



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118475403 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 09

(21) 申请号 202280078166.8

(22) 申请日 2022.11.22

(30) 优先权数据

21210541.5 2021.11.25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/082826 2022.11.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/094386 EN 2023.06.01

(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

尼娜-路易莎·米歇尔斯

托马斯·阿斯蒂里亚

基姆·特罗施 杰拉尔德·鲍尔

(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 蔡胜有

(51) Int.Cl.

B01J 20/28 (2006.01)

B01J 20/32 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

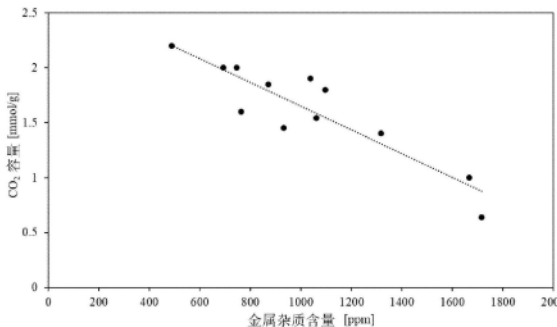
权利要求书3页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

用于CO₂捕获的吸附剂材料、其用途及其制造方法

(57) 摘要

用于制备吸附剂材料(3)的方法,所述吸附剂材料(3)用作从气体混合物(1)中进行二氧化碳分离的吸附剂,所述吸附剂材料(3)包含固定在固体支撑体上的伯胺部分或仲胺部分或其组合,其中对包含伯胺部分或仲胺部分或其组合的所述吸附剂材料(3)进行处理使得在处理之后具有低于1400ppm的总金属杂质含量。



1. 一种用于制备吸附剂材料(3)的方法,所述吸附剂材料(3)作用于从气体混合物(1)中进行二氧化碳分离的吸附剂,

所述吸附剂材料(3)包含固定在固体支撑体上的伯胺部分或仲胺部分或其组合,

其中对包含伯胺部分或仲胺部分或其组合的所述吸附剂材料(3)进行处理,使得在处理之后具有低于1400ppm的总金属杂质含量。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述吸附剂材料(3)在处理之后的总金属杂质含量低于1200ppm,优选低于1100ppm,最优选在200ppm至1000ppm的范围内。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中形成所述金属杂质的金属选自Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Sn、Ti、Zn、或其组合,优选选自Al、Ca、Fe、Mg、Mn、或其组合。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述处理选自以下的组:酸碱洗涤、洗脱序列洗涤或用金属螯合剂处理、或其组合,

其中优选地在酸碱洗涤的情况下,所述处理包括用pH小于5或小于3,更优选小于2或小于1,最优选小于0.5的水溶液进行处理的至少一个步骤,所述水溶液优选呈HCl、HNO₃、H₂SO₄、CH₃COOH、或其组合的溶液的形式;以及优选地,用pH大于9或大于10或大于11,优选大于13,最优选大于13.5的水溶液进行处理的至少一个步骤,所述水溶液优选呈NaOH、Na₂CO₃、KOH、或其组合的溶液的形式;优选地,随后用水优选去离子水洗涤以建立在6至8的范围内的pH,

其中优选地,在洗脱序列洗涤的情况下,用醇对所述吸附剂材料进行处理,所述醇优选选自甲醇、乙醇或(异)丙醇或其组合;和/或用另外的极性有机溶剂对所述吸附剂材料进行处理,所述另外的极性有机溶剂优选选自丙酮、乙酸甲酯或乙酸乙酯或其组合;优选地,随后用非极性有机溶剂优选烷烃洗涤,所述烷烃选自呈支化或线性形式的丙烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、或其组合,

其中优选地,在用金属螯合剂处理的情况下,所述螯合剂选自双齿或多齿螯合剂的组,优选水溶性螯合剂,优选具有与形成所述金属杂质的金属离子配合的伯氨基和/或仲氨基、醇基团和/或醚基团,所述螯合剂优选选自乙二胺及其聚合物、草酸根、二亚乙基三胺、三磷酸根、乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸(NTA)、或其组合。

5. 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)呈现吸附剂颗粒、吸附剂粉末、多孔一体化结构的形式,或者在固体支撑载体结构上基本连续的吸附剂层的形式,或其组合。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中 α -碳位置上的胺部分被氢和/或烷基取代,优选被一个甲基和一个氢取代基或被两个氢取代基取代,其中优选地所述吸附剂材料(3)包含伯苄胺部分和/或仲苄胺部分,其中最优选地所述吸附剂材料的二氧化碳捕获部分由伯苄胺部分组成。

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(3)的所述固体支撑体为多孔或无孔材料,所述多孔或无孔材料基于有机和/或无机材料,优选聚合物材料,所述聚合物材料优选选自以下的组:线性或支化、交联或未交联的聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚氨酯、基于丙烯酸酯的聚合物,涵盖PMMA、聚丙烯腈、或其组合,其中优选地,所述聚合物材料为聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯)类;纤维素;或者无机材料,涵盖二氧化硅、氧化铝、活性炭;金属有机框架;共价有机框架及其组合,

其中优选地所述吸附剂材料(3)基于聚苯乙烯材料,优选交联的聚苯乙烯材料,并且最优选聚(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯),所述聚苯乙烯材料至少部分地经氨基部分官能化或包含苄胺部分,优选地在整个材料中或者至少在其表面上或仅在其表面上经氨基部分官能化或包含苄胺部分,其中优选地所述材料或官能化通过酰胺甲基化或邻苯二甲酰亚胺或氯甲基化反应途径或其组合获得。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述伯胺部分和/或所述仲胺部分为聚乙烯亚胺结构的一部分,优选地使用氮丙啶获得,所述聚乙烯亚胺结构优选地与固体支撑体化学和/或物理附接。

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),优选呈多孔形式,并且具有在 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $4000\text{m}^2/\text{g}$ 或 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$,优选 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比BET表面积,所述吸附剂材料呈现一体化形式、一层或复数个层的形式、中空或实心纤维的形式,涵盖织造或非织造(层)结构中的中空或实心纤维的形式、或者中空或实心颗粒的形式。

10.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呈现优选地基本上球形珠的形式,具有在 0.002mm 至 4mm 、 0.005mm 至 2mm 、 0.002mm 至 1.5mm 、 0.005mm 至 1.6mm 或 0.01mm 至 1.5mm 范围内,优选地在 0.30mm 至 1.25mm 范围内的颗粒尺寸(D50)。

11.一种从包含气态二氧化碳以及不同于气态二氧化碳的另外的气体的气体混合物中,优选从环境大气空气(1)、烟气和生物气的至少一者中分离所述气态二氧化碳的方法,包括在单元(8)中利用吸附气态二氧化碳的吸附剂材料(3)的循环吸附/解吸,

其中所述方法包括至少以下顺序的以及以此顺序重复的步骤(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力条件和环境大气温度条件下,而在另外情况下则在供应的气体混合物的温度和压力条件下,通过使流过物穿过所述单元(8)使所述气体混合物(1)与所述吸附剂材料(3)接触以允许至少所述气态二氧化碳吸附在所述吸附剂材料(3)上;

(b)使所述单元(8)中具有吸附的二氧化碳的所述吸附剂材料(3)与所述流过物分离;

(c)引起所述吸附剂材料(3)的温度升高至开始解吸 CO_2 的温度,优选地通过以下进行:通过热交换器或通过使流过物穿过所述单元(8)而注入饱和或过热的水蒸气的流,从而引起所述吸附剂材料的温度升高至 60°C 至 110°C 的温度,开始 CO_2 的解吸;

(d)从所述单元(8)中提取至少解吸的气态二氧化碳,并优选地在所述单元(8)中或所述单元(8)下游将气态二氧化碳与水蒸气分离;

(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,而在另外情况下,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)包含固定在固体支撑体上的伯胺部分和/或仲胺部分或其组合,

以及其中

使用根据前述权利要求中任一项制备的材料作为所述吸附剂材料(3),

或者,在已重复所述步骤顺序一定次数,导致所述吸附剂材料以降低的二氧化碳捕获能力的形式劣化之后,优选地使用根据前述权利要求中任一项所述的方法对所述吸附剂材

料(3)进行处理,使得在处理之后具有低于1400ppm,优选低于1200ppm,更优选低于1100ppm,最优选在200ppm至1000ppm的范围内的总金属杂质含量。

12.根据权利要求11所述的方法,其中降低所述总金属杂质含量的处理在用于从气体混合物中分离气态二氧化碳的所述装置中原位进行,优选地通过酸碱洗涤、洗脱序列洗涤或用金属螯合剂处理、或其组合进行,或者进行为通过从用于从气体混合物中分离气态二氧化碳的装置中取出所述吸附剂材料/支撑体材料,对所述吸附剂材料/支撑体材料进行处理以降低所述总金属杂质含量,然后重新引入到用于分离气态二氧化碳的所述装置中以继续所述分离过程。

13.根据权利要求11至12中任一项所述的方法,其中如果与原始吸附剂材料的二氧化碳捕获能力相比,所述二氧化碳捕获能力已下降大于30%,优选大于20%,更优选大于15%,则进行所述吸附剂材料的处理,

以及/或者其中所述吸附剂材料的处理在所述步骤顺序循环至少500次,优选至少1000次,更优选至少10,000次之后,但优选地在所述步骤顺序循环50,000次之前,优选地在所述步骤顺序循环25,000次之前进行。

14.根据权利要求1至10中任一项生产或处理的材料用于以下的用途:通过在单元(8)中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的气体混合物中,优选从环境大气空气(1)、烟气和生物气的至少一者中分离所述气态二氧化碳。

15.一种吸附剂材料(3),所述吸附剂材料(3)用作从气体混合物(1)中进行二氧化碳分离的吸附剂,所述吸附剂材料(3)的总金属杂质含量低于1400ppm,优选低于1200ppm,更优选低于1100ppm,最优选在200ppm至1000ppm的范围内,所述吸附剂材料(3)优选使用根据权利要求1至10中任一项所述的方法制备或处理。

用于CO₂捕获的吸附剂材料、其用途及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有最佳二氧化碳捕获能力特性的具有伯胺和/或仲胺二氧化碳捕获部分的二氧化碳捕获材料,以及用于制备这样的捕获材料的方法、这样的捕获材料的用途和涉及这样的材料的二氧化碳捕获方法以及用于这样的捕获材料的恢复过程。

现有技术

[0002] 根据2017年的OECD报道[Global Energy&CO₂ Status Report 2017,OECD/IEA 2018年三月],每年排放至大气的CO₂为约32.5Gt(吉吨,或 3×10^9 吨)。截至2020年2月,2016年在联合国气候变化框架公约(United Nations Framework Convention on Climate Change,UFCCC)内对巴黎协定进行谈判的196个国家中的除两个国家之外的所有国家已经认可了巴黎协定。该数字的意义在于,关于气候变化的威胁和关于对将全球温度的上升保持在前工业水平以上远低于2摄氏度的全球应对的必要性达成了共识。

[0003] 参与对于实现限制CO₂向大气中排放以及从大气中除去温室气体的目标提出解决方案的挑战的技术和科学界已经设想了许多技术。根据产生烟气的过程,烟气捕获或者从点源例如特定的工业过程和特定的CO₂排放体捕获CO₂处理了宽范围的相对高浓度的CO₂(3体积%至100体积%)。与从具有较低浓度的来源(例如环境空气,其中浓度为大约400ppmv)中分离CO₂相比,高浓度使得将CO₂与其他气体分离在热力学上更有利,并因此在经济上更有利。尽管如此,从点源捕获CO₂的概念本身具有强烈的局限:其特别适合于针对这样的点源,但与点源所定位的特定地点固有关联,并且至多可以限制排放和支持达到碳中和,而作为技术解决方案,其将不能有助于负排放(即,从大气中永久除去二氧化碳)以及不能除去来自过去的排放。为了实现负排放(即,从大气中永久除去二氧化碳),目前所应用的两个最显著的解决方案(尽管处于开发的早期阶段)是通过植被(即,树木和植物,但不是真正永久除去)利用自然光合作用,以及通过为唯一真正永久去除的DAC技术来捕获CO₂。

[0004] 造林在公众舆论中具有广泛的共鸣。然而,重新造林项目的范围和可行性是有争议的,并且所认为的方法可能没那么简单,因为就占用表面与捕获的CO₂比率而言,其需要大的占地面积。另一方面,DAC具有较低的土地占地面积,因此其不与农作物的生产竞争,可以从大气中永久除去CO₂,并且可以在地球上的任何地方部署。

[0005] 用于减缓气候变化的上述策略全部具有潜力,并且被认为是整体解决方案的潜在部分。最可能的未来情况是,在经历进一步开发之后,部署这样的方法的混合体。

[0006] 描述了若干DAC技术,例如如US-A-2010034724中描述的利用碱土氧化物来形成碳酸钙。不同的方法包括利用呈典型吸附剂颗粒的填充床形式的固体CO₂吸附剂(下文称为吸附剂),并且其中CO₂在气固界面处被捕获。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-8834822中所报道的固定的基于氨基硅烷的吸附剂,以及如WO-A-2012/168346中所公开的胺官能化的纤维素。

[0007] WO-A-2011/049759描述了利用包含氨基烷基化的珠聚合物的离子交换材料以用于除去来自工业应用的二氧化碳。

[0008] 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,其中吸附剂由具有伯氨基官能度的聚合物吸附剂构成。该材料可以通过施加压力或湿度波动进行再生。

[0009] 数个学术出版物,例如Alesi等在Industrial&Engineering Chemistry Research 2012, 51, 6907-6915中;Veneman等在Energy Procedia 2014, 63, 2336中;Yu等在Industrial&Engineering Chemistry Research 2017, 56, 3259-3269中,还详细研究了使用经伯苄胺官能化的交联聚苯乙烯树脂作为用于DAC应用的固体吸附剂。

[0010] 用于从点源捕获CO₂的最先进技术通常使用液体胺,正如例如在工业洗涤器中,其中使烟气流入胺的溶液中(US-B-9186617)。其他技术基于在填充床或流过物结构配置中使用固体吸附剂,其中吸附剂由负载或共价结合在支撑体上的胺制成。

[0011] 胺与CO₂反应以形成氨基甲酸酯部分,所述氨基甲酸酯部分在连续步骤中可以例如通过将吸附剂床的温度升高至约100℃并因此释放CO₂而再生为原始胺。经济上可行的用于碳捕获的方法意味着在相同的吸附剂材料上进行CO₂的循环吸附/解吸数百次或数千次循环的能力,其中吸附剂不应经历阻碍其对CO₂的反应性的显著化学转化。

[0012] Maketon等在“Removal Efficiency and Binding Mechanisms of Copper and Copper-EDTA Complexes Using Polyethyleneimine”,ENVIRONMENTAL SCIENCE&TECHNOLOGY,第42卷第6期,2008年2月8日,第2124至2129页中报道了铜作为多层金属广泛用于半导体电路中。除铜之外,废物流通常还包含螯合剂如EDTA,所述螯合剂广泛用于提高铜溶解度的过程,并且其倾向于形成铜螯合配合物。填充床柱中的PEI-琼脂糖吸附剂能够除去这些阴离子配合物,但是这种螯合剂与PEI之间对铜的竞争性结合还没有得到充分理解。介绍的工作集中于研究在EDTA的存在下通过PEI-琼脂糖吸附剂对铜的吸附。使用0.1M乙酸盐缓冲液将柱的pH固定在5.5。螯合剂与铜离子的比率是变化的。将铜结合能力和铜穿透曲线与不存在另外螯合剂的结果进行比较和对比。过量的EDTA导致游离解离的(阴离子)配体的分数的增加,所述游离解离的配体会竞争对质子化胺基的静电吸引,并因此导致柱的吸附能力下降。然而,这种废物处理技术对于半导体行业仍然是可行的,因为可以使来自实际废物的大量铜污染的溶液浓缩12倍。当等摩尔(铜相对EDTA)或更高浓度的EDTA存在时,可以利用乙酸盐来回收金属;对于低的铜相对EDTA比率,使用盐酸实现金属回收。

[0013] 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,其中所述结构由纤维长丝构成,其中纤维材料为碳和/或聚丙烯腈。

[0014] US-A-2013213229公开了包含胺复合材料的酸-气体吸附剂。所述复合材料可以包含:第一组分,所述第一组分以约1重量%至约75重量%的浓度包含胺化合物;第二组分,所述第二组分以约1重量%至约30重量%的浓度包含亲水性聚合物和/或预聚物化合物;和第三组分,所述第三组分以约0.01重量%至约30重量%的浓度包含交联剂和/或偶联剂。

[0015] US-A-2019143299公开了核-壳型基于胺的二氧化碳吸附剂及其制备方法,所述核-壳型基于胺的二氧化碳吸附剂包含抵抗氧和二氧化硫的螯合剂作为吸附剂,所述核-壳型基于胺的二氧化碳吸附剂包含抑制胺的氧化分解的螯合剂,并且具有其上固定有胺化合物的多孔支撑体作为核,并且具有抵抗由于二氧化硫而失活的胺层作为壳。包含螯合剂的基于胺的二氧化碳吸附剂表现出相当高的抗氧化性,因为添加的螯合化合物用于直接除去

对胺氧化起催化作用的各种过渡金属杂质。此外,壳的抗二氧化硫胺层选择性地吸附二氧化硫以保护核的胺化合物,并且同时,核的胺化合物选择性地仅吸附二氧化碳。此外,吸附在壳上的二氧化硫在约110℃下容易从壳上解吸,因此在包含二氧化硫的变温吸附(TSA)过程期间获得了显著改善的再生稳定性。

发明内容

[0016] 用于从空气中循环连续二氧化碳捕获的基于氨基的吸附剂,特别是包含例如与苯乙烯二乙烯基苯部分连接的伯氨基单元和/或仲氨基单元(优选苄胺单元)或其组合的基于氨基的吸附剂,是已知用于从空气和从烟气中进行碳捕获的吸附剂。

[0017] 在本发明中,出乎意料地,我们已经确定尽管总氮含量(总氨基含量的指标)没有显著变化,但是这些材料的CO₂捕获性能(二氧化碳捕获能力)可以变化。通过进行电感耦合等离子体发射光谱(下文称为ICP-OES)分析,我们非常惊讶地确定总金属含量与CO₂捕获性能相关,参见图1。

[0018] 不受任何理论解释的约束,认为为了特别适于碳捕获,基于氨基的吸附剂需要具有尽可能少的杂质,所述杂质可能与氨基结合和/或堵塞孔隙,从而可能降低氨基位点的可及性,并且对二氧化碳捕获性能产生影响。因此,要避免与二氧化碳捕获相竞争的与氨基的竞争性结合。发现,为二氧化碳捕获提供的氨基部分可能并且实际上将与宽范围的金属结合,并且这样的结合削弱材料的二氧化碳捕获能力。降低吸附剂材料的金属含量出人意料地为提高材料的二氧化碳捕获特性提供了非常有效的简单方法。事实上,基于氨基的吸附剂材料通常使用催化剂来生产并包括洗涤步骤,并且在所述步骤中,显然大量表面暴露的氨基被来自催化和/或洗涤、来自原料或其他合成步骤的金属离子覆盖。

[0019] 本发明相应地涉及经伯胺或仲胺或其组合官能化的基于氨基的吸附剂使所有氨基能够有效捕获CO₂所需的纯度水平。本发明还涉及除去杂质并达到针对碳捕获可接受的纯度水平的方法。所提出的方法可以用于制备用于二氧化碳捕获过程的吸附剂材料,但是其也可以用于在已经用作二氧化碳捕获材料之后使吸附剂材料更新。特别地,如果水、蒸汽和/或水蒸气用于从吸附剂材料中解吸二氧化碳的解吸过程中,以及如果在水、蒸汽和/或水蒸气中,金属杂质连续累积在吸附剂材料中而使其二氧化碳捕获能力劣化,则使吸附剂材料更新是重要的。

[0020] 如下文进一步证明的,材料的金属含量或杂质含量不仅影响材料的初始二氧化碳捕获能力。其还影响时效化(其意味着经过长时间使用)之后二氧化碳容量的稳定性。出乎意料地发现,已经被纯化并且具有低金属含量的材料也显示出较高的二氧化碳捕获能力的稳定性,即其似乎不太容易劣化,在使用期间可能不太容易氧化。

[0021] 在一个实施方案中,包含伯苄胺部分和/或仲苄胺部分、或其组合的吸附剂材料的金属的量在5ppm至1600ppm的范围内,最优选低于1500ppm,优选地所述吸附剂材料的二氧化碳捕获部分由伯苄胺部分组成。在此给出的针对金属含量的ppm值在每种情况下按重量计以ppm给出。吸附剂材料的固体支撑体优选为多孔或无孔材料,所述多孔或无孔材料基于有机和/或无机材料,优选(有机)聚合物材料。(有机)聚合物载体材料优选选自以下的组:线性或支化、交联或未交联的聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚氨酯、基于丙烯酸酯的聚合物,涵盖PMMA、聚丙烯腈、或其组合,其中优选地,所述聚合物材料为聚(苯乙烯)或聚

(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯)类;纤维素;或者无机材料,涵盖二氧化硅、氧化铝、活性炭;金属有机框架;共价有机框架及其组合。

[0022] 在另一个实施方案中,包含物理浸渍或化学结合到支撑体表面的聚乙烯亚胺的吸附剂表现出在5ppm至2000ppm的范围内,最优选低于1500ppm的杂质水平,以能够使大部分或全部氨基位点可用于捕获二氧化碳,其中支撑体可以为但不限于二氧化硅、氧化铝、沸石、活性炭、金属有机框架、共价有机框架。

[0023] 在另一个实施方案中,为了除去金属(或者更确切地说金属离子)并因此使CO₂捕获性能复原,将吸附剂用浓度为0.01mol/L至10mol/L或0.25mol/L至10mol/L的酸进行处理,所述酸可以为HCl、HNO₃、H₂SO₄、CH₃COOH。吸附剂可以在搅拌下保持与酸溶液反应1小时至24小时。在使氨基去质子化并因此具有胺作为游离碱之后,将吸附剂优选用碱进行处理,所述碱可以为NaOH、Na₂CO₃、KOH、或其组合。这种处理在下文中被称为酸碱洗涤,牢记碱处理可以被用基本上中性的水和/或去矿物质水的延长洗涤处理所替代。在处理之后,可以在穿透分析仪中测量纯化吸附剂的容量,并且针对处理系统的其结果在图2中给出。出乎意料地,二氧化碳捕获能力提高最高至2.8倍。

[0024] 在另一个实施方案中,描述了用于纯化吸附剂并增加吸附剂的CO₂容量的另外的处理。该处理包括用洗脱序列(eluotropic row)顺序洗涤,其包括以下或者由以下组成:用从高极性到低极性的不同溶剂通过用2或3种不同极性的溶剂进行至少2次或至少3次连续洗涤步骤来处理吸附剂。第一溶剂可以为甲醇、乙醇、异丙醇或其组合,第二溶剂可以为丙酮或具有最高至10个碳原子的另外的酮,以及第三溶剂可以为己烷、庚烷、辛烷、十二烷。出乎意料地,在洗脱序列处理后,基于苄胺的吸附剂的CO₂捕获能力增加到2.54倍(图2)。

[0025] 在另一个实施方案中,用螯合剂,特别是乙二胺四乙酸(EDTA)(用于除去金属杂质)处理经苄胺官能化的苯乙烯-二乙烯基苯树脂。在此吸附剂的CO₂捕获能力增加到2.8倍(图2)。

[0026] 在另一个实施方案中,酸和碱洗涤、洗脱序列和用EDTA洗涤以各种组合进行,连续进行多次(2至5次)酸碱洗涤,首先进行酸碱洗涤,然后进行洗脱序列或反之亦然,以及首先进行酸和碱洗涤,然后进行用EDTA洗涤步骤或反之亦然,以及进行洗脱序列处理然后用EDTA洗涤或反之亦然。图2示出了3次连续酸碱洗涤的效果,实现了CO₂捕获能力增加到3.2倍。

[0027] 更一般地说,根据本发明的第一方面,其涉及用于制备吸附剂材料的方法,所述吸附剂材料用作用于从气体混合物中进行二氧化碳分离的吸附剂,所述吸附剂材料包含固定在固体支撑体上的伯胺部分或仲胺部分或其组合。根据该第一方面,对包含伯胺部分或仲胺部分或其组合的所述吸附剂材料进行处理,使得在处理之后具有低于1400ppm的总金属杂质含量。如上所指出,原始的基于胺的捕获材料由于生产工艺而固有地包含大量表面暴露的氨基部分,这些氨基部分被金属离子覆盖,根据我们的分析,系统中的金属杂质含量总是高于或为约1600ppm。仅另外的处理提供了所要求的保护的较低金属杂质含量,并相应地提供了显著增加的二氧化碳捕获能力。

[0028] 当谈及用于制备用作从气体混合物中进行二氧化碳分离的吸附剂的吸附剂材料的方法时,这意指处理吸附剂材料以用于制备吸附剂材料和/或用于使吸附剂材料复原/更新和/或用于清洁和优化吸附剂材料以用作从气体混合物中进行二氧化碳分离的吸附剂。

因此术语“制备”理解为吸附剂材料的物理和/或化学转化,以将其转化为具有较低金属杂质含量(特别是总金属杂质含量低于1400ppm)的吸附剂材料。所提出的方法包括将吸附剂材料转化成使其(更)适合作为用于从气体混合物中进行二氧化碳分离的吸附剂的这样的纯化吸附剂材料的至少一个步骤,该步骤可以如下文进一步详述来安排和进行。

[0029] 因此,换句话说,所提出的方法是这样的方法,其中在纯化步骤中处理起始吸附剂材料,使得在处理之后具有所要求保护的较低金属杂质含量,特别是使其(更)适合作为用作从气体混合物中进行二氧化碳分离的吸附剂的吸附剂材料。

[0030] 注意,从气体混合物中进行二氧化碳分离的方法的一种可能的安排包括引起吸附剂材料的温度升高,例如升高至60℃至110℃的温度,从而开始解吸CO₂,并且这是通过以下完成:经由使流过物穿过单元来注入饱和或过热的水蒸气的流,并从而引起吸附剂材料的温度升高至60℃至110℃的温度,从而开始CO₂的解吸。如将在以下进一步通过实验显示的,这样的水蒸气处理根本不引起金属杂质含量的减少,事实上,简单的水洗涤处理或水蒸气处理不以有益的方式影响金属杂质含量以及也不以有益的方式影响CO₂捕获能力。

[0031] 根据该第一方面的第一优选实施方案,所述吸附剂材料在处理之后的总金属杂质含量低于1200ppm,优选低于1100ppm,最优选在200ppm至1000ppm的范围内。将吸附剂材料纯化到这些低金属杂质程度使二氧化碳捕获能力提高最高至3倍,这是完全出乎意料的,并且极大地显著提高了整个过程的效率。

[0032] 在此定义的总金属杂质含量被认为是相对于总吸附剂材料重量的吸附剂材料中按重量计所有金属的总和,并且金属被定义为元素周期表中第1至16族的元素,在第1族中除氢之外,在第13族中除铍之外,在第14族中除周期2至4的元素之外,在第15和16族中除周期2至5的元素之外。

[0033] 使用以下分析方法测量金属杂质:

[0034] 为了定量确定吸附剂材料中的金属杂质(特别是Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Sn、Ti和Zn,它们在原始材料中按重量计可能且通常以大于1ppm的量存在),使用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)。使用Spectro Arcos FHM22 ICP-OES仪器(SPECTRO Analytical Instruments GmbH)进行测量。样品溶液通过气动雾化器系统引入。在等离子体中在5000K至7000K的温度下,溶液中包含的元素被雾化并被激发以发射光。由于原子/离子在激发之后发射化学元素的电磁辐射特性,因此测量在特定波长下发射的光的强度并用于确定关注的元素的浓度。使用单个元素的测量强度和使用单个元素的记录校准函数来计算样品的浓度。

[0035] 仪器的校准以以下方式进行:

[0036] 将ICP的Merck的多元素标准溶液(MISA-04-1、MISA-05-1、MISA-06-1)用于制备工作标准物。将用HNO₃酸化的去离子水(Merck)用作校准空白。

[0037] 样品以以下方式制备:

[0038] 吸附剂溶解通过微波消解实现。将吸附剂在94℃下在N₂流下干燥1小时,然后冷却至室温。称量0.5g样品,并置于100mL样品保持器中。向样品中,添加10mL 65% HNO₃,然后将混合物放置以反应10分钟,然后关闭样品保持器。然后将样品保持器置于微波炉(StarT, MWS GmbH)中,直到样品完全溶解。使用以下温度曲线:以3℃/分钟加热至240℃,保持1小时,随后冷却至50℃,然后从烘箱中取出样品。然后用Whatman42(2.5μm颗粒保留)滤纸过滤

样品。使用2mL去离子水以洗涤烧杯内壁,以防止样品损失。然后,添加去离子水以使最终体积达到50mL。

[0039] 吸附剂材料中金属杂质的浓度以以下方式确定:使用单个元素的测量强度和使用单个元素的记录校准函数来计算样品的浓度。金属杂质浓度表示为三次测量的平均值。金属的浓度以mg金属/kg吸附剂表示,因此按重量计以ppm表示。

[0040] 形成所述金属杂质的金属通常选自Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Sn、Ti、Zn或其组合。在大多数情况下,所关注的金属杂质选自Al、Ca、Fe、Mg、Mn,尤其是因为这些金属丰富和/或形成催化剂和/或原料和/或合成期间的处理的一部分,和/或存在于用于处理吸附剂材料的水中。

[0041] 根据又一个优选实施方案,所述处理选自以下的组:酸碱洗涤、洗脱序列洗涤或用金属螯合剂处理、或其组合。

[0042] 优选地,在酸碱洗涤的情况下,所述处理包括用pH小于5,优选小于3,最优选小于1的水溶液进行处理的至少一个步骤,所述水溶液优选呈HCl、HNO₃、H₂SO₄、和/或CH₃COOH溶液的形式,以及还优选地,以及随后用pH大于9,优选大于11,最优选大于13.5的水溶液进行处理的至少一个步骤,所述水溶液优选呈NaOH、Na₂CO₃、KOH、或其组合的溶液的形式。该碱处理步骤可以被用水例如用水优选去离子水洗涤替换和/或随后用水例如用水优选去离子水洗涤以建立6至8的范围内的pH。

[0043] 优选地,在洗脱序列洗涤的情况下,所述吸附剂材料经受在室温下使用醇溶剂液体处理,所述醇溶剂液体优选选自甲醇、乙醇或(异)丙醇或其组合的组,和/或,优选地,随后用另外的极性有机溶剂处理,所述另外的极性有机溶剂优选选自丙酮(或者通常具有少于10个碳原子的另外的酮或乙酸酯)、乙酸甲酯或乙酸乙酯或其组合,优选地,进一步后接用非极性有机溶剂,优选烷烃洗涤,所述烷烃选自呈支化或线性形式的丙烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、或其组合。

[0044] 优选地,在用金属螯合剂处理的情况下,所述螯合剂选自双齿或多齿螯合剂的组,优选水溶性螯合剂,优选具有与形成金属杂质的金属离子配合的伯氨基和/或仲氨基、醇基团和/或醚基团。螯合剂优选选自:乙二胺及其聚合物、草酸根、二亚乙基三胺、三磷酸根、乙二胺四乙酸(EDTA)、次氨基三乙酸(NTA)、或其组合。

[0045] 这些处理方法可以组合和/或重复,例如酸碱洗涤可以以三个交替的酸处理步骤和碱处理步骤,随后中性洗涤的顺序进行。

[0046] 吸附剂材料通常呈现吸附剂颗粒、吸附剂粉末、多孔一体化结构的形式,或者固体支撑载体结构上基本连续的吸附剂层的形式、或其组合。

[0047] 在 α -碳位置中的胺部分优选地被以下取代:两个氢取代基或一个氢和一个烷基(优选地具有最高至十个碳原子,优选地选择为甲基或乙基),所述烷基可以为线性或支化的并且可以在分支中包含另外的氨基部分、或者两个烷基(优选具有最高至十个碳原子,优选选择为甲基或乙基),所述烷基可以为线性或支化的并且可以在分支中包含另外的氨基部分、或一个氢和氨基、或一个氢和烷基氨基部分,其中所述烷基(最高至十个碳原子,优选甲基或乙基)可以为线性或支化的并且在分支中包含另外的氨基部分。优选地,所述吸附剂材料包含伯苄胺部分和/或仲苄胺部分。最优选地,吸附剂材料的二氧化碳捕获部分由伯苄胺部分组成。

[0048] 吸附剂材料的固体支撑体可以为多孔或无孔材料,所述多孔或无孔材料基于有机和/或无机材料,优选聚合物材料。优选地,其选自以下的组:线性或支化、交联或未交联的聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚氨酯、基于丙烯酸酯的聚合物,涵盖PMMA、聚丙烯腈、或其组合,其中优选地,聚合物材料为聚(苯乙烯)或聚(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯)类;纤维素;或者无机材料,涵盖二氧化硅、氧化铝、活性炭;金属有机框架;共价有机框架及其组合。

[0049] 优选地,吸附剂材料基于聚苯乙烯材料,优选交联的聚苯乙烯材料,并且最优选聚(苯乙烯-共聚-二乙烯基苯),所述聚苯乙烯材料至少部分地经(伯或仲)氨基部分官能化或包含苄胺部分,优选地在整个材料中或者至少在其表面上或仅在其表面上经(伯或仲)氨基部分官能化或包含苄胺部分。材料或官能化可以例如通过酰胺甲基化或邻苯二甲酰亚胺或氯甲基化反应途径或其组合来获得。

[0050] 伯胺部分和/或仲胺部分还可以为聚乙烯亚胺结构的一部分,优选使用氮丙啶获得,所述聚乙烯亚胺结构优选地与固体支撑体化学和/或物理附接。

[0051] 吸附剂材料,优选为多孔形式,并且具有在 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $4000\text{m}^2/\text{g}$ 或 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$,优选 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比BET表面积,优选地,所述吸附剂材料呈现一体化形式、一层或复数个层的形式、中空或实心纤维的形式,涵盖织造或非织造(层)结构中的中空或实心纤维的形式、或者中空或实心颗粒的形式。

[0052] 根据又一个优选实施方案的吸附剂材料呈现优选地基本上球形珠的形式,具有在 0.002mm 至 4mm 、 0.005mm 至 2mm 、 0.002mm 至 1.5mm 、 0.005mm 至 1.6mm 或 0.01mm 至 1.5mm 的范围内,优选在 0.30mm 至 1.25mm 范围内的颗粒尺寸(D50)。

[0053] 根据本发明的第二方面,其涉及用于从包含气态二氧化碳以及不同于气态二氧化碳的另外气体的气体混合物中,优选从环境大气空气、烟气和生物气的至少一者中分离所述气态二氧化碳的方法,包括在单元中利用吸附气态二氧化碳的吸附剂材料的循环吸附/解吸。

[0054] 所述方法包括至少以下顺序的以及以此顺序重复的步骤(a)至(e):

[0055] (a) 在吸附步骤中,在环境大气压力条件和环境大气温度条件下通过使流过物穿过所述单元使所述气体混合物与吸附剂材料接触以允许至少所述气态二氧化碳吸附在吸附剂材料上(如果使用通风器等将环境大气推动通过装置,则其仍然被认为是符合本申请的环境大气压力条件,即使通过通风器推动通过反应器的空气具有略高于周围环境大气压力的压力,该压力也在如上在“环境大气压力”的定义中所述的范围内)。

[0056] (b) 优选地在保持吸附剂中的温度的同时使所述单元中具有吸附的二氧化碳的所述吸附剂材料与所述流过物分离。

[0057] (c) 引起吸附剂材料的温度升高,优选地升高至 60°C 至 110°C 的温度,从而开始 CO_2 的解吸(这例如可以通过以下:通过热交换器或通过使流过物穿过单元而注入饱和或过热的水蒸气的流,从而引起吸附剂材料的温度升高至 60°C 至 110°C 的温度,从而开始 CO_2 的解吸);

[0058] (d) 从单元中提取至少解吸的气态二氧化碳,并在单元中或单元下游优选地将气态二氧化碳与水蒸气分离,优选通过冷凝进行;

[0059] (e) 使吸附剂材料处于环境大气温度条件(如果吸附剂材料在该步骤中未恰好地冷却低至周围环境大气温度条件,则其仍然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)。

[0060] 根据本发明,用于或用于这样的重复循环的再生的吸附剂材料包含固定在固体支撑体上的伯胺和/或仲胺部分。

[0061] 在本公开内容的上下文中,表述“环境大气压力”和“环境大气温度”是指在户外运行的工厂所暴露的压力和温度条件,即典型的环境大气压力代表在0.8巴abs至1.1巴abs范围内的压力,以及典型的环境大气温度是指在-40℃至60℃,更通常地-30℃至45℃范围内的温度。用作用于该过程的输入物的气体混合物优选为环境大气空气,即在环境大气压力且在环境大气温度下的空气,这通常意味着CO₂浓度在0.03体积%至0.06体积%的范围内。然而,也可以使用具有更低或更高CO₂浓度的空气作为用于该过程的输入物,例如,具有0.1体积%至0.5体积%的浓度,因此一般而言,优选地输入气体混合物的输入CO₂浓度在0.01体积%至0.5体积%的范围内。然而,烟气也可以为来源,在这种情况下,输入气体混合物的输入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。

[0062] 在以上二氧化碳捕获方法步骤顺序(a)至(e)中,在步骤(a)和(e)中提及了环境大气压力条件和环境大气温度条件。这仅适用于供应的气体混合物在这些条件下提供的情况: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,则很可能的是,供应条件不是环境大气压力和/或不是环境大气温度条件。特别地,在烟气的情况下,气体混合物可能并且通常将处于升高的温度,例如处于高于室温的温度,其可以甚至处于高于50℃的温度。温度可以甚至到最高至70℃,并且在这种情况下,通常调节装置使得步骤(c)中解吸二氧化碳的温度比供应气体的温度高至少10℃,优选高至少20℃。因此,在这些非大气温度和压力条件下,在步骤(a)和步骤(e)中,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进行,以及在步骤(e)中,使吸附剂处于供应的气体混合物的温度和压力条件下。

[0063] 根据本发明的第二方面,在这样的方法中,使用如上所述制备的材料作为吸附剂材料,或者在已重复步骤(a)至(e)的所述顺序一定次数,导致吸附剂材料以由于表面暴露的氨基被金属覆盖而导致二氧化碳捕获能力降低的形式劣化之后,对所述吸附剂材料进行处理,使得在处理之后具有低于1400ppm,优选低于1200ppm,更优选低于1100ppm,最优选在200ppm至1000ppm的范围内的总金属杂质含量,优选使用如上所述的方法进行处理。

[0064] 所述单元优选地可抽真空至400毫巴(abs)或更小的真空压力,以及步骤(b)可以包括在保持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与所述流过物分离,然后将所述单元抽真空至20毫巴(abs)至400毫巴(abs)范围内的压力,其中在步骤(c)中,注入饱和或过热的水蒸气的流也引起反应器单元的内部压力增加,以及其中步骤(e)包括使吸附剂材料处于环境大气压力条件和环境大气温度条件。

[0065] 优选地,在步骤(d)之后且步骤(e)之前,进行以下步骤:

[0066] (d1) 停止水蒸气的注入和(如果使用的)循环,并且在单元中将单元抽真空至20毫巴(abs)至500毫巴(abs),优选地在50毫巴(abs)至250毫巴(abs)范围内的压力值,从而引起水从吸附剂中蒸发,同时使吸附剂干燥并冷却。

[0067] 步骤(e)优选仅通过以下来进行:在环境大气压力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以将单元中的水蒸发并将其带走,并使吸附剂材料处

于环境大气温度条件。

[0068] 在步骤(b)之后且步骤(c)之前,可以进行以下步骤:

[0069] (b1) 在基本上保持步骤(b)的压力,优选地将步骤(b)的压力保持在 ± 50 毫巴的窗口内,优选地在 ± 20 毫巴的窗口内和/或将温度保持低于 75°C 或 70°C 或者低于 60°C ,优选地低于 50°C 的同时,通过不可冷凝的水蒸气的流冲洗不可冷凝气体的单元。

[0070] 在步骤b1的另一个实施方案中,吸附器构件的温度从步骤(a)的条件上升至 80°C 至 110°C ,优选地在 95°C 至 105°C 的范围内。

[0071] 在步骤(b1)中,可以在保持步骤(b1)的压力的同时优选用水蒸气或过热至多 20°C 的水蒸气以每升吸附器构件体积 1kg/小时 至 10kg/小时 的水蒸气的比率冲洗单元,以吹扫反应器的剩余气体混合物/环境空气。除去该部分环境空气的目的是为了提高所捕获的 CO_2 的纯度。

[0072] 在步骤(c)中,可以通过所述单元的相应入口引入水蒸气的形式注入水蒸气,并且水蒸气可以(部分或完全地)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,或者通过重新使用来自不同反应器的水蒸气。

[0073] 应注意,在步骤(c)中,根据该方法用于解吸的加热优选仅受该水蒸气注入影响,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。

[0074] 此外,在步骤(c)中,优选地,可以将吸附剂加热至 80°C 至 110°C 或 80°C 至 100°C 范围内的温度,优选地加热至 85°C 至 98°C 范围内的温度。

[0075] 根据又一个优选实施方案,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。

[0076] 根据本发明第二方面的第一优选实施方案,降低总金属杂质含量的处理在用于从气体混合物中分离气态二氧化碳的装置中原位进行,优选通过酸碱洗涤、洗脱序列洗涤或用金属螯合剂处理、或其组合进行。事实上,其可以使用如以上用于制备用作从气体混合物中进行二氧化碳分离的吸附剂的吸附剂材料的方法的上下文中描述的任何方案原位进行。

[0077] 或者,本发明的第二方面可以这样实施,所述处理通过以下来进行:将吸附剂材料从用于从气体混合物中分离气态二氧化碳的装置中取出,对吸附剂材料进行处理以降低总金属杂质含量,然后将其重新引入用于分离气态二氧化碳的装置中以继续分离过程。

[0078] 如果与原始吸附剂材料的二氧化碳捕获能力相比,二氧化碳捕获能力下降了大于 30% ,优选大于 20% ,更优选大于 15% ,则通常进行吸附剂材料的处理。

[0079] 吸附剂材料的处理也可以在步骤顺序已循环至少 500 次,优选至少 1000 次,更优选至少 $10,000$ 次之后,但优选地在步骤顺序已循环 $50,000$ 次,优选在步骤顺序已循环 $25,000$ 次之前进行。

[0080] 使材料更新的时间点可以根据如由相应传感器检测的所观察的二氧化碳捕获能力的变化来动态选择,或者其可以根据吸附剂中测量的金属杂质含量的变化来计算和/或动态调节,或者其可以根据二氧化碳捕获过程中使用的水和/或蒸气和/或水蒸气中的金属含量的变化来计算和/或动态调节。

[0081] 根据本发明的第三方面,其涉及如上所述生产的材料的用途,所述材料用于通过在单元中利用吸附气态二氧化碳的吸附剂材料的循环吸附/解吸从包含气态二氧化碳以及不同于气态二氧化碳的另外的气体的气体混合物中,优选从环境大气空气、烟气和生物气

的至少一者中分离所述气态二氧化碳。

[0082] 根据本发明的第四方面,其涉及用作从气体混合物中进行二氧化碳分离的吸附剂的吸附剂材料,所述吸附剂材料的总金属杂质含量低于1400ppm,优选低于1200ppm,更优选低于1100ppm,最优选在200ppm至1000ppm的范围内,优选地所述吸附剂材料使用如上所述的方法制备。吸附剂优选但不必然是包含固定在固体支撑体上的伯胺部分或仲胺部分或其组合的吸附剂。

[0083] 本发明的另一些实施方案在从属权利要求中给出。

附图说明

[0084] 以下参照附图描述了本发明的优选实施方案,这些附图是出于举例说明本发明的当前优选实施方案的目的而不是出于限制其的目的。在附图中,

[0085] 图1示出了CO₂捕获能力与金属含量之间的相关性,即在DAC条件下金属杂质 (Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Ti、Zn) 含量对吸附剂的CO₂捕获能力的影响;

[0086] 图2示出了在DAC条件下不同处理 (酸碱洗涤、洗脱序列洗涤、EDTA洗涤、三次连续酸碱洗涤) 对吸附剂的CO₂容量的影响;

[0087] 图3示出了具有高杂质的吸附剂和具有低杂质的吸附剂的CO₂捕获能力随着时效化而变化的行为;

[0088] 图4示出了测量CO₂捕获能力的装备;

[0089] 图5示出了在DAC条件下去离子或去矿质液态水和水蒸气处理对吸附剂的CO₂容量的影响

[0090] 图6示出了CO₂捕获能力与金属含量之间的相关性,即在DAC条件下金属杂质 (Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Ti、Zn) 含量对吸附剂的CO₂捕获能力的影响,包括如也在图5中给出的已经受去离子/去矿物质液态水和水蒸气处理的样品。

具体实施方式

[0091] 在以下工作例中,使用经苄胺单元官能化的交联聚苯乙烯珠 (基本上球形珠,其中颗粒尺寸 (D50) 在0.30mm至1.2mm的范围内)。如使用ICP-OES将Al、Ca、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Na、Ni、Sn、Ti和Zn的含量作为金属杂质含量的总和而确定的,所使用的未处理的材料 (称为“按原样,as-received”) 的金属含量为1715ppm (按重量计)。使用如以下进一步描述的二氧化碳容量测量装置,该材料的二氧化碳容量为0.65mmol/g (也参见图1和图2)。

[0092] 未处理的材料的元素分析如下 (元素含量/重量%): C=78.6; H=8.3; N=11.0;

[0093] 经苄胺单元官能化的苯乙烯-二乙烯基苯树脂的合成步骤

[0094] 在1L反应器中,将1% (质量比) 明胶和2% (质量比) 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63.84g C11至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,并使用玻璃漏斗过滤器和真空抽吸将珠过滤出。将珠用甲苯洗涤并在旋转蒸发仪中干燥。

[0095] 使用氯甲基化反应将聚苯乙烯-二乙烯基苯珠官能化。将5g如此获得的珠添加至

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,并且加热至40℃并将其保持24小时。之后,将珠过滤出,并用25% HCl和水洗涤以获得经氯甲基化的珠。为了获得苄胺单元,使用以下步骤使经氯甲基化的珠胺化。将经氯甲基化的珠添加至具有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,并在温和回流下保持24小时。将珠过滤出并用水洗涤。为了具有伯胺,需要水解步骤随后用碱处理。将珠置于容纳140mL盐酸(30%)-乙醇(95%)(体积比1:3)溶液的3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,将珠过滤出并用水洗涤。在此阶段,胺被质子化,并且为了释放碱,将珠用50mL NaOH溶液2M处理,并在80℃下搅拌1小时。将经胺化的珠过滤出,并用去矿物质水洗涤至中性pH。

[0096] 步骤酸碱洗涤

[0097] 将6g经苄胺单元官能化的苯乙烯-二乙烯基苯树脂(按原样的材料)置于250mL烧杯中。将60mL的0.5M HCl溶液添加至吸附剂中,并在35℃下在搅拌下放置24小时。将悬浮体过滤出,并用去离子水洗涤直至pH 7。之后,在250mL烧杯中,将60mL的0.5M NaOH溶液添加至吸附剂中。使吸附剂在35℃下在搅拌下反应15分钟。将吸附剂过滤出,并用去离子水洗涤直至pH 7。

[0098] 如使用ICP-OES确定的,所得酸碱洗涤材料的金属含量为637ppm(按重量计)。

[0099] 使用如以下进一步描述的二氧化碳容量测量装置,该材料的二氧化碳容量为1.78mmol/g(参见图2)。

[0100] 步骤洗脱序列

[0101] 将6g经苄胺单元官能化的苯乙烯-二乙烯基苯树脂(按原样的材料)置于底部处具有过滤器板(frit)的色谱柱中。将60mL甲醇置于柱中,并使其通过重力穿过树脂。在不再存在甲醇以后,添加60mL丙酮。当床中不再存在丙酮时,添加60mL正庚烷。之后,将吸附剂在培养皿中铺开。将培养皿置于40℃下的真空烘箱中,保持300毫巴至400毫巴的压力24小时。

[0102] 如使用ICP-OES确定的,所得经洗脱序列洗涤的材料金属含量为772ppm(按重量计)。

[0103] 使用如以下进一步描述的二氧化碳容量测量装置,该材料的二氧化碳容量为1.65mmol/g(参见图2)。

[0104] 用EDTA的步骤

[0105] 将6g经苄胺单元官能化的苯乙烯-二乙烯基苯树脂(按原样的材料)置于250mL烧杯中。将60mL的在0.44M NaOH溶液中的1.0M EDTA添加至吸附剂中,并在35℃下在搅拌下放置24小时。将悬浮体过滤出并用去离子水洗涤直至pH 7。之后,在250mL烧杯中,将60mL的0.5MNaOH溶液添加至吸附剂中。使吸附剂在35℃下在搅拌下反应15分钟。将吸附剂过滤出,并用去离子水洗涤直至pH 7。

[0106] 如使用ICP-OES确定的,所得经酸碱洗涤的材料金属含量为762ppm(按重量计)。

[0107] 使用如以下进一步描述的二氧化碳容量测量装置,该材料的二氧化碳容量为1.80mmol/g(参见图2)。

[0108] 步骤三重酸碱洗涤

[0109] 将6g经苄胺单元官能化的苯乙烯-二乙烯基苯树脂(按原样的材料)置于250mL烧杯中。将60mL的0.5M HCl溶液添加至吸附剂中,并在35℃下在搅拌下放置24小时。将悬浮体

过滤出,并用去离子水洗涤直至pH 7。将该酸洗涤步骤再重复两次,使得材料总共被洗涤三次。之后,在250mL烧杯中,将60mL的0.5M NaOH溶液添加至吸附剂中。使吸附剂在35℃下在搅拌下反应15分钟。将吸附剂过滤出,并用去离子水洗涤直至pH 7。

[0110] 如使用ICP-OES确定的,所得酸碱洗涤材料的金属含量为914ppm(按重量计)。

[0111] 使用如以下进一步描述的二氧化碳容量测量装置,该材料的二氧化碳容量为2.10mmol/g(参见图2)。

[0112] 水洗涤和水蒸气处理比较测试

[0113] 水洗涤:将15g未处理的经苕胺单元官能化的苯乙烯-二乙烯基苯树脂(按原样的材料)添加至包括搅拌棒的150mL烧杯中。将去离子水(150mL)添加至烧杯中,并开始搅拌并保持在250rpm下。在3小时之后,停止搅拌,使用真空泵过滤吸附剂,并在培养皿中在25℃下风干24小时,至固体含量约80重量/重量%。

[0114] 如使用ICP-OES确定的,所得经液态水洗涤的材料的金属含量为1560ppm(按重量计)(参见图6)。

[0115] 使用如以下进一步描述的二氧化碳容量测量装置,该材料的二氧化碳容量为0.46mmol/g(参见图5)。

[0116] 水蒸气处理:将15g未处理的经苕胺单元官能化的苯乙烯-二乙烯基苯树脂(按原样的材料)添加至封闭的反应器中。使空气(450ppm CO₂, 60% RH)穿过反应器持续1小时。将真空降至200毫巴,并用10mL/分钟的水蒸气流将样品加热最高至95℃(900毫巴),并在此温度下保持10分钟。通过抽真空和除去水蒸气体系来再次使样品冷却,以达到18℃的温度。该循环重复三次。

[0117] 如使用ICP-OES确定的,所得经水蒸气处理的材料的金属含量为1620ppm(按重量计)(参见图6)。

[0118] 使用如以下进一步描述的二氧化碳容量测量装置,该材料的二氧化碳容量为0.50mmol/g(参见图5)。

[0119] 如从图中可以看出,无论是去离子/去矿物质的液态水处理,还是水蒸气处理(其相当于DAC吸附/解吸过程中的水蒸气处理),都不会对金属杂质含量具有影响,也不会对根据本发明的处理的意义中的捕获能力具有影响,并且其更不会产生如所要求保护的金属杂质含量。

[0120] 劣化测试

[0121] 为了评估吸附剂材料的劣化率,使吸附剂在约90℃的空气流下氧化。该测试给出了吸附剂随时间氧化程度的指示。两个样品,一个具有高金属含量(2872ppm),以及一个具有低金属含量(514ppm)用于实验。使用以下步骤进行测试:将60g吸附剂装入到反应器中,并将100mL/分钟的合成空气在90℃下输送通过吸附剂床。在暴露4天之后,将样品从反应器中取出,并在CO₂吸附/解吸装置中测试。吸附实验通过以下来进行:将6g干样品填充到内径为40mm且高度为40mm的圆筒中并置于CO₂吸附/解吸装置中,其中将装置暴露于包含450ppmv CO₂、具有对应于30℃温度的60%的相对湿度的30℃的2.0NL/分钟的空气流中持续600分钟的持续时间。在吸附之前,通过在2.0NL/分钟的空气和/或氮气流下将吸附剂加热至94℃来使吸附剂床解吸。

[0122] 将氧化样品的吸附容量与暴露于高温下的合成空气之前的样品的容量进行比较。

如图3中可以看出,与未处理的吸附剂相比,对于具有低金属含量的样品的保留容量的百分比远高于具有高杂质水平(2872ppm)的样品,分别为57%与40%。这是合理的,依据是已知过渡金属通过多种机制进行催化氧化反应。因此,如图3所示,保持杂质水平尽可能低是至关重要的,因为其对吸附剂的劣化以及因此对碳捕获的经济性具有巨大的影响。

[0123] 二氧化碳捕获能力特性:

[0124] 在实验装备中对根据以上实施例的珠进行测试,其中将珠容纳在填充床反应器中或容纳在空气渗透层中。装备示意性地示于图4中。存在环境空气流入构件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构件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真空的真空单元6。

[0125] 对于吸附测量,将6g干燥样品装入内径为40mm且高度为40mm的圆筒中,并放入CO₂吸附/解吸装置中,其中将装置暴露于包含450ppmv CO₂、具有对应于30℃温度的60%的相对湿度的30℃的2.0NL/分钟的空气流中持续600分钟的持续时间。在吸附之前,通过在2.0NL/分钟的空气流下将吸附剂加热至94℃来使吸附剂床解吸。吸附剂上吸附的CO₂的量通过对测量离开圆筒的空气流中的CO₂含量的红外传感器的信号进行积分来确定。

[0126] 或者,可以利用温度/真空波动直接空气捕获过程并将吸附剂加热至60℃至110℃的温度操作吸附器构件,所述温度/真空波动直接空气捕获过程涉及温度上升和在50毫巴(abs)至250毫巴(abs)范围内的真空压力。此外,涉及水蒸气的实验在有或没有真空的情况下进行。

[0127] 结果和解释:

[0128] 如从图2给出的图示中可以看出,对于这些金属纯化方法中的每一者,与按原样的材料相比,获得了显著增加的二氧化碳容量值,在每种情况下都比未处理的材料高大于两倍。还可以看出,用一种方法重复处理或者还连续使用不同方法提供了甚至更高的二氧化碳容量。

[0129] 此外,如从图1中可以看出,吸附剂材料中以ppm(按重量计)计的金属杂质含量与二氧化碳容量相关联,出乎意料地,在金属杂质含量与二氧化碳容量之间存在几乎线性的相关性。未处理的材料的金属杂质含量通常在至少1600ppm的范围内,将金属杂质含量降低至低于1400ppm,优选低于1200ppm,最优选低于1000ppm,显著增加了二氧化碳容量。

[0130] 如从图6中可以看出,此外,其还包括已经受去离子/去矿物质液态水处理和水蒸气处理的两个样品的数据,吸附剂材料的这种暴露不产生低金属含量。

[0131] 附图标记列表

- | | |
|----------------------------|---------------------|
| 1 环境空气, 环境空气流入构件 | 4 水蒸气, 用于解吸的水蒸气流入构件 |
| 2 在吸附流过物模式中在吸附单元后方的环境空气的流出 | 5 用于提取的反应器出口 |
| 3 吸附剂材料 | 6 真空单元/分离器 |
| | 7 壁 |
| | 8 反应器单元 |

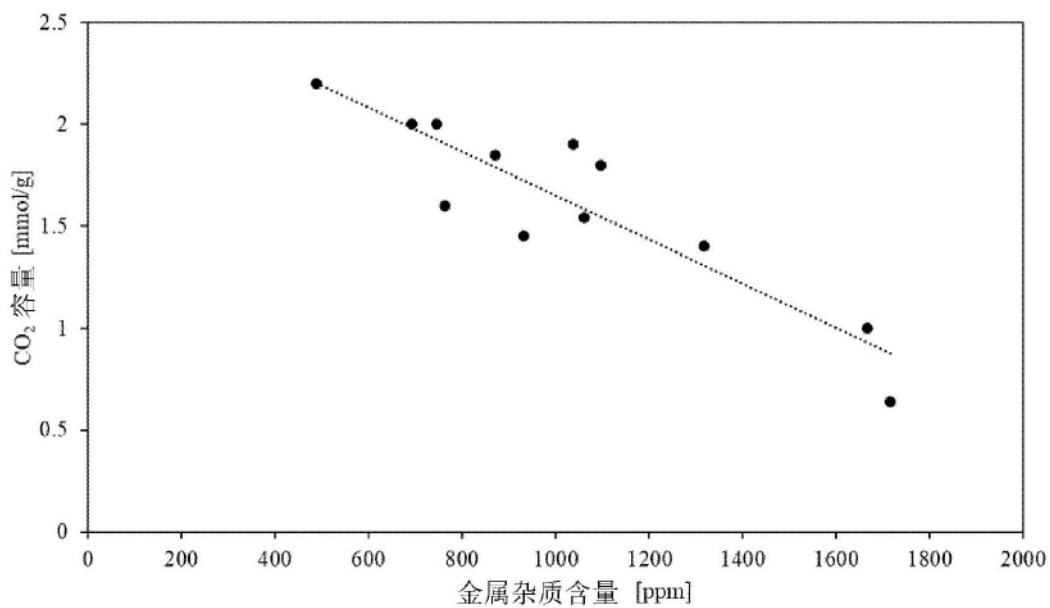


图1

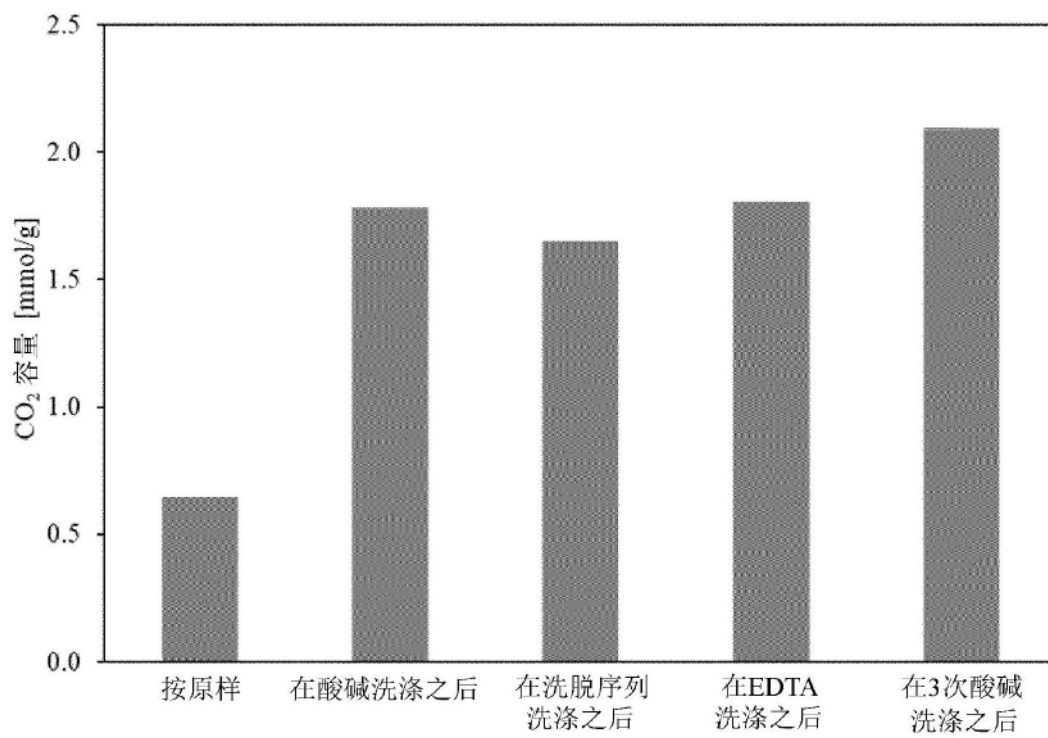


图2

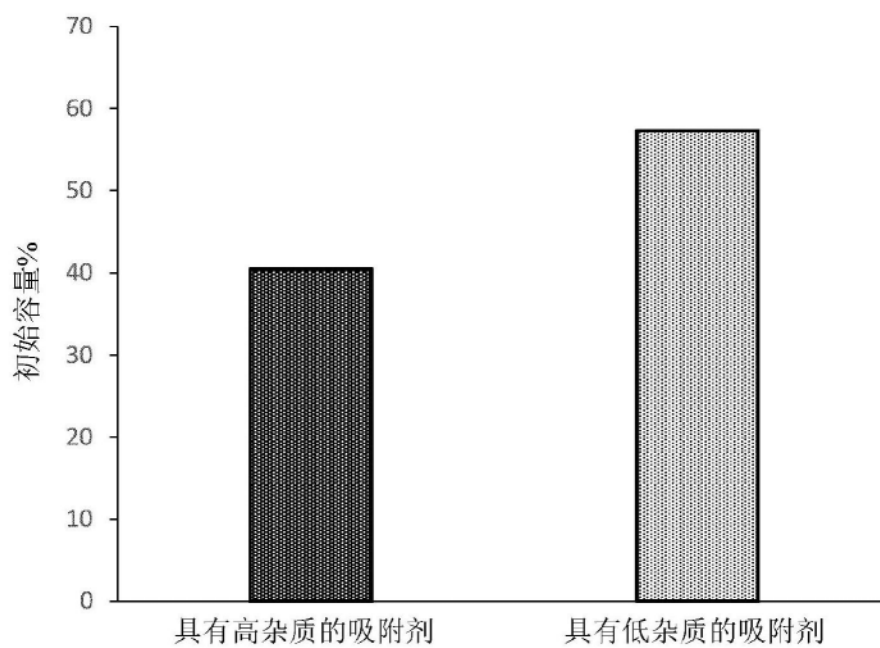


图3

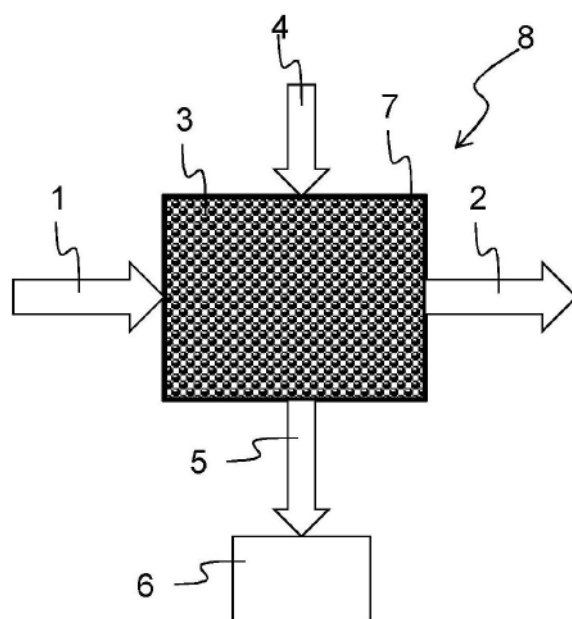


图4

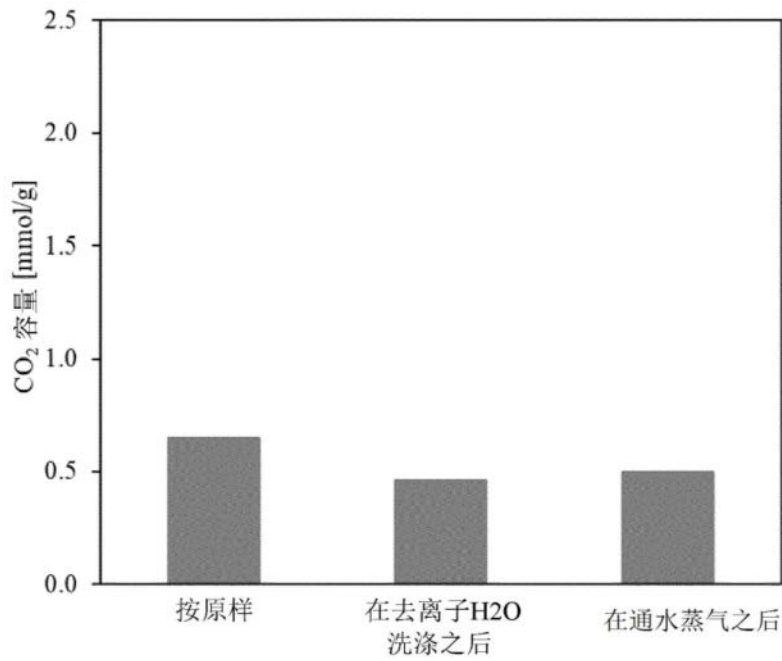


图5

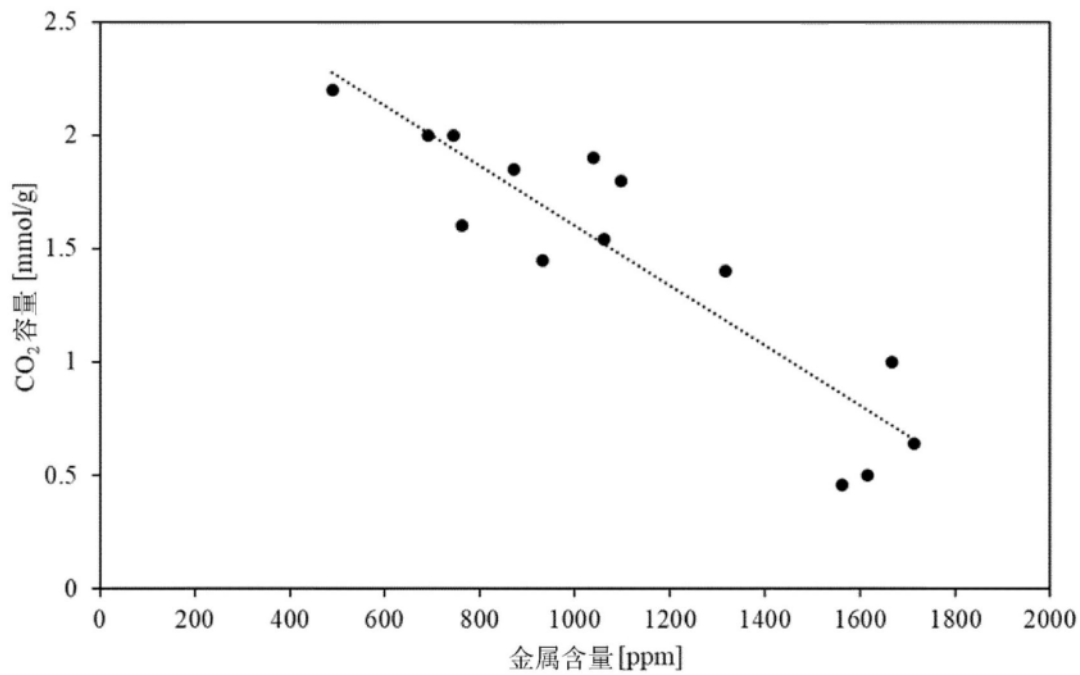


图6