸酐酶。

[0161] 所获得的结果显示采用固定化于拉西环的表面上的碳酸酐酶,  $\text{CO}_2$  转移速率或  $\text{CO}_2$  移除速率从 6mmol  $\text{CO}_2$ /分钟增加至 14mmol  $\text{CO}_2$ /分钟。在游离酶,即在溶液中自由流动的碳酸酐酶的存在下,转移速率增加至 29mmol/分钟。这些结果证明在填充塔中添加酶的积极影响并且包含酶的粒子可以实现提高。

[0162] 也使用碳酸钾 (20% w/w=1.45M) 和碳酸钠 0.5M 的溶液进行类似的测试。对于 MDEA4M,游离和固定化的酶的影响遵循相同的趋势。

#### [0163] 实施例 4

[0164] 采用碳酸酐酶的交联酶聚集体 (CLEA) 进行测试 (使用未优化方案)。所使用的酶是酶 HCAII 的耐热变体,标注为 5X。CLEA 含有 26% (w/w) 的 5X 酶。粒度范围为 4-9 微米。吸收溶液为 1.45M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 。测试温度为 20°C。CLEA 的基于酶的浓度为 0.5g/L。方法如实施例 1 中所述。采用 CLEA 进行测试,之后用灭活的 CLEA 作为参照,从而能够确定酶的影响。结果表明 CLEA 以 3.2 的因子提高了  $\text{CO}_2$  吸收速率。

#### [0165] 实施例 5

[0166] 采用碳酸酐酶的交联酶聚集体 (CLEA) 进行测试 (使用未优化方案)。使用的酶是酶 HCAII 的耐热变体,标注为 5X。CLEA 含有 26% (w/w) 的 5X 酶。粒度范围为 4-9 微米。吸收溶液为 1M MDEA。测试温度为 25°C。酶浓度为 0.5g/L。在搅拌池中进行  $\text{CO}_2$  吸收测试,搅拌池是一个可以用来评价不同条件下  $\text{CO}_2$  吸收速率的简单设备。该搅拌池含有吸收溶液 (并且当需要时包含酶)。将已知压力的纯  $\text{CO}_2$  施加至该溶液。在这些测试中,初始的  $\text{CO}_2$  压力为 1000 毫巴。之后监测压力下降并用来计算吸收时的  $\text{CO}_2$  转移速率。采用具有 CLEA 和没有 CLEA 的粒子进行测试从而能够确定酶的影响。结果表示为在存在 CLEA 时的  $\text{CO}_2$  转移速率与不存在 CLEA 时的  $\text{CO}_2$  转移速率的比率。结果表明在 MDEA 中 CLEA 以 1.3-1.7 的因子提高  $\text{CO}_2$  吸收速率。

#### [0167] 实施例 6

[0168] 采用固定化在磁性的二氧化硅涂覆的氧化铁粒子表面的 HCAII 进行测试 (使用未优化的固定化方案)。粒度为 5  $\mu\text{m}$ 。吸收溶液为 1.45M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 。测试温度为 20°C。酶浓度是 0.2g/L。方法如实施例 1 中所述。结果表明磁性粒子上的酶以 1.6 的因子提高  $\text{CO}_2$  吸收速率。

[0169] 实施例 7

[0170] 对于方法的一个实施方案,本实施例为给定的粒子尺寸提供优选的最小活性密度的计算。

[0171] 数据:

[0172] 在吸收溶液中要达到的活性水平:  $5 \times 10^6$  单位/L(相当于 1g/L 可溶性碳酸酐酶)。

[0173] 材料密度:对于尼龙粒子 1.1g/mL(  $\sim 1100$ g/L)。

[0174] 最大容许粒子浓度:300g/L。

[0175] 粒径:  $10 \mu\text{m}$ 。

[0176] 计算:

[0177] 1.  $10 \mu\text{m}$  粒子的表面积

$$[0178] A_p = 4\pi(\text{半径})^2 = 4\pi(5)^2 = 314 \mu\text{m}^2$$

[0179] 2.  $10 \mu\text{m}$  粒子的体积

$$[0180] V_p = 4/3\pi(\text{半径})^3 = 4/3\pi(5)^3 = 524 \mu\text{m}^3$$

[0181] 3. 达到最大容许粒子浓度的粒子总体积/升:

[0182]

$$\text{粒子的总体积}(V_T) = \frac{\text{最大粒子质量/升}}{\text{粒子密度}}$$

$$[0183] V_T = 300\text{g}/(1, 100\text{g/L}) = 0.272\text{L}(\text{相当于 } 2.72 \times 10^{14} \mu\text{m}^3)$$

[0184] 4. 1L 溶液中的粒子数目 ( $n_p$ ):

$$[0185] n_p = \frac{V_T}{V_p}$$

$$[0186] n_p = 2.72 \times 10^{14} \mu\text{m}^3 / 524 \mu\text{m}^3 = 5.21 \times 10^{11}$$

[0187] 5. 总粒子表面积 ( $A_T$ )

$$[0188] A_T = n_p * A_p = 5.21 \times 10^{11} * 314 = 1.64 \times 10^{14} \mu\text{m}^2 (1.64 \times 10^8 \text{mm}^2)$$

[0189] 6. 最小活性密度

$$[0190] \text{活性密度} = \text{活性水平} / A_T = 5 \times 10^6 / 1.64 \times 10^8 = 0.03 \text{ 单位 WA/mm}^2$$

[0191] 因此,对于  $10 \mu\text{m}$  粒子,达到  $5 \times 10^6$  单位 WA/L 的活性水平的最小活性密度为 0.03 单位 WA/ $\text{mm}^2$ 。

[0192] 因此,如果活性密度高于 0.03 单位 WA/ $\text{mm}^2$ ,则将需要小于 300g/L 的粒子浓度。另外的实施例显示在下面的表中。

[0193]

表：对于给定粒度情况的最小活性密度的实例

等价游离酶浓度(g/L)	所需的酶活性(单位 WA/L)	粒度( $\mu\text{m}$ )	一个粒子的表面积( $\mu\text{m}^2$ ) (Ap)	一个粒子的体积( $\mu\text{m}^3$ ) (Vp)	所需的最大粒子浓度(g/L)	材料密度(g/mL)	粒子的总体积( $\mu\text{m}^3$ )	粒子数目/L 溶液	总粒子表面积( $\text{mm}^2$ )	最小所需活度密度(单位 WA/ $\text{mm}^2$ )
5	2.50E+07	10	314.16	524	300	1.1	2.73E+14	5.21E+11	1.64E+08	1.53E-01
5	2.50E+07	5	78.54	65	300	1.1	2.73E+14	4.17E+12	3.27E+08	7.64E-02
5	2.50E+07	1	3.1416	0.524	300	1.1	2.73E+14	5.21E+14	1.64E+09	1.53E-02
5	2.50E+07	0.1	3.14E-02	5.E-04	300	1.1	2.73E+14	5.21E+17	1.64E+10	1.53E-03
5	2.50E+07	0.01	3.14E-04	5.E-07	300	2	1.50E+14	2.86E+20	9.00E+10	2.78E-04
5	2.50E+07	0.001	3.1416E-06	5.E-10	300	3	1.00E+14	1.91E+23	6.00E+11	4.17E-05
5	2.50E+07	10	314.16	5.E+02	50	3	1.67E+13	3.18E+10	1.00E+07	2.50E+00
5	2.50E+07	5	78.54	65	50	1.6	3.13E+13	4.77E+11	3.75E+07	6.67E-01
5	2.50E+07	1	3.1416	0.524	50	1.6	3.13E+13	5.97E+13	1.88E+08	1.33E-01
5	2.50E+07	0.1	0.031416	5.E-04	50	1.6	3.13E+13	5.97E+16	1.88E+09	1.33E-02
5	2.50E+07	0.01	0.00031416	5.E-07	50	1.1	4.55E+13	8.68E+19	2.73E+10	9.17E-04
5	2.50E+07	0.001	3.1416E-06	5.E-10	50	1.6	3.13E+13	5.97E+22	1.88E+11	1.33E-04
1	5.00E+06	10	314.16	524	300	1.1	2.73E+14	5.21E+11	1.64E+08	3.06E-02
1	5.00E+06	5	78.54	65	300	1.1	2.73E+14	4.17E+12	3.27E+08	1.53E-02



[0194]

1	5.00E+06	1	3.1416	0.524	300	1.1	2.73E+14	5.21E+14	1.64E+09	3.06E-03
1	5.00E+06	0.1	3.14E-02	5.E-04	300	1.1	2.73E+14	5.21E+17	1.64E+10	3.06E-04
1	5.00E+06	0.01	3.14E-04	5.E-07	300	2	1.50E+14	2.86E+20	9.00E+10	5.56E-05
1	5.00E+06	0.001	3.1416E-06	5.E-10	300	3	1.00E+14	1.91E+23	6.00E+11	8.33E-06
1	5.00E+06	10	314.16	524	50	1.6	3.13E+13	5.97E+10	1.88E+07	2.67E-01
1	5.00E+06	5	78.54	65	50	1.6	3.13E+13	4.77E+11	3.75E+07	1.33E-01
1	5.00E+06	1	3.1416	0.524	50	1.6	3.13E+13	5.97E+13	1.88E+08	2.67E-02
1	5.00E+06	0.1	0.031416	5.E-04	50	1.6	3.13E+13	5.97E+16	1.88E+09	2.67E-03
1	5.00E+06	0.01	0.00031416	5.E-07	50	1.1	4.55E+13	8.68E+19	2.73E+10	1.83E-04
1	5.00E+06	0.001	3.1416E-06	5.E-10	50	1.6	3.13E+13	5.97E+22	1.88E+11	2.67E-05
0.1	5.00E+05	10	314.16	524	300	1.1	2.73E+14	5.21E+11	1.64E+08	3.06E-03
0.1	5.00E+05	5	78.54	65	300	1.1	2.73E+14	4.17E+12	3.27E+08	1.53E-03
0.1	5.00E+05	1	3.1416	0.524	300	1.1	2.73E+14	5.21E+14	1.64E+09	3.06E-04
0.1	5.00E+05	0.1	3.14E-02	5.E-04	300	1.1	2.73E+14	5.21E+17	1.64E+10	3.06E-05
0.1	5.00E+05	0.01	3.14E-04	5.E-07	300	2	1.50E+14	2.86E+20	9.00E+10	5.56E-06
0.1	5.00E+05	0.001	3.1416E-06	5.E-10	300	3	1.00E+14	1.91E+23	6.00E+11	8.33E-07
0.1	5.00E+05	10	314.16	524	50	1.6	3.13E+13	5.97E+10	1.88E+07	2.67E-02
0.1	5.00E+05	5	78.54	65	50	1.6	3.13E+13	4.77E+11	3.75E+07	1.33E-02

[0195]

0.1	5.00E+05	1	3.1416	0.524	50	1.6	3.13E+13	5.97E+13	1.88E+08	2.67E-03
0.1	5.00E+05	0.1	0.031416	5.E-04	50	1.6	3.13E+13	5.97E+16	1.88E+09	2.67E-04
0.1	5.00E+05	0.01	0.00031416	5.E-07	50	1.1	4.55E+13	8.68E+19	2.73E+10	1.83E-05
0.1	5.00E+05	0.001	3.1416E-06	5.E-10	50	1.6	3.13E+13	5.97E+22	1.88E+11	2.67E-06
0.01	5.00E+04	10	314.16	524	300	1.1	2.73E+14	5.21E+11	1.64E+08	3.06E-04
0.01	5.00E+04	5	78.54	65	300	1.1	2.73E+14	4.17E+12	3.27E+08	1.53E-04
0.01	5.00E+04	1	3.1416	10.524	300	1.1	2.73E+14	5.21E+14	1.64E+09	3.06E-05
0.01	5.00E+04	0.1	3.14E-02	5.E-04	300	1.1	2.73E+14	5.21E+17	1.64E+10	3.06E-06
0.01	5.00E+04	0.01	3.14E-04	5.E-07	300	2	1.50E+14	2.86E+20	9.00E+10	5.56E-07
0.01	5.00E+04	0.001	3.1416E-06	5.E-10	300	3	1.00E+14	1.91E+23	6.00E+11	8.33E-08
0.01	5.00E+04	10	314.16	524	50	1.6	3.13E+13	5.97E+10	1.88E+07	2.67E-03
0.01	5.00E+04	5	78.54	65	50	1.6	3.13E+13	4.77E+11	3.75E+07	1.33E-03
0.01	5.00E+04	1	3.1416	0.524	50	1.6	3.13E+13	5.97E+13	1.88E+08	2.67E-04
0.01	5.00E+04	0.1	0.031416	5.E-04	50	1.6	3.13E+13	5.97E+16	1.88E+09	2.67E-05
0.01	5.00E+04	0.01	0.00031416	5.E-07	50	1.1	4.55E+13	8.68E+19	2.73E+10	1.83E-06
0.01	5.00E+04	0.001	3.1416E-06	5.E-10	50	1.6	3.13E+13	5.97E+22	1.88E+11	2.67E-07

[0196] 实施例 8

[0197] 对于本发明的方法的一个实施方案,本实施例为指定的粒子浓度提供优选的最大

粒度的计算。

[0198] 数据：

[0199] 在吸收溶液中要达到的活性水平： $5 \times 10^6$  单位/L（相当于 1g/L 可溶性碳酸酐酶）。

[0200] 粒子上的活性密度： $0.51$  单位/ $\text{mm}^2$

[0201] 材料密度：对于尼龙粒子 1.1g/mL（ $\sim 1100\text{g/L}$ ）

[0202] 最大容许粒子浓度： $300\text{g/L}$ 。

[0203] 计算：

[0204] 1. 达到活性水平所需的总表面积：

[0205]

$$\text{总表面积}(A_T) = \frac{\text{活性水平}}{\text{活性密度}}$$

[0206]  $A_T = 5 \times 10^6 \text{ 单位/L} / (0.51 \text{ 单位}/\text{mm}^2) = 9803922\text{mm}^2$

[0207] 2. 达到最大容许粒子浓度的粒子总体积/升：

[0208]

$$\text{粒子总体积}(V_T) = \frac{\text{最大粒子质量/升}}{\text{粒子密度}}$$

[0209]  $V_T = 300\text{g} / (1100\text{g/L}) = 0.272\text{L}$ （相当于  $272727\text{mm}^3$ ）

[0210] 这样，每升混合物中将存在  $272727\text{mm}^3$  体积的粒子。

[0211] 3. 粒子的最大半径：

[0212] 对于球形粒子：

[0213] •  $A_p = 4 \pi (\text{半径})^2$

[0214] •  $V_p = 4/3 \pi (\text{半径})^3$

[0215] 因此：

[0216]

$$\frac{A_p}{V_p} = \frac{3}{\text{半径}}$$

[0217] 且：

[0218]

$$\text{半径} = 3x \frac{V_p}{A_p} = 3x \frac{272727}{9803922} = 0.083 \text{ mm (83 微米)}$$

[0219] 因此，粒子的优选最大尺寸将具有约  $166 \mu\text{m}$  的直径。因而，如果粒子具有较小的直径，则得到的混合物或吸收溶液将是可泵送的。

[0220] 该方法可以用来评价对于活性水平、活性密度、粒子密度和最大容许粒子浓度的许多条件可容许的最大粒度。

[0221] 虽然在上面的实施例中是对于球形粒子计算的，相应的计算或估计可以对于其他粒子几何结构进行。下面的表给出不同的情况和相应的粒度。

[0222]

表：最大粒度情况的实例

所需的游离酶活性水平(单位/L)	所需的活性密度(单位 WA/mm <sup>2</sup> )	总所需表面积(mm <sup>2</sup> )	材料密度(g/mL)	最大所需粒子浓度(g/L)	粒子的最大体积(mm <sup>3</sup> )	最大粒子半径(mm)	最大粒度(微米)
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.1	300	272,727	8.35E-02	167
1.00E+07	0.51	1.96E+07	1.1	300	272,727	4.17E-02	83
2.00E+06	0.51	3.92E+06	1.1	300	272,727	2.09E-01	417
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.6	300	187,500	5.74E-02	115
1.00E+07	0.51	1.96E+07	1.6	300	187,500	2.87E-02	57
2.00E+06	0.51	3.92E+06	1.6	300	187,500	1.43E-01	287
5.00E+06	1	5.00E+06	1.1	300	272,727	1.64E-01	327
5.00E+06	1	5.00E+06	1.6	300	187,500	1.13E-01	225
5.00E+06	1	5.00E+06	3	300	100,000	6.00E-02	120
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.1	400	363,636	1.11E-01	223
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.6	400	250,000	7.65E-02	153
5.00E+06	0.51	9.80E+06	3	400	133,333	4.08E-02	82
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.1	200	181,818	5.56E-02	111
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.6	200	125,000	3.83E-02	77
5.00E+06	0.51	9.80E+06	3	200	66,667	2.04E-02	41

[0223]

5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.1	100	90,909	2.78E-02	56
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.6	100	62,500	1.91E-02	38
5.00E+06	0.51	9.80E+06	3	100	33,333	1.02E-02	20
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.1	50	45,455	1.39E-02	28
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.6	50	31,250	9.56E-03	19
5.00E+06	0.51	9.80E+06	3	50	16,667	5.10E-03	10
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.1	10	9,091	2.78E-03	6
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.6	10	6,250	1.91E-03	4
5.00E+06	0.51	9.80E+06	3	10	3,333	1.02E-03	2
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.1	1	909	2.78E-04	1
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.6	1	625	1.91E-04	0.4
5.00E+06	0.51	9.80E+06	3	1	333	1.02E-04	0.2
5.00E+06	1	5.00E+06	1.1	1	909	5.45E-04	1.1
5.00E+06	1	5.00E+06	1.6	1	625	3.75E-04	0.8
5.00E+06	1	5.00E+06	3	1	333	2.00E-04	0.4
5.00E+06	0.51	9.80E+06	1.1	0.5	455	1.39E-04	0.3
1.00E+07	0.51	1.96E+07	1.1	0.5	455	6.95E-05	0.1
2.00E+06	0.51	3.92E+06	1.1	0.5	455	3.48E-04	0.7

[0224]

5.00E+06	0.05	1.00E+08	1.1	0.5	455	1.36E-05	2.7E-02
1.00E+07	0.05	2.00E+08	1.1	0.5	455	6.82E-06	1.4E-02
2.00E+06	0.05	4.00E+07	1.1	0.5	455	3.41E-05	6.8E-02
5.00E+06	0.05	1.00E+08	1.1	10	9,091	2.73E-04	5.5E-01
1.00E+07	0.05	2.00E+08	1.1	10	9,091	1.36E-04	2.7E-01
2.00E+06	0.05	4.00E+07	1.1	10	9,091	6.82E-04	1.4E+00
5.00E+06	0.05	1.00E+08	1.6	10	6,250	1.88E-04	3.8E-01
1.00E+07	0.05	2.00E+08	3	10	3,333	5.00E-05	1.0E-01
1.00E+08	0.05	2.00E+09	1.1	10	9,091	1.36E-05	2.7E-02
5.00E+06	0.05	1.00E+08	1.6	0.5	313	9.38E-06	1.9E-02
1.00E+07	0.05	2.00E+08	3	0.5	167	2.50E-06	5.0E-03
1.00E+08	0.05	2.00E+09	1.1	0.5	455	6.82E-07	1.4E-03

[0225] 该表还示例了更小的粒子的另一个益处。其中使用粒子的 CO<sub>2</sub> 捕获方法与更大的粒子或大填充材料比较需要在吸收溶液中的粒子的质量浓度较低。

[0226] 实施例 9

[0227] 在吸收填充塔中进行实验。吸收溶液是碳酸钾 ( $K_2CO_3$ ) 1.45M 的水溶液。此吸收溶液与  $CO_2$  浓度为 130,000ppm 的气相逆流接触。液体流速为 0.60g/分钟并且气体流速为 60g/分钟,对应的 L/G 为 10(g/g)。气体和吸收溶液处在室温。将吸收器的操作压力设置为 1.4psig。塔的直径为 7.5cm,高度为 50cm。填料为 0.25 英寸的聚合拉西环。进行两个测试:第一个不使用活化剂,第二个使用含有 26% (w/w) 5X 酶的 CLEA。粒度范围为 4-9  $\mu m$ 。吸收溶液中的酶浓度为 0.1g/L。

[0228] 获得的结果显示:由于采用 CLEA 使  $CO_2$  移除速率从 11mmol/分钟增加至 30mmol/分钟,因此  $CO_2$  转移速率增加的因子为 2.7。

[0229] 实施例 10

[0230] 本实施例提供了证明酶固定化增加了酶稳定性的数据。显示了固定化在尼龙粒子上的酶的数据。为了评价固定化对酶稳定性的影响,将固定化酶的稳定性进行评价并与可溶形式的相同酶的稳定性相比较。通过下面未优化的步骤制备粒子:

[0231] - 用戊二醛对尼龙粒子的表面处理

[0232] - 添加聚乙烯亚胺

[0233] - 添加戊二醛

[0234] - 固定酶(人碳酸酐酶 II 型)

[0235] - 用聚乙烯亚胺将醛基封闭

[0236] 在固定化后,将酶粒子和可溶性酶在 40°C 暴露于 MDEA2M。在特定的暴露时间时,取出样品并测量活性。结果表示为残余活性,其是在指定的暴露时间 t 时的酶活性与时刻 0 时的酶活性的比率。图 4 图示了结果。

[0237] 结果显示 10 天时游离酶丧失了全部活性,而粒子在 30 天后仍然保留了 40% 的残余活性,并且在 56 天后 25% 的残余活性。从该结果,清楚的是在这些条件下固定化增加了酶稳定性。

[0238] 这些结果显示了固定化增加碳酸酐酶在  $CO_2$  捕获工艺中存在的较高温度条件下的稳定性的可能性。在本发明的任选方法中,粒子能够将稳定性提高至实施例中图示的稳定性增加值附近或之上。

[0239] 实施例 11

[0240] 对于 2 和 4M MDEA 溶液给出理想粒度的计算的一个实例。用于该目的,动力学、扩散系数和质量传递系数的数据是可得的。

[0241] 从科学文献已知的是,MDEA 溶液中的  $CO_2$  反应是膜一阶反应,其中整体反应速率由以下公式控制:

$$[0242] R_{CO_2} = k_{ov}C_{CO_2}$$

[0243] 其中  $R_{CO_2}$  是以 mol/L.s 计的  $CO_2$  反应速率, $k_{ov}$  是整体膜一阶动力学常数 ( $s^{-1}$ ) 并且  $C_{CO_2}$  是以 mol/L 计的  $CO_2$  浓度。动力学常数  $k_{ov}$  定义如下:

$$[0244] k_{ov} = k_2C_{MDEA}$$

[0245] 其中  $C_{MDEA}$  是以 mol/ $m^3$  计的 MDEA 浓度,并且  $k_2$  是  $CO_2$  在 MDEA 溶液中的反应的动力学常数。

[0246] 据科学文献, $k_2 = 1.34 \times 10^6 \exp(-5771/T)$ ,以  $m^3/(mol.s)$  计

[0247] 在 25°C,  $k_2$  等于  $0.0052\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ , 那么  $k_{ov}$  的值如下:

[0248] 对于 2M MDEA,  $k_{ov} = 10.4\text{s}^{-1}$

[0249] 对于 4M MDEA,  $k_{ov} = 20.8\text{s}^{-1}$

[0250] 在以上计算中使用的数据得自文献,但是在其他情况下它们可以由文献估计或实验确定。

[0251] 在目前的情况下,由在搅拌池内在 25°C 进行的实验确定扩散系数和质量传递系数。所获得的数据如下所示。

[0252]

MDEA 浓度 (M)	质量传递系数 $k_L$ (m/s)	$\text{CO}_2$ 扩散系数 $D_{\text{CO}_2}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
2	$11.4 \times 10^{-6}$	$10.8 \times 10^{-10}$
4	$8.54 \times 10^{-6}$	$6.05 \times 10^{-10}$

[0253] 用这些数据,计算质量传递膜 ( $\delta_L$ ) 的八田数和厚度。之后如下确定反应性膜的厚度:

[0254]  $\delta_L = D_{\text{CO}_2}/k_L$

[0255] 对于本实施例,  $\text{Ha}^2 = (k_1 \cdot D_{\text{CO}_2})/(k_L)^2$ ,  $k_1 = k_{ov}$

[0256] 并且对于  $\text{Ha} > 2$  的值,可以估计为:

[0257]  $(\delta_{rf}) = (\delta_L)/\text{Ha}$

[0258] 结果在下表中给出。

[0259]

MDEA 浓度 (M)	八田数	$\delta_L$ ( $\mu\text{m}$ )	$\delta_{rf}$ ( $\mu\text{m}$ )
2	10.4	95	9.1
4	13.2	71	5.4

[0260] 据这些结果,应当将在 MDEA 溶液中使用的酶粒子设计为对于 2M 溶液小于  $9.1\mu\text{m}$  并且对于 4M 溶液小于  $5.4\mu\text{m}$ 。

[0261] 实施例 12

[0262] 如本文清楚地解释的,可以与本发明一起使用多种用于将酶固定或捕获或以其他方式提供在粒子上的方法。在本文描述一些优选的固定化技术。关于可选的固定化技术的另外的信息,可以参考文献。在一个任选的方面,可以使用如在美国专利申请号 11/411,774 (其通过引用结合在此) 中描述的一种的固定化技术。此外,在以上实施例 1、3 和 10 中,在尼龙上的固定化根据美国专利申请号 11/411,774 的教导;在以上实施例 6 中,在磁性的二氧化硅涂布的氧化铁粒子的表面处的固定化根据供应商的技术;在以上关于 CLEA 的实施例中,粒子根据由供应商 CLEA Tech. 使用的 CLEA 的已知制备方法制备。

[0263] 按照美国专利申请号 11/411,774 的实例:

[0264] “具有 Raschig 环几何构型 (GE 聚合物形状) 的固体载体的甲醇醇解在 50°C 进行 60 分钟。余下的步骤在室温进行。之后将载体用脱氯水洗涤 5 次。载体的水解用 HCl 溶液



(3.93N, 得自 Lab Mat) 进行 1 小时。之后将载体用脱氯水洗涤 5 次并且用 NaOH(0.1M, 得自 Lab Mat) 洗涤 1 小时。之后将载体用脱氯水洗涤 12 次。将载体通过在碳酸盐缓冲溶液 (Sigma, 0.2M, pH8.5) 中浸渍 1 小时预处理。之后将载体用戊二醛 (Sigma) 溶液 (2.5%, 在 pH8.5 的 0.2M 碳酸盐缓冲溶液中) 处理 1 小时。之后将载体用脱氯水洗涤 5 次。将载体在聚乙烯亚胺 (PEI, 得自 Sigma) 溶液 (0.5%, 在 pH8.0 的 0.1M 磷酸盐缓冲溶液中) 中孵育 18 小时。之后将载体用脱氯水洗涤 5 次。之后将载体用氨基酸混合物 (L- 苯丙氨酸、D- 亮氨酸、L- 精氨酸、甘氨酸、D- 和 L- 天冬氨酸, 得自 Sigma) 溶液 (0.5%, 在 pH8.0 的 0.1M 磷酸盐缓冲溶液中) 封闭。之后将载体用脱氯水洗涤 5 次。将载体用 pH8.5 的 0.2M 碳酸盐缓冲溶液预处理 1 小时。将载体用在 pH8.5 的 0.2M 碳酸盐缓冲溶液中的 2.5% 戊二醛溶液处理 15 分钟。之后将载体用脱氯水洗涤 5 次。之后将酶 (碳酸酐酶, 分离自人类血液并且得自 CO<sub>2</sub> 溶液) 以在碳酸盐缓冲溶液中 1.0mg/ml 的浓度在 2 小时内加入至载体。之后将载体用脱氯水洗涤 4 次, 用 NaCl (Sigma) 溶液 (1.0M) 洗涤 1 次并且用脱氯水洗涤 4 次。固定化在四 (4) 天的期间内完成。

[0265] 该方法允许碳酸酐酶在具有亲水特性的载体上的共价固定化, 酶通过共价键保持于载体上。该方法还提供比本领域目前已知的出色的酶活性和稳定性。”

[0266] “该固定化方法的每个步骤在室温进行。所使用的化学 / 生物学与在实施例 I 中描述的那些相同。将碳酸酐酶固定化在由尼龙 6/6 制成的 Raschig. TM. 环 (5kg) 上。将固体载体用 HCl 溶液 (3.93N) 水解 1 小时。之后将载体用脱氯水洗涤 6 次并且用 NaOH 溶液 (0.1M) 洗涤 1 次。将载体再用脱氯水洗涤 4 次。之后将载体用 PEI 溶液 (0.5M 的浓度, 在 pH8.3 的 0.2M 碳酸盐缓冲溶液中) 孵育 2 至 18 小时。将孵育的长度调节至所需求的物理化学条件。之后将载体留下排水并且在将其用戊二醛孵育之前不洗涤。将载体在戊二醛溶液 (1.0%, 在 pH8.3 的 0.2M 碳酸盐缓冲溶液中) 中孵育 2 小时。之后将载体在碳酸酐酶溶液 (0.5mg/ml) 中孵育 2 小时。之后将载体用脱氯水洗涤 3 次并且用 NaCl 溶液 (1.0M) 洗涤 1 次。最终将载体用脱氯水洗涤 3 次。该程序可以在一天内进行, 也可以在加入聚乙烯亚胺的步骤将它分开在两天中, 以有利于工作时间。在后一种情况下, 之后可以使固体载体与聚乙烯亚胺在整个夜晚接触。戊二醛加入的单个步骤的使用不仅贡献于减少生产时间和其成本而且也降低有毒废物的产生。”

[0267] 粒子可以具有酶固定化系统, 所述系统包括以下各项或基本上由以下各项组成: 载体; 具有多胺分子的第一隔离体; 具有第一醛基和第二醛基的第一连接体; 以及生物活性体; 其中所述载体连接至所述隔离体的多胺分子, 其中所述隔离体连接至所述第一连接体的第一醛基, 并且其中所述生物活性体连接至所述第一连接体的第二醛基。也可以存在具有第一醛基和第二醛基的第二连接体, 其中所述第二连接体的第一醛基连接至所述隔离体的多胺分子并且所述第二连接体的第二醛基连接至所述载体。载体可以由选自以下各项组成的组的化合物制成: 塑料、生物聚合物、聚四氟乙烯 (PTFE)、陶瓷、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、尼龙、二氧化硅、碳酸盐, 其衍生物及其组合。隔离体的多胺分子可以选自以下各项组成的组: 烃、无环烯炔、多烯、多烯、亚胺和聚乙烯亚胺。所述隔离体的多胺分子可以是亲水的。第一连接体可以选自以下各项组成的组: 戊二醛 (glutaraldehyde)、戊二醛 (glutardialdehyde)、1,3-二甲酰基丙烷、戊二醛 (glutaral)、1,5-戊二醛、1,5-戊二酮和戊二醛 (cidex)。第二连接体选自以下各项组成的组: 戊二醛 (glutaraldehyde)、戊二

醛 (glutardialdehyde)、1,3-二甲酰基丙烷、戊二醛 (glutaral)、1,5-戊二醛、1,5-戊二酮和戊二醛 (cidex)。

[0268] 应当注意的是其他固定化和包埋技术可以与本发明的小粒子和方法一起使用,例如,如通过引用被结合在此的美国专利号 6,524,843 中描述的固定化。

[0269] 还应当注意到本发明的实施方案可以使用的吸收和解吸单元可以取决于各种参数和操作条件是不同类型的。该单元可以是,例如,填充反应器、喷雾反应器、流化床反应器等,可以具有各种构造诸如立式、卧式等,并且整个系统可以视情况而定使用并联的或串联的多个单元。

[0270] 应当注意的是,可以使用特定实施方案以使用不同类型的生物催化剂如酶从流出物和其他气体混合物移除其他类型的气体。不同的气体-液体接触吸收方法可以与具有酶的酶粒子一起使用,所述酶设计为催化薄反应性膜中给定的反应。

[0271] 还应当注意的是,已知的是与一个或多个复杂(可逆)化学反应伴随的质量传递现象非常难以由基本原理描述;此外,控制方程的准确的解析解法是不可得的。因此开发了简化模型,其允许这种方程的(部分)求解,如膜模型。本发明基于:基于膜模型的粒子尺寸调节,其特征在于以直接的、全面的方式定量地并且定性地描述 CO<sub>2</sub> 捕获现象,并且允许对于给定的 CO<sub>2</sub> 捕获系统和操作有益确定粒度。

[0272] 应当理解上面描述和举例说明的各个实施方案不限制实际发明的内容。

#### [0273] 实施例 13

[0274] 在该实施例中,使用不同尺寸的粒子固定酶碳酸酐酶。粒子由尼龙制成并且具有以下平均粒度(以微米计):9、17、88 和 131。将碳酸酐酶也固定化于 50nm 氧化铝粒子上。使用搅拌池确定粒度对酶在 CO<sub>2</sub> 至 25°C 的 2M MDEA 中的吸收上的作用的影响。酶浓度为 0.2g/l。搅拌池是其中将含有具有酶的粒子的给定体积的吸收溶液暴露于预定 CO<sub>2</sub> 分压的反应器件。将溶液搅拌以均匀地分散粒子。随着 CO<sub>2</sub> 被吸收至溶液中,CO<sub>2</sub> 分压降低直至它达到平衡。基于压力数据,可以确定 CO<sub>2</sub> 与水溶液反应的速率。通过计算具有酶的反应速率与不具有任何酶的反应速率的比率,获得周转因子 (ToF)。所获得的结果在下面的表和图 5 中给出。还使用实验数据计算在游离的或固定化于粒子上的酶的存在下的反应性膜厚度(细节参见实施例 11)。

	粒度(微米)	周转因子	$\delta_{rf}$ (微米)	粒度/ $\delta_{rf}$
	0 (可溶酶)	19,500	1.7	
	0.05	11,191	1.9	0.025
[0275]	9	5,333	2.4	2.3
	17	3,300	3.2	5.9
	88	2,200	3.4	32.7
	131	2,200	3.4	48.7

[0276] 从这些数据,首先应当明白的是,粒度为零对应于使用可溶碳酸酐酶的情况。还可以观察到将酶固定化降低了 CO<sub>2</sub> 水合速率。可以进一步观察到的是向溶液中加入将游离的或固定化的酶将反应性膜的厚度从 9 微米(参见实施例 11)降低至小于 4 微米。还可以观

察到的是,酶的影响随着粒度减小而增加,达到接近用可溶酶获得的周转因子的60%。结果还提示具有粒子的影响高于相应的游离酶浓度的影响的15%,粒度应当小于反应性膜约6倍(参见,对于提高周转因子的17微米粒子,5.9倍反应性膜厚度)。还应当注意的是,小于反应性膜厚度的粒子显示出相对于更大粒子在周转因子上的显著增加。

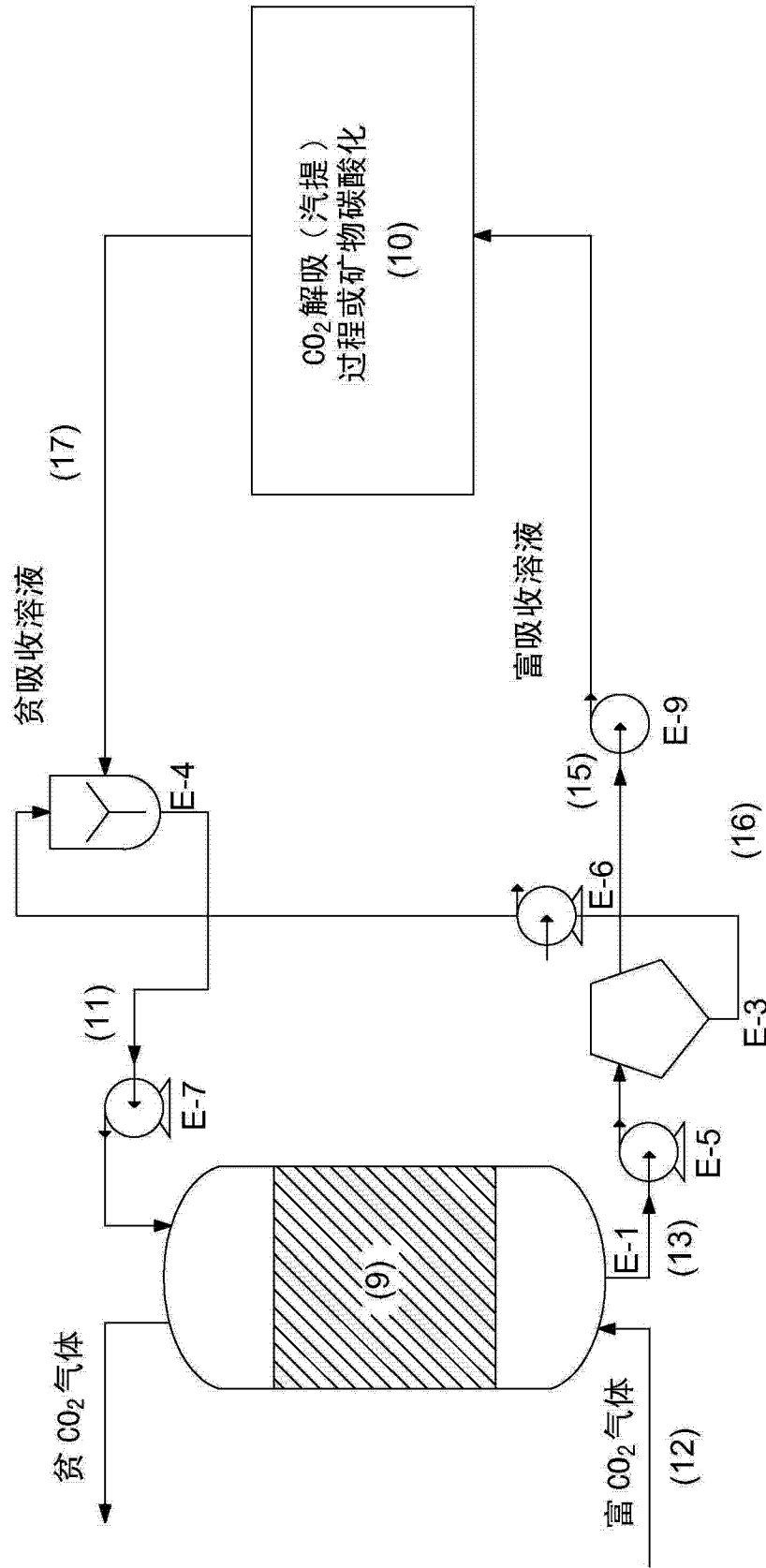


图 1

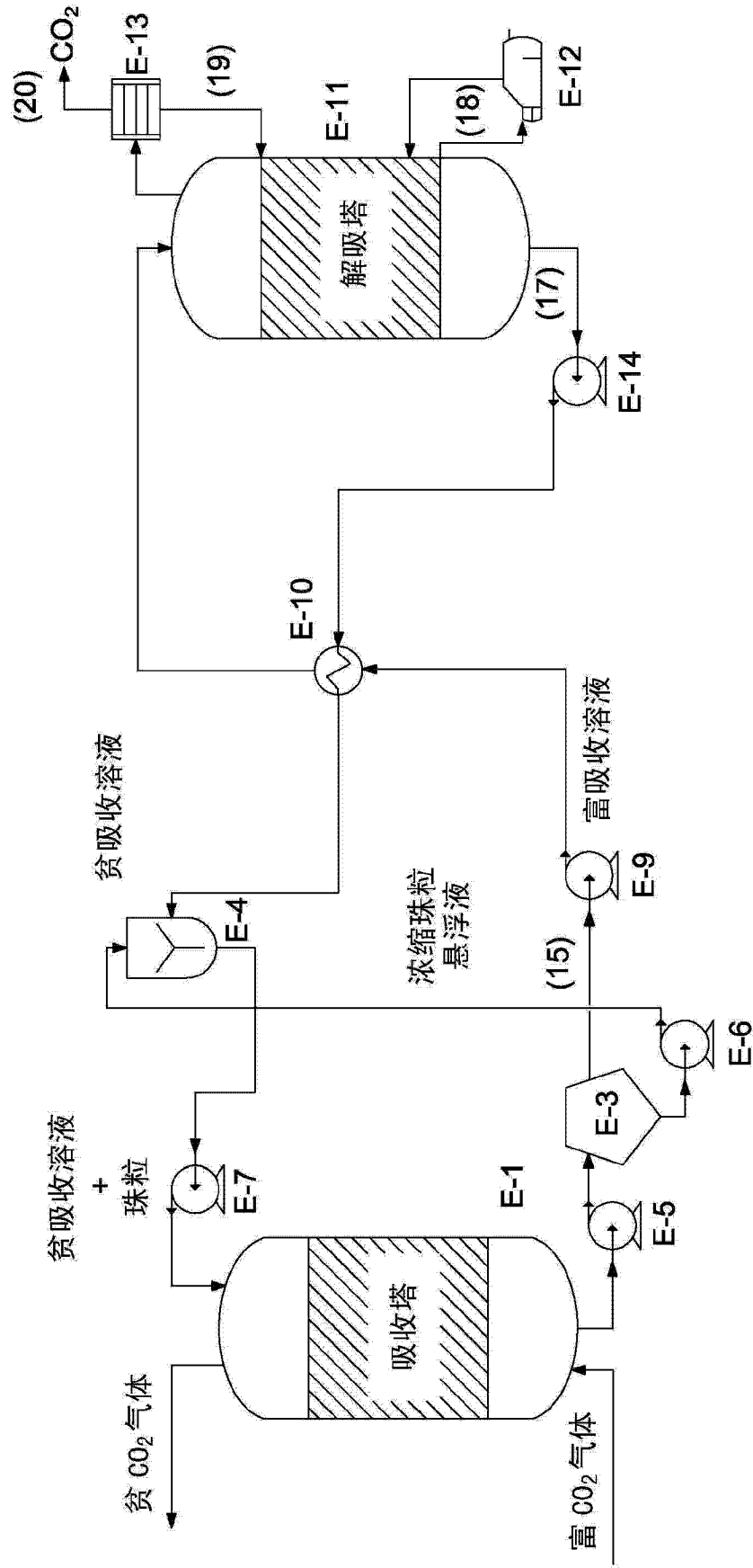


图 2

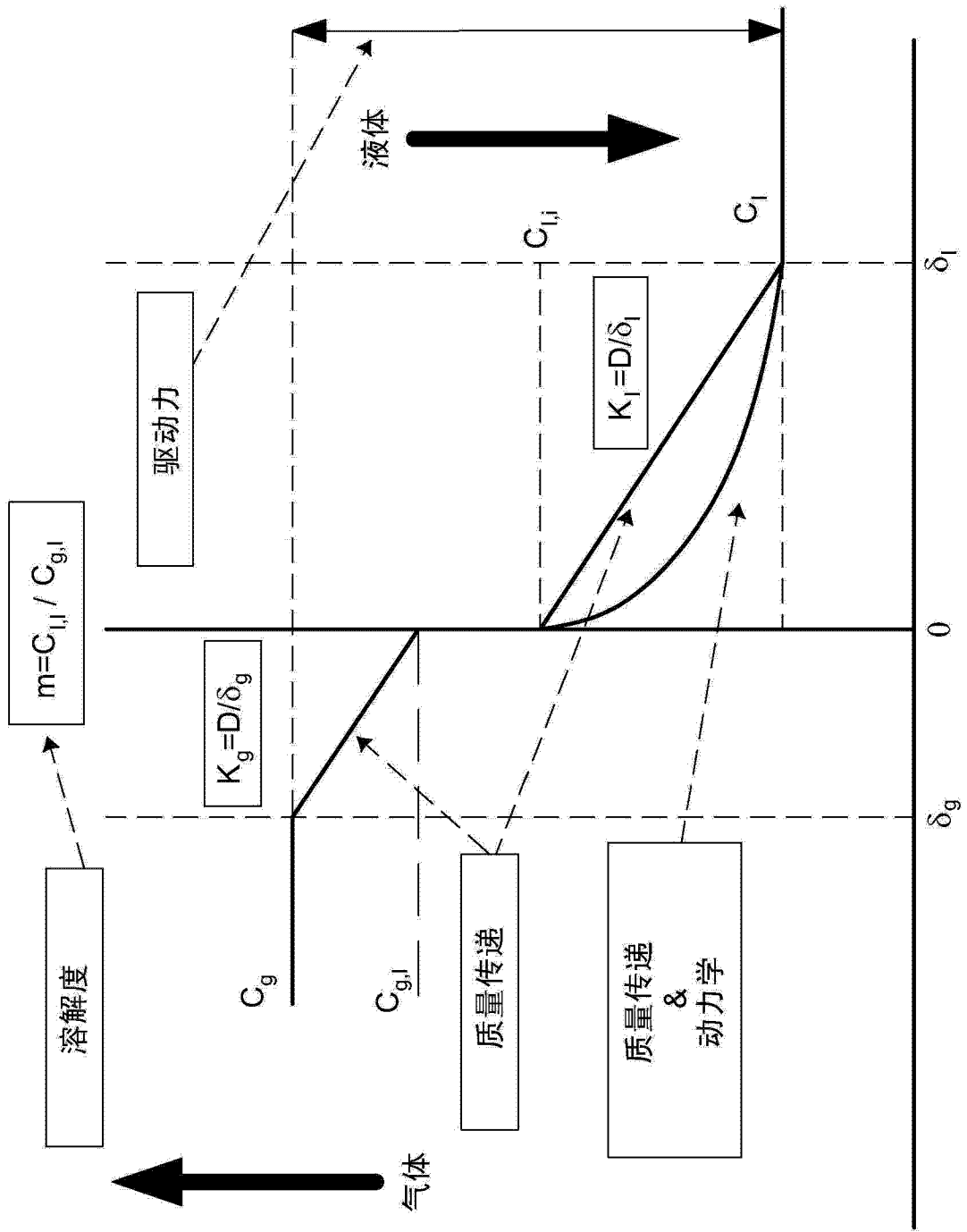


图 3

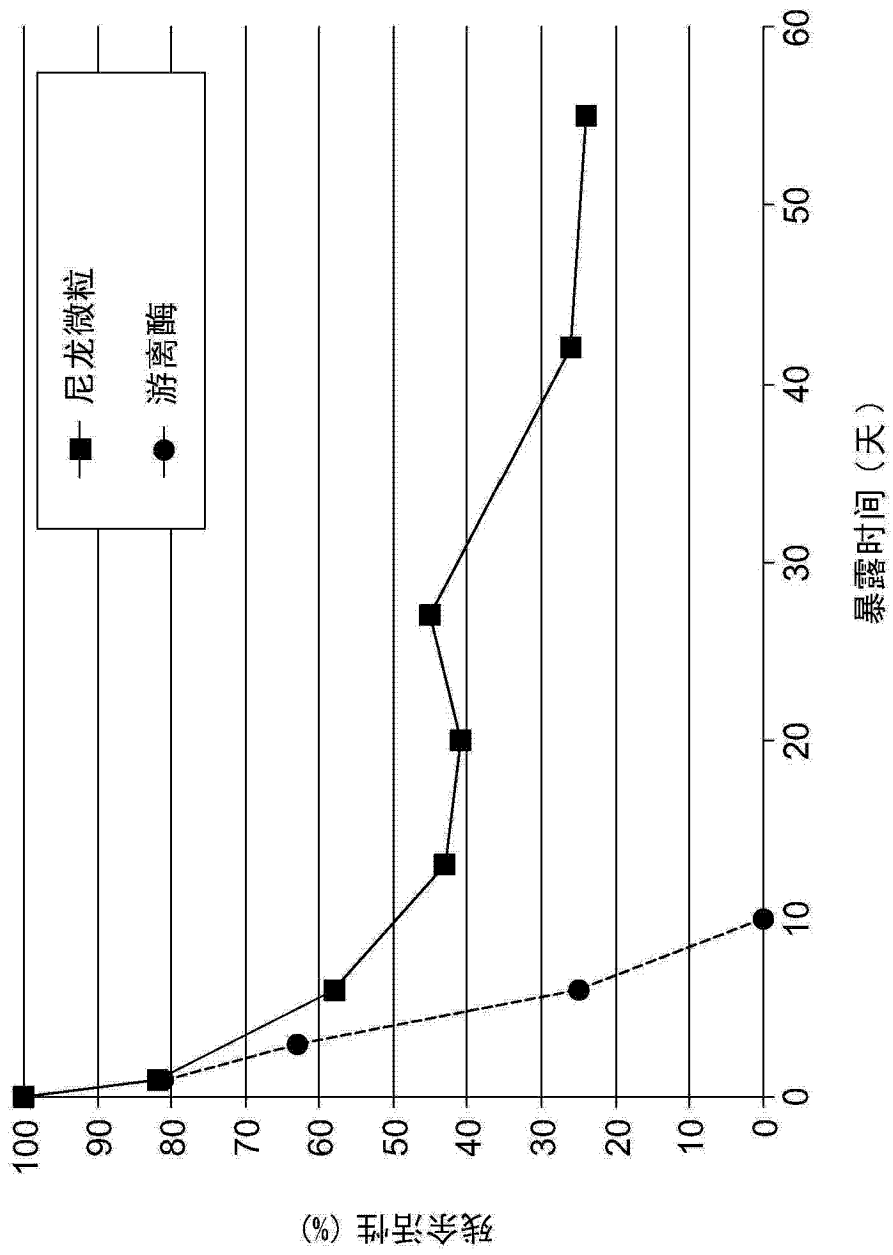


图 4

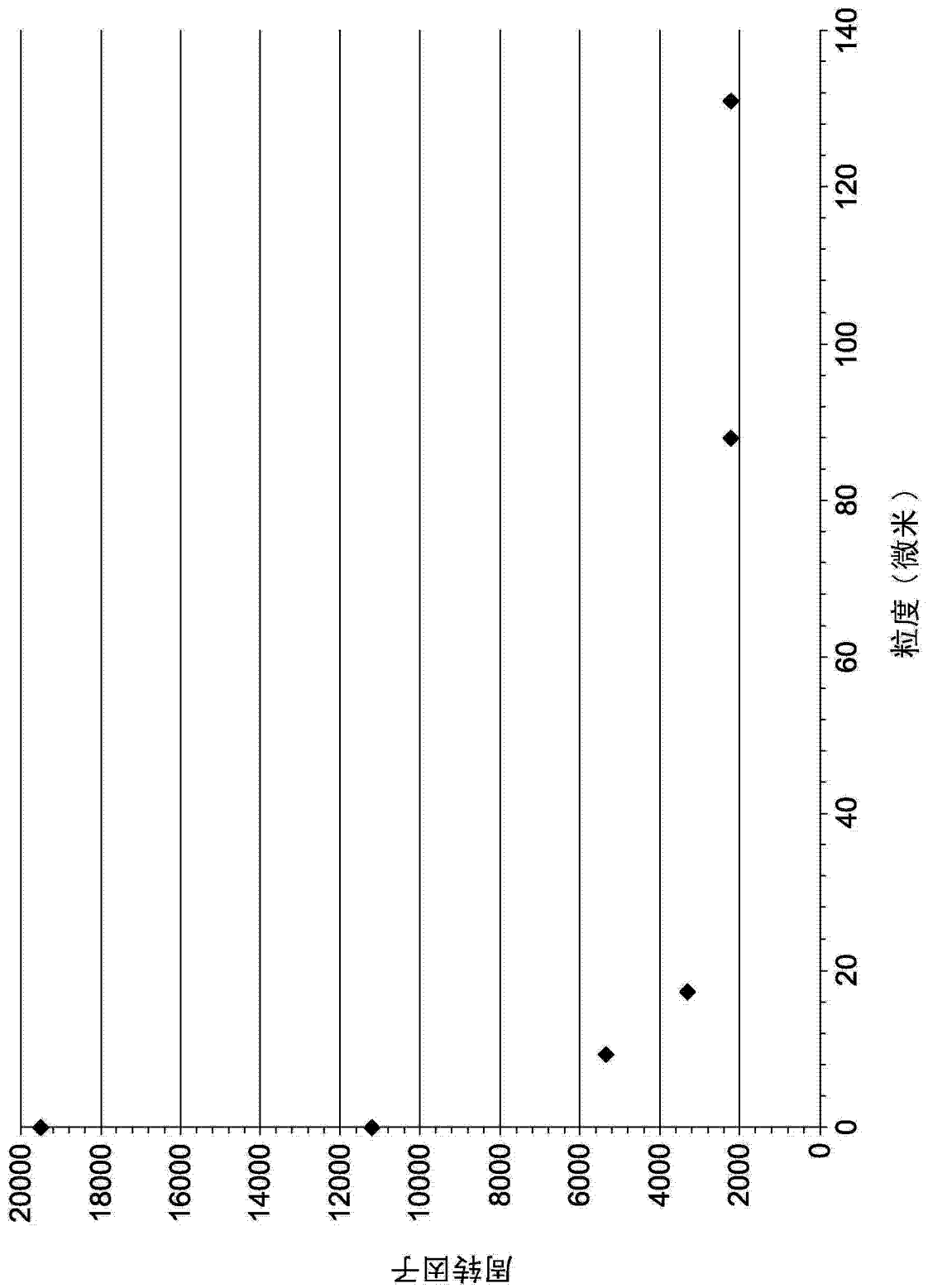


图 5