(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118613599 A
(43)申请公布日 2024.09.06

(21)申请号 202280088287.0
(22)申请日 2022.11.10
(30)优先权数据
2021903596 2021.11.10 AU
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2022/051337 2022.11.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/081965 EN 2023.05.19
(71)申请人 皇家墨尔本理工大学
地址 澳大利亚维多利亚州
(72)发明人 托本·约斯特·达内克
建坤光·蒋
卡尔玛·拉菲克·穆罕默德·祖赖奇
(74)专利代理机构 北京植众德本知识产权代理有限公司 16083
专利代理师 关巍 刘振佳
(51)Int.Cl.
C22C 28/00(2006.01)
H01M 4/88(2006.01)
H01M 4/90(2006.01)
B01J 23/08(2006.01)
B01J 35/27(2024.01)
B01J 37/00(2006.01)
B01J 38/60(2006.01)
C01B 32/205(2017.01)

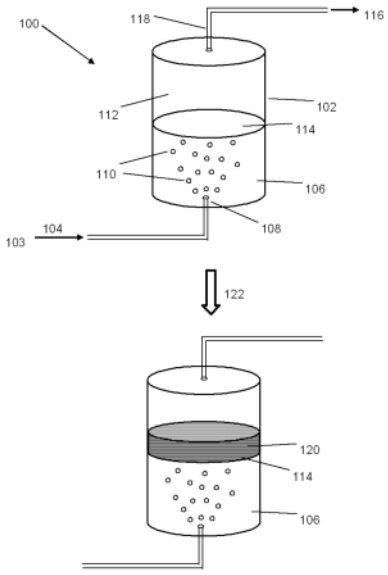
权利要求书3页 说明书17页 附图9页

(54)发明名称

还原气态碳氧化物的方法

(57)摘要

本发明提供了将气态碳氧化物还原为碳的方法,该方法包括通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将包含气态碳氧化物的气体与液态金属组合物混合,其中该液态金属组合物在混合期间不作为液滴分散在液态载体中,并且其中该气态碳氧化物与该液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成碳和金属氧化物。



CN 118613599 A

1.将气态碳氧化物还原为碳的方法,所述方法包括通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将包含气态碳氧化物的气体与所述液态金属组合物混合,其中所述液态金属组合物在所述混合期间不作为液滴分散在液态载体中,并且其中所述气态碳氧化物与所述液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成碳和金属氧化物。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述液态金属组合物在400℃下为液体。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述气体在低于500℃的反应温度下与所述液态金属组合物混合。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述气体在至少200℃的反应温度下与所述液态金属组合物混合。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其还包括在形成所述碳和所述金属氧化物的顺序处理步骤中将所述金属氧化物再生为还原态金属,并将所述还原态金属再循环至所述液态金属组合物。

6.根据权利要求5所述的方法,其中将所述金属氧化物再生为还原态金属包括将所述金属氧化物中的金属电化学还原以形成所述还原态金属。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其还包括将所述金属氧化物和所述碳作为固体混合物从所述液态金属组合物中分离。

8.根据权利要求7所述的方法,其还包括使所述固体混合物与液体提取剂接触,将所述金属氧化物溶解到所述液体提取剂中,以及将包含溶解的金属氧化物的所述液体提取剂与所述碳分离。

9.根据权利要求8所述的方法,其中所述液体提取剂是酸水溶液。

10.根据权利要求8或权利要求9所述的方法,其还包括使包含溶解的金属氧化物的所述液体提取剂经受电化学还原以形成还原态金属。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中所述气体与所述液态金属组合物在含有所述液态金属组合物的液柱的反应器中混合,其中所述碳和所述金属氧化物迁移至所述液柱的上表面。

12.根据权利要求11所述的方法,其中在所述气体和所述液态金属组合物之间产生动态界面包括使所述气体鼓泡通过所述液柱和/或在所述气体存在下机械搅拌所述液柱。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的方法,其中所述液态金属组合物包含选自镓、铟、锡、铋、汞、镉、铅、锑、铊和锌的至少一种金属。

14.根据权利要求1至13中任一项所述的方法,其中所述液态金属组合物包含镓。

15.根据权利要求14所述的方法,其中所述气态碳氧化物至少与所述液态金属组合物中的镓反应以形成碳和镓氧化物。

16.根据权利要求1至15中任一项所述的方法,其中所述液态金属组合物是包含选自Ce、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Sr、Y、Nb、Mo、Ba、Gd和Hf的一种或更多种合金金属的合金,并且其中所述气态碳氧化物与至少一种合金金属反应以形成碳和所述合金金属的氧化物。

17.根据权利要求16所述的方法,其中所述一种或更多种合金金属包括铁。

18.用于将气态碳氧化物还原为碳的化学循环方法,所述方法包括:

通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面,将包含气态碳氧化物的气体与所述

液态金属组合物混合,其中所述气态碳氧化物与所述液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成碳和金属氧化物;

从所述液态金属组合物中分离所述金属氧化物;

将所述金属氧化物再生为还原态金属;以及

将所述还原态金属再循环至所述液态金属组合物,用于与所述气态碳氧化物的进一步化学计量反应。

19.用于将气态碳氧化物还原为碳的系统,所述系统包括:

包含气态碳氧化物的气体的源;和

包含液态金属组合物的反应器,所述反应器被配置为从所述源接收所述气体并通过在所述气体和所述液态金属组合物之间产生动态界面来将所述气体与所述液态金属组合物混合,其中所述液态金属组合物在所述混合期间不作为液滴分散在液态载体中,

其中在使用中,所述气态碳氧化物与所述液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应,以形成包含碳和金属氧化物的固体产物。

20.根据权利要求19所述的系统,其中所述反应器包含所述液态金属组合物的液柱,其中在使用中所述固体产物迁移至所述液柱的上表面。

21.根据权利要求20所述的系统,其中所述反应器被配置为通过使所述气体鼓泡通过所述液柱和/或在所述气体存在下机械搅拌所述液柱来将所述气体与所述液态金属组合物混合。

22.根据权利要求19至21中任一项所述的系统,其还包含碳回收单元以将所述固体产物中的碳与所述金属氧化物分离,其中所述碳回收单元被配置为将所述金属氧化物溶解在酸水溶液液体提取剂中,并且将包含溶解的金属氧化物的所述液体提取剂与所述碳分离。

23.根据权利要求19至22中任一项所述的系统,其还包含金属还原单元以将所述金属氧化物中的金属还原以形成还原态金属,其中所述系统被配置为将来自所述金属还原单元的所述还原态金属再循环至所述反应器中的所述液态金属组合物。

24.根据权利要求23所述的系统,其中所述金属还原单元包含电化学电池,所述电化学电池被配置为将所述金属氧化物中的金属电化学还原以形成所述还原态金属。

25.根据权利要求19至24中任一项所述的系统,其中所述液态金属组合物包含选自镓、铟、锡、铋、汞、镉、铅、锑、铊和锌的至少一种金属。

26.根据权利要求19至24中任一项所述的系统,其中所述液态金属组合物包含镓。

27.根据权利要求19至26中任一项所述的系统,其中所述液态金属组合物是包含选自Ce、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Sr、Y、Nb、Mo、Ba、Gd和Hf的一种或更多种合金金属的合金。

28.用于将气态碳氧化物还原为碳的化学循环系统,所述系统包含:

包含气态碳氧化物的气体的源;

包含液态金属组合物的反应器,所述反应器被配置为从所述源接收所述气体并通过在所述气体和所述液态金属组合物之间产生动态界面来将所述气体与所述液态金属组合物混合,其中在使用中,所述气态碳氧化物与所述液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成包含碳和金属氧化物的固体产物;以及

金属还原单元,其在将所述固体产物与所述液态金属组合物分离之后,将所述金属氧

化物中的金属还原,以形成还原态金属,其中所述系统被配置为将来自所述金属还原单元的所述还原态金属再循环至所述反应器中的所述液态金属组合物。

还原气态碳氧化物的方法

[0001] 优先权交叉引用

[0002] 本发明要求2021年11月10日提交的澳大利亚临时专利申请No.2021903596的优先权,其内容应理解为通过引用并入本说明书中。

技术领域

[0003] 本发明涉及将气态碳氧化物(gaseous carbon oxide),例如二氧化碳,还原为碳的方法。该方法包括将包含气态碳氧化物的气体与液态金属组合物(liquid metallic composition)混合,使得气态碳氧化物与液态金属组合物中的金属按化学计量(stoichiometrically)反应以形成碳和金属氧化物。本发明还涉及用于将气态碳氧化物还原为碳的系统。

背景技术

[0004] 考虑到对减少温室气体排放的迫切需求,需要开发用于将二氧化碳转化为环境友好且可能具有经济价值的产品(例如固体碳)的技术。然而,由于这种转化的热力学不利性,将二氧化碳直接分解为碳是具有挑战性的。高度稳定的二氧化碳分子的热分解需要大量的能量输入和超过2000K的反应温度。

[0005] 先前已经做出了显著的努力以通过使用非均相催化剂来降低二氧化碳分解反应所需的反应温度。尽管取得了一些进展,例如使用基于缺氧金属氧化物的催化剂,但由于转化率低、固体催化剂由于焦化而迅速失活以及从催化剂中分离固体碳产物的挑战,实际实施尚未得以实现。

[0006] 较不易焦化的液态金属先前已被用于促进二氧化碳催化分解为碳。在如Esrafilzadeh在Nature Communications 2019,10,865中所报道的电催化方法中,液态金属阴极被用于还原溶解在分子液体电解质(molecular liquid electrolyte)中的二氧化碳。然而,二氧化碳转化只能通过在液态金属组合物中包容易氧化金属(铈)并通过电化学还原将积聚在液态金属阴极表面上的氧化金属副产物(oxidised metal by-product)连续再生为金属形式来获得。

[0007] 在如Tang等人在Adv.Mater.2021,2105789中所报道的另一种方法中,使用机械能将液态金属的液滴(droplet)分散在含有溶解的二氧化碳的分子液体(molecular liquid)中,将二氧化碳分解成液滴表面上的碳,并在依赖反应介质中的固体共贡献物(co-contributor)(镓-银棒)的摩擦电化学还原过程(triboelectrochemical reduction process)中将积聚在液态金属液滴表面上的金属氧化物副产物连续还原。因此,分散液滴表面的组分在反应器内作为催化系统运行,以将二氧化碳原位转化为碳和分子氧(O_2)。在不存在固体共贡献物或连续机械能输入(通过声处理(sonication))的情况下,没有获得二氧化碳转化。

[0008] 虽然这些过程在理论上是令人感兴趣的,但实用的二氧化碳分解过程应理想地涉及简单的化学反应,其不需要足以驱动电催化或摩擦电化学反应机制的电能或机械能输

入。这种方法可以在简单的化学反应器中实施,并且在不受对分子液体载体的需要或对连续再生氧化反应副产物的要求的限制的工艺条件下操作。

[0009] 一氧化碳是一种有毒气体,出于安全原因在许多应用中必须将其从气体流(gas stream)中除去。一氧化碳比二氧化碳更具反应性,因此有更大范围的选择可用于处理这种分子。然而,还期望开发用于将一氧化碳转化为碳的技术,其避免与使用固体催化剂或(摩擦)电化学介导的反应机制相关的失活、分离和工艺复杂性问题。

[0010] 因此,对于将气态碳氧化物(例如二氧化碳和一氧化碳)还原为碳的方法有持续的需求,其至少部分地解决上述缺点中的一个或更多个,或提供有用的替代方案。

[0011] 本文中对作为现有技术给出的专利文献或其他事项的引用不应被视为承认该文献或事项是已知的或其包含的信息是在任何权利要求的优先权日时的公知常识的一部分。

发明内容

[0012] 发明人现已发现,气态碳氧化物(包括二氧化碳和一氧化碳)可以在气体和液态金属组合物之间提供有动态界面(dynamic interface)的条件下,通过使含有碳氧化物的气体与液态金属组合物(即处于熔融状态的还原金属或金属合金组合物)接触,被直接分解成碳。如此,存在于液态金属组合物中的金属元素与碳氧化物按化学计量反应,产生固体碳,伴随着金属氧化物副产物的形成。

[0013] 液相和气相之间的动态界面可以通过任何合适的方法产生,例如使气体鼓泡(bubbling)通过液态金属组合物,在气体存在下机械搅拌液态金属组合物,使液态金属组合物的液滴喷射通过气体等。不希望受任何理论的束缚,提出该方法避免或减轻了与惰性化副产物在固体界面(例如固体催化剂)或液态金属界面(例如在液态金属阴极或分散的液态金属液滴的相对静止的表面上)上的积聚相关的问题。相反,新鲜的液态金属连续暴露在崭新(pristine)的液-气界面处,并且包括碳和金属氧化物在内的固体副产物自动脱离。

[0014] 本文中所公开的方法避免或减轻了与碳氧化物在固体催化剂上的催化分解相关的许多困难。首先,因为该过程涉及液态金属组合物中金属按化学计量氧化,其热力学上明显优于催化分解方法。实际上,通过适当选择液态金属组合物,碳形成反应是放热的。因此温和的反应温度,例如低于400℃,在使用相应的低熔点金属组合物的条件下是适用的,并且在一些实施方案中,甚至可以在环境温度下将二氧化碳分解为碳。

[0015] 第二,所公开的方法通常对固体碳具有高度选择性。因为相对低的反应温度是合适的,所以可以最小化或避免不期望的竞争反应,例如产生一氧化碳副产物的反向Boudouard反应。

[0016] 第三,成碳反应不依赖于易焦化的固-气或固-液界面。相反,该反应被认为在液相中或在液-气界面处发生。因此,该方法中固体产物(包括碳)的形成不会导致迅速失活,并且可以在相当长的时间段内保持稳定的转化率。

[0017] 第四,因为碳和金属氧化物反应产物都是固体,其密度通常明显低于液态金属组合物,所以反应产物是有浮力的,并自然地迁移至液态金属组合物的表面。因此,它们不干扰液态金属组合物本体中的碳氧化物反应物的正在进行的转化,并且可以容易地与残余液态金属组合物分离。

[0018] 本文中公开的方法还避免或减轻了与碳氧化物在液态金属上的摩擦电化学分解

的电催化相关的许多困难。首先,不需要足以驱动催化二氧化碳分解或反应副产物原位再生的电能输入或机械能输入。相反,该过程是简单的化学反应,其通常自发地进行,即除了少许较小的在气体和液态金属组合物之间产生动态界面所需的能量之外没有能量输入。

[0019] 其次,不需要液态载体,例如分子液体或其他非金属液相,来携带分散的液态金属相或溶解二氧化碳。相反,碳氧化物以气态形式与液态金属组合物在液-气界面处直接接触。对分子液体没有任何要求,这也容许采用更宽范围的工艺条件。例如,本文中公开的方法可以在升高的温度(例如高于200℃)下操作,其不易与许多分子液体相容。

[0020] 与将二氧化碳直接转化为碳和双氧(dioxygen,O_2)的催化方法相反,本文中公开的方法的碳形成反应是按化学计量的反应。然而,金属氧化物副产物可以任选地被回收,还原回金属形式并再循环至液态金属组合物。在这样的一些实施方案中,整个过程包括离散的二氧化碳分解和金属氧化物还原步骤,因此可以被认为是化学循环过程(chemical looping process),其中液态金属组合物中的反应性金属参与反应循环但不被消耗。有利地,与固体产物加工(即碳形成)和吸热反应加工(即金属氧化物再生)相关的挑战是分开的,并且这两个步骤都可以在专用工艺单元(process unit)中单独优化。此外,金属氧化物的还原可以在将其与碳产物分离之后进行,使得金属的再生不会被不可还原的固体材料的存在所干扰。

[0021] 根据第一方面,本发明提供了将气态碳氧化物还原为碳的方法,该方法包括通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将包含气态碳氧化物的气体与液态金属组合物混合,其中该液态金属组合物在该混合过程中不作为液滴分散在液态载体中,并且其中该气态碳氧化物与该液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成碳和金属氧化物。

[0022] 在一些实施例中,在气体和液态金属组合物之间产生动态界面包括选自以下的至少一种:使气体鼓泡通过液态金属组合物、在气体存在下机械搅拌液态金属组合物和使液态金属组合物的液滴喷洒通过气体。

[0023] 在一些实施方案中,液态金属组合物在600℃、或在400℃、或在200℃,例如在100℃,例如在室温下为液体。

[0024] 在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在低于600℃,例如低于500℃的反应温度下混合。

[0025] 在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在低于400℃的反应温度下混合。

[0026] 在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在至少200℃的反应温度下混合。

[0027] 在一些实施方案中,气体包含至少0.1vol.%的量的气态碳氧化物,例如至少1vol.%,例如至少10vol.%。

[0028] 在一些实施方案中,该方法还包括在形成碳和金属氧化物的顺序处理步骤(sequential process step)中将金属氧化物再生为还原态金属,并将还原态金属再循环至液态金属组合物。将金属氧化物再生为还原态金属可包括将金属氧化物中的金属电化学还原以形成还原态金属。

[0029] 在一些实施方案中,该方法还包括从液态金属组合物中分离碳。

[0030] 在一些实施方案中,该方法还包括从液态金属组合物中分离金属氧化物。

[0031] 在一些实施方案中,将金属氧化物和碳作为固体混合物从液态金属组合物中分

离。该方法还可包括将混合物中的碳与金属氧化物分离。将混合物中的碳与金属氧化物分离可包括使固体混合物与液体提取剂(liquid extractant)(例如酸水溶液(aqueous acid))接触,将金属氧化物溶解到液体提取剂中,并将包含溶解的金属氧化物的液体提取剂与碳分离。该方法还可包括使包含溶解的金属氧化物的液体提取剂经受电化学还原以形成还原态金属。

[0032] 在一些实施方案中,通过过滤将碳和金属氧化物与液态金属组合物分离。

[0033] 在以化学循环模式操作的第一方面的一些实施方案中,该方法因此包括从液态金属组合物中分离金属氧化物;将金属氧化物再生为还原态金属;和将还原态金属再循环至液态金属组合物,用于与气态碳氧化物的进一步按化学计量反应。

[0034] 在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在含有液态金属组合物的液柱(liquid column)的反应器中混合。在气体和液态金属组合物之间产生动态界面可包括使气体鼓泡通过液柱和/或在气体存在下机械搅拌液柱。碳和金属氧化物可以迁移至液柱的上表面。

[0035] 在一些实施方案中,液态金属组合物包含选自镓、铟、锡、铋、汞、镉、铅、锑、铊和锌的至少一种金属。

[0036] 在一些实施方案中,液态金属组合物包含镓。液态金属组合物可以是镓和铟的合金,例如镓和铟的二元合金,例如共晶镓-铟(eutectic gallium-indium,EGaIn)。气态碳氧化物可至少与液态金属组合物中的镓反应以形成碳和镓氧化物(gallium oxide)。

[0037] 在一些实施方案中,液态金属组合物是包含选自铁、铝、钴、镍、铜、锌、铈、镁、钙、钪、钛、钒、铬、锰、锶、钇、铌、钼、钡、钆和铪的一种或更多种合金金属的合金。在一些实施方案中,液态金属组合物是包含选自Ce、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Sr、Y、Nb、Mo、Ba、Gd和Hf的一种或更多种合金金属的合金。所述一种或更多种合金金属可以以小于10wt.%的量存在。

[0038] 在一些实施方案中,气态碳氧化物与至少一种合金金属反应以形成碳和合金金属氧化物。

[0039] 在一些实施方案中,一种或更多种合金金属包括铁,其可以以小于10wt.%的量存在。

[0040] 在一些实施方案中,气态碳氧化物包括二氧化碳。

[0041] 在一些实施方案中,气态碳氧化物以至少90%,例如至少95%,例如基本上100%的选择性还原为碳。

[0042] 在一些实施方案中,碳包括石墨碳。

[0043] 根据第二方面,本发明提供了用于将气态碳氧化物还原为碳的化学循环方法,该方法包括:通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面,将包含气态碳氧化物的气体与液态金属组合物混合,其中该气态碳氧化物与该液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成碳和金属氧化物;从液态金属组合物中分离金属氧化物;将金属氧化物再生为还原态金属;和将还原态金属再循环至液态金属组合物,用于与气态碳氧化物的进一步按化学计量反应。

[0044] 在混合期间,液态金属组合物通常不作为液滴分散在液态载体中。应当理解,第二方面的多个实施方案通常可包括如本文中在第一方面的一些实施方案的上下文中所公开

的特征。

[0045] 根据第三方面,本发明提供了用于将气态碳氧化物还原为碳的系统,该系统包括:包含气态碳氧化物的气体的源(source);和包含液态金属组合物的反应器,该反应器被配置为从所述源接收气体并通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将气体与液态金属组合物混合,其中液态金属组合物在混合期间不作为液滴分散在液态载体中,其中在使用中,气态碳氧化物与液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应,以形成包含碳和金属氧化物的固体产物。

[0046] 在一些实施方案中,反应器被配置为通过选自以下的至少一种在气体和液态金属组合物之间产生动态界面:使气体鼓泡通过液态金属组合物、在气体存在下机械搅拌液态金属组合物和使液态金属组合物的液滴喷洒通过气体。

[0047] 在一些实施方案中,反应器包含液态金属组合物的液柱,其中在使用中,固体产物迁移至液柱的上表面。反应器可以被配置为通过使气体鼓泡通过液柱和/或在气体存在下机械搅拌液柱来将气体与液态金属组合物混合。

[0048] 在一些实施方案中,该系统还包括固液分离器以将固体产物与液态金属组合物分离。固液分离器可包括过滤器。

[0049] 在一些实施方案中,该系统还包括碳回收单元以将固体产物中的碳与金属氧化物分离。碳回收单元可以从固液分离器接收固体产物。碳回收单元可以被配置为将金属氧化物溶解在液体提取剂(例如酸水溶液)中,并将包含溶解的金属氧化物的液体提取剂与碳分离。

[0050] 在一些实施方案中,该系统还包括金属还原单元,以将金属氧化物中的金属还原以形成还原态金属。金属还原单元可以从碳回收单元接收包含溶解的金属氧化物的液体提取剂用于还原。该系统可以被配置为将来自金属还原单元的还原态金属再循环至反应器中的液态金属组合物。金属还原单元可包括电化学电池,其被配置为将金属氧化物中的金属电化学还原以形成还原态金属。

[0051] 因此,在适合于以化学循环模式操作的第三方面的一些实施方案中,该系统包括金属还原单元,以在将固体产物与液态金属组合物分离之后将金属氧化物中的金属还原,以形成还原态金属,其中该系统被配置为将还原态金属从金属还原单元再循环至反应器中的液态金属组合物。

[0052] 在一些实施方案中,液态金属组合物包含选自镓、铟、锡、铋、汞、镉、铅、锑、铊和锌的至少一种金属。

[0053] 在一些实施方案中,液态金属组合物包含镓。液态金属组合物可以是镓和铟的合金,例如镓和铟的二元合金,例如共晶镓-铟(EGaIn)。

[0054] 在一些实施方案中,液态金属组合物是包含选自铁、铝、钴、镍、铜、锌、铈、镁、钙、钪、钛、钒、铬、锰、锶、钇、铌、钼、钡、钆和铪的一种或更多种合金金属的合金。在一些实施方案中,液态金属组合物是包含选自Ce、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Sr、Y、Nb、Mo、Ba、Gd和Hf的一种或更多种合金金属的合金。所述一种或更多种合金金属可以以小于10wt.%的量存在。

[0055] 在一些实施方案中,所述一种或更多种合金金属包括铁,其可以以小于10wt.%的量存在。

[0056] 根据第四方面,本发明提供了用于将气态碳氧化物还原为碳的化学循环系统(chemical looping system),该系统包括:包含气态碳氧化物的气体的源;包含液态金属组合物的反应器,该反应器被配置为从所述源接收气体并通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将气体与液态金属组合物混合,其中在使用中,气态碳氧化物与液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成包含碳和金属氧化物的固体产物;以及金属还原单元,其在将固体产物与液态金属组合物分离之后,将金属氧化物中的金属还原,以形成还原态金属,其中该系统被配置为将来自金属还原单元的还原态金属再循环至反应器中的液态金属组合物。

[0057] 在混合期间,液态金属组合物通常不作为液滴分散在液态载体中。应当理解,第四方面的多个实施方案通常可包括如本文中在第三方面的一些实施方案的上下文中所公开的特征。

[0058] 在说明书(包括权利要求书)中使用术语“包括”、“包括”和“含有”的情况下,它们应被解释为指明该特征、整数、步骤或组件,但不排除一个或更多个其他特征、整数、步骤或组件或其组的存在。

[0059] 本发明的另一些方面在下文中本发明的详细描述中显现。

附图说明

[0060] 仅作为举例,在本文中将参照附图对本发明的一些实施例进行说明,在附图中:

[0061] 图1是根据本发明的一些实施方案的用于将气态碳氧化物还原为碳的系统的示意图,该系统包括含有液态金属组合物的鼓泡塔式反应器(bubble column reactor)。

[0062] 图2是根据本发明的一些实施方案的用于将气态碳氧化物还原为碳的系统的程序框图(block flow diagram),其中金属氧化物副产物在反应器中再生并再循环至液态金属组合物。

[0063] 图3是根据本发明的一些实施方案的在液态金属组合物中使用牺牲金属还原剂(sacrificial metal reductant)的用于将气态碳氧化物还原为碳的系统的程序框图。

[0064] 图4示意性地描绘了实施例中使用的实验室规模的鼓泡塔式反应器系统。

[0065] 图5是实施例2中通过使包含CO_2的气体在200℃下鼓泡通过EGaIn液态金属柱获取的产碳速率(carbon production rate)的图示。

[0066] 图6是实施例3中通过使包含CO_2的气体在200℃下鼓泡通过液态镓柱获取的产碳速率和碳选择性的图示。

[0067] 图7是实施例4中通过使包含CO_2的气体在100℃至500℃的不同温度下鼓泡通过EGaIn液态金属柱获取的产碳速率和碳选择性的图示。

[0068] 图8是实施例4中通过使包含CO_2的气体在100℃至500℃的不同温度下鼓泡通过EGaIn液态金属柱进行的碳分解反应的阿伦尼乌斯图(Arrhenius plot)。

[0069] 图9示出了在实施例5中暴露于CO_2之前和之后,在EGaIn液态金属的表面上获取的Ga 3d区中的XPS谱。

[0070] 图10示出了在实施例5中暴露于CO_2之前和之后,在EGaIn液态金属的表面上获取的C1s区中的XPS谱。

[0071] 图11示出了如实施例6中所测量的通过在EGaIn液态金属上分解二氧化碳产生的

石墨碳产物的拉曼光谱(Raman spectrum)。

[0072] 图12是实施例7中通过使包含CO或CO_2的气体在200℃下鼓泡通过EGaIn液态金属柱获取的产碳速率的对比图。

[0073] 图13是实施例8中,在有或无铁添加剂下,通过使包含CO_2的气体在200℃下鼓泡通过EGaIn液态金属柱获取的产碳速率的对比图。

[0074] 图14是实施例9中,在有或无不同合金金属下,通过使包含CO_2的气体在200℃或400℃下鼓泡通过EGaIn液态金属柱获取的产碳速率的对比图。

[0075] 图15示出了如实施例9中所测量的在与二氧化碳接触以产生碳之后的含5wt.%铁的EGaIn液态金属的X射线衍射谱,显示了$FeGa_3$金属间合金(intermetallic alloy)的存在。

[0076] 图16示出了在实施例10中暴露于CO_2之后,在包含合金化铁(alloyed iron)的EGaIn液态金属的表面上获取的Fe 2p区中的XPS谱。

[0077] 图17是如实施例9中所测量的通过电还原包含Ga^{3+}离子的酸水溶液与不含金属离子的等同酸溶液获取的电流-电位响应曲线(current-potential response curve)的对比图。

具体实施方式

[0078] 本发明涉及将气态碳氧化物(即二氧化碳或一氧化碳)还原为元素碳的方法。该方法包括通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将包含气态碳氧化物的气体与液态金属组合物混合。在这样的条件下,气态碳氧化物与液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成碳和金属氧化物副产物。

[0079] 包含气态碳氧化物的气体

[0080] 与液态金属组合物混合的气体包含气态碳氧化物,其可包括二氧化碳、一氧化碳、或二氧化碳和一氧化碳的混合物。气态碳氧化物可以以任何量存在,例如至少0.1vol.%,或至少1vol.%,例如至少10vol%。在一些实施方案中,气体主要是气态碳氧化物,例如高于50vol.%,或者基本上完全由气态碳氧化物构成。

[0081] 气体可包括其他气体组分,例如惰性气体,例如二氮(dinitrogen,N_2)或氩。取决于气体的来源,也可以存在其他分子,例如二氢(H_2)、低分子量烃(例如甲烷、乙烷、乙烯)、甲醇、乙醇、乙酸、H_2S、SO_x、NO_x、H_2O等。在一些实施方案中,气体包含很少或不包含双氧(O_2),其可能优先与液态金属组合物反应。在一些实施方案中,气体包含的O_2小于1vol%,优选小于0.1vol%。在一些实施方案中,气体包含的H_2O小于1vol%,优选小于0.1vol%。在一些实施例中,气体不包含O_2或H_2O。

[0082] 液态金属组合物

[0083] 将包含气态碳氧化物的气体与液态金属组合物混合。如本文中所用,液态金属组合物是指包含一种或更多种处于熔融状态的金属(即金属元素)的金属组合物。液态金属组合物包括包含单一金属元素的纯液态金属(pure liquid metal,PLM)和通常包含多种金属元素的合金化液态金属(alloyed liquid metal,ALM)。与固体金属一样,液态金属组合物以金属键合为特征。熔融态的金属原子向通过金属组合物的主体共享的电子云提供电子,包围带正电的金属离子并形成金属键。离域电子可以自由地与电场、热能和光相互作用,从

而提供尽管不存在晶格结构仍具有高电导率和热导率的液态金属组合物。

[0084] 本公开内容的液态金属组合物可以以熔融状态存在,所述熔融状态的温度低于许多常见金属。因此,它可以在优选用于将气态碳氧化物转化为碳的反应温度下使用。在一些实施方案中,液态金属组合物因此在600℃或500℃下为液体,即其熔点分别低于600℃或500℃。在一些实施方案中,液态金属组合物在400℃或200℃下为液体。在一些实施方案中,其在200℃至400℃(其为二氧化碳转化的有利温度范围)的所有温度下都是液体。在一些实施方案中,液态金属组合物在100℃或在室温(即约20℃)下为液体。虽然具有这种非常低熔点的金属组合物对于与碳氧化物的反应不是必需的,但其具有额外的优点即其被处理时固化的风险降低。

[0085] 一系列低熔点液态金属已被报道用于多种化学处理和传热应用。原则上,任何这样的金属组合物都适用于本发明的方法,要求是它们含有至少一种与气态碳氧化物反应的金属,或者这种金属元素可以溶解在它们中。一些先前报道的纯液态金属包括:镓($T_{熔化}$=29.8℃)、铟($T_{熔化}$=156.8℃)、锡($T_{熔化}$=231.9℃)、铋($T_{熔化}$=271.4℃)和汞($T_{熔化}$=-33.8℃)。更高熔点的金属元素,例如锌($T_{熔化}$=419.5℃),也可以是适用的。低熔点合金化液态金属的非限制性实例包括共晶镓-铟(EGaIn)($T_{熔化}$=15.0℃)和共晶镓-铟-锡(Galinstan)($T_{熔化}$=13.2℃;$T_{凝固}$=-19.0℃)。

[0086] 在一些实施方案中,液态金属组合物包含选自镓、铟、锡、铋、汞、镉、铅、锑、铊和锌的至少一种金属。在一些实施方案中,液态金属组合物包含镓。镓由于其低熔点和低毒性而被认为是特别合适的。此外,发明人通过实验表明,即使在低反应温度下,液态金属组合物中的元素镓也与气态碳氧化物反应以形成碳和镓氧化物。液态金属组合物可以是纯镓或镓合金。在一些实施方案中,液态金属组合物是包含镓和铟的合金,例如镓和铟的二元合金,例如共晶镓-铟(EGaIn)。

[0087] 液态金属组合物包含至少一种金属,其与气态碳氧化物按化学计量反应以形成碳和金属氧化物。该反应性金属可以作为液态金属组合物的低熔点金属组分存在。例如,镓由于其低熔点性质和其与气态碳氧化物的反应性而可用。或者,反应性金属可以是专门由于其与气态碳氧化物的反应性而溶解在液态金属组合物中的合金金属。例如与镓相比,优先与二氧化碳反应的合适金属的一个实例是铈(Ce)。基于实验结果,还认为铁(Fe)和铝(Al)在镓的存在下被碳氧化物氧化。更广泛地,当存在于液态金属组合物中时,基于计算的反应焓而预期与二氧化碳反应的金属的范围包括Ce、Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Sr、Y、Nb、Mo、Ba、Gd和Hf。

[0088] 在一些实施方案中,液态金属组合物是包含与一种或更多种合金金属组合的一种或更多种低熔点金属的合金。可包含合金金属以促进气态二氧化碳分解成碳,例如通过充当反应性金属或通过催化碳氧化物与另一种金属的反应。在一些实施方案中,合金金属选自铁、铝、钴、镍、铜、锌、铈、镁、钙、钪、钛、钒、铬、锰、锶、钇、铌、钼、钡、钆和铪。合金金属可以作为液态金属组合物的次要组分存在,例如小于10wt.%的量,或低于约5wt.%,或低于2wt.%。这通常是允许合金金属溶解在液态金属组合物中而不会不可接受地提高熔点所必要的。

[0089] 在一些实施方案中,所述一种或更多种合金金属包括铁、铝或铈,合适地为铁,并且优选地量为小于10wt.%,例如约5wt.%或更少。发明人通过实验发现,与缺乏铁的EGaIn

相比,向EGaIn添加约5wt.%的铁,碳形成速率大约加倍。不希望受任何理论的限制,提出获得更高的反应速率是因为与镓相比铁优先被氧化和/或因为铁催化镓的氧化。

[0090] 与液态金属组合物的低熔点金属组分相比,使用优先被气态碳氧化物氧化的合金金属可以在某些情况下提供使用金属添加剂作为牺牲还原剂的机会。金属添加剂被溶解在液态金属组合物中,被碳氧化物氧化成金属氧化物形式,并从流程中被除去。有利地,液态金属组合物中的低熔点金属的存量因此不被耗尽,并且牺牲金属添加剂可以按需被补充。这对于可以从低成本来源(例如废铁)中获得的金属(例如铁)来说可能是有吸引力的选择。

[0091] 或者,如将在下文中更详细地解释的,金属与气态碳氧化物的化学计量反应产生的金属氧化物被回收和再生成还原态金属,用于再循环至液态金属组合物。在这样的化学循环过程中,金属因此不被消耗。

[0092] 在使用中,液态金属组合物可以作为单相液体存在。然而,不排除液态金属组合物包含固体组分,例如金属间相(intermetallic phase),前提是金属组合物作为整体具有基本上液态的特征。

[0093] 通过动态界面混合

[0094] 本公开内容的方法涉及通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将包含气态碳氧化物的气体与液态金属组合物混合的步骤。由此,气态碳氧化物与液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成碳和金属氧化物。

[0095] 如本文中所用,气体和液态金属组合物之间的动态界面意指气态形式的碳氧化物在气-液界面处与液态金属组合物直接接触,该气-液界面在反应期间通过在界面处暴露来自液态金属组合物主体的新鲜金属而被更新。气-液界面的这种动态更新优选在进行中的反应期间是连续的,以保持崭新的金属表面。气体和液态金属组合物之间的动态界面可以通过任何合适的方法产生,包括使气体的气泡通过液态金属组合物,通过在气体存在下搅拌液态金属组合物使得其表面被连续地扰动,通过反复地将液态金属组合物喷射(例如以液滴形式)通过气体等。

[0096] 应当理解,至少在某些情况下,气体和液态金属组合物之间的传质(mass transfer)可能限制碳氧化物转化的反应速率。可以通过已知的工程原理,例如通过增大气-液界面的面积(例如通过控制气泡尺寸,通过提高机械搅拌速率或通过使用气体夹带混合装置)或通过提高总气体压力或气体中碳氧化物的分压来减小或消除传质限制。

[0097] 该反应不依赖于用于溶解气态碳氧化物并因此使气态碳氧化物与液态金属组合物在液-液界面处接触的分子溶剂。因此,在一些实施方案中,气体在不存在有机溶剂的情况下与液态金属组合物混合。在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在不存在任何分子液体或不存在任何非金属液相的情况下混合。

[0098] 液态金属组合物通常作为反应器中的本体液体反应介质存在。与现有技术的方法相比,它因此既不作为液滴分散在液态载体(即分子液体或其他非金属液体,其中液态金属组合物是不混溶的)中,也不局限于电极的表面,其中(在任一种情况下)预期是静态金属表面。

[0099] 因此,在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在含有液态金属组合物的液柱的反应器中混合。如本文中所用,液柱是指填充反应器至一定高度的大量库存(bulk inventory)的液态金属组合物。在这样的一些实施方案中,在气体和液态金属组合物之间

产生动态界面可包括使气体鼓泡通过液柱和/或在气体存在下机械搅拌液柱。

[0100] 这种布置的优点在于,碳和金属氧化物通常是密度比液态金属组合物低的固体,它们将自动迁移至液柱的上表面。因此,固体产物连续地从动态气-液界面脱离,并且可以容易地从液态金属组合物中被除去。

[0101] 混合在适于在气态碳氧化物和液态金属组合物中的反应性金属(reactive metal)之间获得期望反应的温度下进行。在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在低于600℃、或低于500℃、或低于400℃的反应温度下混合。发明人通过实验发现,较高的反应温度提高了碳氧化物转化率,但是对碳的选择性可在高于400℃至500℃的阈值温度时劣化,在该阈值温度下反向Boudouard反应开始发生。

[0102] 在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在至少200℃的反应温度下混合。本文中公开的方法因为不需要分子液体反应介质而可以有利地在这样的高温下实施。在一些实施方案中,气体与液态金属组合物在范围为约200℃至约400℃的反应温度下混合。

[0103] 气体可以在环境压力(ambient pressure)下与液态金属组合物混合。然而,应当理解,在较高的总压和较高的碳氧化物分压下可以获得较高的反应速率。

[0104] 气体与液态金属组合物在动态气-液界面处的混合导致气态碳氧化物与液态金属组合物中的金属的化学计量反应(stoichiometric reaction)以形成碳和金属氧化物。通过动态混合过程提高反应速率,这保持了崭新的金属表面。相反,由于传质限制和固体反应产物在气-液界面处的积聚,气体与液态金属组合物的静态表面的接触预期产生有限的反应或不产生反应。

[0105] 该反应是气态碳氧化物与液态金属组合物中的至少一种金属之间的形成碳和金属氧化物的化学计量反应。换句话说,液态金属组合物中的反应金属在按化学计量的化学反应中被氧化,其中每个反应金属原子根据与碳氧化物的反应的预期化学计量(stoichiometry)转化为相应的金属氧化物。据信很少或没有金属氧化物的自发或摩擦电化学还原以原位再生还原态金属并产生分子氧(O_2)。因此,在至少一些实施方案中,当气态碳氧化物与液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成碳和金属氧化物时,不产生O_2。为了原位还原金属氧化物的目的而机械或电刺激液态金属组合物是不需要的。因此,在一些实施方案中,在反应期间不通过声处理(例如通过超声处理)刺激液态金属组合物。该反应也不是由金属氧化物副产物的原位电化学还原驱动的。因此,在一些实施方案中,在反应期间没有电流通过液态金属组合物。

[0106] 在一些实施方案中,气态碳氧化物以至少90%、或至少95%、或基本上100%的选择性被还原为碳。已经发现,通过将反应温度保持在低于阈值温度,可以获得非常高的选择性,在该阈值温度下,竞争反应(例如反向Boudouard反应)变得显著。在一些实施方案中,碳产物包含石墨碳。可以预期的是,可以基于反应条件在一定程度上控制碳形态。因此碳产物也可以是无定形的、部分氧化的、片状的(sheet-like)或卷状的(scroll-like)。

[0107] 分离

[0108] 本公开内容的方法可以进一步包括从液态金属组合物中分离碳产物和/或从液态金属组合物中分离金属氧化物副产物的步骤。

[0109] 金属氧化物和碳通常作为固体混合物从液态金属组合物中被分离。在反应发生在含有液态金属组合物的液柱的反应器中的一些实施方案中,固体反应产物(包括碳和金属

氧化物)通常在液柱的表面处或上方共累积(co-accumulate)在厚度随着反应进行而增长的离散多孔层中。固体产物的混合物因此可以通过简单地从液体表面除去固体而与液态金属组合物分离。考虑这可以通过合适的反应器设计在反应期间连续进行。或者,碳和/或金属氧化物可以通过任何合适的手段从液态金属组合物中被分离,例如通过在反应期结束时进行过滤。

[0110] 碳,通常与金属氧化物一起,与液态金属组合物的分离,可以以多种方式实现。在一些实施方案中,混合固体从液态金属柱的表面被撇去。这可以在重力辅助方法中实现,例如其中反应器被设计成使得固体从容器溢出,该容器保留液态金属柱以转移到下一个单元操作。或者,可以使用旋风分离。由于产生的碳通常是“蓬松的”(低堆积密度),因此由正压(鼓风机)或负压(抽吸)产生的气流可以通过气旋运动(cyclonic motion)将碳带走。还考虑输送固体产品的其他装置,例如螺旋输送机(screw conveyer)。

[0111] 在另一个变型(variation)中,反应器含有第二液相,其作为离散层漂浮在液态金属组合物的液柱的顶部。合适地,第二液相可以是熔融盐相。在反应器中产生的碳的密度低于任一液相的密度,因此迁移至第二液相的上表面,并因此自动地通过第二液相的层厚度与液态金属组合物物理地分离。

[0112] 在一些实施方案中,该方法包括将碳与金属氧化物分离的步骤,例如作为首先将固体反应产物与液态金属组合物分离之后的顺序步骤。分离可以通过任何合适的手段进行。在一些实施方案中,用液体提取剂例如酸水溶液(例如硫酸或盐酸)从碳中提取金属氧化物。金属氧化物溶解在液体提取剂中,并通过常规的固-液分离技术(例如过滤)与残余碳分离。然后可任选地对碳进行进一步的加工步骤以除去残留的污染物并产生干燥的终产物。

[0113] 再生金属

[0114] 在本文中公开的方法中,气态碳氧化物被液态金属组合物中的金属还原以形成碳,金属因此被氧化以形成金属氧化物。显然,随着反应的进行,液态金属组合物中的反应性金属元素将逐渐耗尽。因此,可能需要替换反应器中的全部或部分液态金属组合物或补充其反应性金属组分。在一些实施方案中,这通过将金属氧化物再生为还原态金属形式并将还原态金属返回至液态金属组合物来完成。如本文中所用,“还原态金属”是指零价(即金属态)形式的金属。

[0115] 金属氧化物可以在成碳反应的顺序处理步骤中再生为还原态金属,即金属再生作为在时间和/或空间上与成碳反应分开的离散流程步骤进行,使得金属氧化(在成碳反应期间)和金属氧化物还原(在再生期间)不同时发生在一组共同的工艺条件下。因此,用于碳形成反应和金属再生反应的反应条件和工艺设备可以单独配置和优化。如本文中已公开的,顺序再生流程步骤可以在首先从液态金属组合物中分离金属氧化物之后进行。因此,金属再生步骤可以在单独的工艺设备中且与液态金属组合物分开地进行。此种过程可以被认为是化学循环过程,其中液态金属组合物的反应性金属组分在反应和再生流程步骤之间循环(回环),因此在整个过程中不被消耗。然而,不排除金属氧化物可在残余液态金属组合物的存在下被再生,例如作为先前发生的碳形成在同一反应器中的时间顺序(例如间歇)流程步骤。

[0116] 金属氧化物可以通过电化学还原金属氧化物中的金属以形成还原态金属来被再

生,以再循环至液态金属组合物。在一些实施方案中,首先将金属氧化物溶解于水性组合物中,例如本文中所公开的用于将碳与金属氧化物分离的酸水溶液中。然后水性组合物中溶解的金属离子在电化学电池的阴极上被电化学还原为金属。电化学还原途径有利地提供了使用再生能来驱动气态碳氧化物向碳的总体转化而不总体消耗液态金属组合物的机会。

[0117] 发明人通过实验表明镓离子可以在含水电解质中被电化学还原为金属镓,因为镓还原反应在比析氢反应(hydrogen evolution reaction)显著更小的负电势下启动。预期一系列其他金属可类似地通过如本文所描述的电化学处理被再生。

[0118] 或者,金属氧化物可以在化学还原过程中被再生。金属氧化物中的金属可以被化学还原以形成还原态金属,例如使用二氢(H_2)或烃(例如甲烷)作为还原剂。

[0119] 尽管以这种方式再生和再循环金属氧化物可能是有吸引力的,但应理解,这并非在所有情况下都是必要的。作为替代,可以在液态金属组合物中溶解适于被优先氧化的牺牲金属,例如合金金属(例如铁、铝或铈)。然后可以将所得金属氧化物丢弃或以其他方式处理而不将其返回到液态金属组合物中。液态金属组合物可以按需地例如连续地或间歇地由将更多的牺牲金属溶解到金属制剂中来被再生。

[0120] 用于将气态碳氧化物还原为碳的系统

[0121] 本发明还涉及用于将气态碳氧化物还原为碳的系统。该系统包括含有气态碳氧化物的气体源,和含有液态金属组合物的反应器。反应器被配置为接收来自源的气体,并通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将气体与液态金属组合物混合。在使用中,气态碳氧化物与液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成包含碳和金属氧化物的固体产物。

[0122] 图1中描绘的是用于将气态碳氧化物还原为碳的系统100的示意图。系统100包括与包括气态碳氧化物(例如CO_2)的气体104的源103连接的鼓泡塔式反应器102。反应器102包含液态金属组合物106(例如镓或其低熔点合金)的柱。反应器102可任选地包括将液态金属组合物104加热至目标反应温度的加热器和在进行的放热反应期间除去反应热的冷却器(未示出)之一或二者。

[0123] 在使用中,将气体104从源103经由气体分配器(gas distributor)108进料到反应器102中,使得气泡110穿过液态金属组合物104的柱(其可以被保持在范围为200℃至400℃的温度下)。优选地,气体分配器产生小气泡以使气体和液态金属组合物之间的动态界面的表面积最大化。如图1所示,分配器108仅包括单个气体入口,但是应当理解,用于鼓泡塔的气体分配器可包括多个气体入口,其被配置为在塔中产生良好混合的气泡相(bubbling phase)。故反应器102被配置为在气体和液态金属组合物之间的动态界面处将气体104与液态金属组合物106混合,该动态界面是当气泡通过柱时产生的。在气泡110从液态金属组合物脱离经由上表面114进入鼓泡塔顶部空间112中之后,残余气体116经由出口118离开反应器。任选地,可以回收气体116,并将其一部分再循环至进料到反应器的气体104。气体因此多次通过柱以提高气态碳氧化物的总转化率。

[0124] 因为气体104和液态金属组合物106在动态(且因此纯净的)气-液界面处接触,所以气态碳氧化物与液态金属组合物104中的至少一种金属(例如镓)高效地反应。这导致形成固体产物120,其包含作为混合物的碳和金属氧化物(例如镓氧化物)。固体产物具有比液态金属组合物更低的密度,因此有浮力地迁移至柱的上表面114。在一段时间之后,如箭头

122所示,固体产物120在上表面114的顶部上积聚为离散的多孔层,其当期望时可以容易地被与液态金属组合物分离。

[0125] 本公开内容的系统可包括另外的处理单元,其被配置为将固体产物与液态金属组合物分离,将固体产物中的碳与金属氧化物分离,以及将金属氧化物还原为还原态金属以再循环至反应器。图2中描绘的是以这种方式配置的系统200的程序框图。

[0126] 化学循环系统200包括反应器202,其被配置为从源203接收包含气态碳氧化物(例如CO_2)的气体204。反应器202包含液态金属组合物206,且被配置为通过在气体和液态金属组合物之间产生动态界面来将气体204与液态金属组合物混合。反应器202可以是如本文中所述的鼓泡塔式反应器102。或者,其可以是被配置为产生合适的动态气液界面的任何其他反应器类型,例如搅拌容器(agitated vessel)。在使用中,气体204中的气态碳氧化物与液态金属组合物中的至少一种金属按化学计量反应以形成包含碳和金属氧化物的固体产物220。

[0127] 化学循环系统200还包括固-液分离器230以将固体产物220与液态金属组合物206分离。反应器内容物232(包括残留的液态金属组合物206和固体产物220)可以转移到外部固液分离器230,如图2所示。外部固液分离器可包含过滤器。然后将经过滤的液态金属组合物206a返回至反应器202。或者,固-液分离器230可与反应器202集成,使得固体产物220可直接从反应器中除去,同时将液态金属组合物留在原位,例如通过从表面撇去固体。

[0128] 化学循环系统200还包含碳回收单元234以接收来自固液分离器的固体产物220并将固体产物中的碳236与金属氧化物分离。这可以通过将液体提取剂238(其可以是酸水溶液(例如H_2SO_4水溶液或HCl水溶液))进料至碳回收单元234以与固体产物220混合来完成。因此,金属氧化物组分溶解在液体提取剂中,并随后例如通过过滤将含金属的液体提取剂239与碳分离。碳236(其可以是石墨性质的)可任选地被进一步处理以去除残留杂质,并随后作为最终产物离开该流程。

[0129] 化学循环系统200还包括金属还原单元240以从碳回收单元234接收金属氧化物中的金属,例如在含金属的液体提取剂239中,并还原其中的金属离子以形成还原态金属242。该金属还原单元可包含电化学电池,该电化学电池被配置为将该金属离子电化学还原为该还原态金属。或者,金属还原单元包括还原反应器,其被配置为例如用还原剂例如二氢或烃(例如甲烷)将金属氧化物中的金属化学还原为还原态金属。然后将在金属还原单元240中产生的还原金属242再循环至反应器202中的液态金属组合物206。

[0130] 在化学循环系统200中,液态金属组合物中的反应性金属依次被氧化、还原并再循环至反应器中的液态金属组合物。有利地,反应性金属因此在整个过程中不被消耗。系统200的另一个优点是产生固体碳产物的碳氧化物分解反应与金属还原反应分离,在所述金属还原反应中必须引入驱动整个吸热反应的能量。因此,这两种反应可以在专用的工艺单元中被分别优化。

[0131] 应当理解,可依分批反应的顺序逐步或连续或其任意组合来操作系统200。例如,可以连续或半连续地操作反应器202,连续或间歇地除去固体产物220并重新引入还原态金属242。固体产物可以被分批、半连续或连续加工方式加工成最终碳产物和再生金属。

[0132] 在图3所描绘的变体系统300中,省略了金属还原单元240。因此,液态金属组合物206中的反应性金属可以是牺牲还原剂金属242b,其根据需要溶解到液态金属组合物206中

以补充反应性金属含量。在反应器202中,金属242b优先被氧化成金属氧化物,并因此从液态金属组合物中被选择性地耗尽。牺牲金属作为氧化的金属产物239b离开该流程,其不被还原或再循环至反应器202。

[0133] 实施例

[0134] 参考以下实施例对本发明进行描述。应当理解所述实施例对于本文中所描述的发明是举例说明性的而非限制性的。

[0135] 材料

[0136] 镓(Ga)和铟(In)由Roto Metals提供,其引用纯度为99.99%。使用纯度为97%的铁。所有被提供的化学品均以收取时的原样被使用。

[0137] 实施例1.EGaIn合金的制备

[0138] 通过将化学计量(stoichiometric)量的Ga和In(75wt.%的Ga和25wt.%的In)组合来制备共晶镓-铟合金(EGaIn)。将组成金属在约200℃(高于In的熔点)的热板上混合,直到金属完全溶解并且呈现混合良好。然后让合金自然冷却。EGaIn的熔点为15.5℃,因此在室温下处于熔融状态。

[0139] 实施例2.鼓泡塔式反应器中CO_2在EGaIn上的分解

[0140] 由石英构造鼓泡塔式反应器(长30cm,内径1.0cm),以承受在高操作温度下的活性测试,从而提供高可见性,并提供耐腐蚀性(液态金属对其他金属具有腐蚀性)。用质量流控制器(mass flow controller)(Bronkhorst EL-FLOW;MFC)调节进入柱中的气流(gas flow),并用止回阀(non-returning valve)检查以防止反应物回流。为了分析气态产物,使用PerkinElmer Clarus 580online GC进行连续气相色谱测量。通过装备有k型热电偶(k-type thermocouple)并连接至温度控制器(temperature controller,TC)的外部分体式炉(split furnace)提供加热。反应器系统的示意图如图4所示。

[0141] 向反应器中装入EGaIn(约86g,如实施例1中所制备的)并加热至200℃。将CO_2和Ar(1:2v/v)的混合物在环境压力(ambient pressure)和约12sccm的流量(flow rate)下连续鼓泡通过液态金属相。虽然纯的CO_2进料预期会增强反应中的传质,但将CO_2进料与Ar平衡,以使得操作能够处于在线气相色谱仪的检测范围内。

[0142] 在反应器中的液态金属柱的顶部处积累的碳的形成被可见地观察到。在150分钟的时间内,碳形成速率作为时间的函数而提高,并继续达到319μmol/hr的稳定产碳速率(图5)。在反应器排出气体中,除未消耗的CO_2外,未检测到其他气体产物。在反应后使反应器及其内容物自然冷却,并从液态金属柱的顶部收集碳产物用于表征。

[0143] 在相同条件下进行24小时的第二次反应以确定在较长时间段内是否观察到任何失活。在第1、4和24小时的产碳速率示于表1。显然,在至少24小时内没有发生失活。

[0144] 表1

[0145]

时间(h)	1	4	24
产碳速率(μmol/h)	183	319	328

[0146] 实施例3.鼓泡塔式反应器中CO_2在Ga上的分解

[0147] 除了使用纯镓作为液态金属外,按照与实施例2相同的方法进行CO_2分解反应。纯镓的熔点为29.8℃,因此要注意不要使镓在反应装置中凝固。

[0148] 如图6所示,用纯Ga获得了与实施例2中的EGaIn类似的结果。对固体碳的选择性为

100％,并且再次获得约300μmol/h的稳态产碳速率。

[0149] 结果表明,镓是在两种反应中被氧化的金属元素,如方程式(1)所示。预期Ga由于其更高的还原电位将优先于In被氧化。

[0150] $4Ga+3CO_2 \rightarrow 2Ga_2O_3+3C$ (1)

[0151] 实施例4.温度效应的调研

[0152] 除了使用环境(室内)温度和500℃之间的不同反应温度外,按照与实施例2相同的方法在EGaIn上进行一系列的CO_2分解反应。在图7中可见,产碳速率随温度而提高。在图8中可见,通过阿伦尼乌斯模型(Arrhenius model)基于稳态分解速率并与温度相关联地计算速率常数(k)。经验计算得出CO_2在EGaIn上分解为固体碳的活化能为8.39kJ/mol。然而,在这一系列实验中,CO_2分解反应看来可以以两种方式进行。在较低温度下,即在100℃和200℃下,反应处于动力学控制的方式中,而在较高温度下反应变为传质限制的(mass transfer limited)。

[0153] 在图7中还可见,对固体碳的选择性直到400℃仍保持为定量的。然而,在500℃时,观察到对一氧化碳(CO)的显著选择性。这可以归因于方程(2)中所示的反向Boudouard反应。因此,对碳的选择性可以通过维持在400℃至500℃的阈值温度之下来最大化,在该阈值温度下,反向Boudouard反应变得显著。

[0154] $3\ CO_2+C \rightarrow 2\ CO$ (2)

[0155] 值得注意的是CO_2在室温下也在EGaIn上被活化和分解。在室温下的24小时鼓泡柱反应中,在EGaIn柱上方形成非常大量的碳,其为在柱顶部上厚度大于30 mm的离散固体层(与镓氧化物混合的碳)的形式。

[0156] 实施例5.基础探究—EGaIn的氧化

[0157] 为了阐明CO_2还原的机理,使用Kratos Axis Supra XPS谱仪,配备单色Al X射线源(hν=1486.6 eV)和同心半球形电子分析器,对EGaIn液态金属表面进行了原位XPS分析。获得EGaIn的一个崭新的金属表面对于绘制暴露于CO_2之前和之后的表面之间的有意义的比较是至关重要的。为此,制备EGaIn液态金属,并在氮气流下将其装载在手套箱中,并使用空气敏感输送器将其转移到分析池(analysis cell)中。使用这种加载过程并通过保持超高真空条件,在暴露于CO_2之前保持崭新金属表面用于分析。在分析过程中,分析室和反应室中的环境压力分别保持在低于1.0×10^{-8}和5.0×10^{-7} mbar,并且使用40 eV的通过能量(pass energy)对扫描进行记录。原位操作系统通过在大气压下引入CO_2/Ar气体进料并将卫星气体反应室(satellite gas reaction chamber)加热至200℃来复制鼓泡塔实验的反应条件。在不破坏真空的情况下,可用XPS对暴露于CO_2前后的EGaIn表面进行检测。

[0158] XPS测量结果表明,暴露于CO_2 30分钟之后,Ga氧化物含量提高,而In保持金属性:参见图9,其显示了Ga 3d区的XPS谱。表面的金属化Ga-In比例保持恒定。Ga氧化物含量的提高与鼓泡塔实验中得到的结果一致,表明使用纯液体Ga可实现CO_2还原。

[0159] 还检测了表面上碳的形成,如图10所示,其显示了C1s区的XPS谱。值得注意的是,外来碳存在于暴露于CO_2前的表面上。由于这是不可避免的,因此在暴露于CO_2之后的碳峰增大被认为指示该过程中碳的形成。未检测到其他碳物质的形成。

[0160] 实施例6.固体产品的表征

[0161] 用配备有Oxford XMax 30EDS检测器的FEI Verios 460L收集CO_2分解后获得的产

物(200℃,4h反应)的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,SEM)图像和能量色散X射线(energy dispersive X-ray,EDX)元素图谱。分别用Elstar透镜内二次电子检测器(TLD-SE)和30kV加速电压收集图像和图谱。

[0162] 使用EDX的元素图谱分析显示固体产物中大约为1:2的碳氧比例和2:3的镓氧比例。这些结果符合如方程式(1)所示的镓介导的CO_2分解为固体碳和镓氧化物的预期化学计量。

[0163] 使用装有532nm激光器的Horiba LabRam HR Evolution获得固体碳产物的拉曼光谱。相对强度比(I_D/I_G)基于从拉曼光谱获得的D带(起源于1325cm^{-1})和G带(起源于1600cm^{-1})的测量强度来计算。

[0164] 拉曼光谱中的相对强度(I_D/I_G=0.295)以及无序诱导的D带(在1325cm^{-1}处)和G带(在1600cm^{-1}处)两者的位置是石墨碳的特征:参见图11。

[0165] 实施例7.鼓泡塔式反应器中CO在EGaIn上的分解

[0166] 除进料气体为CO和Ar(1:9v/v)混合物形式的一氧化碳(代替二氧化碳)之外,按照与实施例2相同的方法进行分解反应。用CO_2和Ar(1:9v/v)混合物进行对比反应。

[0167] 在图12中可见,CO被发现以比CO_2显著更高的速率分解为碳。在低反应物浓度下,尽管仍可以目视观察到碳的形成,CO_2的转化率过小以致无法通过GC准确检测。结果表明,一氧化碳和二氧化碳都可以在含镓的液态金属上被分解为固体碳。对于一氧化碳,反应将是根据方程式(3)的。

[0168] $2Ga+3CO \rightarrow Ga_2O_3+3C$ (3)

[0169] 实施例8.鼓泡塔式反应器中CO_2在Ga-In-Fe合金上的分解

[0170] 通过将铁金属以5wt.%Fe的量溶解在EGaIn中制备含铁液态金属(Fe-EGaIn)。然后除了在鼓泡塔式反应器中使用Fe-EGaIn作为液态金属之外,按照与实施例2相同的方法进行分解反应。

[0171] 与不含铁的EGaIn相对比的结果显示于图13中。铁的添加导致在稳态下的碳形成速率加倍。对碳的选择性依然是定量的。不希望受限于任何理论,提议获得更高的反应速率是因为与镓相比,铁优先被氧化。

[0172] 实施例9.鼓泡塔式反应器中CO_2在含有不同合金金属Fe合金的Ga-In上的分解

[0173] 通过将合金金属溶解在EGaIn中来制备含有5wt.%的合金金属(锌、铝或铁)的液态金属。然后,除了在鼓泡塔式反应器中使用含有合金金属的液态金属之外,按照与实施例2相同的方法进行分解反应。

[0174] 与没有合金金属的EGaIn相对比的结果显示于图14中。在200℃时,铁或铝的添加显著提高了稳态下的碳形成速率,而锌没有积极的影响。对碳的选择性依然是定量的。结果与铁和铝与镓相比优先被CO_2氧化相一致。

[0175] 在400℃下,当使用含5wt.%Fe的EGaIn时,碳的形成速率极高,证实了使用对CO_2氧化具有良好敏感性的合金金属的有利效果。当铁以2.5和7.5wt.%的量包含在EGaIn中时,也形成碳。

[0176] 使用拉曼光谱分析将CO_2与400℃下含5wt.%Fe的EGaIn反应所生成的碳,显示石墨碳的D和G带特征。

[0177] 使用X射线衍射(XRD)对反应后液态金属合金的分析表明形成了$FeGa_3$金属间合

金,如图15所示。

[0178] 实施例10.基础探究-含铁的EGaIn的氧化

[0179] 为了阐明通过含有5wt.%铁的EGaIn还原CO_2的机理,进行如实施例5中所述的原位XPS分析以探究当与CO_2接触时合金化液态金属表面上的物质。XPS测量结果表明,暴露于CO_2 30分钟之后,在表面上形成了铁氧化物:参见图16,其显示了Fe2p区的XPS谱。Fe氧化物的形成表明,当包含在液态金属组合物中时铁可以被CO_2氧化,并且指示当包含在镓基液态金属组合物中时,与镓相比,铁优先被氧化。

[0180] 实施例9.镓氧化物的电还原

[0181] 镓氧化物的电还原在暴露面积为0.28cm^2的玻璃碳电极(glassy carbon electrode)上进行。将镓氧化物溶解在包含1M H_2SO_4的水溶液中。使用CHI680 Amp Booster进行线性扫描伏安法测量(linear sweep voltammetry measurements)。在水溶液中以Ag/AgCl为参比电极,并以铂丝为对电极(counter electrode)进行电位测量。

[0182] 如图17所示,与不含镓的1M H_2SO_4参比溶液的析氢反应起始电位相比,发现镓沉积反应的起始电位(onset potential)为显著更小的负电位(相对于Ag/AgCl)。这一发现强调了将反应后的镓再生并在化学循环过程中关闭循环的可行性。

[0183] 此外,镓还原也在双电极系统(玻璃碳工作电极,铂丝电极既作为对电极也作为参比电极)中进行,其更接近于可能的实施方法。在此测量到-1.57V的起始电位,而在-2.5V下获得20mA/cm^2的电流密度。使用电化学方法来还原所产生的镓氧化物容许采用对已建立的与可再生能源相容的反应器设计。

[0184] 还证明了被氧化的镓离子可以从氯化镓水溶液中以高法拉第效率(faradaic efficiency)(c.a.70%)被电还原为镓金属。结果表明,镓氧化物也可以被提取到盐酸中用于电解再生,以在化学循环过程中形成金属镓。

[0185] 本领域技术人员将理解,本文之所描述的发明易于被进行除已被具体描述的那些之外的变化和修改。应当理解,本发明包括落入本发明的精神和范围内的所有此类变化和修改。

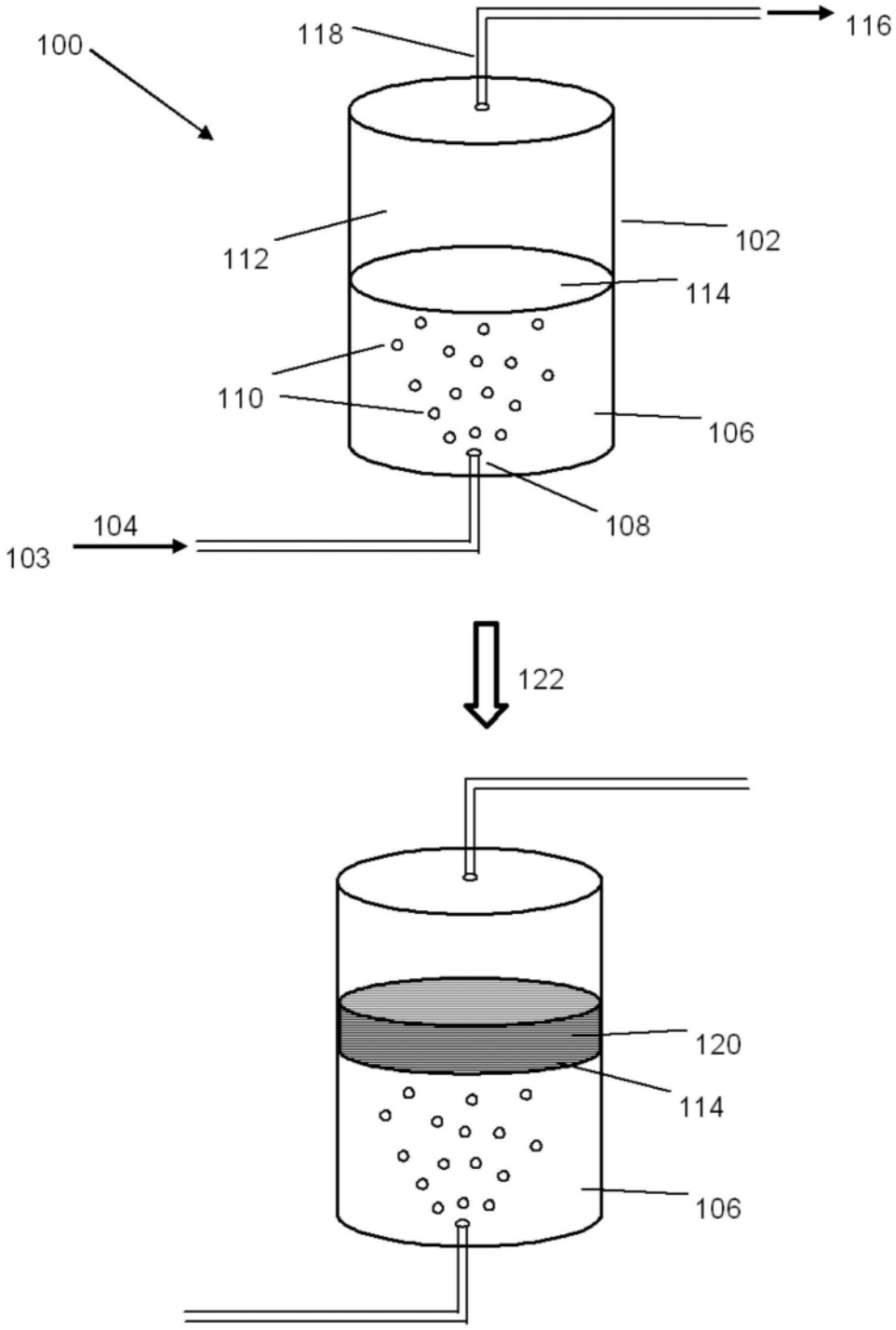


图1

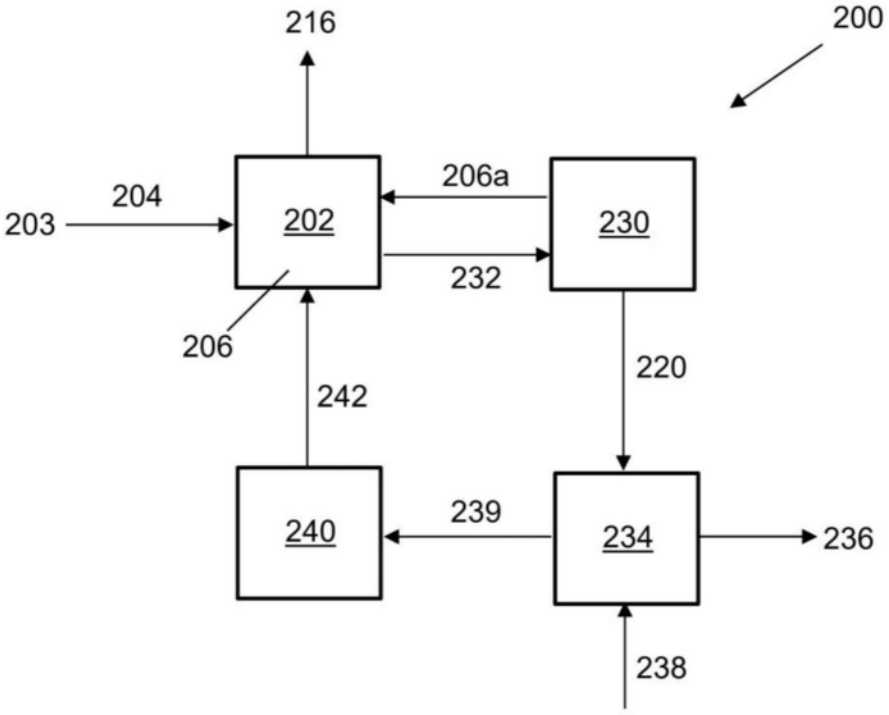

216
200
204
203
202
206a
230
232
206
220
242
240
239
234
236
238

图2

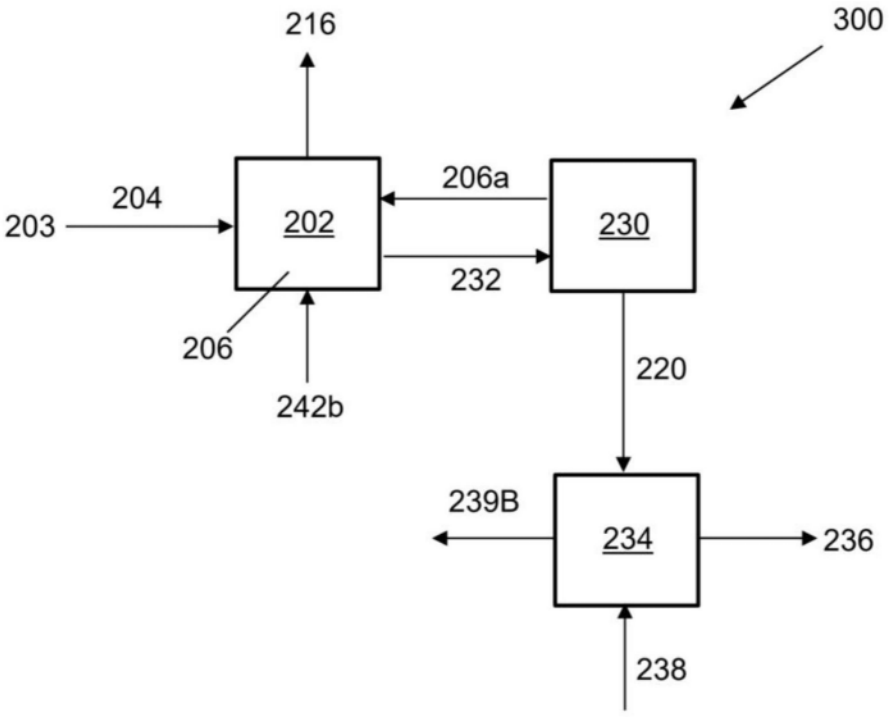

216
300
204
203
202
206a
230
232
206
220
242b
239B
234
236
238

图3

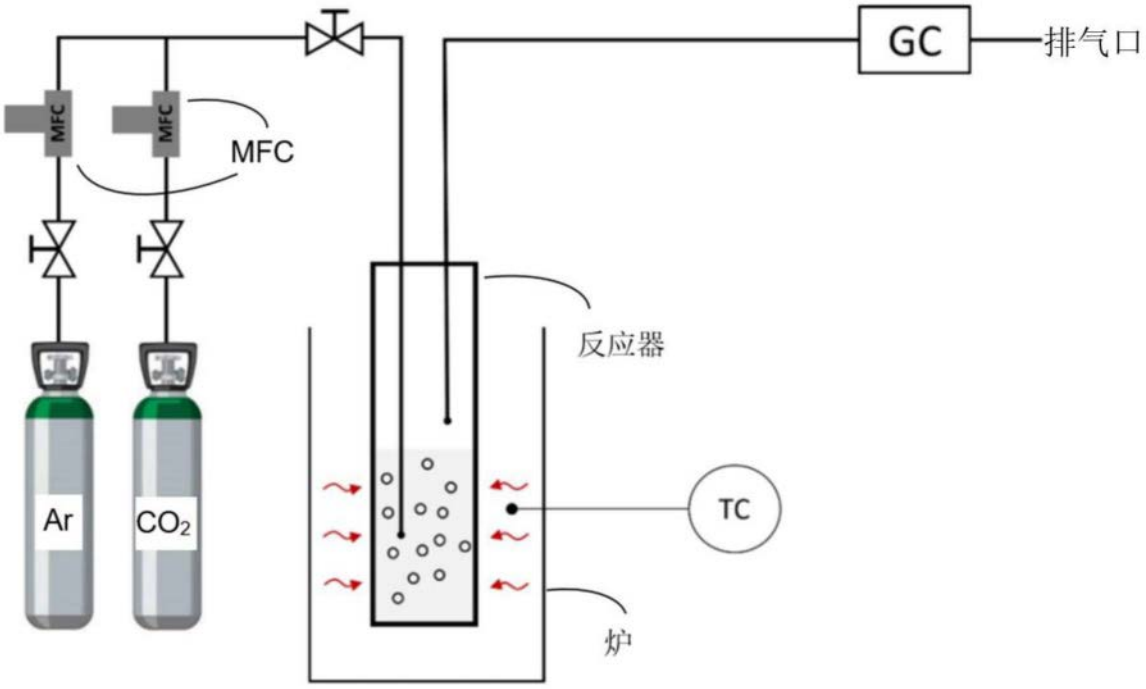

GC
排气口
MFC
MFC
MFC
反应器
Ar
CO_2
TC
炉

图4

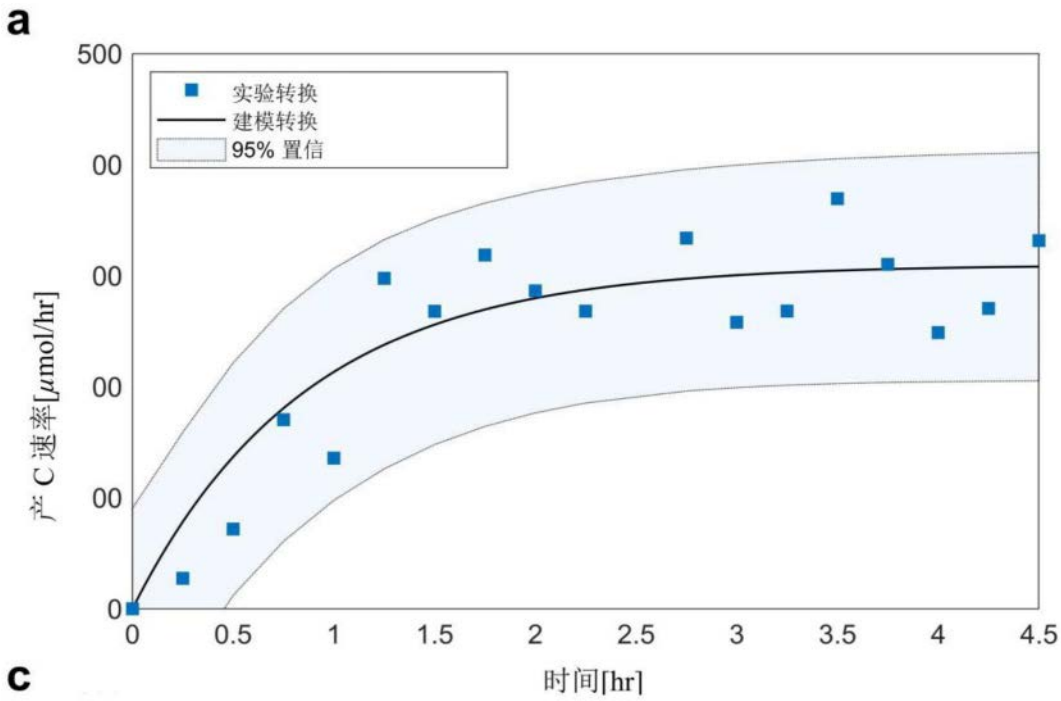

a
500
00
00
00
00
0
实验转换
建模转换
95% 置信
产 C 速率[μmol/hr]
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
时间[hr]
c

图5

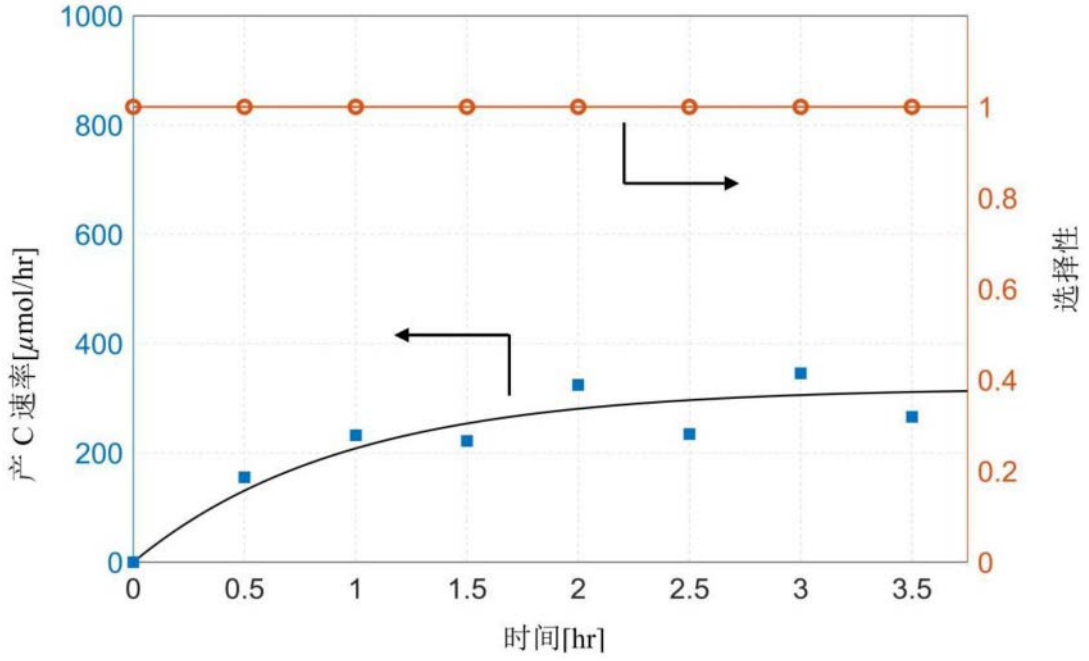

1000
800
600
400
200
0
产 C 速率[μmol/hr]
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
选择性
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
时间[hr]

图6

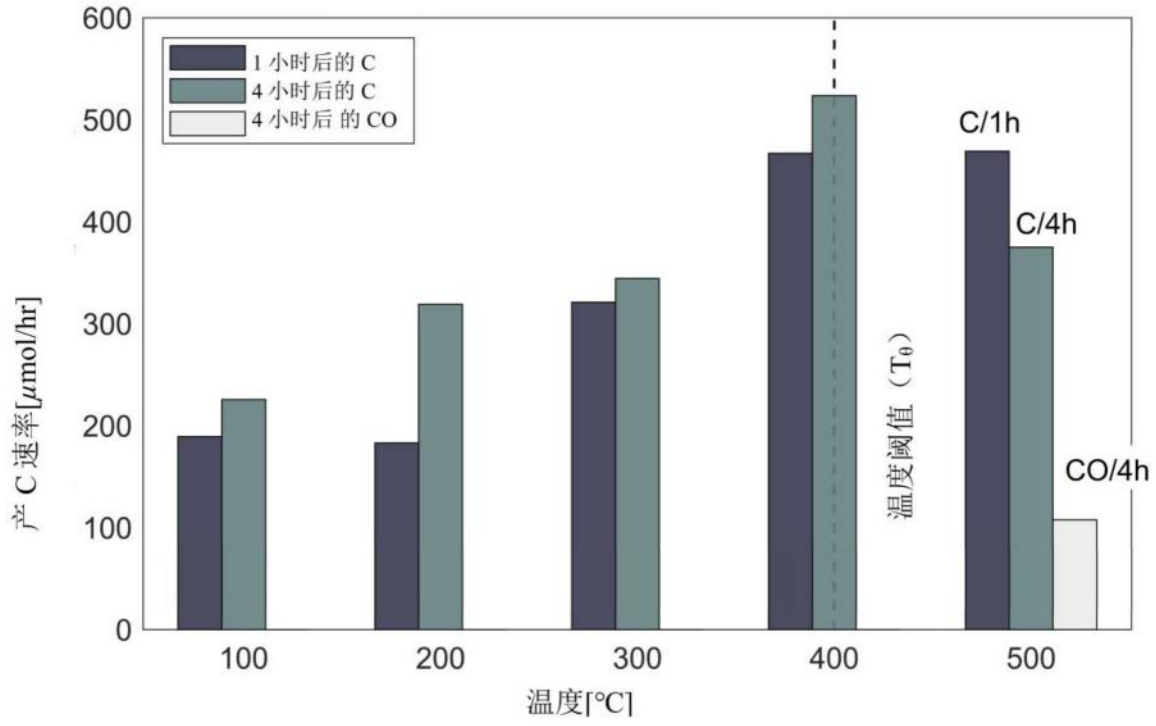

600
500
400
300
200
100
0
产 C 速率[μmol/hr]
1 小时后的 C
4 小时后的 C
4 小时后 的 CO
C/1h
C/4h
CO/4h
温度阈值（T0）
100
200
300
400
500
温度[°C]

图7

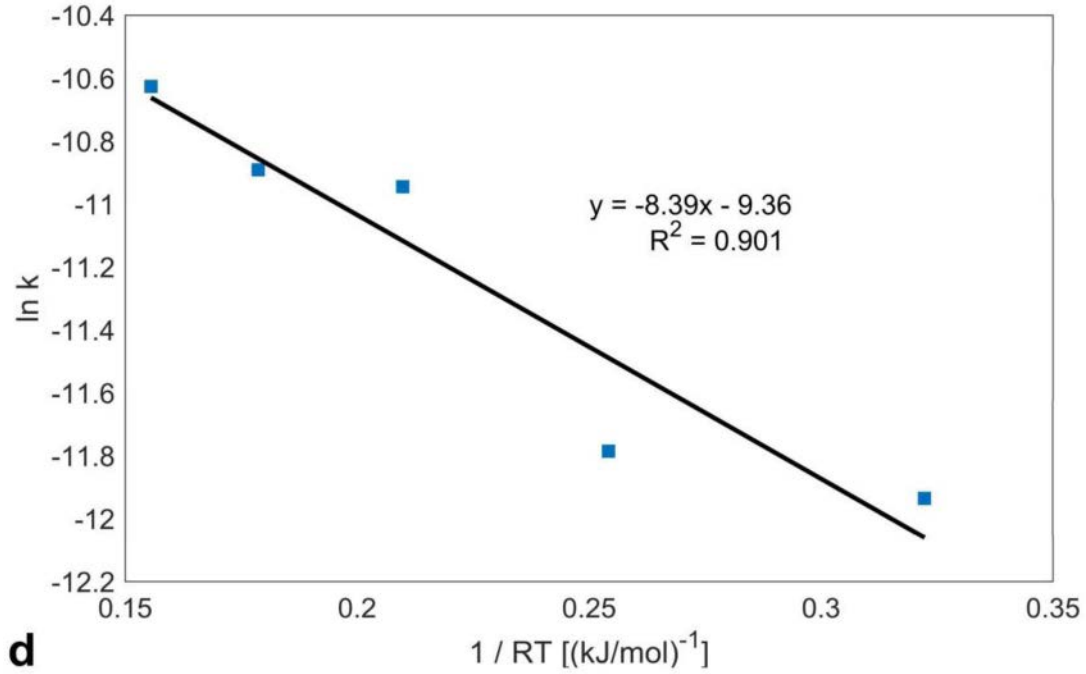

-10.4
-10.6
-10.8
-11
-11.2
-11.4
-11.6
-11.8
-12
-12.2
ln k
y = -8.39x - 9.36
R2 = 0.901
0.15
0.2
0.25
0.3
0.35
1 / RT [(kJ/mol)-1]
d

图8

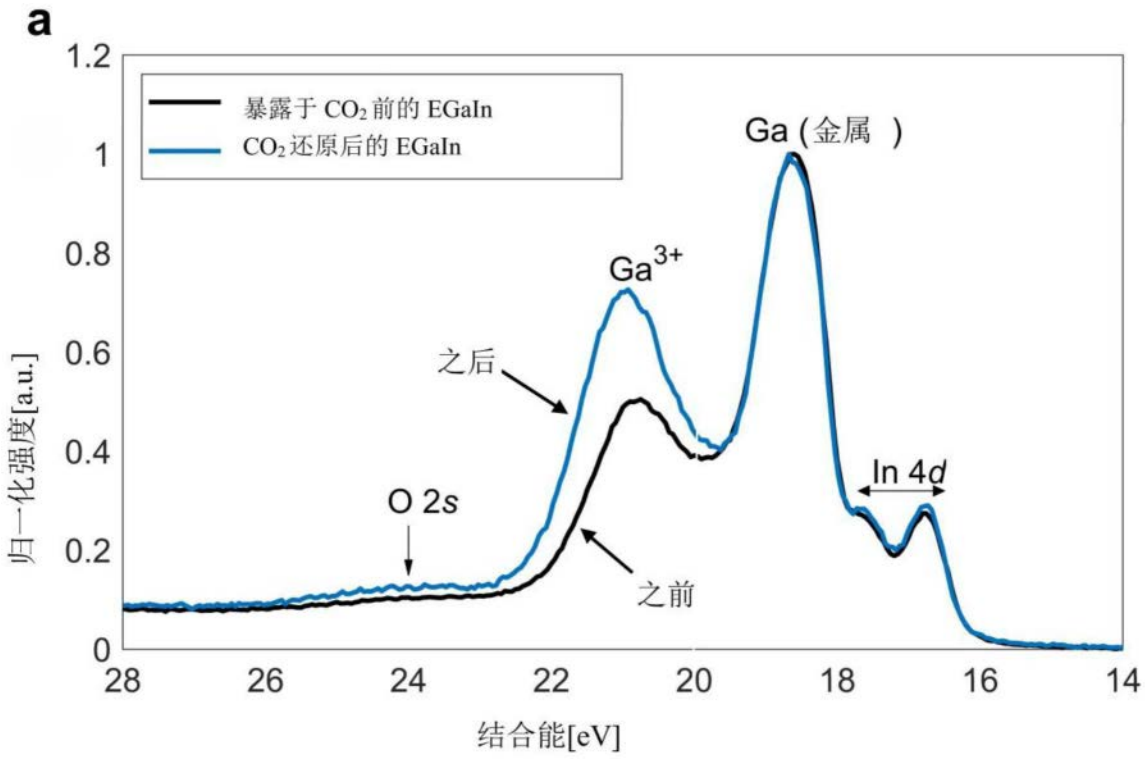

a
暴露于 CO2 前的 EGaIn
CO2 还原后的 EGaIn
Ga (金属)
Ga3+
之后
O 2s
In 4d
之前
归一化强度[a.u.]
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
28
26
24
22
20
18
16
14
结合能[eV]

图9

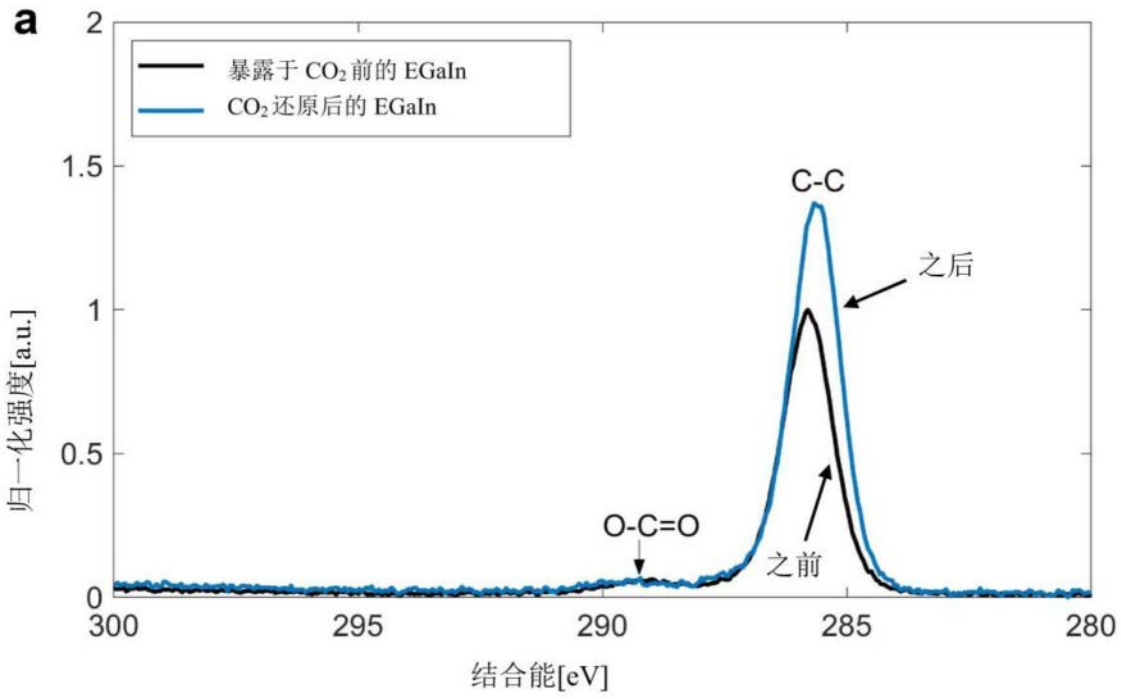

a
暴露于 CO_2 前的 EGaIn
CO_2 还原后的 EGaIn
C-C
之后
之前
O-C=O
归一化强度[a.u.]
结合能[eV]
2
1.5
1
0.5
0
300
295
290
285
280

图10

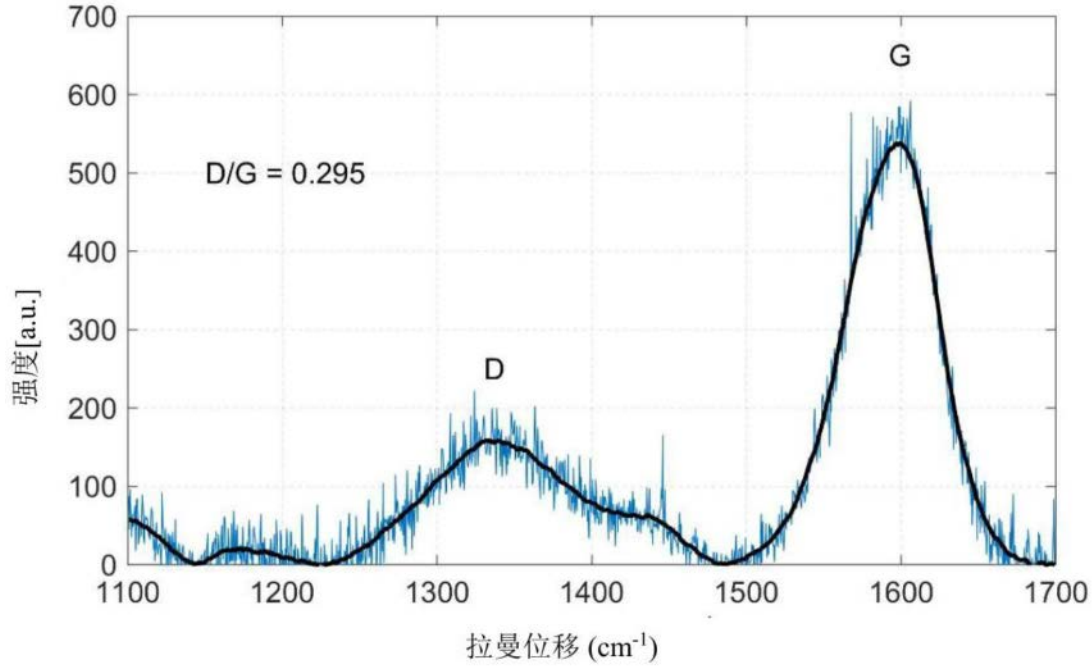

D/G = 0.295
D
G
强度[a.u.]
拉曼位移 (cm^{-1})
700
600
500
400
300
200
100
0
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700

图11

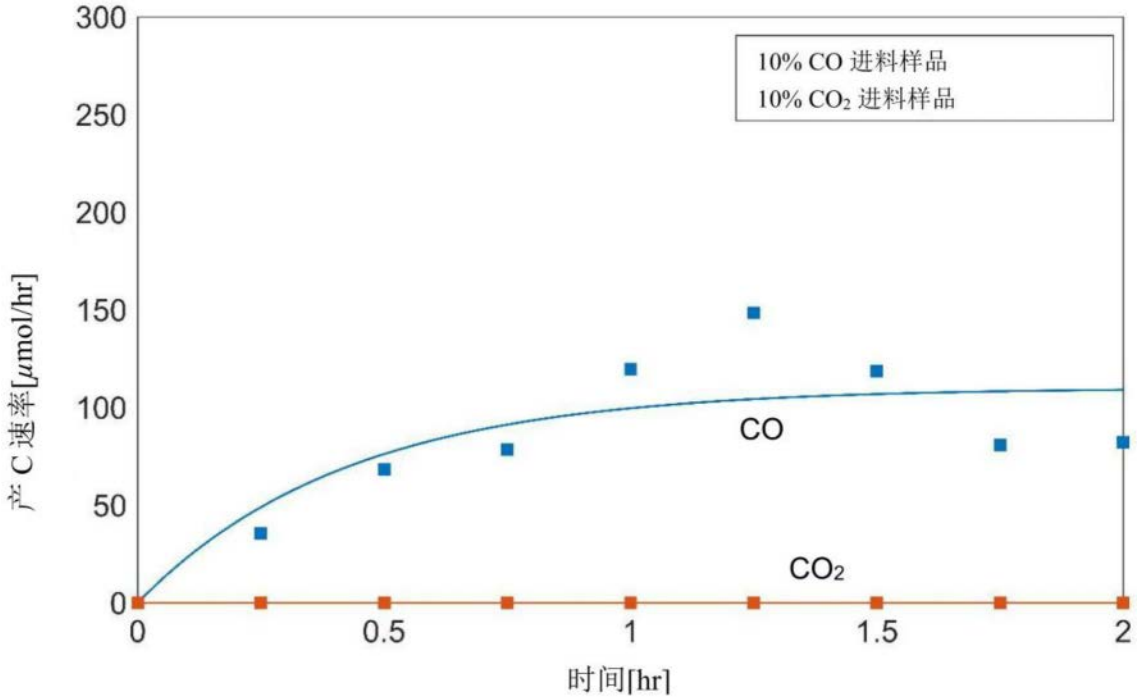

10% CO 进料样品
10% CO2 进料样品
CO
CO2
产 C 速率[μmol/hr]
时间[hr]
300
250
200
150
100
50
0
0
0.5
1
1.5
2

图12

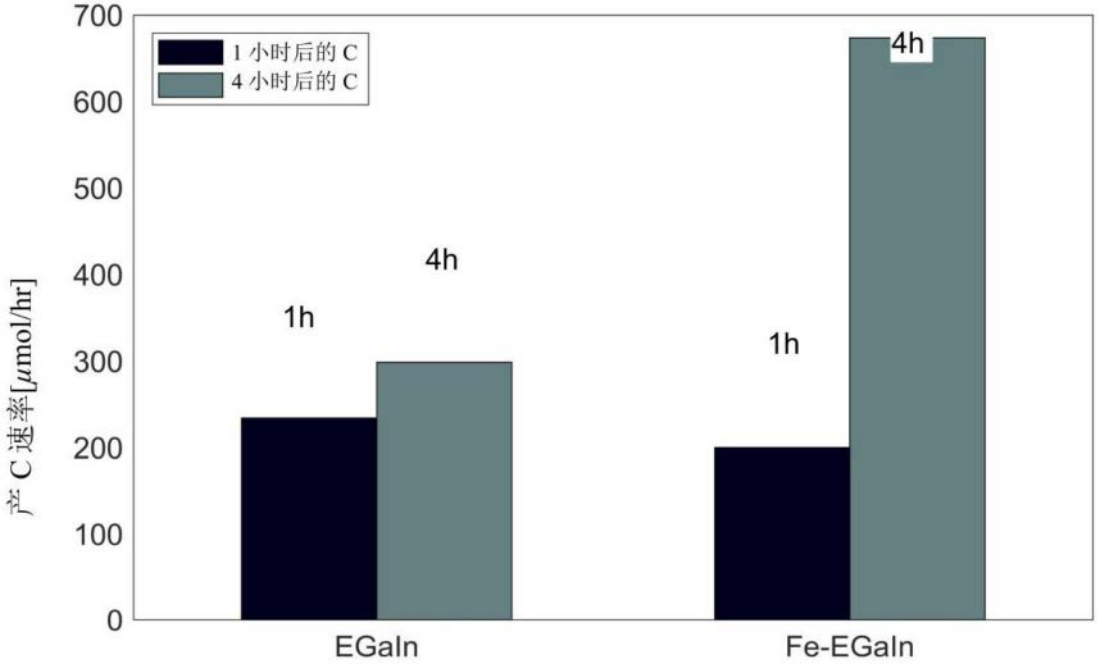

1 小时后的 C
4 小时后的 C
产 C 速率[μmol/hr]
1h
4h
1h
4h
EGaIn
Fe-EGaIn
700
600
500
400
300
200
100
0

图13

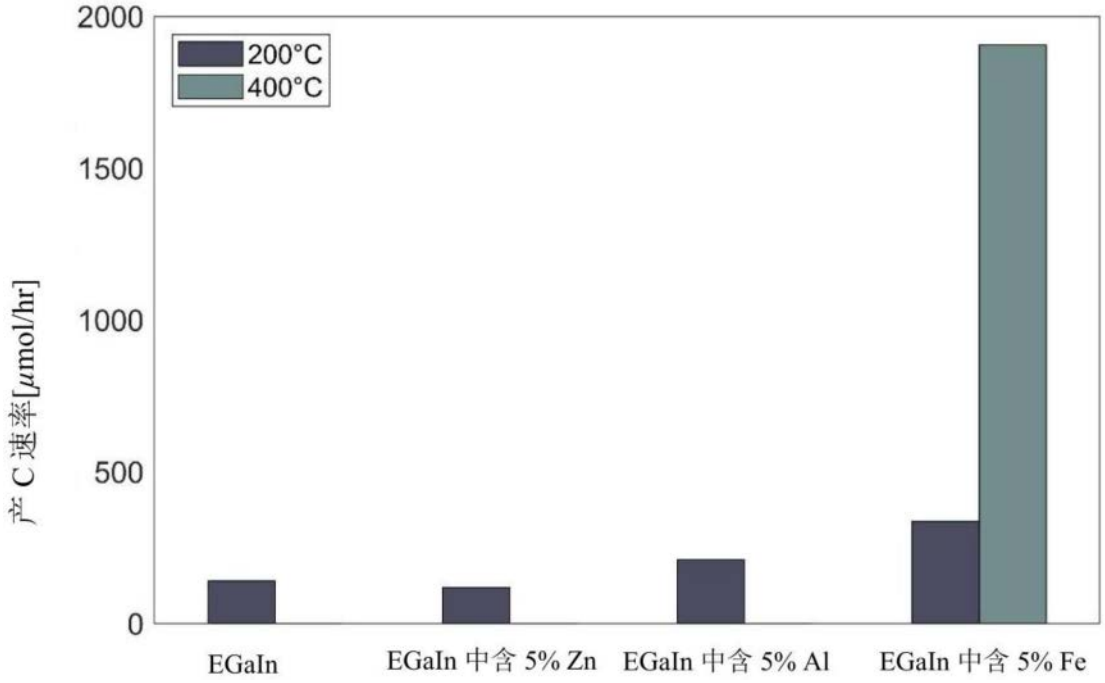

2000
1500
1000
500
0
200°C
400°C
产 C 速率[μmol/hr]
EGaIn
EGaIn 中含 5% Zn
EGaIn 中含 5% Al
EGaIn 中含 5% Fe

图14

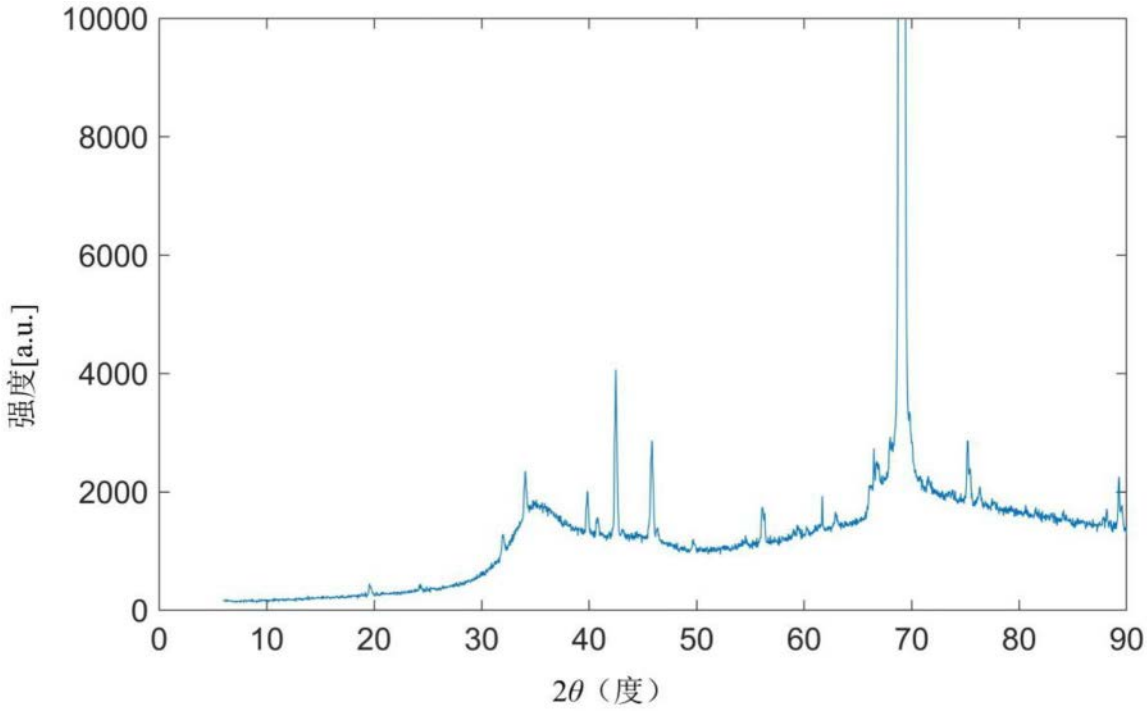

10000
8000
6000
4000
2000
0
强度[a.u.]
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ（度）

图15

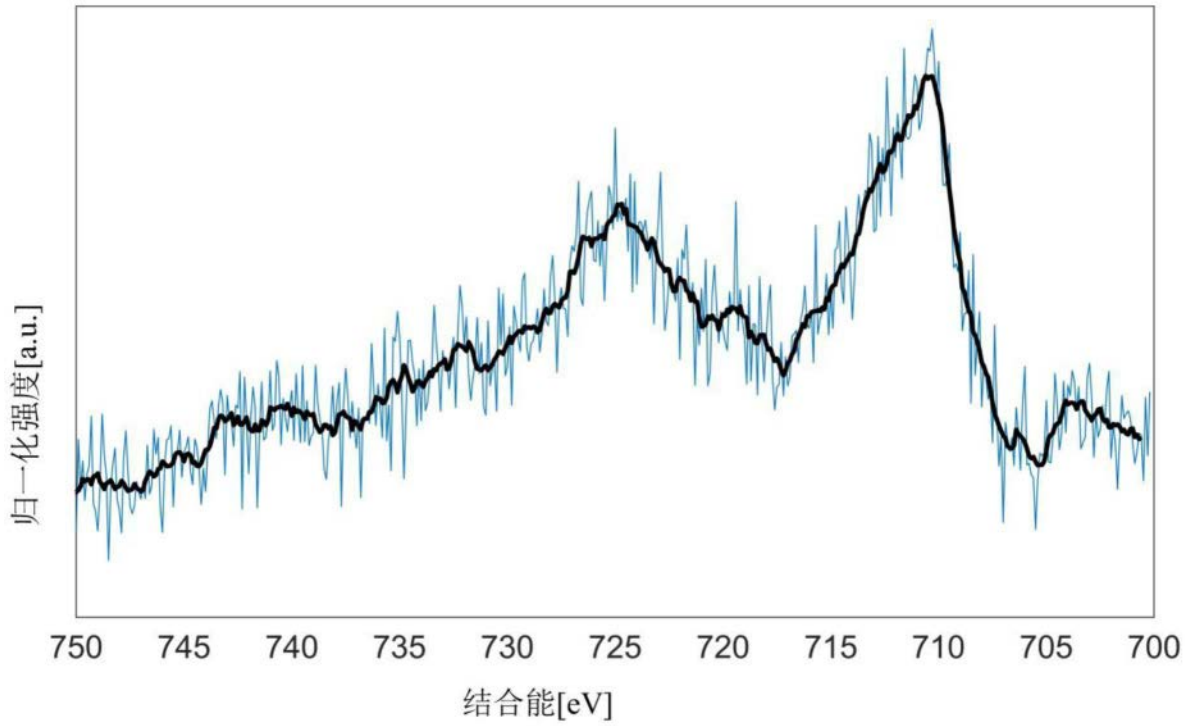

归一化强度[a.u.]
750
745
740
735
730
725
720
715
710
705
700
结合能[eV]

图16

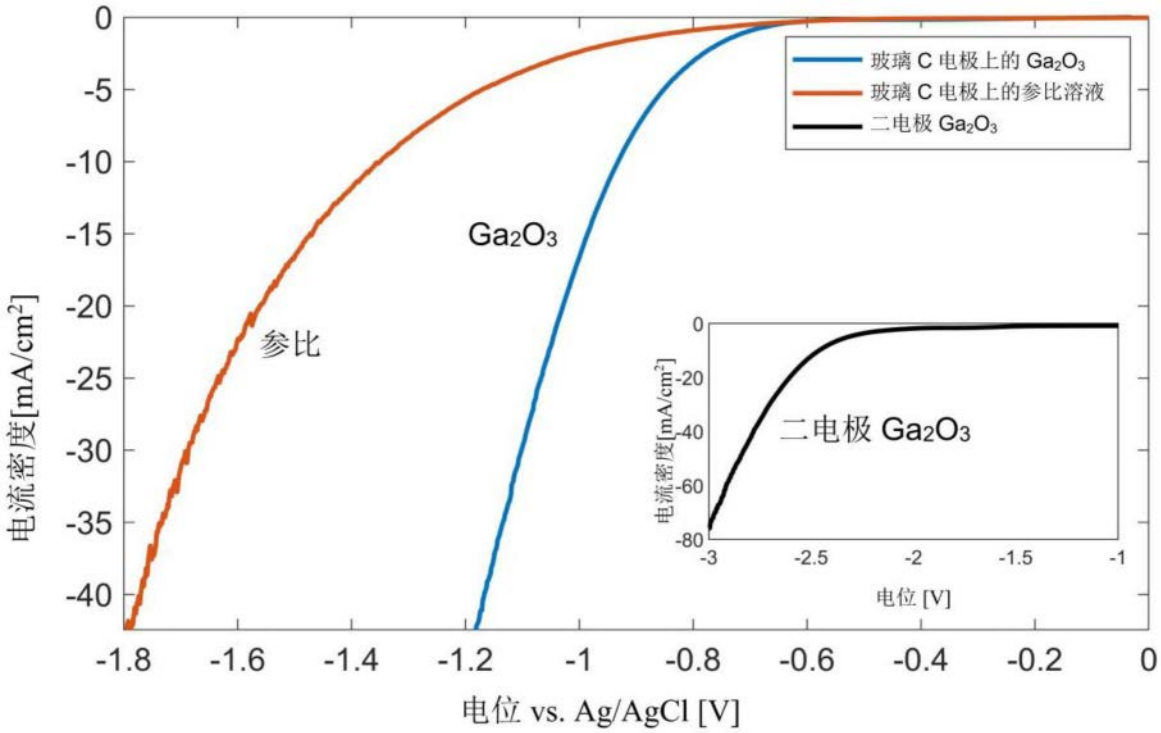

玻璃 C 电极上的 Ga2O3
玻璃 C 电极上的参比溶液
二电极 Ga2O3
Ga2O3
参比
电流密度[mA/cm²]
0
-5
-10
-15
-20
-25
-30
-35
-40
-1.8
-1.6
-1.4
-1.2
-1
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0
电位 vs. Ag/AgCl [V]
二电极 Ga2O3
电流密度[mA/cm²]
0
-20
-40
-60
-80
-3
-2.5
-2
-1.5
-1
电位 [V]

图17