



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118748950 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 08

(21) 申请号 202280082993.4

(22) 申请日 2022.12.06

(30) 优先权数据

21215249.0 2021.12.16 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/084528 2022.12.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/110520 EN 2023.06.22

(71) 申请人 克莱姆沃克斯有限公司

地址 瑞士

(72) 发明人 安杰洛·瓦尔加斯

达维德·阿尔瓦尼 利维娅·穆勒

鲁思·加西亚 奥利维尔·杜布

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 梁笑

(51) Int.Cl.

B01D 53/04 (2006.01)

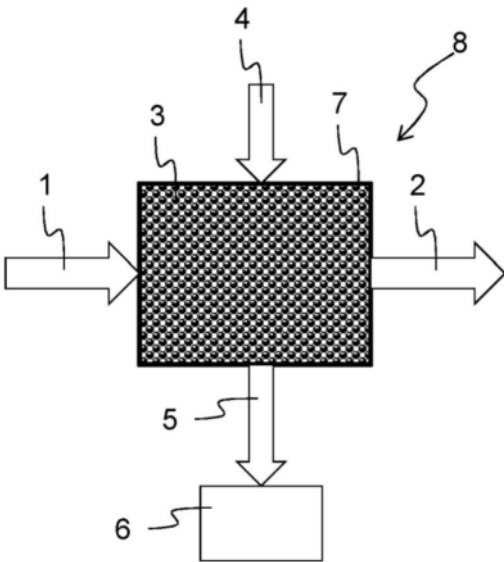
权利要求书4页 说明书20页 附图3页

(54) 发明名称

C02吸附系统和使用湿度稳定性聚苯乙烯-二乙烯基苯胺官能化的聚合物吸附剂的C02吸附的方法

(57) 摘要

通过利用吸附剂材料 (3) 的循环吸附/解吸来从空气特别是从环境大气空气 (1) 中分离气态二氧化碳的方法,其中所述吸附剂材料 (3) 为在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料,具有在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的优选地通过氮吸附测量的BET比表面积,以及具有使得 50nm 至 350nm 的范围内的累积孔体积在 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的孔体积分布。



1. 一种用于在单元 (8) 中通过利用吸附气态二氧化碳的吸附剂材料 (3) 的循环吸附/解吸从气体混合物, 优选地从环境大气空气 (1)、废气和生物气的至少一者中分离所述气态二氧化碳的方法, 所述气体混合物包含所述气态二氧化碳以及不同于气态二氧化碳的另外的气体,

其中所述方法包括至少以下顺序的以及以按该顺序重复的步骤 (a) 至 (e):

(a) 在吸附步骤中, 在环境大气空气作为气体混合物的情况下在环境大气压条件和环境大气温度条件下, 以及在另外的情况下在供应的气体混合物的温度和压力条件下, 通过使流过物经过所述单元 (8) 使所述气体混合物与所述吸附剂材料 (3) 接触以使至少所述气态二氧化碳吸附在所述吸附剂材料 (3) 上;

(b) 在保持所述吸附剂中的温度的同时, 将所述单元 (8) 中具有吸附的二氧化碳的所述吸附剂材料 (3) 从所述流过物中分离;

(c) 通过使流过物经过所述单元 (8) 来注入饱和或过热的水蒸气 (4), 并由此引起所述吸附剂材料 (3) 的温度提高到 60°C 至 110°C 的温度, 从而开始解吸 CO_2 ;

(d) 从所述单元 (8) 中提取至少解吸的气态二氧化碳, 以及在所述单元 (8) 的下游通过冷凝从水蒸气中分离气态二氧化碳;

(e) 在环境大气空气作为气体混合物的情况下, 使所述吸附剂材料 (3) 达到环境大气温度条件, 以及在另外的情况下使所述吸附剂材料 (3) 达到所供应的气体混合物的温度和压力条件;

其中所述吸附剂材料 (3) 为在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料, 具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的 BET 比表面积, 以及具有使得 50nm 至 350nm 的范围内的累积孔体积在 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的孔体积分布。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述吸附剂材料 (3) 的 BET 比表面积在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内, 优选地在 $12\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内, 所述 BET 比表面积优选地通过氮吸附测量。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述吸附剂材料 (3) 具有使得 90%, 优选地 95% 的孔体积在 50nm 至 400nm 的范围内, 优选地在 80nm 至 350nm 的范围内的通过压汞法测量的孔径分布,

和/或其中所述吸附剂材料 (3) 具有使得最大孔体积在 80nm 至 150nm 的范围内, 优选地在 100nm 至 150nm 的范围内的孔径的通过压汞法测量的孔体积分布, 其中分布的总孔体积的优选地 90%, 更优选地 95% 在孔体积分布的所述最大值的直径周围的 -50nm 和 $+150\text{nm}$, 优选地 -40nm 和 $+100\text{nm}$ 的窗口内,

以及/或者其中所述吸附剂材料 (3) 具有在 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1\text{cm}^3/\text{g}$, 优选地 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内, 最优选在 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的通过压汞法测量的总孔体积。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中在每种情况下对于干吸附剂材料, 所述吸附剂材料 (3) 的氮含量在 5 重量% 至 50 重量% 的范围内, 优选地在 8 重量% 至 15 重量% 或 10 重量% 至 12 重量% 的范围内。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述气体混合物为环境大气空气。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述吸附剂材料的所述固体无机或有

机的非聚合物或聚合物载体材料为：

有机或无机聚合物载体，优选地有机聚合物载体，特别地基于聚苯乙烯的材料，优选地苯乙烯二乙烯基苯共聚物，优选地以形成经伯胺，优选地甲胺，最优选地苄胺部分官能化的吸附剂材料表面，其中所述固体聚合物载体材料优选地在悬浮和/或乳液聚合过程中获得，

或者为无机非聚合物载体，优选地选自：二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、氧化镁(MgO)、粘土、及其混合形式，例如二氧化硅-氧化铝($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)、或其混合物。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述吸附剂材料的在表面上经氨基官能度官能化的所述固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料呈块体、层或片、中空或实心纤维、中空或实心颗粒、或挤出物中的至少一者的形式，所述中空或实心纤维优选地呈织造或非织造结构，其中优选地所述固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料呈现优选地具有在0.002mm至4mm或0.01mm至1.5mm的范围内，优选地在0.30mm至1.25mm的范围内的颗粒尺寸(D50)的基本上球形珠粒的形式，

或者其中在表面上经氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料的所述吸附剂材料(3) 优选地呈嵌入或附着至多孔/透气或非多孔基体或载体结构中的实心颗粒和/或纤维的形式，其中优选地所述吸附剂材料(3) 呈现吸附剂材料的层的形式，优选地呈现颗粒体和/或纤维形式，所述吸附剂材料(3) 附着于多孔/透气载体材料，优选地多孔/透气聚合物载体材料的至少一个另外的层，优选地嵌入在多孔/透气载体材料层的两个层之间以形成层合体，所述层合体本身能够优选地进一步结构化以形成板或模块。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述吸附剂材料(3) 具有使得50nm至350nm的范围内的累积孔体积在 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ ，优选地 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的孔体积分布。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述吸附剂材料(3) 具有在3重量百分比至60重量百分比的范围内，优选地在3重量百分比至30重量百分比或5重量百分比至30重量百分比的范围内的保水率和/或在 $750\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $400\text{kg}/\text{m}^3$ ，优选地 $450\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $650\text{kg}/\text{m}^3$ 的范围内的堆积密度(EN ISO 60(DIN 53468))，

以及/或者其中所述方法在这样的条件下进行：至少在一天、一个月和/或超过一年的5%或10%或50%的循环期间，在步骤(a)中通过所述吸附剂材料的所述气体混合物或所述环境大气空气具有在20%RH至80%RH的范围内变化的相对湿度。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中进行步骤(d) 在于通过向所述单元中注入和/或循环饱和或过热的水蒸气仍然使所述吸附剂材料(3) 与水蒸气接触，从而从所述单元中冲洗并吹扫水蒸气和 CO_2 二者，同时调节所述提取和/或水蒸气供应以在先前步骤(c)结束时基本上保持所述吸附剂中的温度和/或以在先前步骤(c)结束时基本上保持所述吸附剂中的压力。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中使用包含所述吸附剂材料(3) 的单元，所述单元和所述吸附剂材料能够维持至少 60°C 的温度以用于至少所述气态二氧化碳的所述解吸，并且所述单元是能够打开的以使所述气体混合物，优选地环境大气空气流过，以及用于使所述气体混合物与所述吸附剂材料接触用于所述吸附步骤，

其中优选地所述单元包括单个吸附器元件的阵列，各吸附器元件包括至少一个载体层

和至少一个吸附剂层,所述至少一个吸附剂层包含至少一种吸附剂材料或由至少一种吸附剂材料组成,其中所述吸附剂材料在水分或水蒸气的存在下提供对CO₂的选择性吸附,其中所述阵列中的所述吸附器元件被布置成基本上彼此平行并且彼此间隔开,从而形成用于使气体混合物,优选地环境大气空气和/或水蒸气流过的平行流体通道。

12.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述单元能够抽空至400毫巴(abs)或更小的真空压力,以及其中步骤(b)包括在保持所述吸附剂中的温度的同时,将所述单元中具有吸附的二氧化碳的所述吸附剂从所述流过物中分离,然后将所述单元抽空至20毫巴(abs)至400毫巴(abs)的范围内的压力,其中在步骤(c)中注入饱和或过热的水蒸气流还引起反应器单元的内部压力的增加,以及其中步骤(e)包括使所述吸附剂材料达到环境大气压条件和环境大气温度条件,以及其中优选地在步骤(d)之后并且在步骤(e)之前进行以下步骤:

(d1) 停止水蒸气的注入以及如果使用的话停止水蒸气的循环,以及将所述单元抽空至在所述单元中20毫巴(abs)至500毫巴(abs),优选地在50毫巴(abs)至250毫巴(abs)的范围内的压力值,从而使水从所述吸附剂中蒸发并且不但使所述吸附剂干燥而且使所述吸附剂冷却。

13.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中步骤(e)仅通过在环境大气压条件和环境大气温度条件下使所述环境大气空气与所述吸附剂材料接触来进行,以蒸发并带走所述单元中的水并使所述吸附剂材料达到环境大气温度条件。

14.吸附剂材料(3)用于从气体混合物,优选地从环境大气空气(1)、废气和生物气的至少一者中分离气态二氧化碳的用途,优选地用于直接空气捕获,特别地利用温度、真空、或温度/真空变动过程,使用以下过程:其中利用通过流过物来注入饱和或过热的水蒸气流(4)以引起所述吸附剂材料(3)的温度提高到60℃至110℃的温度,从而开始解吸CO₂,所述吸附剂材料(3)具有在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料,具有在10m²/g至25m²/g的范围内的优选地通过氮吸附测量的BET比表面积,以及具有使得50nm至350nm的范围内的累积孔体积在0.28cm³/g至1.5cm³/g或0.3cm³/g至1.5cm³/g的范围内的孔体积分布,所述吸附剂材料(3)原样使用或优选地附着至或嵌入多孔和/或非多孔基体和/或载体结构中。

15.一种用于从气体混合物,优选地从环境大气空气(1)、废气和生物气的至少一者中分离气态二氧化碳的设备,优选直接空气捕获设备,包括至少一个包含吸附剂材料(3)的反应器单元(8),所述吸附剂材料(3)适合于并适应于使所述气体混合物(1)流过,

其中所述反应器单元包括在吸附期间用于所述气体混合物,优选地用于环境空气的入口(1),和用于所述气体混合物,优选地用于环境空气的出口(2),

其中所述反应器单元能够加热到至少60℃的温度用于至少所述气态二氧化碳的解吸并且所述反应器单元是能够打开的以使所述气体混物流过,优选地使所述环境大气空气流过,以及用于使所述气体混合物与所述吸附剂材料接触用于吸附步骤,其中优选地所述反应器单元还能够抽空至400毫巴(abs)或更小的真空压力,

其中所述吸附剂材料(3)优选地呈现包括单个吸附器元件的阵列的吸附器结构的至少一部分的形式,各吸附器元件优选地包括至少一个块体或载体层或片以及至少一个吸附剂材料层或吸附剂材料块体,所述至少一个吸附剂材料层或吸附剂材料块体包含至少一种吸

附剂材料 (3) 或由至少一种吸附剂材料 (3) 组成, 其中所述吸附剂材料包含在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料, 具有在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的优选地通过氮吸附测量的 BET 比表面积, 以及具有使得 50nm 至 350nm 的范围内的累积孔体积在 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 或 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的孔体积分布, 其中优选地, 所述阵列中的所述吸附器元件被布置成基本上彼此平行并且彼此间隔开, 从而形成用于使所述气体混合物流过, 优选地使环境大气空气和/或水蒸气流过的平行流体通道,

至少一个用于从水中分离二氧化碳的装置, 优选地冷凝器,

其中优选地, 在用于从水中分离二氧化碳的所述装置, 优选地所述冷凝器的气体出口侧处, 存在用于控制解吸过程的二氧化碳浓度传感器和气体流量传感器中的至少一者, 优选地二者。

CO₂吸附系统和使用湿度稳定性聚苯乙烯-二乙烯基苯胺官能化的聚合物吸附剂的CO₂吸附的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及吸附剂材料的用于从气体混合物中分离气态二氧化碳,特别是用于直接空气捕获(DAC)的用途,以及涉及相应的方法,特别地用于从大气空气中直接捕获二氧化碳的方法。

现有技术

[0002] 为了将全球温度上升顺利地保持在比工业化前水平高2摄氏度以下,巴黎协定达成了关于气候变化的威胁和全球响应的需要的共识。为了实现该目标,已经提出了多种可能性,从种植新的森林到技术手段。植树造林在公众舆论方面具有广泛的共鸣,但这样的项目的范围和可行性众说纷纭,并且可能不是所认为的那么简单的方法。

[0003] 在技术方法中,最先进的技术包括封存来自点源的CO₂,例如废气捕获,以及从空气中直接捕获CO₂(被称为直接空气捕获(direct air capture,DAC)。这两种技术策略都具有缓解气候变化的潜力。

[0004] 相比废气捕获,从大气中捕获CO₂的具体优点包括:DAC(i)可以处理分散来源(例如汽车、飞机)的排放;(ii)不需要附接至排放源,而是可以在独立于排放源的位置;(iii)可以处理来自过去的排放,因此如果结合安全和永久的方法来储存CO₂(例如通过地下矿化),则可以实现负排放。DAC也用作提供用于合成可再生材料或燃料的关键反应物的几种手段之一,例如WO-A-2016/161998中描述的。

[0005] 就合适的捕获材料而言,文献中已经描述了几种DAC技术,例如,如例如在US-A-2010034724中描述的利用水中的碱土氧化物形成碳酸钙。不同的方法包括利用固体CO₂吸附剂,在下文中称为吸附剂,其特征在于使用填充床以及其中CO₂在气体-固体界面处被捕获。这样的吸附剂可以包含不同类型的氨基官能化和聚合物,例如如US-B-8,834,822中报道的固定化的基于氨基硅烷的吸附剂,以及如WO-A-2012/168346中公开的胺官能化的纤维素。

[0006] WO-A-2011/049759描述了利用包含氨基烷基化珠粒聚合物的离子交换材料用于除去来自工业应用的二氧化碳。

[0007] WO-A-2016/037668描述了用于从气体混合物中可逆地吸附CO₂的吸附剂,其中吸附剂包含以下聚合物吸附剂:具有伯氨基官能度并且具有25m²/g至75m²/g的(用Brunauer-Emmet-Teller方法计算的)高比表面积和特定的平均孔径。材料在捕获之后通过施加压力或湿度变动进行再生。

[0008] WO-A-2016/038339描述了使用具有固定在固体载体上的具有伯胺单元的聚合物吸附剂用于除去二氧化碳的方法。然后在使空气流过吸附剂的同时通过在55℃至75℃的温度范围内加热吸附剂来完成吸附剂的再生。

[0009] US-B-6716888和US-B-6503957描述了这样的方法:向在125℃至130℃的温度下熔融的聚合物粘结剂中引入研磨的离子交换树脂并使多相混合物形成最大厚度为0.125mm的

片,用于在水净化中使用。

[0010] US-A-2012076711公开了包含具有胺基的吸附剂的结构,其能够进行可逆的吸附和解吸循环以用于从气体混合物中捕获CO₂,其中所述结构包含纤维长丝,其中纤维材料为碳和/或聚丙烯腈。

[0011] US-A-2018043303公开了多孔吸附剂结构,其能够进行可逆的吸附和解吸循环以用于从气体混合物中捕获CO₂,并且其包括由表面改性纤维素纳米纤维的网形成的载体基体。载体基体的孔隙率为至少20%。所述表面改性的纤维素纳米纤维由直径为约4nm至约1000nm且长度为100nm至1mm的纤维素纳米纤维组成,其被与其表面共价结合的偶联剂所覆盖。偶联剂包含至少一种单烷基二烷氧基氨基硅烷。

[0012] US-A-2019224647提供了通过使多胺与聚醛磷树枝状高分子(P-树枝状高分子)化合物反应而合成的新的固体吸附剂。该吸附剂是稳定的并表现出与二氧化碳快速的反应动力学,使该吸附剂适用于碳捕获,并可以容易地再生用于进一步使用。该材料对水性介质和有机介质以及强酸和强碱是稳定的。吸附剂在扩大使用中保持全容量。该材料可以用于从纯CO₂流、混合气体流、模拟废气和环境空气中的CO₂捕获。此外,该材料可以粘附于表面,用于基于块状颗粒的过程之外的可逆CO₂捕获应用。

[0013] US-A-2017203249公开了通过使用包括具有吸附剂材料的吸附器结构的设备的循环吸附/解吸用于从混合物中分离气态二氧化碳的方法,其中所述方法包括以下步骤:(a) 在环境条件下使所述混合物与吸附剂材料接触以使所述气态二氧化碳被吸附;(b) 将所述设备抽空至20毫巴abs至400毫巴abs的范围内的压力,并用内部热交换器将所述吸附剂材料加热至80℃至130℃的范围内的温度;以及(c) 将所述设备再加压至环境大气压条件,并主动将吸附剂材料冷却至大于或等于环境温度的温度;其中在步骤(b)中,向所述设备中注入水蒸气以使其在饱和水蒸气条件下流过并与吸附剂材料接触,以及其中注入的水蒸气与释放的气态二氧化碳的摩尔比小于20:1。

[0014] Irani等("Facilely synthesized porous polymer as support of poly(ethyleneimine) for effective CO₂ capture", Energy (157), 第1至9页 (2018))提出了用于CO₂捕获技术的有效吸附剂(聚HIPE/PEI)。为此目的,使用甲基丙烯酸2-乙基己酯(EHMA)和二乙烯基苯(DVB)通过高内相乳液(high internal phase emulsion, HIPE)来制备多孔聚合物。然后将该制备的多孔聚合物(聚HIPE)用作聚乙烯亚胺(PEI)的湿法浸渍的新载体,由此得到聚HIPE/PEI吸附剂。对制备的吸附剂进行表征。在聚HIPE上最佳PEI负载为60重量%下,在70℃下使用在N₂中的10体积%CO₂和3体积%H₂O, CO₂吸附容量达到4mmol CO₂/g-吸附剂。动力学和热力学吸附研究表明,聚HIPE/PEI的CO₂吸附和解吸的活化能分别为13.74kJ/mol和36.12kJ/mol。

[0015] Jung等在Energy Fuels 2014, 28, 3994-4001中报道了使用作为胺的聚(乙烯亚胺)(PEI)和作为载体的介孔聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)珠粒来制备具有足够颗粒尺寸和高CO₂吸附容量的固体胺吸附剂。PEI浸渍的PMMA负载的吸附剂在纯CO₂气体流中在75℃下利用PMMA-55表现出最高至4.26mmol/g的CO₂吸附容量。研究了温度对PMMA-55吸附容量的影响,并且在50℃和180分钟的CO₂暴露时间下获得最大吸附容量,不同于大多数二氧化硅负载的吸附剂的趋势。由于PMMA与二氧化硅之间的表面特性不同,因此表面活性剂添加对PMMA负载的吸附剂的吸附性能的影响不同于对二氧化硅负载的吸附剂的吸附性能的影响。

还进行了吸附/解吸循环,以检查胺吸附剂对于潜在应用的适用性。

[0016] Hammache等在Energy&fuels中报道了针对水蒸气稳定性对通过对二氧化硅浸渍聚乙烯亚胺制备的胺吸附剂进行测试。在105℃下,在固定床反应器中使用90体积% H₂O/He的多次水蒸气循环来研究吸附剂的稳定性,并且用质谱仪监测气体流出物。发现吸附剂的CO₂吸收随着重复暴露于水蒸气而减少。使用N₂物理吸附、SEM和热重分析(TGA)对废吸附剂进行表征,表明CO₂负载的降低可能可以归因于胺在二氧化硅的孔中的再团聚。本研究未发现支持效果。发现所用的商业SiO₂,Cariact G10在所使用的条件下是稳定的。虽然发现使吸附剂经受几次水蒸气循环降低其CO₂吸收,但吸附剂连续暴露于水蒸气不具有显著的性能影响。还研究了硅烷化吸附剂的水蒸气稳定性,所述硅烷化吸附剂由在SiO₂载体上的PEI和氨丙基-三乙氧基硅烷的混合物组成。与未硅烷化的吸附剂相似,这种吸附剂的CO₂负载在水蒸气暴露时降低,虽然这种变化的机制尚未被假设。

[0017] US 6,279,576 B1涉及在麻醉期间从呼出气体中去除CO₂的再生吸附器装置。该装置包括容器,所述容器具有用于所述呼出气体的入口和用于输出气体的出口,所述容器中的CO₂内容物从中已基本上去。该装置设置有具有吸收CO₂的能力的离子交换器,所述离子交换器设置在所述容器中使得气体从所述入口流过所述离子交换器到所述出口。新的麻醉方法包括使用CO₂吸附器装置。

[0018] Liu等在J.APPL.POLYM.SCI.2017,134,45046中报道了如何通过用氯乙酰氯改性多孔聚苯乙烯树脂(XAD-4)来制备固体胺吸附剂:通过Friedel-Crafts酰基化反应,随后用四亚乙基五胺(TEPA)胺化。评估了固体胺吸附剂上从模拟废气中吸附CO₂的性能。研究了可以确定吸附剂的CO₂吸附性能的因素,例如胺的种类、吸附温度和水分。实验结果表明,用具有较长链的经TEPA(XAD-4-TEPA)改性的固体胺吸附剂显示出优于具有较短链的另外的两种胺物质的胺效率。随着温度的升高,CO₂的吸附容量明显下降,原因是CO₂与胺基之间的反应为放热反应,并且在10℃下在干燥条件下,其吸附量达到1.7mmol/g。水的存在可以显著增加吸附剂的CO₂吸附量,促进CO₂在XAD-4-TEPA上的化学吸附。在10次吸附-解吸循环之后,该吸附剂几乎保持相同的吸附量。所有这些结果表明,胺官能化的XAP-4树脂为有前途的CO₂吸附剂。

[0019] US2017/0203249涉及使用包括具有吸附剂材料的吸附器结构的设备通过循环的吸附/解吸用于从混合物中分离气态二氧化碳的方法,其中所述方法包括以下步骤:(a)在环境条件下使所述混合物与吸附剂材料接触以使所述气态二氧化碳被吸附;(b)将所述设备抽空至20毫巴至400毫巴的范围内的压力,并将所述吸附剂材料加热至80℃至130℃的范围内的温度;以及(c)将所述设备再加压至环境大气压条件,并主动将吸附剂材料冷却至大于或等于环境温度的温度;其中在步骤(b)中,向所述设备中注入水蒸气以使其在饱和水蒸气条件下流过并与吸附剂材料接触,以及其中注入的水蒸气与释放的气态二氧化碳的摩尔比小于20:1。

发明内容

[0020] 本发明涉及用于从气体混合物中,优选地从环境大气空气、废气和生物气的至少一者中分离气态二氧化碳的方法,特别地涉及使用特定吸附剂材料的DAC方法,以及涉及这样的特定吸附剂材料用于气体分离目的的用途,特别地DAC。

[0021] 本文中示出了以下:现有技术声称,特别是经伯氨基烷基官能团取代并特征为高比表面积 of 交联聚苯乙烯吸附剂,以及还基于具有高比表面积 of 无机或有机的非聚合物或聚合材料的其他吸附剂,对于DAC应用特别有用。出乎意料的是,现在发现,与该认知相反,用氨基官能化的无机或有机的非聚合物或聚合物材料,特别是(但非排他地)交联聚苯乙烯吸附剂,例如基于二乙烯基苯的交联聚苯乙烯吸附剂(DVB),因此例如(聚(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯)),具有在非常特定的中等范围内的比表面积结合在特定范围内的孔体积分布-即50nm至350nm的范围内的累积孔体积必须在 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的这样的无机或有机的非聚合物或聚合物材料-在水蒸气解吸过程中显示出基本上独立于湿度条件的意想不到的稳定的二氧化碳吸附性能。这对于不同天气和输入气体组成条件下的过程稳定性至关重要:即在具有可变相对湿度的条件下(RH,例如被定义为空气中存在的水蒸气的量,表示为在相同温度下饱和所需的所述量的百分比,对于使用水蒸气解吸的实验,在此给出为 15°C ,通常在具有相应吸附剂的DAC装置的进入气流中;在此给出的相对湿度为通过使用加湿器系统产生的,在所述加湿器系统中,干流(RH 0%)与饱和流根据目标RH以不同的比率混合。饱和流是通过使干燥气体鼓泡通过水柱而产生的。使用维萨拉(Vaisala)湿度和温度探针HMP110)型装置确定相对湿度。在空气吹扫温度变动解吸之后进行的示例性吸附测试中,将反应器的温度保持成 30°C ,并且通过改变鼓泡器的温度来控制RH,在鼓泡器中,使入口气体进给通过鼓泡器以达到在 30°C 下的目标RH值。

[0022] 具体地,根据本发明,吸附剂材料为在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料,具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的BET比表面积,以及具有使得50nm至350nm孔尺寸的范围内的累积孔体积在 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 或 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的孔体积分布。

[0023] 事实上,研究的意想不到的发现之一是,在水蒸气解吸的情况下,存在适合高相对湿度(RH%大于60%)的吸附剂材料,以及存在适合低相对湿度(RH%在0%至60%的范围内)的吸附剂材料。前者的特征在于具有最高至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,而后的特征在于具有大于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0024] 出乎意料地,另一方面,如果这样的吸附剂材料(即基于无机或有机的非聚合物或聚合物材料的吸附剂材料)的BET比表面积在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的要求保护的窗口内,并且如果这样的吸附剂材料具有如下详述的在50nm至350nm的窗口内的累积孔隙率,则发现在没有受损的总容量降低的情况下,相应的吸附剂材料在0%至100%的整个相对湿度范围内的二氧化碳吸附性能是基本上是稳定的。

[0025] 这种性能是特定于水蒸气解吸的情况。事实上,如果在没有水蒸气的情况下进行解吸,特别是使用热解吸过程,则没有发现针对这种类型的孔隙率与相对湿度无关的选择性捕获能力的该出乎意料的稳定性能,如这将在以下进一步详细证明的。

[0026] 对于可变的相对湿度稳定的二氧化碳捕获能力允许独立于相对湿度条件的相应稳定和可控的高效率过程,以及基于无机或有机的非聚合物或聚合材料的吸附剂材料的相应优化的过程控制。

[0027] 令人感兴趣的是,独立于比表面积值,在水蒸气解吸过程中行为不同的所有这些吸附剂材料当用于空气吹扫温度变动时,即当仅通过加热而不是通过引入水蒸气发生解吸时,基本上具有相同的二氧化碳捕获性能。这些吸附剂材料在这些条件下的二氧化碳吸附

在整个范围内对于增加的相对湿度而略微增加。这种性能可能是由于文献中也描述的在较高RH下胺效率的增加。在这样的过程中,在每个循环下,通过加热吸附剂材料床(电阻加热)并使空气和/或N₂通过该床,使吸附剂材料解吸。

[0028] 相反地,当吸附剂材料床通过冷凝水蒸气而不是通过感应加热床来再生时,意想不到地获得了不同的性能。具体地,观察到对RH%完全不同的依赖性。具有低表面积的吸附剂材料在高RH%下表现最好,而它们在低RH%下表现不良。另一方面,具有高表面积的吸附剂材料在较低RH%下表现良好,而其在较高RH%下丧失能力。

[0029] 另一方面,具有所要求保护的特征的吸附剂材料在相关的RH%范围内表现显著更加恒定。

[0030] 这是由于所要求保护的吸附剂材料的特殊表面和孔隙率特征,并且尤其是存在在较大孔的范围内较大的累积孔体积。

[0031] 因此,本发明涉及吸附剂材料,所述吸附剂材料还具有合适的形态(表面积,优选地还有总孔体积和孔尺寸分布),以在整个RH%的范围内工作,而循环CO₂捕获能力没有太大的变化,因此允许在整个一天的不同时间(例如潮湿的夜晚相对于干燥的白天)和整个季节变化(炎热且潮湿的夏天和干燥且寒冷的冬天)中连续和相对恒定的设备运行。

[0032] 这样的吸附剂材料的具体特征为10m²/g至25m²/g或10m²/g至20m²/g的表面积、大孔的高孔体积(特别是孔直径>100nm,孔体积在50nm至350nm的范围内,0.28cm³/g至1.5cm³/g或0.3cm³/g至1.5cm³/g)。

[0033] 这些吸附剂材料可以为聚合物或非聚合物作为它们的基础。吸附剂材料还可以为有机或无机的,但混合形式也是可能的。这些吸附剂材料的主要特性特征不是那么多的化学性质,而是多孔结构的物理特性。

[0034] 特别地,表明如果吸附剂材料的官能化的固体载体具有所要求保护的范围内的孔隙率并且具有高比例和体积的大孔(直径超过50nm的孔)以及进一步优选地还具有低比例或基本上不含中孔(即,直径为2nm至50nm的孔),和/或优选地还具有低比例或基本上不含微孔(即,直径不超过或低于2nm的孔),则这实现孔隙中冷凝水的积聚减少并且对于在水和/或水蒸气的存在下的二氧化碳捕获过程,实现循环操作中多得多的容量。

[0035] 在本公开内容的上下文中,表述“环境大气压”和“环境大气温度”是指户外运行的设备暴露于的压力和温度条件,即通常的环境大气压代表在0.8巴abs至1.1巴abs的范围内的压力,以及通常的环境大气温度是指在-40℃至60℃,更通常地-30℃至45℃的范围内的温度。用作所述过程的输入物的气体混合物优选为环境大气空气,即,在环境大气压下和在环境大气温度下的空气,这通常意味着0.03体积%至0.06体积%的范围内的CO₂浓度。然而,具有更低或更高CO₂浓度的空气也可以用作所述过程的输入物,例如具有0.1体积%至0.5体积%的浓度的CO₂,因此一般地说,优选地,输入物气体混合物的输入物CO₂浓度在0.01体积%至0.5体积%的范围内。然而,废气也可以为来源,在这种情况下,输入物气体混合物的输入物CO₂浓度通常在最高至20体积%或最高至12体积%的范围内,优选在1体积%至20体积%或1体积%至12体积%的范围内。

[0036] 在如本文详述的二氧化碳捕获方法步骤顺序(a)至(e)中,在步骤(a)和(e)中,参考环境大气压条件和环境大气温度条件。这仅适用于如果在这些条件下提供供应的气体混合物,例如在直接空气捕获的情况下,其中气体混合物的来源为大气空气。然而,如果气体

混合物的来源为不同的来源,很可能供应条件不为环境大气压和/或不为环境大气温度条件。特别地,在废气的情况下,气体混合物可能并且经常处于升高的温度,例如处于高于室温的温度,其甚至可以处于高于50℃的温度。温度甚至可以上升到70℃,并且在该情况下,通常调节设置使得在步骤(c)中从吸附剂材料解吸二氧化碳的温度比供应气体的温度高至少10℃,优选地高至少20℃。因此,在步骤(a)中和在步骤(e)中在这些非大气温度和压力条件下,通常压力和温度条件是不同的,具体地,步骤(a)中的接触在供应的气体混合物的温度和压力条件下发生,而在步骤(e)中,吸附剂材料达到供应的气体混合物的温度和压力条件。

[0037] 吸附剂材料暴露于的环境大气空气的特性在温度和湿度范围二者方面对基于胺的吸附剂材料的性能具有强烈影响。例如,在干条件下(即,相对湿度,RH=0%),胺显示出2:1的效率,该效率定义为氨基与CO₂之间的反应的化学计量系数,而在湿条件下,效率为1:1。具有在吸附步骤期间包含二氧化碳的气体流的高相对湿度对吸附容量(定义为每千克吸附剂所捕获的CO₂的摩尔)的益处。现有技术没有公开当使用水蒸气使吸附剂材料解吸时,包含CO₂的气体流的高相对湿度对循环吸附/解吸性能的影响。

[0038] 更一般地说,本发明提出了在单元中通过利用吸附气态二氧化碳的吸附剂材料的循环吸附/解吸,从气体混合物,优选地从环境大气空气中分离所述气态二氧化碳的方法,所述气体混合物包含所述气态二氧化碳以及不同于气态二氧化碳的另外的气体。如果在下文提及环境大气空气,则其还包括其他气体混合物,如废气和生物气。

[0039] 所述方法包括至少以下顺序的以及以该顺序重复的步骤(a)至(e):

[0040] (a) 在吸附步骤中,优选地在环境大气压条件(如果使用通气机等推动环境大气空气通过装置,则这仍被认为是符合本申请的环境大气压条件,即使由通气机推动通过反应器的空气具有略高于周围环境大气压的压力,并且该压力在如以上在“环境大气压”的定义中详述的范围内)和环境大气温度条件下通过使流过物(flow-through)经过所述单元使所述气体混合物,优选地环境大气空气与吸附剂材料接触以使至少所述气态二氧化碳吸附在吸附剂材料上;

[0041] (b) 优选地在基本上保持吸附剂材料中的温度的同时,将所述单元中具有吸附的二氧化碳的所述吸附剂材料从所述流过物中分离;

[0042] (c) 通过使流过物经过所述单元来注入饱和或过热的水蒸气流,并由此引起吸附剂材料的温度提高到60℃至110℃的温度,从而开始解吸CO₂;

[0043] (d) 从所述单元中提取至少解吸的气态二氧化碳,以及在所述单元的下游通过冷凝从水蒸气中分离气态二氧化碳;

[0044] (e) 使吸附剂材料达到环境大气温度条件(如果吸附剂材料在该步骤中未被冷却到恰好周围环境大气温度条件,则这仍被认为是根据该步骤的,优选地在该步骤(e)中建立的环境大气温度在周围环境大气温度+25℃、优选地+10℃或+5℃的范围内)。

[0045] 如以上指出,根据本发明,所述吸附剂材料为在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料,其具有在10m²/g至25m²/g的范围内的BET比表面积,所述BET比表面积通过应用如在ISO 9277中描述的BET方法并优选地基于氮吸附的测量来确定。因此BET(Brunauer, Emmett und Teller)表面积分析用于应用如在ISO 9277中描述的方法来确定BET比表面积,以及具有使得50nm至350nm

范围内的累积孔体积在 $0.28\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 或 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的孔体积分布。

[0046] 根据第一优选的实施方案,所述吸附剂材料的优选地通过氮吸附测量的BET比表面积在 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,优选地在 $12\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0047] 进一步优选地,所述吸附剂材料具有使得90%,优选地95%的孔体积在50nm至400nm的范围内,优选地在80nm至350nm的范围内的通过压汞法测量的孔径分布。关于用于压汞法测量的参数,参照更下面的说明书中的细节。

[0048] 替代地或另外地,所述吸附剂材料优选地具有使得最大孔体积在80nm至150nm的范围内,优选地在100nm至150nm的范围内的孔径的通过压汞法测量的孔体积分布。分布优选地使得所述分布的总孔体积的90%,更优选地95%在孔体积分布的所述最大值的直径周围的-50nm和+150nm,优选地-40nm和+100nm的窗口内。

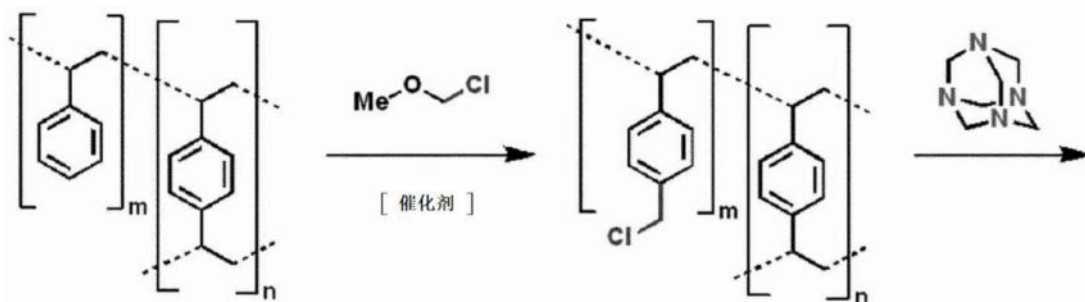
[0049] 根据又一个优选的实施方案,所述吸附剂材料具有在 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1\text{cm}^3/\text{g}$,优选地 $0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.80\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内,最优选地在 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内的通过压汞法测量的总孔体积。

[0050] 吸附剂材料也可以通过其氮含量来表征。根据另一个优选的实施方案,在每种情况下对于干吸附剂材料,所述吸附剂材料的氮含量由此在5重量%至50重量%的范围内,优选地在或6重量%至15重量%、或8重量%至15重量%或10重量%至12重量%的范围内。用于该确定的干燥被定义为在2L/分钟的 N_2 流下,将6g吸附剂材料在 90°C 下处理90分钟。

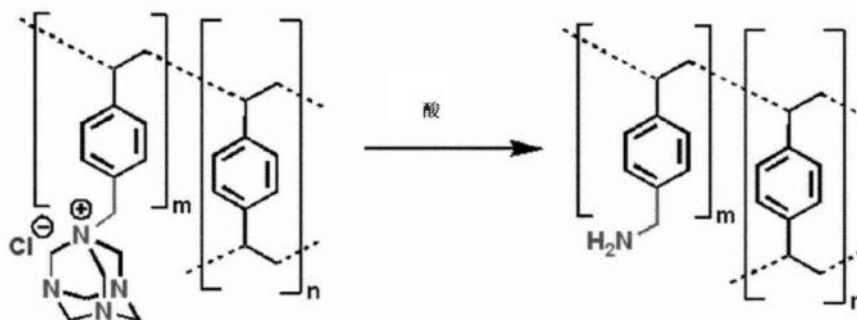
[0051] 如以上所指出的,使用特殊吸附剂材料的方法可以基本上在任何实际的相对湿度(RH%)下进行,但具有的优点是:其在可变相对湿度条件下(即其中RH%在20%至80%的范围内)特别合适和稳定。

[0052] 吸附剂材料的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料可以为基于有机或无机的,优选地有机聚合物载体,例如热塑性或热固性材料。也可以为在合成的随后步骤中交联的热塑性材料。固体聚合物载体材料可以为交联的聚合物材料,例如聚苯乙烯或聚乙烯材料,其可以通过使用二乙烯基芳烃,优选地苯乙烯二乙烯基苯共聚物(聚(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯),PS-DVB)进行交联。固体载体材料可以为珠粒的形式,其可以为单分散的或多分散的。

[0053] 为了向PS-DVB骨架引入例如氨基官能度,可以进行以下反应路径:



[0054]



[0055] 在第一步骤中,PS-DVB可以使用氯甲基甲基醚和催化剂例如 AlCl_3 进行氯甲基化(a)以形成附接至PS-DVB骨架的氯甲基。之后,可以经由与六亚甲基四胺的反应引入氨基(b)。如从步骤c中的结构中可以看出,这产生不能共价结合 CO_2 的季铵盐的形成。为了具有能够结合 CO_2 的伯胺,步骤c的中间体可以用 HCl 水解,这不仅产生伯胺,而且经由酸碱反应产生胺的反应,从而形成氯化铵。为了得到最终状态的胺作为用于捕获的游离碱,可以进行与 NaOH 的最终反应。如以下实验证据中进一步给出的DAC过程中使用的氨甲基PS-DVB吸附剂的最终结构在步骤d中示出。

[0056] 吸附剂材料的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料也可以为无机非聚合物载体,优选地选自:二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、氧化镁(MgO)、粘土、及其混合形式,例如二氧化硅-氧化铝($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)、或其混合物。

[0057] 吸附剂材料的固体载体材料可以呈中空或实心颗粒、珠粒、微球、块体结构、片、中空或实心纤维(优选地呈织造或非织造结构)或挤出物的形式。

[0058] 吸附剂材料的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料也可以呈现可以嵌入固体基体中呈复合材料的形式的这样的载体材料的颗粒(粉末或颗粒,例如平均尺寸(D_{50})为0.002mm至4.0mm)的形式。

[0059] 吸附剂材料由在表面上经氨基官能度官能化的载体材料给出,并且吸附剂材料显示出所要求保护的比表面积和所要求保护的孔体积分布。这样的吸附剂材料可以如所述呈现各种三维形式,其可以呈现块体、层、片的形式,中空或实心纤维的形式,或颗粒的形式。例如当纤维呈现织造或非织造结构的形式时,或者当颗粒形成为由吸附剂材料颗粒制成的块体结构时,那么这些结构也可以并且优选地形成或嵌入超结构中而没有另外的元件。然而,超结构也可以包括另外的结构元件。例如,其可以具有层合结构,所述层合结构包括本身不是吸附剂材料的多孔材料例如聚合物织造或非织造材料的层,并且呈粉末或颗粒体结构的形式的吸附剂材料的一个或更多个层可以附着至这样的层的一侧或两侧。或者将吸附剂材料的层嵌入多孔材料的两个外层中。在后者优选的情况下,其中吸附剂材料夹在透气/

多孔材料优选聚合物透气/多孔材料的两个或更多个外层之间,其也可以呈现具有半透膜的层的形式,可以为软的或硬的这些层合体然后可以被结构化以形成进一步的超结构,例如具有空气通道的板,例如呈具有以之字形或波形图案布置的吸附剂的这样的层合体的形式。然后这样的板可以甚至形成更高水平的超结构,如具有刚性框架和外表面覆盖网的模块,以提供可以易于处理和更换的结构。

[0060] 应注意的是,孔隙率特性,因此比表面积和孔体积分布,而且总孔体积和如本文详述的与吸附剂材料本身相关的其他特征参数,对于这样的超结构的整体,可能并且很通常是不同的。因此,作为整体包含特殊吸附剂材料的这样的超结构可能并且很通常由于另外的层等而具有不同于所要求保护范围的孔隙率特性。然而,对于实际的二氧化碳捕获特性,相关的是嵌入的吸附剂材料的比表面积和孔体积分布,并且在这样的超结构中,必须满足上述比表面积和孔体积分布特征(并且优选地如本文详述的另外的特征)。具体地,如果例如存在根据本发明的具有外部非吸附剂多孔层和吸附剂材料中心层的层合体,则由于整个结构的非吸附剂层的贡献而引起的累积孔体积可以显著大于单独的嵌入吸附剂材料的累积孔体积。

[0061] 在本发明的该方面的上下文中,当提及形成作为复合材料的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料的固体基体时,这意味着该固体基体确实提供了形成吸附剂材料本身的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料的实际三维结构(然而不排除吸附剂材料嵌入或附着到对二氧化碳捕获没有贡献的另外的结构元件中)。该方面可以包括以下的情况:其中单独的结构提供实际载体,然后用粘结剂涂覆、浸渍或浸泡该实际载体从而形成具有吸附剂材料颗粒的复合固体基体,并随后以另一种方式干燥、交联或固化;以及其中粘结剂提供将吸附剂材料颗粒粘附至实际载体和/或在该载体上与该吸附剂材料颗粒一起形成涂层。

[0062] 优选地,仅由固体基体和吸附剂材料颗粒形成的这样的复合材料可以呈现片或箔的形式,但颗粒体或块体结构也是可能的。提供固体无机或有机的非聚合物或聚合物复合材料的这些元件可以安装在相应的载体结构中或上,例如用于实际二氧化碳捕获过程的某种框架等中。

[0063] 特别地,包含吸附剂材料的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料的这样的复合材料的箔或片可以通过挤出获得,其中例如在表面上官能化的吸附剂材料的所述颗粒在其熔融之后且在热成型之前被添加到例如热塑性基体材料中。这可以通过熔融混合或溶液浇铸,但也可以通过向固体基体的热塑性材料的液体或至少表面软化层上溅射吸附剂材料颗粒,如有需要,随后进行在辊之间的层合过程。

[0064] 或者,可以使用固体基体的前体材料,向该前体材料中添加吸附剂材料颗粒,将其混合,然后例如在交联、烧结或干燥过程中使材料固化,从而产生例如热固性结构。

[0065] 优选地在涉及加热的这样的过程中,确保吸附剂材料颗粒在熔融的或前体材料中的停留时间足够短,以避免颗粒的表面和/或孔隙率特性和/或官能化的劣化。

[0066] 此外,可以从烧结过程中的吸附剂材料颗粒开始产生实际的吸附器结构,例如通过使吸附剂材料颗粒变成相应期望的三维形状(例如对于所得箔,变成基本期望厚度的层的形式),然后类似于烧结过程对相应结构进行加热和/或照射和/或化学处理,以产生连贯的宏观吸附器结构。这特别适用于基于有机热塑性聚合物材料的吸附剂材料。然而,例如,

如果这些材料在表面上提供有允许这样的烧结过程的相应粘结剂,则对于其他材料也是可能的。这样的烧结可以通过轻微压制来辅助,例如在层合过程中。

[0067] 固体基体还同样可以为在表面上经氨基官能度官能化的相同或不同的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料,甚至本身具有如以上限定的表面和孔隙率特性。然而,其也可以为与颗粒中的一者不同以及不具有二氧化碳捕获特性和/或其基体不具有如以上限定的表面积和孔隙率特性的材料。优选地,在这种情况下,固体基体为与所述吸附剂材料颗粒不同的材料:其不具有表面官能化但优选为多孔的并且其中吸附剂材料颗粒以其能够充当二氧化碳捕获部分的官能化表面暴露在表面上。

[0068] 此外,具有吸附剂材料颗粒嵌入固体基体中的这样的复合形式材料可以呈中空或实心颗粒、珠粒、微球、块体结构、片、中空或实心纤维(优选呈织造或非织造结构)、网、或挤出物的形式。

[0069] 待嵌入基体的相应粉末可以通过对已经表面官能化的颗粒状树脂材料进行碾磨或研磨而获得。

[0070] 这样的片或箔的厚度优选地在0.01mm至5mm或0.05mm至3mm的范围内,优选地在0.1mm至1mm的范围内,用于所设想的DAC应用以提供所需的机械特性。

[0071] 为了经受典型的DAC过程的条件,进一步优选的是,形成复合材料结构的具有嵌入的吸附剂材料颗粒的固体基体材料和/或固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料在典型的DAC过程条件下通常不损失或至少不显著损失其机械特性到损害DAC过程的性能的程度。

[0072] 因此,通常,在通常用于固体基体或载体材料的无定形热塑性聚合物材料的情况下,玻璃化转变温度应高于100℃,以及在具有熔点的热塑性体系的情况下,熔点应高于100℃。另一方面,特别考虑到当与基体结合时已经官能化的颗粒,并且非常特别地考虑到在表面上官能化的这样的聚合物颗粒(例如基于聚苯乙烯的),基体材料不应具有太高的加工温度,因为不这样的话,在熔融混合过程中聚合物颗粒也将熔融和/或颗粒的表面官能化将被破坏。考虑到这一点,基体材料和/或吸附剂材料的载体材料在无定形热塑性聚合物材料的情况下,通常应优选地具有低于180℃的玻璃化转变温度。因此在无定形热塑性聚合物材料的情况下,优选地玻璃化转变温度在120℃至160℃的范围内,更优选地在130℃至150℃的范围内。在通常具有熔点的基体体系和/或载体材料(例如微晶或部分结晶的聚合物体系)的情况下,熔点或软化点应在相同温度的范围内,因此其应高于100℃,和/或低于180℃,优选地在120℃至160℃的范围内,更优选地在130℃至150℃的范围内。在本上下文中,玻璃化转变温度和熔融温度应认为是根据DIN EN ISO 11357 (2012) 测量的。在本发明的意义中,无定形意指体系根据ISO 11357 (2012) 确定的熔融焓小于或等于3J/g。

[0073] 应再次注意和强调的是,应考虑上述的表面积特性和孔隙率特性,只要它们与二氧化碳捕获过程相关。因此,如果例如基体材料对二氧化碳是可渗透的,则复合材料可以具有不在如所要求和如以上给出的范围内的孔隙率和/或表面积结构,因为这主要由固体基体材料确定。然而,嵌入在这样的材料中的吸附剂材料颗粒确实具有如以上限定的孔隙率和/或表面积结构,并且由于基体材料对二氧化碳是可渗透的并允许通过扩散获得捕获活性颗粒的事实,因此这些特性可用于二氧化碳捕获过程。

[0074] 因此,这样的复合材料结构可以例如通过使吸附剂材料颗粒与固体基体材料或其

前体混合,并随后进行固化和/或挤压来生产。因此,固体基体材料可以例如为热塑性材料或仅在混合之后在处理时(例如在交联或干燥或烧结过程中)固化的材料。

[0075] 在这种情况下,用于二氧化碳捕获的表面官能化可以在混合并形成相应的复合材料之前或之后进行。例如,也可以是这样的过程:其中将未经官能化的颗粒和基体材料混合,产生具有期望孔隙率特性的相应多孔复合结构,并随后对固体复合结构进行用氨基官能度进行嵌入颗粒的表面上的官能化。这具有以下优点:在复合材料中不可官能化的基体材料可以与能够官能化的颗粒相结合,首先产生复合材料,并且该复合材料仅随后并且仅在用如以上限定的氨基官能度官能化的颗粒的相应可用表面上。嵌入复合材料中的颗粒被视为以上意义上的吸附剂材料。

[0076] 这样的固体载体优选地被表面官能化以形成吸收剂材料,其中优选地表面官能化产生可用于可逆二氧化碳捕获的胺基,其中表面官能化可以通过浸渍或通过用固体载体的表面物质接枝、或其组合来实现。表面官能化优选地提供有氨基部分,例如苄胺基部分,其中固体聚合物载体材料优选地在悬浮聚合过程中获得。通过调节反应物和反应条件,乳液聚合可以有效地用于建立所要求保护范围内的孔隙率,并且优选地,悬浮聚合在使用或不使用表面活性剂(例如二甲基双十八烷基氯化铵)的情况下,优选地在成孔剂的存在下,在水中进行,所述成孔剂可以为异辛烷、甲苯、蜡或其混合物。但其他方法和试剂也是可能的。官能化可以例如通过邻苯二甲酰亚胺加成或氯甲基化来实现。优选地,伯胺部分呈现末端氨基的形式,例如上述苄胺部分的形式。为了二氧化碳捕获,根据目前的知识,伯胺被转化为氨基甲酸化合物,其在高的温度和/或湿度下解离用于释放二氧化碳。

[0077] 固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料可以为呈以下的至少一者的形式的聚合物载体材料:块体(典型地具有用于使气体混合物/环境空气流过的海绵状结构)、层或多个层的形式、片、中空或实心纤维的形式(例如呈织造或非织造(层)结构),但还可以呈现中空或实心颗粒(珠粒)的形式。优选地,其呈现优选地基本上球形珠粒的形式,其中颗粒尺寸(D50)在0.002mm至4mm、0.005mm至2mm或0.01mm至1.5mm的范围内,优选地在0.30mm至1.25mm的范围内。也可能为颗粒尺寸(D50)在0.002mm至1.5mm、0.005mm至1.6mm的范围内的颗粒。

[0078] 在该单元中,如果吸附剂材料呈现在0.002mm至4mm的范围内的珠粒或粉末的形式,则其可以装在分层的结构/容器中,该分层的结构/容器具有呈膜、金属网格等形式的透气侧壁,后者通常具有这样的网宽度:足够大以提供跨越相应结构的低压降,但又足够小以确保吸附剂材料的颗粒保留在相应的容器中。

[0079] 吸附剂材料可以具有在3重量百分比至60重量百分比的范围内,优选地在3重量百分比至30重量百分比或5重量百分比至30重量百分比的范围内的保水率。在这种情况下,使用水分分析仪来确定保水率,所述水分分析仪将吸附剂材料加热至110℃直到所检测到的重量变化不大于0.002g/15秒。

[0080] 此外,吸附剂材料可以具有在750kg/m³至400kg/m³,优选地450kg/m³至650kg/m³的范围内的堆积密度(EN ISO 60(DIN 53468))。

[0081] 在通过向所述单元中注入和/或循环饱和或过热的水蒸气仍然使吸附剂材料与水蒸气接触的同时,优选地进行提取步骤(d),从而从所述单元冲洗并吹扫水蒸气和CO₂二者,并且优选地同时调节提取和/或水蒸气供应以在先前步骤(c)结束时基本上保持吸附剂中

的温度和/或以在先前步骤(c)结束时基本上保持吸附剂中的压力。“在先前步骤结束时基本上保持吸附剂中的压力”实际上意指不允许压力与步骤(c)结束时的压力偏差大于 ± 100 毫巴,优选地大于 ± 50 毫巴,更优选地大于 ± 20 毫巴。实际上在从步骤c)转变为d)之后由于压力平衡的过程而可能产生甚至超过该范围的某些非常短的时间偏差,该时间偏差取决于用于进行该过程的设备的确切实现。然而,它们是短的持续时间,大约小于步骤d)的持续时间的15%。

[0082] 为了进行该方法,优选地使用包含所述吸附剂材料的单元,该单元和该吸附剂材料能够维持至少 60°C 的温度以用于至少所述气态二氧化碳的解吸并且该单元是能够打开的以使气体混合物/环境大气空气流过并且用于使气体混合物/环境大气空气与吸附剂材料接触用于吸附步骤。

[0083] 所使用的单元可以包括单个吸附器元件的阵列,各吸附器元件包括至少一个载体层和至少一个吸附剂层,所述至少一个吸附剂层包含至少一种吸附剂材料或由至少一种吸附剂材料组成,其中所述吸附剂材料在水分或水蒸气的存在下提供对 CO_2 的选择性吸附,其中阵列中的吸附器元件可以被布置成基本上彼此平行并且彼此间隔开,从而形成用于使气体混合物/环境大气空气和/或水蒸气流过的平行流体通道。在该上下文中,基本平行意指当在吸附器元件的整个长度上观察时,吸附器元件的平面之间的角度不超过 10° 的值,优选地不超过 5° 的值,优选地小于 2° 。在该上下文中,单个吸附器元件意指吸附器元件不是整体结构,而是可以彼此独立地布置以形成阵列的基本平行通道,其中层用相应的连接结构例如通过架彼此连接,所述层插入该架中,或所述层固定在该架上,或载体层可以在该架上以期望间距重复打褶。

[0084] 所述单元优选地能够抽空至400毫巴(abs)或更小的真空压力,并且步骤(b)可以包括在保持吸附剂中的温度同时将所述单元中具有吸附的二氧化碳的所述吸附剂从所述流过物中分离,然后将所述单元抽空至20毫巴(abs)至400毫巴(abs)的范围内的压力,其中在步骤(c)中注入饱和或过热的水蒸气流还引起反应器单元的内部压力的增加,以及其中步骤(e)包括使吸附剂材料达到环境大气压条件和环境大气温度条件。

[0085] 优选地,在步骤(d)之后并且在步骤(e)之前,进行以下步骤:

[0086] (d1) 停止水蒸气的注入以及如果使用的话停止水蒸气的循环,以及将单元抽空至在单元中20毫巴(abs)至500毫巴(abs),优选地在50毫巴(abs)至250毫巴(abs)的范围内的压力值,从而使水从吸附剂中蒸发并且不但使吸附剂干燥而且使吸附剂冷却。

[0087] 步骤(e)优选地仅通过在环境大气压条件和环境大气温度条件下使所述环境大气空气与吸附剂材料接触来进行以蒸发并带走单元中的水并使吸附剂材料达到环境大气温度条件。

[0088] 在步骤(b)之后并且在步骤(c)之前,可以进行以下步骤:

[0089] (b1) 通过不可冷凝的水蒸气流体的不可冷凝气体冲洗该单元,同时基本上保持步骤(b)的压力,优选地将步骤(b)的压力保持在 ± 50 毫巴的窗口中,优选地在 ± 20 毫巴的窗口中,和/或将温度保持低于 75°C 或 70°C 或低于 60°C ,优选地低于 50°C 。

[0090] 在步骤b1的另一实施方案中,吸附器结构的温度从步骤(a)的条件提高到 80°C 至 110°C ,优选地在 95°C 至 105°C 的范围内。

[0091] 在步骤(b1)中,在保持在步骤(b1)的压力下的同时,单元可以优选地用饱和水蒸

气或过热至多20℃的水蒸气以每升体积吸附器结构1kg/小时至10kg/小时的水蒸气比率进行冲洗,以吹扫该反应器的剩余气体混合物/环境空气。除去这部分环境空气的目的是提高捕获的CO₂的纯度。

[0092] 在步骤(c)中,可以通过所述单元的相应入口引入的水蒸气的形式注入水蒸气,并且水蒸气可以(部分地或完全地)从所述单元的出口再循环至所述入口,优选地包括再循环水蒸气的再加热,或通过来自不同反应器的水蒸气的再利用。

[0093] 应注意,步骤(c)中用于根据该过程的解吸的加热仅通过该水蒸气注入实现,并且不存在另外的外部或内部加热(例如,通过具有热流体的管道)。

[0094] 在步骤(c)中,进一步优选地可以将吸附剂材料加热到80℃至110℃或80℃至100℃的范围内的温度,优选地加热到85℃至98℃的范围内的温度。

[0095] 根据又一个优选的实施方案,在步骤(c)中,单元中的压力在700毫巴(abs)至950毫巴(abs)的范围内,优选地在750毫巴(abs)至900毫巴(abs)的范围内。

[0096] 此外,本发明涉及吸附剂材料用于直接空气捕获的用途,特别地利用温度、真空、或温度/真空变动过程,所述吸附剂材料具有在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料,具有在10m²/g至25m²/g的范围内的优选地通过氮吸附测量的BET比表面积,以及具有使得50nm至350nm的范围内的累积孔体积在0.28cm³/g至1.5cm³/g的范围内的优选地通过压Hg测量的孔体积分布。

[0097] 这是使用这样的过程:其中利用通过流过物来注入饱和或过热的水蒸气流以引起吸附剂材料的温度提高到60℃至110℃的温度,从而开始解吸CO₂。

[0098] 优选地,用于该用途的吸附剂材料特征在于如以上在孔径、孔体积、和/或氮含量等方面详述的。

[0099] 最后但并非最不重要的是,本发明涉及直接空气捕获设备,包括至少一个包含吸附剂材料的反应器单元,所述吸附剂材料适合于并适应于使气体混合物优选地环境空气流过,

[0100] 其中反应器单元包括用于在吸附期间气体混合物/环境空气的入口和用于气体混合物/环境空气的出口,

[0101] 其中反应器单元能够加热到至少60℃的温度用于至少所述气态二氧化碳的解吸并且反应器单元是能够打开的以使气体混合物/环境大气空气流过并且用于使气体混合物/环境大气空气与吸附剂材料接触用于吸附步骤,其中优选地反应器单元还能够抽空至400毫巴(abs)或更小的真空压力,

[0102] 其中吸附剂材料优选地呈现包括单个吸附器元件的阵列的吸附器结构的形式,各吸附器元件优选地包括至少一个载体层和至少一个吸附剂材料层,所述至少一个吸附剂材料层包含至少一种吸附剂材料或由至少一种吸附剂材料组成,其中所述吸附剂材料包含在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机或有机的非聚合物或聚合物载体材料,具有在10m²/g至25m²/g的范围内的优选地通过氮吸附测量的BET比表面积,以及具有使得50nm至350nm的范围内的累积孔体积在0.28cm³/g至1.5cm³/g的范围内的优选地通过压Hg测量的孔体积分布,其在水分或水蒸气的存在下提供对CO₂的选择性吸附,其中优选地,阵列中的吸附器元件被布置成基本上彼此平行并且彼此间隔开,从而形成用于使气体混合物/环境大气空气和/或水蒸气流过的平行流体通道,

[0103] 至少一个用于从水中分离二氧化碳的装置,优选地冷凝器,

[0104] 其中优选地,在用于从水中分离二氧化碳的所述装置,优选所述冷凝器的气体出口侧处,存在用于控制解吸过程的二氧化碳浓度传感器和气流量传感器中的至少一者,优选地二者。

[0105] 本申请还涉及用于生产适合和适用于这些过程的表面官能化的固体载体材料的方法,具体地包括用于表面官能化的表面浸渍或接枝。

[0106] 在从属权利要求中阐述了本发明的另外的实施方案。

附图说明

[0107] 在下文中参照附图描述本发明的优选实施方案,附图是为了举例说明本发明目前的优选实施方案的目的而不是为了限制其的目的。在附图中,

[0108] 图1示出了直接空气捕获设备的示意图;

[0109] 图2示出了通过Hg孔隙度测定法测量的孔尺寸分布;

[0110] 图3示出了孔体积作为通过压Hg测量的孔尺寸的函数;

[0111] 图4示出了在30℃下使用2L/分钟的空气流量和60%RH,在94℃下的空气吹扫温度变动解吸之后,吸附剂的平衡吸附容量;

[0112] 图5示出了使用包含450ppm CO₂的体积流量为11L/分钟的气体流并且在15℃下在不同RH下在水蒸气解吸之后吸附剂的循环吸附容量;

[0113] 图6示出了在30℃下使用2L/分钟的空气流量在不同RH下,在94℃下的空气吹扫温度变动解吸之后,吸附剂的循环吸附容量。

具体实施方式

[0114] 所呈现的吸附剂材料可以使用如下方法来生产:

[0115] 对于向PS-DVB骨架引入氨甲基官能度的一般反应方案,参考本公开内容中进一步给出的方案。

[0116] PS-DVB珠粒的形态可以通过单体相中DVB的量以及致孔剂的量和类型来控制。通常来说,在恒定的致孔剂类型和量下,较大量的DVB产生较大的比表面积。另一方面,较大量的致孔剂产生较大的孔径和较低的比表面积。为了获得特定的形态(例如表面积、孔体积和孔径),要调节DVB的量、致孔剂的量和致孔剂的类型之间的最佳值。

[0117] 以下给出的在实施例IER_A至IER_D中的不同孔隙率是使用这些准则确定的。

[0118] 合成IER_A的步骤:

[0119] 在1L反应器中,将1% (质量比) 的明胶和2% (质量比) 的氯化钠溶解在45℃下的350mL水中1小时。在另一个烧瓶中,将1g过氧化苯甲酰溶解在55.4g苯乙烯、8.2g二乙烯基苯(含量80%)和52.6g C₁₁-C₁₃异链烷烃的混合物中。然后将所得混合物添加至反应器。之后,将反应混合物搅拌并加热至70℃,保持该温度2小时,然后将温度升至80℃,并将其保持3小时,然后升至90℃持续6小时。使反应混合物冷却至室温,并使用玻璃漏斗式过滤器和真空抽吸将珠粒过滤出来。将珠粒用甲苯洗涤,并在旋转蒸发仪中干燥。

[0120] 使用氯甲基化反应使聚苯乙烯-二乙烯基苯珠粒官能化。将5g如此获得的珠粒添加至容纳50mL氯甲基甲醚的3颈烧瓶中。将混合物搅拌1小时,添加2g氯化锌,并加热至40℃

并将其保持24小时。之后,将珠粒过滤出,并用25% HCl和水洗涤以获得经氯甲基化的珠粒。为了获得苄胺单元,使用以下步骤使经氯甲基化的珠粒胺化。将经氯甲基化的珠粒添加至具有27g甲缩醛的三颈烧瓶中,并将混合物搅拌1小时。向该混合物中,添加16g六亚甲基四胺和13g水,并在温和的回流下保持24小时。将珠粒过滤出并用水洗涤。为了具有伯胺,需要水解步骤,然后用碱处理。将珠粒置于容纳140mL盐酸(30%)-乙醇(95%)(体积比1:3)溶液的3三颈烧瓶中,将反应混合物加热至80℃并在此温度下保持20小时。之后,将珠粒过滤出并用水洗涤。在此阶段,胺被质子化,并且为了释放碱,用50mL 2M NaOH溶液处理珠粒,并在80℃下搅拌1小时。将经胺化的珠粒过滤出,并用去矿物质水洗涤至中性pH。

[0121] 合成IER_B的步骤:

[0122] 在1L反应器中,将1% (质量比)的明胶和2% (质量比)的氯化钠溶解在45℃下的340mL水中1小时。在另一个烧瓶中,将1g过氧化苯甲酰溶解在59.7g苯乙烯、3.9g二乙烯基苯(含量80%)和65.3g C11-C13异链烷烃的混合物中。然后将所得混合物添加至反应器中。之后,将反应混合物搅拌并加热至70℃,保持该温度2小时,然后将温度升至80℃,并将其保持3小时,然后升至90℃持续6小时。使反应混合物冷却至室温,并使用玻璃漏斗式过滤器和真空抽吸将珠粒过滤出。用甲苯洗涤珠粒,并在旋转蒸发仪中干燥。

[0123] 使用氯甲基化反应使聚苯乙烯-二乙烯基苯珠粒官能化。将5g如此获得的珠粒添加至容纳50mL氯甲基甲醚的3颈烧瓶中。将混合物搅拌1小时,添加2g氯化锌,并加热至40℃并将其保持24小时。之后,将珠粒过滤出,并用25% HCl和水洗涤以获得经氯甲基化的珠粒。为了获得苄胺单元,使用以下步骤使经氯甲基化的珠粒胺化。将经氯甲基化的珠粒添加至具有27g甲缩醛的三颈烧瓶中,并将混合物搅拌1小时。向该混合物中,添加16g六亚甲基四胺和13g水,并在温和的回流下保持24小时。将珠粒过滤出并用水洗涤。为了具有伯胺,需要水解步骤,然后用碱处理。将珠粒置于容纳140mL盐酸(30%)-乙醇(95%)(体积比1:3)溶液的3三颈烧瓶中,将反应混合物加热至80℃并在此温度下保持20小时。之后,将珠粒过滤出并用水洗涤。在此阶段,胺被质子化,并且为了释放碱,用50mL 2M NaOH溶液处理珠粒,并在80℃下搅拌1小时。将经胺化的珠粒过滤出,并用去矿物质水洗涤至中性pH。

[0124] 合成IER_C的步骤:

[0125] 在1L反应器中,将1% (质量比)的明胶和2% (质量比)的氯化钠溶解在45℃下的340mL水中1小时。在另一个烧瓶中,将1g过氧化苯甲酰溶解在58.8g苯乙烯、4.9g二乙烯基苯(含量80%)和63.2g C11-C13异链烷烃的混合物中。然后将所得混合物添加至反应器中。之后,将反应混合物搅拌并加热至70℃,保持该温度2小时,然后将温度升至80℃,并将其保持3小时,然后升至90℃持续6小时。使反应混合物冷却至室温,并使用玻璃漏斗式过滤器和真空抽吸将珠粒过滤出。用甲苯洗涤珠粒,并在旋转蒸发仪中干燥。

[0126] 使用氯甲基化反应使聚苯乙烯-二乙烯基苯珠粒官能化。将5g如此获得的珠粒添加至容纳50mL氯甲基甲醚的3颈烧瓶中。将混合物搅拌1小时,添加2g氯化锌,并加热至40℃并将其保持24小时。之后,过滤出珠粒,并用25% HCl和水洗涤以获得经氯甲基化的珠粒。为了获得苄胺单元,使用以下步骤使经氯甲基化的珠粒胺化。将经氯甲基化的珠粒添加至具有27g甲缩醛的三颈烧瓶中,并将混合物搅拌1小时。向该混合物中,添加16g六亚甲基四胺和13g水,并在温和的回流下保持24小时。将珠粒过滤出并用水洗涤。为了具有伯胺,需要水解步骤,然后用碱处理。将珠粒置于容纳140mL盐酸(30%)-乙醇(95%)(体积比1:3)溶液的

3三颈烧瓶中,将反应混合物加热至80℃并在此温度下保持20小时。之后,过滤出珠粒并用水洗涤。在此阶段,胺被质子化,并且为了释放碱,用50mL 2M NaOH溶液处理珠粒,并在80℃下搅拌1小时。将经胺化的珠粒过滤出,并用去矿物质水洗涤至中性pH。

[0127] 合成IER_D的步骤:

[0128] 在1L反应器中,将1% (质量比) 的明胶和2% (质量比) 的氯化钠溶解在45℃下的340mL水中1小时。在另一个烧瓶中,将1g过氧化苯甲酰溶解在57.8g苯乙烯、5.86g二乙烯基苯(含量80%)和63.84gC11-C13异链烷烃的混合物中。然后将所得混合物添加至反应器中。之后,将反应混合物搅拌并加热至70℃,保持该温度2小时,然后将温度升至80℃,并将其保持3小时,然后升至90℃持续6小时。使反应混合物冷却至室温,并使用玻璃漏斗式过滤器和真空抽吸将珠粒过滤出。用甲苯洗涤珠粒,并在旋转蒸发仪中干燥。

[0129] 使用氯甲基化反应使聚苯乙烯-二乙烯基苯珠粒官能化。将5g如此获得的珠粒添加至容纳50mL氯甲基甲醚的3颈烧瓶中。将混合物搅拌1小时,添加2g氯化锌,并加热至40℃并将其保持24小时。之后,过滤出珠粒,并用25% HCl和水洗涤以获得经氯甲基化的珠粒。为了获得苄胺单元,使用以下步骤使经氯甲基化的珠粒胺化。将经氯甲基化的珠粒添加至具有27g甲缩醛的三颈烧瓶中,并将混合物搅拌1小时。向该混合物中,添加16g六亚甲基四胺和13g水,并在温和的回流下保持24小时。将珠粒过滤出并用水洗涤。为了具有伯胺,需要水解步骤,然后用碱处理。将珠粒置于容纳140mL盐酸(30%) - 乙醇(95%) (体积比1:3) 溶液的3三颈烧瓶中,将反应混合物加热至80℃并在此温度下保持20小时。之后,将珠粒过滤出并用水洗涤。在此阶段,胺被质子化,并且为了释放碱,用50mL 2M NaOH溶液处理珠粒,并在80℃下搅拌1小时。将经胺化的珠粒过滤出,并用去矿物质水洗涤至中性pH。

[0130] 根据实施例的珠粒在实验装置中进行测试,其中珠粒被包含在填充床反应器或透气层中。在图1中示意性地示出了该装置。存在环境空气流入结构1,并且实际反应器单元8包括其中定位有吸附剂材料3的层的容器或壁7。存在用于解吸的流入结构4,如果例如使用水蒸气用于解吸,则存在用于提取的反应器出口5。此外,存在用于将反应器抽空的真空单元6。

[0131] 对于使用干燥气体使吸附剂解吸的吸附测量,将6g干样品装入内径为40mm且高度为40mm的圆筒中,并放入CO₂吸附/解吸装置中,其中将其暴露于2.0NL/分钟的具有20%、40%、60%和80%的相对湿度的在30℃下包含450ppmv CO₂的空气流持续600分钟的持续时间。在吸附之前,使用2.0NL/分钟的空气流通过将吸附剂加热至94℃使吸附剂床解吸。吸附在吸附剂上的CO₂的量通过测量离开圆筒的空气流中的CO₂含量的红外传感器信号的积分来确定。

[0132] 对于使用水蒸气使吸附剂解吸的吸附测量,将15g干样品装入内径为60mm且高度为60mm的方形反应器中,并放入CO₂吸附/解吸装置中,其中将其暴露于11NL/分钟的具有20%、40%、60%和80%的相对湿度的在15℃下包含450ppmv CO₂的空气流中持续600分钟的持续时间。在吸附之前,使吸附剂床达到200毫巴abs,然后将3mL/分钟的水蒸气注入到反应器中,以达到约95℃的吸附剂床中的温度,将吸附剂在该温度下保持6分钟。之后,关闭反应器并将压力设定为200毫巴abs,在达到目标压力之后,将反应器重新加压至大气压。吸附在吸附剂上的CO₂的量通过测量离开反应器的空气流中的CO₂含量的红外传感器信号的积分来确定。

[0133] 具体实施例:

[0134] 在该实施例部分,对四个样品进行分析和比较:一者具有高表面积,具有 $>25\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积,在下文中将其称为高表面积聚合物(IER_A);以及第二者具有低表面积, $<25\text{m}^2/\text{g}$,在下文中将其称为低表面积聚合物(IER_B)。

[0135] 进一步分析了相同的基本结构但具有最佳表面积和孔隙率分布的两个样品,即IER_C和IER_D。

[0136] 吸附剂的孔尺寸、孔体积和比表面积:

[0137] 用于比表面积测量的方法:

[0138] 氮吸附测量在Quantachrome ASiQ上在77K下进行。所用样品的质量为0.2g至1.0g。由于样品包含大量的水,因此重要的是使用不改变其固有的孔隙率和孔结构的处理。因此,在脱气之前,使用洗提排法(elutropicrow method)对样品进行处理,这包括除去水并用以下顺序的具有较低沸点的有机溶剂替换水:甲醇、丙酮和正庚烷。将2g样品放入具有筛板(frit)的色谱柱中,并用20cm³的各溶剂以极性降低的顺序进行冲洗。然后将样品在培养皿中铺开,并放置在40℃下的真空烘箱中24小时。之后,在测量之前,将样品在70℃下在真空下脱气十二小时。

[0139] 应用方法ISO 9277使用BET(Brunauer,Emmett und Teller)表面积分析。

[0140] 比表面积测量的结果在下表1中给出。

[0141]	样品ID	SBET/ m^2g^{-1}
	IER_A	44.2
	IER_B	8.8
	IER_C	13
	IER_D	19

[0142] 表1:使用BET方法通过N₂吸附测量计算和确定的比表面积。

[0143] 汞孔隙度测定法测量:

[0144] 进行汞孔隙度测定法测量以分析通过N₂吸附测量无法获得的孔尺寸和孔体积。为了进行汞孔隙度测定法测量,使用以下参数:

[0145] • 汞表面张力:0.48N/m

[0146] • 汞接触角:150°

[0147] • 最大压力:400MPa

[0148] • 增加速度:6MPa/分钟至19MPa/分钟

[0149] 在Hg孔隙度测定法之前,将样品在70℃下在真空下脱气12小时。

[0150] Hg孔隙度测定法分析的结果呈现在图2和图3中并总结在下表2中:

[0151]

样品ID	总孔体积/ cm ³ g ⁻¹	孔径/nm	在50 nm至350 nm的 范围内的累积孔体积
IER_A	0.42	20-60	0.05
IER_B	0.30	50-300	0.25
IER_C	0.65	50-350	0.60
IER_D	0.41	20-110	0.36

[0152] 表2:通过Hg孔隙度测定法获得的孔隙率数据

[0153] 元素分析:

[0154] 使用LECO CHN-900燃烧炉进行材料的元素分析。在测量之前,将样品在研钵中研磨,并在90℃下在N₂流(2L/分钟)下处理2小时。

[0155] 材料的分析结果总结在表3至表6中

[0156]

元素	Nr. 1 / 重量%	Nr. 2/ 重量%	Nr. 3/ 重量%	平均值/ 重量%
C	79.70	80.41	78.55	79.55
H	8.06	8.10	8.43	8.01
N	8.46	8.43	7.91	8.27

[0157] 表3. IER_A的元素分析结果

[0158]

元素	Nr.1/重量%	Nr.2/重量%	平均值/重量%
C	78.59	78.56	78.58
H	8.26	8.25	8.26
N	10.88	10.99	10.94

[0159] 表4. IER_B的元素分析结果

[0160]

元素	Nr.1/重量%	Nr.2/重量%	平均值/重量%
C	81.05	81.08	81.07
H	8.16	8.17	8.17
N	9.37	9.12	9.25

[0161] 表5. IER_C的元素分析结果

[0162]

元素	Nr.1/重量%	Nr.2/重量%	平均值/重量%
C	77.90	77.85	77.88
H	8.04	8.16	8.10
N	8.70	8.69	8.70

[0163] 表6. IER_D的元素分析结果

[0164] 吸附测量:

[0165] 将6g干样品装入内径为40mm且高度为40mm的圆筒中,并放入CO₂吸附/解吸装置

中, 其中将其暴露于2.0NL/分钟的在30℃下具有对应于30℃温度的60%相对湿度的包含450ppmv CO₂的空气流中持续600分钟的持续时间。在吸附之前, 在2.0NL/分钟的空气流下通过将吸附剂加热至94℃使吸附剂床解吸。吸附在吸附剂上的CO₂的量通过测量离开反应器的空气流中的CO₂含量的红外传感器信号的积分来确定。在图4中示出了在30℃和60%RH下的CO₂平衡容量。如我们可以看到的, 与表现出1.1mmol/g至1.3mmol/g的平衡容量的其他吸附剂相比, IER_B吸附剂表现出最大的CO₂累积容量(1.7mmol/g)。平衡容量的差异是由于样品中不同的胺负载, 如由吸附剂的不同氮含量所证明的那样(参见表3至表6)。如果入口气体的RH在20%与80%之间变化, 则所有吸附剂显示循环CO₂容量的线性增加, 如图6所示。这种性能与已知的关于基于胺的吸附剂的RH依赖性的性能一致。

[0166] CO₂吸附测量的结果总结在表7中。

样品ID	每g干吸附剂的累积CO ₂ 容量/mmol C ₀₂
IER_A	1.1
IER_B	1.7
IER_C	1.2
IER_D	1.3

[0168] 表7: 吸附剂的CO₂累积吸附容量

[0169] 循环吸附/解吸测量:

[0170] 在环境空气的相对湿度在20%至80%的范围内下在连续运行中测量循环吸附/解吸容量。使用温流体进行解吸过程以提高吸附剂的温度。在该具体实施例中, 采用饱和水蒸气。首先使用环境空气使吸附剂床吸附200分钟。在吸附完成之后, 将系统的压力降至200毫巴abs。一旦达到该压力, 就向吸附剂床供应饱和水蒸气直至达到约95℃的温度。之后, 使吸附剂达到200毫巴abs, 直至达到60℃的温度。将该循环重复多次, 并且结果示于图5中。

[0171] 图6示出了类似实验的结果, 但在这种情况下, 使用2.0NL/分钟的空气流通过将吸附剂加热至94℃来进行解吸过程。将该循环重复多次。

[0172] 通过应用水蒸气来使吸附剂解吸并使用RH在20至80%的范围内的空气, IER_A的解吸容量显示出循环吸附/解吸容量的恒定减少, 而IER_B显示出循环吸附/解吸容量的恒定增加, 直到其在RH约80%下变得恒定。仅IER_C和IER_D在测量的RH范围内表现出基本恒定的性能。

[0173] 吸附剂材料通常还可以为在表面上经能够可逆地结合二氧化碳的氨基官能度官能化的固体无机非聚合物载体材料, 具有在10m²/g至25m²/g的范围内的BET比表面积, 以及具有使得50nm至350nm的范围内的累积孔体积在0.3cm³/g至1.5cm³/g的范围内的孔体积分布。

[0174] 二氧化硅(SiO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、二氧化硅-氧化铝(SiO₂-Al₂O₃)、二氧化钛(TiO₂)、氧化镁(MgO)、粘土、以上的混合物是可能的。

[0175] 关于有机聚合物材料, 优选地对于这些有机或有机的非聚合物载体材料, 通过压汞法测量的总孔体积在0.3-0.7cm³/g的范围内, 和/或通过压汞法测量的孔径分布使得90%, 优选地95%的孔体积, 其在50nm至300nm的范围内。

[0176] 对于具有这些孔隙率特性的二氧化硅微球的情况, 其可以使用以下方案来生产:

[0177] 通过晶种生长方法制备单分散胶体SiO₂。将市售Ludox AS-40二氧化硅溶胶颗粒

的晶种添加至氨 (2mol/L)、去离子水 (6mol/L) 和乙醇的混合物中以形成悬浮液。在将该反应混合物保持在25℃下的同时,在搅拌下以受控的速度向所述混合物添加原硅酸四乙酯 (TEOS, 2.2mol/L)。通过晶种的生长获得单分散 SiO_2 颗粒。获得直径为500nm的单分散 SiO_2 微球,然后在700℃下煅烧2小时,并随后在220℃下水热处理5小时以再生在煅烧期间损失的表面硅烷醇基团。

[0178] 所得二氧化硅材料具有 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积、95nm的中值孔径、 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 的通过压汞法孔隙度测定法确定的总孔体积、和500 μm 的平均颗粒尺寸。

[0179] 对于具有这些孔隙率特性的氧化铝微球的情况,它们可商购自例如Saint Gobain Nor Pro-催化剂载体。不具有表面羟基的 α -氧化铝可以用于通过浸渍进行改性。

[0180] 对于具有这些孔隙率特性的二氧化钛微球的情况,它们可商购自SaintGobain Nor Pro-催化剂载体。不具有表面羟基的金红石二氧化钛可以用于通过浸渍进行改性。

[0181] 附图标记列表

[0182]	1环境空气,环境空气	4水蒸气,用于解吸的水
[0183]	流入结构	蒸气流入结构
[0184]	2在吸附流过模式	5用于提取的反应器出口
[0185]	中环境空气在吸	6真空单元/分离器
[0186]	附单元后面的流出	7壁
[0187]	3吸附剂材料	8反应器单元

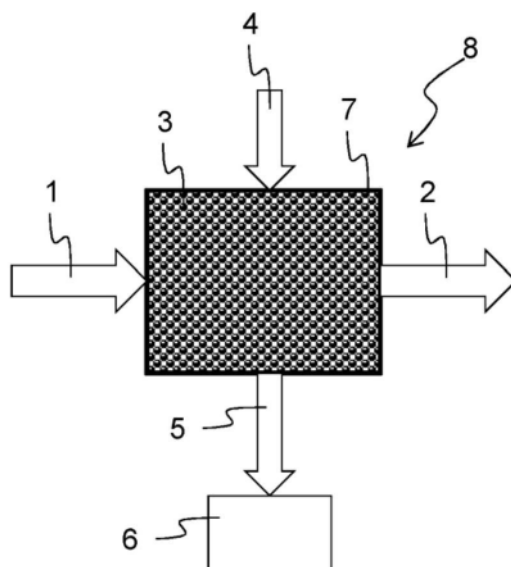


图1

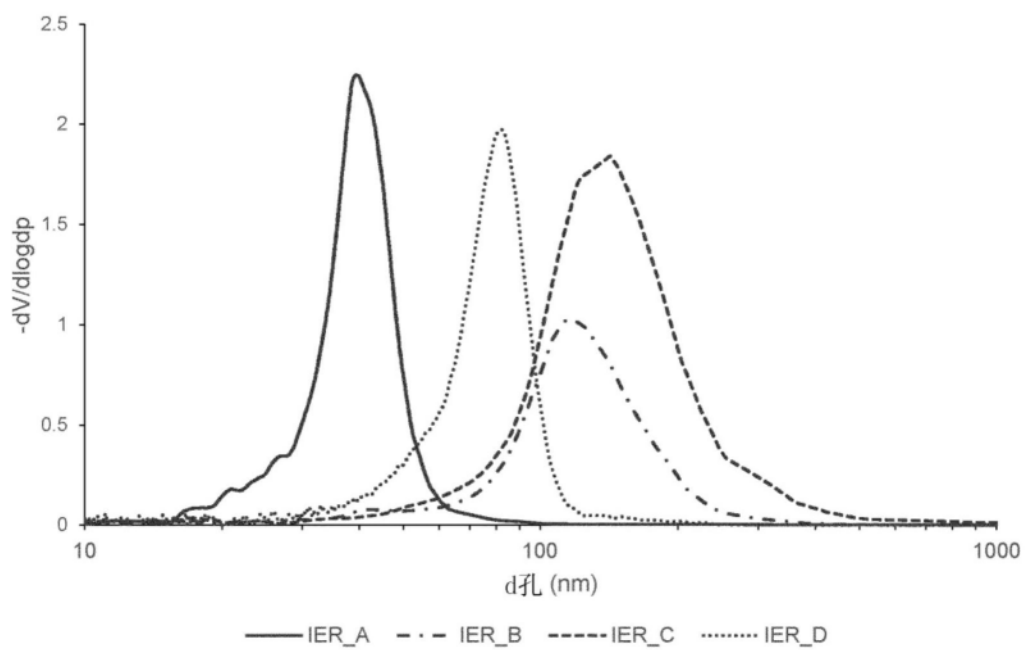


图2

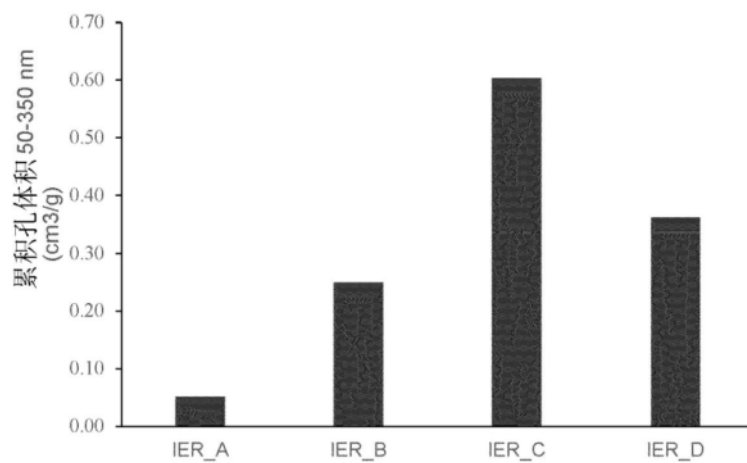


图3

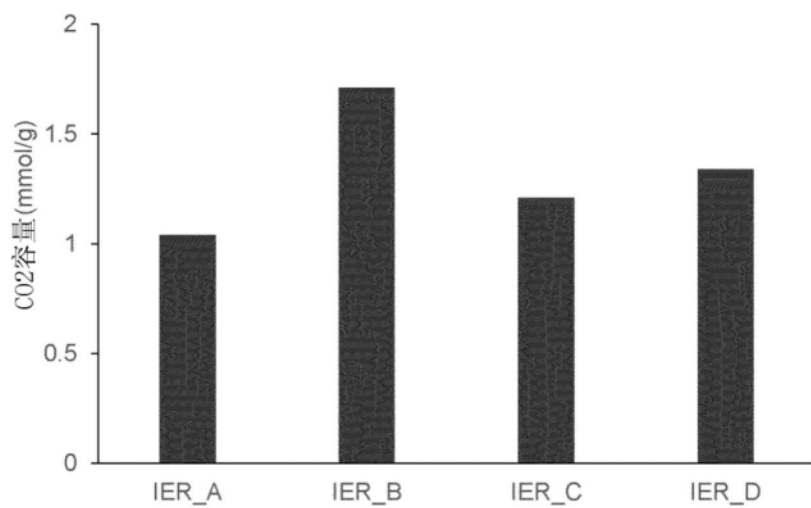


图4

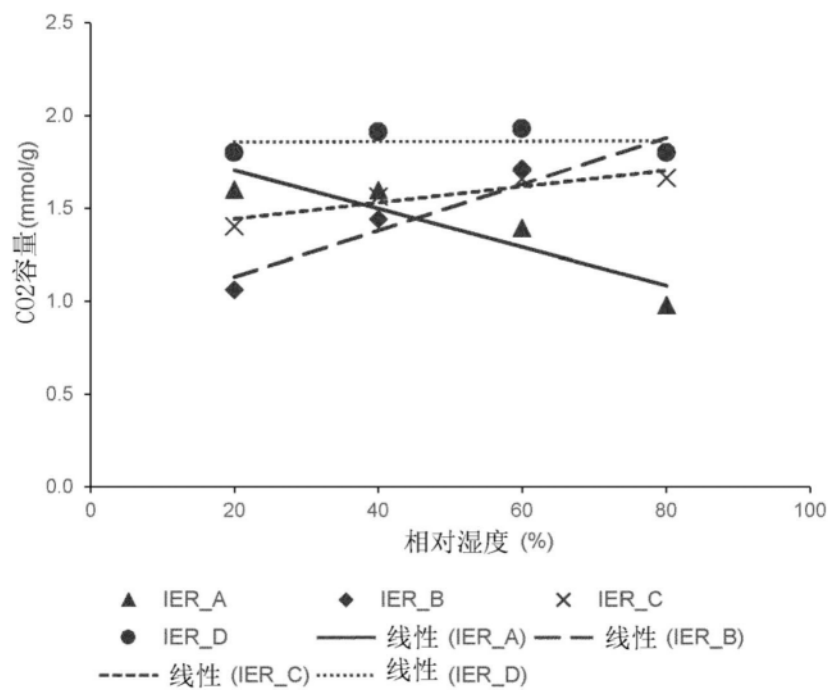


图5

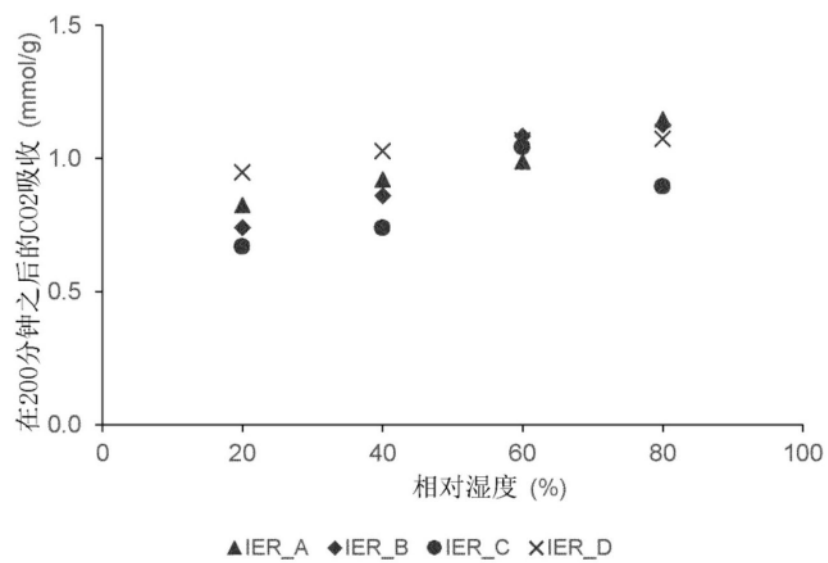


图6