



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119403619 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 07

(21) 申请号 202380018701.5

(22) 申请日 2023.02.08

(30) 优先权数据

63/307,881 2022.02.08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2023/051130 2023.02.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/152659 EN 2023.08.17

(71) 申请人 斯万特有限公司

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省V5J 0B6

(72) 发明人 欧米德·加法里尼克 高岩

乔尔·西泽龙

(74) 专利代理机构 北京乾诚五洲知识产权代理
有限责任公司 11042

专利代理师 付晓青 杨玉荣

(51) Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/60 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

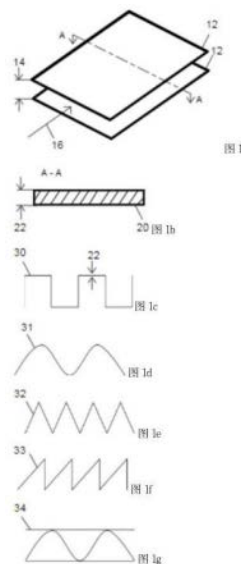
权利要求书4页 说明书20页 附图7页

(54) 发明名称

用于使用湿度摇摆再生步骤的气体分离的
聚合胺吸附剂

(57) 摘要

本发明公开了用于吸附气体分离方法的、具有对水分和/或氧气的增强稳定性的聚合胺固体吸附剂。聚合胺固体吸附剂能够支承在多孔支承件上或集成在固体多孔聚合物网络中。吸附气体分离器能够采用具有这种聚合胺固体吸附剂的接触器,用于从多组分气体流中分离组分。



1. 一种固体吸附剂包括：
聚合胺，该聚合胺的平均分子量大于2000道尔顿，
其中，所述固体吸附剂不溶于水，并形成多孔网络，以及
所述固体吸附剂为颗粒或膜或片材的形式。
2. 如权利要求1所述的固体吸附剂，其中：所述聚合胺包括第一可溶性结构域和第二不溶性结构域。
3. 如权利要求1或2所述的固体吸附剂，其中：所述聚合胺包括伯胺和仲胺，所述伯胺和所述仲胺的组合的质量分数相对于所述聚合胺的质量大于6%质量分数的氮。
4. 如权利要求3所述的固体吸附剂，其中：所述聚合胺还包括具有摩尔分数的叔胺，所述摩尔分数小于在所述聚合胺中的氮的20%摩尔分数。
5. 如权利要求1-4任意一项所述的固体吸附剂，其中：所述固体吸附剂的平均孔隙体积大于0.2ml/g。
6. 如权利要求5所述的固体吸附剂，其中：所述固体吸附剂的平均孔隙体积在0.3ml/g-1.5ml/g的范围内。
7. 如权利要求1-6任意一项所述的固体吸附剂，其中：所述固体吸附剂的平均BET表面积在4m²/g-500m²/g的范围内。
8. 如权利要求7所述的固体吸附剂，其中：所述固体吸附剂的平均BET表面积在20m²/g-300m²/g的范围内。
9. 如权利要求1-8任意一项所述的固体吸附剂，其中：所述固体吸附剂具有在10纳米-200纳米范围内的平均孔径，该平均孔径使用氮吸附等温线来测量。
10. 如权利要求1-9任意一项所述的固体吸附剂，其中：当所述固体吸附剂为颗粒形式时，所述颗粒的平均颗粒尺寸在0.2微米-40微米的范围内。
11. 如权利要求1-10任意一项所述的固体吸附剂，其中：所述聚合胺包括由乙烯基胺和二乙烯基单体反应形成的共聚物，还包括相互连接的多孔结构。
12. 如权利要求1-10任意一项所述的固体吸附剂，其中：所述聚合胺包括烯丙胺和二乙烯基苯 (DVB) 的共聚物。
13. 如权利要求1-10任意一项所述的固体吸附剂，其中：所述聚合胺包括乙烯亚胺和二乙烯基苯 (DVB) 的共聚物。
14. 如权利要求1-10任意一项所述的固体吸附剂，其中：所述聚合胺支承在多孔支承件上。
15. 如权利要求14所述的固体吸附剂，其中：所述多孔支承件是不溶于水的。
16. 如权利要求14所述的固体吸附剂，其中：所述聚合胺包括利用C10-C16烷基醇官能化的聚乙烯亚胺。
17. 如权利要求16所述的固体吸附剂，其中：所述多孔支承件是不溶于水的。
18. 如权利要求12-15任意一项所述的固体吸附剂，其中：所述多孔支承件是多孔无机固体支承件，该多孔无机固体支承件的孔隙体积在0.3ml/g-1.5ml/g范围内。
19. 如权利要求18所述的固体吸附剂，其中：所述多孔支承件是多孔无机固体支承件，该多孔无机固体支承件的孔隙体积在0.7ml/g-1.5ml/g范围内。
20. 如权利要求16所述的固体吸附剂，其中：长链烷基基团与胺基团的摩尔比在10%-

25%的范围内。

21. 如权利要求16所述的固体吸附剂,其中:所述聚乙烯亚胺通过与烷基环氧化物反应而官能化。

22. 如权利要求1-21任意一项所述的固体吸附剂,其中:所述固体吸附剂为自支承片材或吸附剂构型的形式,具有在0.1mm-3mm范围内的厚度。

23. 如权利要求22所述的固体吸附剂,其中:所述自支承片材或所述吸附剂构型还包括多孔网络结构,该多孔网络结构具有相互连接的初级孔网络和次级孔网络,所述初级孔网络具有平均直径大于1微米但小于30微米的初级孔,所述次级孔网络具有平均直径在10-200纳米范围内的次级孔孔径。

24. 如权利要求1-23任意一项所述的固体吸附剂,还包括:用于支承所述固体吸附剂的多孔支承片材。

25. 如权利要求1-24任意一项所述的固体吸附剂,其中:所述固体吸附剂的CO₂平衡容量与热容量的比率在15-40cc STP CO₂/(J/K)之间,所述固体吸附剂的每单位热容量,其中所述平衡容量在50°C下在15%CO₂供给混合物下测量。

26. 一种固体吸附剂包括:

聚合胺,该聚合胺形成多孔固体,该聚合胺的特征在于:

(a) CO₂平衡容量,其中,所述固体吸附剂的CO₂平衡容量与热容量的比率在15-40cc STP CO₂/(J/K)之间,所述固体吸附剂的每单位热容量,其中,所述平衡容量在50°C下在15%CO₂供给混合物下测量;

(b) 动力学吸附速率,其中,当与CO₂混合物接触时,所述动力学吸附速率大于0.03mmol/g/s,所述CO₂混合物包括15%的CO₂以及在30°C-50°C之间的温度;

(c) CO₂的吸附热,其中,所述CO₂的吸附热在吸附的CO₂的70-120kJ/mol之间。

27. 如权利要求26所述的固体吸附剂,其中:所述固体吸附剂的特征还在于,在50000个操作循环之后吸附容量降低小于吸附容量的10%,在所述操作中,所述固体吸附剂暴露于再生步骤,所述再生步骤处于在90°C-130°C之间的范围内的温度以及在50%-100%范围内的相对湿度。

28. 如权利要求26或28所述的固体吸附剂,其中:所述聚合胺是乙烯基胺和具有伯胺基团和/或仲胺基团的二乙烯基单体的共聚物,以及相互连接的多孔结构。

29. 如权利要求26所述的固体吸附剂,其中:所述聚合胺还包括交联剂,该交联剂包括丙烯亚胺和二乙烯基苯的共聚物。

30. 如权利要求28所述的固体吸附剂,其中:乙烯基胺和二乙烯基单体的共聚物是乙烯亚胺和二乙烯基苯的共聚物。

31. 如权利要求26所述的固体吸附剂,其中:所述聚合胺还包括支承在多孔支承件上的接枝烷基胺,所述多孔支承件的孔隙体积在0.7ml/g-1.5ml/g的范围内,且在胺基团上的接枝官能团包括疏水基团。

32. 如权利要求26-31任意一项所述的固体吸附剂,其中:所述聚合胺是支承在多孔有机固体支承件或多孔无机固体支承件上的、利用C10-C16烷基醇来官能化的聚乙烯亚胺。

33. 如权利要求32所述的固体吸附剂,其中:所述聚乙烯亚胺通过在低于环境温度下与烷基-环氧化物反应而官能化。

34. 一种吸附气体接触器包括:

多个吸附剂片材,各吸附剂片材包括如权利要求1-33任意一项所述的固体吸附剂,所述吸附剂片材的厚度在0.1mm-3mm的厚度范围内,或者优选是在0.2mm-1mm的范围内,并定位成在所述多个吸附剂片材之间形成通道,以使得气流能够在所述吸附剂片材之间流动和与所述吸附剂片材接触。

35. 一种吸附气体接触器包括:

多个吸附剂片材,该多个吸附剂片材中的各吸附剂片材包括固体吸附剂,各所述吸附剂片材的厚度在0.1mm-3mm的厚度范围内,并定位成在所述多个吸附剂片材之间形成通道,以使得气流能够在所述吸附剂片材之间流动,并与所述吸附剂片材接触,以及

其中,所述固体吸附剂片材的密度在 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,并包括聚合胺聚合物,该聚合胺聚合物具有大于5重量%的、来自伯胺或仲胺官能团的氮,所述聚合胺由分子量小于100道尔顿的乙烯基胺单体和分子量大于100道尔顿的二乙烯基单体形成为共聚物,或者由水溶性聚合胺与长链烷基(8个碳或更多个碳)基团的反应而形成。

36. 如权利要求35所述的吸附气体接触器,其中:所述固体吸附剂包括吸附剂颗粒,该吸附剂颗粒的平均颗粒尺寸在0.2-40微米的范围内。

37. 如权利要求35或36所述的吸附气体接触器,其中:所述吸附剂片材压花,和/或具有用于在所述多个堆垛的吸附剂片材之间形成所述通道的凸起。

38. 如权利要求35、36或37所述的吸附气体接触器,其中:所述多个堆垛的吸附剂片材中的至少一些具有非平面形横截面,用于在产生所述多个堆垛的吸附剂片材之间的所述通道,其中,所述非平面形横截面是波状、正弦波、方波、三角波或锯齿波的横截面。

39. 如权利要求35或36所述的吸附气体接触器,还包括:在多个所述吸附剂片材之间具有通道空隙率,其中,所述通道空隙率在20%-80%的范围内,或者优选是在30%-75%的范围内。

40. 如权利要求35-39任意一项所述的吸附气体接触器,其中:所述多个吸附片各自的厚度在0.2mm-1mm的范围内。

41. 一种吸附气体分离方法,用于从包括至少第一组分和第二组分的多组分流体流中分离第一组分,所述方法包括:

(a) 提供吸附气体接触器,该吸附气体接触器包括如权利要求1-33任意一项所述的固体吸附剂;

(b) 使所述多组分流体流流过所述吸附气体接触器,将来自所述多组分流体流的所述第一组分的至少一部分吸附在所述固体吸附剂上,形成第一产物流,并从所述吸附气体接触器中回收所述第一产物流,其中,所述第一产物流相对于所述多组分流体流减少所述第一组分;以及

(c) 解吸吸附在所述固体吸附剂上的所述第一组分的至少一部分,从而形成第二产物流,并从所述吸附气体接触器中回收所述第二产物流,其中,所述第二产物流相对于所述多组分流体流富含所述第一组分。

42. 如权利要求41所述的吸附气体分离方法,其中:所述吸附气体接触器是如权利要求35-39任意一项所述的吸附气体接触器。

43. 如权利要求41或42所述的吸附气体分离方法,还包括:在步骤(b)中使得所述固体

吸附剂暴露于第一相对湿度,其中,所述第一相对湿度是至少20%的相对湿度,在所述吸附气体接触器的进口处测量。

44. 如权利要求43所述的吸附气体分离方法,还包括:在步骤(c)中使得所述固体吸附剂暴露于第二相对湿度,其中,所述第二相对湿度大于所述第一相对湿度。

45. 如权利要求41-44任意一项所述的吸附气体分离方法,其中:在步骤(b)中,所述吸附在第一温度下进行,且在步骤(c)中,所述解吸在第二温度下进行,所述第二温度大于所述第一温度。

46. 如权利要求41-45任意一项所述的吸附气体分离方法,还包括:在步骤(c)中,使得再生流进入所述吸附气体接触器,所述再生流包括蒸汽或者基本由蒸汽构成。

47. 如权利要求41所述的吸附气体分离方法,还包括:在步骤(c)中,在使得所述再生流进入所述吸附气体接触器之前,控制所述再生流,以使得该再生流的蒸汽分压等于或大于0.3巴绝对压力。

48. 如权利要求41所述的吸附气体分离方法,在步骤(c)之后还包括步骤(d),其中,该步骤(d)包括:将所述固体吸附剂暴露于第三相对湿度,所述第三相对湿度小于所述第二相对湿度;形成第三产物流;以及从所述吸附气体接触器中回收所述第三产物流。

49. 如权利要求48所述的吸附气体分离方法,还包括:在步骤(d)中,使得调节流进入所述吸附气体接触器,所述调节流包括空气流、惰性气体流和氮气流中的至少一种。

50. 如权利要求41-49任意一项所述的吸附气体分离方法,其中:在步骤(b)中,使所述多组分流体流流过所述吸附气体接触器包括:使所述固体吸附剂与所述多组分流体流在大约1巴绝对压力和大约2巴绝对压力之间的压力下接触。

51. 如权利要求41-50任意一项所述的吸附气体分离方法,其中:在步骤(b)中,使所述多组分流体流流过所述吸附气体接触器包括:使所述多组分流体流在大约10°C和大约90°C之间的温度下流过所述吸附气体接触器。

52. 如权利要求41-51任意一项所述的吸附气体分离方法,其中:所述多组分流体流是空气流、燃烧气流、烟道气流、酸性气流和/或处理气流中的至少一种。

53. 如权利要求52所述的吸附气体分离方法,其中:所述多组分流体流包括水或蒸汽。

54. 如权利要求41-53任一项所述的吸附气体分离方法,其中:所述第一组分是二氧化碳、二氧化硫或氮氧化物,且所述第二组分是氮气。

用于使用湿度摇摆再生步骤的气体分离的聚合胺吸附剂

技术领域

[0001] 本发明的实施例总体涉及固体胺吸附剂、吸附接触器以及用于使用它们进行多组分流体流的吸附气体分离的方法。更特别是,本发明的实施例涉及支承在无机多孔支承件上或集成在固体多孔聚合物网络中的聚合胺吸附剂,具有对水分和/或氧气的提高稳定性以及快速的二氧化碳吸附能力;涉及具有聚合胺吸附剂的吸附接触器;以及涉及用于使用它们来从多组分流体流中进行酸性气体的吸附气体分离的方法。

背景技术

[0002] 吸附分离方法在工业分离方法中常见,并考虑用于减轻温室气体排放和相关气候变化的负面影响的应用中。例如,吸附气体分离方法能够用于从多组分流体流(例如空气、烟道气或处理气体)中分离二氧化碳。吸附分离方法的成本在很大程度上受到产生特定生产量的提纯产物所需的吸附剂量的影响。每质量吸附剂的生产量是吸附循环能力和吸附循环时间的简单乘积。在使用温度摇摆或化学摇摆解吸机构的吸附气体分离方法中,由于需要将解吸能量引入系统以及将该能量有效地传递给吸附剂,因此吸附分子或组分的解吸可能是相对缓慢的处理。

[0003] 在吸附气体分离方法的再生步骤中,在一些情况下,蒸汽能够进入吸附分离器,以便接触和直接加热吸附剂材料,和/或从吸附分离器中清除分离组分。然后,在产物流中的水能够通过冷凝而与产物流分离,从而增加剩余流的纯度。

[0004] 湿度摇摆引起的目标组分的解吸能够提供解吸吸附组分的快速和有效的手段,同时产生产物流,该产物流能够通过从产物流中冷凝气态水来进一步提纯。用于解吸的湿度摇摆或相对湿度摇摆的益处包括:1) 通过使用水分的吸附或冷凝的热量来快速引入能量,以便在整个多孔吸附剂中相对均匀地分配热能;2) 当需要时以及当没有明显的污染并允许时,水能够排放到大气中;以及3) 具有显著水吸附能力的吸附剂相当常见。

[0005] 在吸附分离处理中使得常规吸附剂材料暴露于水和/或蒸汽的缺点包括:1) 水强烈地吸附在吸附剂材料上,并能够导致能量密集和吸附剂材料的缓慢干燥,这可能导致缓慢或较长的处理循环时间;2) 吸附剂材料可能在水的存在下降解(例如,聚合胺吸附剂能够由于局部溶化而迁移,从而使得胺可运动,这导致胺从吸附剂材料中损失,且对于金属-有机骨架(MOF)吸附剂,它们的结构可能在蒸汽的存在下经历相变,从而导致孔塌陷和/或损失选择的吸附能力),和/或3) 吸附剂材料的水稳定性属性通常与一种或多种所希望属性(例如,目标组分吸附能力和/或反应动力学)相反。

[0006] 而且,常规的吸附气体分离器和方法通常使用具有单一吸附剂材料的吸附剂,其中,再生步骤能够包括:使得蒸汽通过进口而进入吸附床;使蒸汽流动成与吸附床中的吸附剂材料接触;解吸附目标组分,以便形成产物流;以及通过出口或端口而从吸附床中回收产物流。

[0007] 相对于其他吸附剂,聚合胺对于一些吸附气体分离应用很合适,因为它们有较高亲和力、选择性、大吸附能力和反应动力学,用于捕获目标组分,例如二氧化碳(本文中称为

“CO₂”)。不过,具有高伯胺和仲胺含量的聚合胺通常是水溶性聚合物,当在处理(该处理使它们暴露于高相对湿度、冷凝物和/或水)中使用它们作为固体吸附剂时,这提供了挑战,因为水分倾向于浸出胺。该缺点将变化这种聚合胺的常规固体吸附剂限制于吸附剂暴露于干燥或低相对湿度条件的应用中,例如气相色谱应用。而且,当在升高温度下暴露于氧气时,具有高伯胺和仲胺含量的聚合胺倾向于具有有限的稳定性。

[0008] 为了商业采用吸附气体分离,需要降低寿命周期成本和增加吸附剂耐久性。因此,需要具有所希望的选择性、高吸附能力(吸附容量)、快速反应动力学和高耐久性的强化吸附气体分离方法和吸附剂。

发明内容

[0009] 在实施例中,公开了一种固体吸附剂,该固体吸附剂包含平均分子量大于2000道尔顿的聚合胺,其中,固体吸附剂不溶于水,形成多孔网络,并且成颗粒或膜或片材的形式。

[0010] 在广义方面,一种用于从多组分流体流中分离第一组分的吸附气体分离方法,该多组分流体流至少有第一浓度的第一组分和第二组分,该方法包括:1)使吸附气体接触器提供有固体吸附剂,该固体吸附剂包括平均分子量大于2000道尔顿的聚合胺,其中,固体吸附剂不溶于水,形成多孔网络,并且成颗粒或膜或片材的形式;2)使多组分流体流流过吸附气体接触器;3)将来自多组分流体流的第一组分的至少一部分吸附到固体吸附剂上;4)形成第一产物流;以及5)从吸附气体接触器中回收第一产物流,其中,在第一产物流中第一组分的浓度小于在多组分流体流中第一组分的第一浓度;5)解吸在固体吸附剂上吸附的第一组分的至少一部分,用于形成第二产物流;6)从吸附气体接触器中回收第二产物流,其中,第二产物流相对于多组分流体流富含第一组分,这样,在第二产物流中的解吸第一组分的浓度大于在多组分流体流中第一组分的第一浓度。

[0011] 在实施例中,公开的固体吸附剂能够至少包含形成多孔固体的聚合胺,该聚合胺具有CO₂平衡容量。在实施例中,固体吸附剂的CO₂平衡容量与热容量之比能够在固体吸附剂的每单位热容量15至40cc stp CO₂/(J/K) (stp=标准温度和压力),其中,平衡容量在50°C在15% CO₂供给混合物下来测量。在实施例中,所述固体吸附剂能够有动力学吸附速率,其中,当与CO₂混合物接触时,该动力学吸附速率大于0.03mmol/g/s,其中,CO₂混合物包含15% CO₂,温度在30°C和50°C之间,并能够有用于CO₂的吸附热,其中,CO₂吸附热在70和120kJ/mol吸附CO₂之间。

[0012] 在实施例中,公开的吸附气体接触器能够包括多个吸附剂片材,各片材包括固体吸附剂。在实施例中,各吸附剂片材的厚度能够在0.1mm至3mm的范围内,或者优选是在0.2mm至1mm的范围内。多个片材能够定位成在它们之间形成通道,从而能够或以其他方式允许气流在多个片材之间流动和通过该通道,并与吸附剂片材接触。在实施例中,多个固体吸附剂片材中的每一个的密度能够在0.2g/cm³至0.8g/cm³的范围内,并包含聚合胺聚合物,该聚合胺聚合物有大于5重量%的、来自伯胺或仲胺官能团的氮,其中,聚合胺能够由分子量小于100道尔顿的乙烯基胺单体和分子量大于100道尔顿的二乙烯基单体来形成共聚物,或者由水溶性聚合胺与长链烷基(8个碳或更多个碳)基团的反应而形成。

附图说明

[0013] 图1a是表示一对吸附剂片材的透视图,各片材有平面形形状,并确定在它们之间的通道,从而形成一对吸附剂片材;

[0014] 图1b是根据图1a所示的吸附剂片材沿截面A-A的剖视图,具有平坦或平面形的横截面;

[0015] 图1c是具有方波横截面的吸附剂片材的剖视图;

[0016] 图1d是具有弯曲波横截面的吸附剂片材的剖视图;

[0017] 图1e是具有三角波横截面的吸附剂片材的剖视图;

[0018] 图1f是具有锯齿形横截面的吸附剂片材的剖视图;

[0019] 图1g是具有波纹形横截面的吸附剂片材的剖视图;

[0020] 图2是使用聚合胺吸附剂或聚合胺复合吸附剂的吸附气体分离方法的实施例的处理流程图,用于从多组分流体流中分离第一组分;

[0021] 图3a是500倍放大的、支承在多孔二氧化硅上的聚乙烯亚胺吸附剂片材的扫描电子显微照片表面图;

[0022] 图3b是10000倍放大的、支承在多孔二氧化硅上的聚乙烯亚胺吸附剂片材的扫描电子显微照片表面图;

[0023] 图3c是5000倍放大的、支承在多孔二氧化硅上的聚乙烯亚胺吸附剂片材的扫描电子显微照片剖视图;

[0024] 图4是实施例6B的烯丙基胺和二乙烯基苯(DVB)吸附剂的共聚物的颗粒尺寸和分布的曲线图,其中,y轴表示作为百分比的体积,而x轴表示颗粒尺寸(微米);

[0025] 图5a是比较两种不同吸附剂以及它们在120°C下暴露于空气1小时后、1个循环后和20个循环后的氧化稳定性的柱状图;

[0026] 图5b是表示四种不同的吸附剂以及它们在吸附剂粉末浸泡在热水中之后的热水稳定性的柱状图;

[0027] 图6a是55000倍放大的吸附剂粉末的扫描电子显微照片;

[0028] 图6b是来自实施例8的吸附剂片材的横截面的扫描电子显微照片,表示了聚合物颗粒和55000倍放大的孔隙率;以及

[0029] 图7是吸附剂片材试样的温度和质量随时间变化的曲线图。试样的质量是实线图,而温度是虚线图。质量和温度分别表示在右和左y轴上,而时间表示在x轴上。

具体实施方式

[0030] 定义:

[0031] 吸附剂:多孔固体材料,能够通过化学吸附和/或物理吸附而在吸附剂材料上和/或吸附剂材料中吸附分子。

[0032] 术语“吸着剂”、“吸附剂”和“吸收剂”在本文中可互换地使用。

[0033] 术语“吸着的”、“吸附的”和“吸收的”在本文中可互换地使用。

[0034] 耐受性吸附剂:满足或超过耐受蒸汽的吸附剂、耐受氧化的吸附剂、耐受氮氧化物(本文称为“NO_x”)的吸附剂和/或耐受硫氧化物(本文称为“SO_x”)的吸附剂中的至少一种的定义的吸附剂。

[0035] 不耐受吸附剂:不能满足或不能超过耐受蒸汽的吸附剂、耐受氧化的吸附剂、耐受NO_x的吸附剂和/或耐受SO_x的吸附剂中的至少一种的所需定义的吸附剂。

[0036] 复合吸附剂:包含两种或更多种不同组分和/或不同孔结构的吸附剂材料的吸附剂,例如,至少一种稳定或耐受的吸附剂和至少一种不稳定或不耐受的吸附剂,组合以便形成吸附剂混合物,其中,两种或更多种吸附剂材料能够基本均匀或不均匀地分布在吸附剂混合物内。

[0037] 吸附剂片材:自支承片材、活性层或层压体,厚度在0.1毫米和3.0毫米之间,至少一个其他尺寸是厚度的100倍。吸附剂片材能够切割成带,其中,带的宽度比片材的厚度大至少10倍。

[0038] 吸附剂构型或形成的复合吸附剂:包含至少一种吸附剂构型的固体物体,例如聚集粉末,使用或不使用粘接剂或吸附剂支承件,形成至少一毫米尺寸或更大的物体,例如丸粒、珠粒、不规则颗粒、带、环、片材段,它们能够用于接触器容器或柱或吸附剂接触器中,提供用于处理流体的通道。

[0039] 支承复合吸附剂:在吸附剂支承件上的复合吸附剂(例如吸附剂片材)。

[0040] 蒸汽稳定吸附剂:在80摄氏度(本文中称为“°C”)和120°C之间的温度下暴露于>95%相对湿度(本文中称为“RH”)的条件下大于100小时(本文中称为“h”)之后,能够保持吸附容量、吸附能量和吸附动力学损失小于10%的多孔固体材料。

[0041] 蒸汽不稳定的吸附剂:在80°C和120°C之间的温度下暴露于>95%RH的条件下大于100小时之后,显示吸附容量、吸附能量和吸附动力学损失大于10%的多孔固体材料。

[0042] 耐受蒸汽:在80°C和120°C之间的温度下暴露于>95%相对湿度的蒸汽条件大于100小时之后,能够保持吸附容量、吸附能量和/或吸附动力学的损失小于10%。

[0043] 耐受氧化:在大约110°C的温度下暴露于空气超过4h后,能够保持吸附容量、吸附能量和/或吸附动力学的损失小于10%。

[0044] 目标循环能力:每单位质量吸附剂在稳态操作下在分离循环中捕获的合适目标组分的量。

[0045] 循环能力:每单位质量吸附剂在吸附-解吸分离循环中从产物流中提纯或提取的目标组分的量。

[0046] 热容量(本文称为“C_p”):吸附剂或吸附剂混合物、它的支承件和在吸附剂接触器中彼此热接触的其他非活性组分的热容量。

[0047] 吸附热:通过从气相中除去分子并使它附着在固体或支承液体上而释放的能量的量。

[0048] 水吸附剂材料:当暴露于大于60%RH的条件时能够经历大于5%重量增加的多孔固体材料。

[0049] 目标化合物吸附剂材料:当暴露于供给气流或供给混合物处于-10°C至80°C之间的温度的条件时能够经历大于1%的重量增加的多孔固体材料。

[0050] 厚度:三维物体的最小尺寸,对于片材形状材料,它沿垂直于片材平面的方向测量,对于球体,它是球体的直径,对于环,它是环的外半径和内半径之间的差,对于不规则颗粒,它是通过物体的一侧到物体的另一侧并通过物体的质心的线的最短距离。

[0051] PEI:聚乙烯亚胺或[CH₂CH₂NH]_n聚合物,具有以直链或支链方式排列的亚氨基亚

乙基的重复单元。直链PEI包含所有仲胺,支链PEI能够包含伯胺、仲胺和叔胺基团。

[0052] PAA:聚烯丙胺或 $[\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2]_n$

[0053] 域:分子或聚合物的片段,从溶解度的角度来看,认为与分子或聚合物的其余部分分离。

[0054] 通道空隙率:由接触器内的吸附剂片材或吸附剂构型来形成的通道的空隙率。通道空隙率能够与术语槽道空隙率互换地使用。

[0055] 颗粒:体积等于或小于1立方毫米的一件材料。

[0056] 颗粒尺寸:固体颗粒的尺寸,当没有指定时定义为与颗粒相同体积的球体的等效直径。

[0057] 膜:沉积在支承件上的材料或靠近材料片材表面的材料的薄层。

[0058] 片材:一个尺寸比两个其他尺寸小得多的物体,使物体具有二维物体或表面的外观。如在本文所述的一些实施例中使用,当定义为在物体的相对侧上的两个点之间的最短距离的较小尺寸小于沿着连接物体的两个相对边缘的物体表面的任何线的长度的平均1%时,固体物体称为片材。

[0059] 带:一个维度远小于两个其他维度的物体,其中,物体的长度相对于两个其他维度有较大差异。带能够通过将片材切割成窄条而获得。如在本文所述的一些实施例中使用,带的平坦宽度比平坦长度小至少20倍,且厚度小于物体的平坦长度的1%。带可以是弯曲、翘曲、打褶或波纹状,例如,以便在装配至接触器中时帮助形成流动槽道。

[0060] 不溶性:当在10°C和40°C之间的温度下在pH为5至9的水溶液中溶解在包含1%固体每溶剂的悬浮液中时,小于100ppm固体材料重量。

[0061] 通常,公开了多孔吸附剂结构。在实施例,多孔吸附剂结构能够包含聚合胺吸附剂部位,该聚合胺吸附剂部位选择地支承在无机多孔支承件上或集成在多孔聚合物网络中。在实施例,这种吸附剂结构可以有利地用于吸附气体分离方法。更特别是,这种吸附剂结构的组分和结构能够用于在吸附气体分离方法中从多组分流体流(例如燃烧气流、烟道气流、处理气流、空气流或其他稀释源)中分离酸性气体的方法,其中,聚合胺吸附剂在高相对湿度(例如高于大约30%相对湿度)下暴露于至少一种处理气流(例如供给流和/或再生气流)。

[0062] 介绍了调节聚合胺吸附剂在分离处理循环的至少一部分中暴露于高相对湿度(该高相对湿度能够导致大量的液态水吸附或填充一些吸附剂孔)的影响。

[0063] 本文介绍了对至少一种组分具有高吸附容量且对水分、氧气(本文称为“ O_2 ”)和二氧化碳(下文称为“ CO_2 ”)具有高稳定性和/或耐受性的新型聚合胺吸附剂。在实施例,这种聚合胺吸附剂可以支承在具有高孔隙体积的支承件材料上。

[0064] 具有较高伯胺和仲胺含量的聚合胺通常是水溶性聚合物,并已知当暴露于高相对湿度时变得可移动或从吸附剂支承件和/或吸附接触器中浸出。如本文所述,胺聚合物的化学改性能够用于改性聚合胺的极性性质,从而降低胺浸出的趋势和/或导致胺固定在多孔固体支承件内。

[0065] 已知的支承聚合胺吸附剂的使用通常局限于这样的应用,其中,吸附剂仅暴露于干燥或低相对湿度条件,和/或防止暴露于高相对湿度或水,例如在气相色谱应用中。当发展了用于分离含水的多组分气体混合物和/或使用蒸汽或热水进行再生的吸附方法的新应

用,需要开发更稳定和稳健的吸附剂。

[0066] 还公开了具有有利于形成多孔网络结构的大刚性共聚物的共聚合胺单体,它在潮湿条件下在酸性气体去除中有类似的益处。

[0067] 本文描述了在用于构建具有降低的流动阻力和增强的酸性气体回收的实际接触器的二维结构中的聚合胺吸附剂的优选宏观布置。

[0068] 吸附剂的一个方面是吸附剂的宏观或三维结构,在一些实施例中,该宏观或三维结构能够表现出多孔网络几何形状,该多孔网络几何形状包括具有相互连接的初级孔的初级孔网络和具有相互连接的次级孔的次级孔网络,其中,初级孔网络与次级孔网络相互连接。在实施例中,初级孔的平均直径在大约1微米至大约30微米的范围内,次级孔的平均孔径在大约10纳米至大约200纳米的范围内。

[0069] 一些强化快速循环吸附气体分离方法使用湿度摇摆解吸机构来再生固体吸附剂。这种吸附气体分离方法能够用于从气体混合物中分离不希望的组分,例如CO₂,以便帮助解决温室气体(GHG)排放和相关气候变化的难题。此类方法的实施例在国际公开专利申请WO 2017/165974中介绍。

[0070] 需要这样的聚合物吸附剂,它有助于吸附和解吸目标分子的高循环能力,以及当暴露于它的处理环境时活性组分的合适化学和结构稳定性,并且保留活性部位功能以及在动力学上容易接近那些部位。

[0071] 吸附剂材料对循环暴露于高相对湿度、冷凝物、水和/或氧气的耐久性在如上所述的一些应用中很关键。本文介绍了具有在多孔结构内的稳定活性吸附部位的聚合胺吸附剂的实施例,其中,目标气体组分能够很容易地引入和分离。

[0072] 实施例

[0073] 在实施例中,固体聚合胺吸附剂能够有大于大约2000道尔顿的平均分子量,不溶于水,并设置成具有多孔网络的颗粒或膜。在实施例中,固体聚合胺吸附剂能够包括可溶于水的第一吸附剂域(可溶性结构域)和不溶于水的第二吸附剂域(不溶域)。在实施例中,相对于聚合物的总质量,固体聚合胺吸附剂还能够有大于大约6%质量分数的氮。在其它实施例中,固体聚合胺吸附剂能够包含伯胺基团、仲胺基团和叔胺基团。在一些实施例中,叔胺基团占聚合胺吸附剂中氮的小于大约20%摩尔分数。在一些实施例中,伯胺基团和仲胺基团占聚合胺吸附剂中氮的大于大约80%摩尔分数。在一些实施例中,固体聚合胺吸附剂能够有大于大约0.2ml/g的平均孔隙体积,或者优选是平均孔隙体积在大约0.3ml/g至大约1.5ml/g的平均孔隙体积范围内。在实施例中,固体聚合胺吸附剂的平均BET(Brunauer、Emmett和Teller)表面积能够在大约4m²/g至大约500m²/g的范围内,或更优选是大约20m²/g至约300m²/g,其中,表面积例如使用BET技术利用液氮来测量。

[0074] 在实施例中,固体聚合胺吸附剂能够有在大约10至大约200纳米范围内的平均孔径,例如使用氮吸附等温线来测量。在一些实施例中,固体聚合胺吸附剂成颗粒形式,平均颗粒尺寸在大约0.2至大约40微米的颗粒尺寸范围内。在一些实施例中,本文所述的固体聚合胺吸附剂是未支承,形成多孔固体吸附剂,或者吸附剂能够设置在无机多孔支承件上和/或无机多孔支承件中。在一些实施例中,本文所述的聚合胺吸附剂能够形成自支承活性层,该自支承活性层包含至少大约75重量%的聚合胺吸附剂,其中,活性层的厚度在大约0.1mm至大约3mm的范围内,或者特别是大约0.2mm至大约1mm。

[0075] 在实施例中,固体聚合胺吸附剂能够设置成具有多孔网络几何形状的吸附剂层或其他吸附剂构型,该多孔网络几何形状组合了相互连接初级孔的初级孔网络,该初级孔网络也与次级孔网络相互连接。在某些实施例中,初级孔网络具有大约1微米至大约30微米的平均初级孔直径范围,且次级孔网络具有大约10纳米至大约200纳米的平均直径范围。

[0076] 这种吸附剂结构能够由平均孔径为大约10纳米至大约200纳米且平均颗粒尺寸为大约0.2微米至大约40微米的多孔粒子来形成。在制造吸附剂层或其他吸附剂构型时,颗粒(该颗粒能够是不规则形状)的不完美堆积能够产生在颗粒之间的孔网络,具有在大约1微米至大约30微米的平均初级孔孔径范围内的平均初级孔孔径。

[0077] 相互连接孔的这种层次结构能够方便在吸附剂和处理流之间的快速气体交换。

[0078] 在实施例中,固体聚合胺吸附剂能够是聚合胺复合吸附剂,该聚合胺复合吸附剂的平均分子量大于大约2000道尔顿,不溶于水,并设置成包含多孔网络的颗粒或膜。在实施例中,聚合胺复合吸附剂能够包括可溶于水的第二吸附剂域(可溶性结构域)和不溶于水的第二吸附剂域(不溶域)。在实施例中,固体聚合胺复合物吸附剂具有相对于总聚合物质量大于大约6%质量分数的氮。在实施例中,固体聚合胺复合物吸附剂包含伯胺基团、仲胺基团和叔胺基团。在一些实施例中,叔胺基团占聚合胺复合吸附剂中氮的小于大约20%摩尔分数。在一些实施例中,伯胺和仲胺基团占聚合胺复合吸附剂中氮的大于大约80%摩尔分数。

[0079] 在实施例中,聚合胺复合吸附剂能够包括分子量在2000至12000道尔顿之间的聚乙烯亚胺,该聚乙烯亚胺的与包含C10-C16烷基末端链和亲电子基团(该亲电子基团能够与伯胺或仲胺结合)的分子反应,以便形成官能化聚合物。在实施例中,官能化聚合物沉积在多孔支承件上,该多孔支承件的平均孔隙体积在0.3至1.5ml/g之间,平均BET表面积在大约4m²/g至大约500m²/g的范围内,或者更优选是大约20m²/g至300m²/g,且平均孔径在大约10至200纳米的范围内。这种多孔支承件材料的实施例包括二氧化硅、氧化铝、氧化锆、粘土、硅铝酸盐、它们的类似物和组合,只要孔径足够大,例如大于10nm。表面积能够使用BET技术利用液氮来测量。

[0080] 在实施例中,聚合胺复合吸附剂复合物还能够包括乙醇盐。固体复合吸附剂能够是未支承,或者设置在无机多孔支承件上和/或无机多孔支承件中。在聚合胺复合吸附剂的实施例中,聚合胺能够是具有相互连接多孔结构的乙烯基胺和包含伯胺和/或仲胺基团的二乙烯基单体的共聚物中的至少一种。

[0081] 在实施例中,聚合胺是以下中的至少一种:

[0082] 支承在多孔支承件上的接枝烷基胺,其中,多孔支承件的平均孔隙体积在大约0.3ml/g至大约1.5ml/g之间,或者优选是大约0.7ml/g至大约1.5ml/g,且胺基团上的接枝官能团包含疏水基团,

[0083] 聚乙烯亚胺,该聚乙烯亚胺利用C10-C16烷基醇来官能化,并支承在多孔有机或无机固体支承件上,和/或

[0084] 聚乙烯亚胺,该聚乙烯亚胺通过与烷基环氧化物反应而官能化。

[0085] 多孔网络聚合胺复合吸附剂能够形成自支承活性层,该自支承活性层包含至少大约75重量%的聚合胺复合吸附剂,其中,活性层的厚度在大约0.1mm至大约3mm之间的范围内,或者特别是大约0.2mm至大约1mm。

[0086] 在实施例中,聚合胺复合吸附剂能够包括乙烯基胺和具有伯胺基团和/或仲胺基团的二乙烯基单体的共聚物以及相互连接的多孔结构。在实施例中,聚合胺复合吸附剂包含烯丙胺和二乙烯基苯(DVB)的共聚物。

[0087] 在实施例中,聚合胺复合吸附剂能够包括丙烯亚胺和二乙烯基苯的共聚物,和/或乙烯亚胺和二乙烯基苯的共聚物。

[0088] 在实施例中,上述复合吸附剂能够通过控制亲电子长烷烃封端试剂和PEI的反应化学计量、反应温度和溶剂组分来合成。在实施例中,在合成低水溶性PEI聚合物衍生物或聚合胺复合物吸附剂时,与亲电子分子反应的伯胺或仲胺的分数能够大于大约5%和小于大约40%。

[0089] 下面更详细地介绍了得到的吸附剂和复合吸附剂的实施例,该吸附剂和复合吸附剂证明在相同条件下大于天然PEI聚合物的80%的CO₂吸附容量。不过,简言之,实施例1和2提供了吸附剂粉末和吸附剂片材的CO₂吸附容量,证明当吸附剂粉末包含至吸附剂片材中时,CO₂能力下降小于15%。这种差异能够通过将非CO₂吸附物质添加到吸附剂片材复合材料中来解释。

[0090] 实施例3表示了烷基-环氧化物官能化试剂的不充分长烷基链不能防止复合材料在纯水中浸泡后的CO₂能力的损失。类似地,需要聚乙烯亚胺的最小分子量,以便防止含胺聚合物可测量地浸出到二氧化硅支承件外部。尽管在使用具有蒸汽再生的快速循环来分离CO₂的循环吸附/解吸条件下通常不会发生由水填充大膜或孔,不过,对于未通过液态水暴露测试的吸附剂组合物,观察到胺的缓慢迁移。利用分别由没有环氧化的PEI 2K、具有C4-环氧-烷基官能化的PEI-2K和具有C12-环氧-烷基官能化的PEI 10K来制造的接触器进行了三次1000h(或大约50000次吸附/解吸循环)测试。这些测试的结果与实施例3中呈现的合格/不合格表的结果相关。

[0091] 在典型的输入气体操作条件下,在50°C下暴露于包含15%CO₂的氮气流时,复合吸附剂的吸附容量通常大于大约2mmol/g。而且,公开的复合吸附剂还证明了快速吸附动力学,当在50°C下暴露于15%CO₂的氮气中时,具有大于大约0.03mmol/g/s的初始吸附速率,且吸附剂的平均颗粒尺寸小于30微米,如由TGA数据重量增加斜率得出。在吸附剂接触器内,暴露于每克吸附剂的高CO₂流量的吸附剂片材表现出类似数量级的平均动力学速率大小,如由实施例5和11中的生产率所示。不过,与受供给CO₂流量限制的总动力学速率相比,CO₂吸附的局部动力学速率快至少一个数量级。

[0092] 包含本文所述的复合吸附剂的吸附剂片材的实施例证明了类似于松散粉末薄层的快速CO₂吸附动力学,该复合吸附剂包含大于大约75重量%的含胺吸附剂颗粒,该含胺吸附剂颗粒的平均颗粒尺寸在大约0.2至大约40微米的范围内。图3a和6b表示了使用两种不同类型的胺吸附剂粉末的吸附剂片材的扫描电子显微镜照片,其中,片材中的主要材料是吸附剂粉末。

[0093] 在实施例中,聚合胺吸附剂和聚合胺复合吸附剂具有在50°C在15% CO₂供给混合物下的CO₂平衡容量,吸附剂的每单位热容量在15至40cc CO₂/(J/K)之间,当吸附剂(再生和准备吸附)与15% CO₂混合物在30°C和50°C之间的温度下接触时动力学吸附速率大于大约0.03mmol/g/s。

[0094] 实施例2和8表示了由包含胺聚合物的两种不同吸附剂材料来制造的吸附剂片材。

实施例2和8中呈现的吸附剂片材的热容量 (C_p) 在1.7J/gK和2J/gK之间,从而导致大于15cc CO_2 能力/(J/K) 吸附剂片材热容量。当解吸 CO_2 时,该比率强烈影响在吸附剂再生中使用的能量的量。当不改变其他参数时,更大比率提高了处理的经济性。

[0095] 在实施例中,聚合胺复合吸附剂对 CO_2 的吸附热为在70和120kJ/mol吸附的 CO_2 之间。

[0096] CO_2 吸附热也影响再生吸附剂的能量成本。更低吸附热为优选,不过, CO_2 的选择性吸附需要足够的热力学驱动力,以便从低 CO_2 分压供给中除去 CO_2 。

[0097] 在一些实施例中,在50000次操作循环后,聚合胺复合吸附剂的吸附容量损失小于10%,其中,操作包括在热和潮湿条件下的再生步骤,例如,在90°C和130°C之间的温度下以及在从50%至100%范围内的相对湿度下。

[0098] 在一些实施例中,官能胺基团形成大于大约50%的、在胺聚合物中存在的胺基团,其中,官能胺基团能够包括以下至少一种:

[0099] R1-CH₂-NH₂

[0100] R1-C₂H₄-NH₂

[0101] R1-COR₂-CH₂-NH₂

[0102] R1-NH-R₂

[0103] R1-NH-CH₂-COR₂,

[0104] 其中R1和R2是以下之一:氢、多胺、乙烯基胺和刚性二乙烯基间隔基团的共聚物、烷烃、或者10至16碳的直链烷烃链。

[0105] 在实施例中,聚合胺吸附剂能够由短(分子量小于100道尔顿)乙烯基胺单体与长(分子量大于100道尔顿)二乙烯基单体反应而形成成为共聚物。

[0106] 吸附剂系统的处理强度的量度能够表示为每公吨吸附剂从气体混合物捕获的气体组分的公吨/天(本文称为“TPD/MT”)。影响处理强度的关键参数包括吸附剂的能力和动力学。具有高吸附容量和快速动力学的吸附剂通常对于增加处理强度很合适。在下面介绍的实施例5和11中提供了在快速循环条件下操作的两种不同吸附剂接触器的生产率的实施例。

[0107] 在实施例中,包含新颖吸附剂、聚合胺吸附剂或聚合胺复合吸附剂的片材的接触器证明了当在吸附和解吸步骤之间循环小于2分钟时,每公吨吸附剂从具有10% CO_2 浓度的气体混合物中捕获 CO_2 的处理强度大于30公吨/天。

[0108] 吸附剂片材或吸附剂构型以及分离器或接触器

[0109] 本发明的实施例包括具有固体吸附剂(特别是聚合胺吸附剂,更特别是聚合胺复合吸附剂)的吸附接触器,用于在吸附接触器中从多组分气体流中分离组分。吸附接触器能够包括堆垛或以其他方式彼此相邻布置的多个吸附剂片材或吸附剂构型。在实施例中,吸附接触器是一个布置在另一个顶上的多个吸附剂片材的堆垛,其中,至少一个通道形成在两个相邻的堆垛吸附剂片材或一对吸附剂片材之间,用于允许流体流过该至少一个通道和因此流过接触器,其中,流体与吸附剂片材或吸附剂构型接触。各吸附剂片材或吸附剂构型能够包括固体吸附剂,例如聚合胺吸附剂或聚合胺复合吸附剂,如上所述。在实施例中,吸附剂片材或吸附剂构型中的、至少75重量%的吸附剂来自聚合胺吸附剂或聚合胺复合吸附剂,吸附剂片材或吸附剂构型的厚度在大约0.1mm至大约3mm的范围内,或者优选是大约

0.2mm至大约1mm。在实施例中,相对于聚合物的重量,聚合胺具有大于大约5重量%的、来自伯胺或仲胺官能团的氮。在实施例中,各吸附剂片材或吸附剂构型能够有在大约 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 至大约 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的密度。

[0110] 在实施例中,聚合胺复合吸附剂能够由短(分子量小于100道尔顿)乙烯基胺单体与长(分子量大于100道尔顿)二乙烯基单体反应而形成共聚物。

[0111] 在实施例中,聚合胺能够由分子量大于2000道尔顿的水溶性聚合胺与长链烷基(8个碳或更多碳)配体反应而形成。

[0112] 参考图1a,它表示了示例的多个吸附剂构型或一组两个吸附剂片材12,它们能够包括聚合胺吸附剂或聚合胺复合吸附剂,其中,多个吸附剂片材12彼此相邻地堆垛(或彼此叠置),从而在它们之间形成空隙或通道14,用于允许流体流过在多个片12、12之间的通道14并与各个片12、12接触。箭头16表示了通道14中的流体(例如供给流)的流动方向。如图所示的吸附剂片材12能够设置成基本平坦平面、平坦片材或平面形构造的形式。吸附剂片材12的横截面A-A在图1b中表示为片材横截面20(未相对于吸附剂片材12按比例或纵横比来表示),具有吸附剂构型厚度或吸附剂片材厚度22。在替代构造中,吸附剂片材或吸附剂构型能够有厚度22,是非平面形。例如,片材能够是波纹状,以便有替代的横截面形状,包括如图1c所示的方波30横截面、图1d中的弯曲波或正弦波31横截面、如图1e所示的三角形或三角波32横截面、如图1f所示的锯齿或锯齿波32横截面,或者如图1g所示与交替的平面形和波纹状片材堆垛的波纹或波纹状34横截面。吸附剂构型或吸附剂片材的厚度能够通过用体积除以吸附剂构型或吸附剂片材的面积来计算。横截面的尺寸、形状和纵横比能够选择地设置,以便适合特殊应用。

[0113] 在实施例中,吸附接触器能够有外壳或壳体,以便基本封闭多个吸附剂片材或吸附剂构型和至少一个通道。外壳或壳体能够有至少一个进口端口和至少一个出口端口,该进口端口与至少一个通道流体连接,用于允许气体或流体流进入吸附接触器,该出口端口与至少一个通道流体连接,用于从吸附接触器中回收或排出产物流。在实施例中,吸附接触器能够设置有彼此在顶上堆垛的多个吸附剂片材或吸附剂构型,从而形成在吸附剂片材或构型之间具有至少一个通道的可重复堆垛元件。在实施例中,在吸附剂片材或构型之间能够有通道,用于在吸附接触器中的多个通道。在实施例中,多个通道基本彼此平行。在实施例中,多个通道可以并不基本彼此平行。

[0114] 在实施例中,吸附接触器能够有一个或多个间隔件,用于在吸附剂片材或吸附剂构型之间产生和/或保持至少一个通道。间隔件能够是布置在一对吸附剂片材中的各吸附剂片材之间的单独部件。在实施例中,一些吸附剂片材或吸附剂构型能够有在它们上面的特征或凸起,或者能够有非平面的横截面几何形状或形状,包括例如如图1c至1g所示,以便与一个或多个间隔件基本相同的方式起作用。也就是,产生和/或保持在各吸附剂片材和至少一个通道之间的间距。

[0115] 凸起能够由凸起材料来制造,该凸起材料与吸附剂片材或吸附剂构型材料基本相同。例如,吸附剂片材能够压花。

[0116] 吸附接触器能够有一个或多个吸附剂片材或吸附剂构型,其中,吸附剂片材或吸附剂构型能够形成或设置有平坦片材、褶皱片材或波纹片材中的至少一种。

[0117] 作为单独部件并由与吸附剂片材或构型不同的材料来制造的间隔件能够附接在

至少一个吸附剂片材或构型上,或者在装配吸附接触器时布置在吸附剂片材或构型之间。吸附接触器能够包括吸附剂片材或吸附剂构型,其中,间隔件印刷在吸附剂片材或吸附剂构型上。

[0118] 在实施例中,吸附接触器能够有通道空隙率(由吸附剂接触器中的吸附剂片材或吸附剂构型产生的一个或多个通道,也称为“通道空隙率”),空隙率范围为大约20%至大约80%的空隙率,或者优选是大约30%至大约75%的空隙率。

[0119] 在实施例中,包含在本文公开的吸附剂接触器中的吸附剂片材或吸附剂构型包括多孔网络几何形状,该多孔网络几何形状有相互连接的初级孔的初级孔网络,该初级孔网络也与次级孔网络相互连接,其中,初级孔网络的平均孔径为大约1微米至大约30微米,而次级孔网络的平均孔径范围为大约10纳米至大约200纳米。

[0120] 这样的孔结构能够通过由本文公开的组合物的多孔颗粒形成吸附剂片材或吸附剂构型来获得,该多孔颗粒的平均颗粒尺寸在大约0.2微米至大约40微米范围内。

[0121] 在吸附剂层的制造过程中,不规则形状颗粒的不完美堆积能够产生在颗粒之间的孔网络,该颗粒的初级孔孔径有大约1微米至大约30微米的平均直径范围。

[0122] 相互连接孔的这种层次结构能够方便在吸附剂层之间的气体和吸附剂层或吸附剂构型之间的通道中的处理流的快速交换。

[0123] 在实施例中,吸附分离器能够包括至少一个如上所述的吸附接触器。在特定实施例中,吸附分离器能够有外壳或壳体,以便基本封闭至少一个吸附接触器或多个吸附接触器,外壳或壳体有:至少一个进口端口,该进口端口与吸附接触器的至少一个通道流体连接,用于使得气体或流体流进入吸附分离器和吸附接触器;以及至少一个出口端口,该出口端口与吸附接触器的至少一个通道流体连接,用于从吸附接触器和吸附分离器中回收或排出产物流。

[0124] 本发明的实施例能够包括具有固体吸附剂(特别是聚合胺吸附剂,更特别是聚合胺复合吸附剂)的吸附剂床,用于分离多组分气体流。吸附床能够包括容器、在容器上的进口端口、在容器上的出口端口以及多个吸附剂丸粒,该吸附剂丸粒包括固体吸附剂,例如聚合胺吸附剂或聚合胺复合吸附剂,如本文所述。聚合胺吸附剂或聚合胺复合吸附剂能够设置在吸附剂支承件上和/或吸附剂支承件中。吸附剂床能够是固定床或流化床。

[0125] 固体吸附剂的使用方法

[0126] 本文公开的具有不同吸附剂和/或吸附性质的固体吸附剂(例如聚合胺吸附剂)或固体吸附剂组分能够用于从多组分气体流中分离第一组分(例如酸性气体、二氧化碳、氮氧化物和/或硫氧化物),用于减少工业或应用有害流出物,并用于提供酸性气体组分(例如CO₂)的浓缩流,该浓缩流能够进一步用于封存或其他工业用途。

[0127] 在实施例中,包含聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂(具有不同吸附剂和吸附性质)的吸附剂分离器、吸附剂床和/或吸附剂接触器能够用于吸附处理中,用于从多组分气体流中分离第一组分。

[0128] 在实施例中,提供了一种用于多组分流体流的吸附气体分离的吸附气体分离方法,该多组分流体流至少包括第一组分(该第一组分能够包括例如二氧化碳、氮氧化物和/或硫氧化物)和第二组分。在一个这样的实施例中,吸附处理能够从多组分流体流中分离第一组分的至少一部分。

[0129] 图2表示了用于分离多组分流体流的吸附气体分离方法100的实施例,该多组分流体流包括至少第一组分和第二组分。

[0130] 如图2所示,初始步骤101包括提供吸附气体接触器,该吸附气体接触器至少有如本文所述的聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂。方法100采用吸附气体接触器,该吸附气体接触器包括多个吸附剂片材或吸附剂构型,如本文所述,这些吸附剂片材或吸附剂构型彼此堆垛在顶上,用于产生在每对相邻堆垛的吸附剂片材或吸附剂构型之间的通道,从而产生一个或多个槽道或通道,用于允许流体流过接触器。在实施例中,多个间隔件能够布置或以其他方式定位在多个吸附剂片材中的各吸附剂片材之间,用于在它们之间产生通道。

[0131] 在实施例中,吸附气体接触器能够有多个吸附剂片材或构型,多个吸附剂片材中的各吸附剂片材与相邻的吸附剂片材一起形成通道。在实施例中,各吸附剂片材能够有如上所述的聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂。在实施例中,在吸附剂片材或构型上至少75重量%的吸附剂是聚合胺吸附剂或聚合胺复合吸附剂。在一些实施例中,吸附剂片材或构型能够在大约0.1mm至大约3mm范围内的厚度,或者优选是大约0.2mm至大约1mm,以及大约0.2g/cm³至大约0.8g/cm³的密度。吸附剂片材的厚度的实施例在图1b中表示为厚度22。

[0132] 具有至少第一组分(例如二氧化碳、硫的氧化物或氮的氧化物)和第二组分(例如氮气)的多组分气体流(例如燃烧气体流、烟道气体流、处理气体流、酸性气体流或空气流)能够用作供给流,并在吸附步骤110中进入接触器。在实施例中,多组分气体流还能够包含水分。当多组分气体流流过接触器时,它接触聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂,且多组分气体流的第一组分的至少一部分吸附在吸附剂中和/或吸附剂上。在实施例中,多组分气体流能够在大约1巴绝对压力和大约2巴绝对压力之间的压力下进入和/或接触聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂。在实施例中,供给流能够在大约10°C和大约90°C之间的温度下进入接触器。尽管未具体示出,但是多成分流的剩余组分或未吸附在吸附剂材料中和/或吸附剂材料上的那些组分(例如第二组分,例如氮气)流过接触器,以第一产物流的形式从接触器离开,并被回收。

[0133] 在一些实施例中,在吸附步骤110中,聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合物吸附剂能够暴露于第一相对湿度,该第一相对湿度能够等于或大于大约20%相对湿度(RH)。在实施例中,当孔中的气体和吸附剂大致处于热平衡时,该RH能够在吸附剂片材或构型中测量,特别是在吸附剂片材或构型的孔隙体积内测量。

[0134] 热平衡能够定义为例如当孔中的气体的温度和吸附剂的温度处于温度差等于或小于大约2开氏度时。

[0135] 在实施例中,在吸附步骤110中,聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂和/或接触器处于吸附温度。在聚合胺吸附剂或聚合胺复合物吸附剂达到预定吸附容量时或之前,和/或在第一产物流中的第一组分突破时或之前,能够终止吸附步骤110,并能够开始后续步骤,例如再生步骤111。

[0136] 在实施例中,第一产物流至少周期性地相对于供给流减少第一组分,还包含第二组分,例如氮气。在一些实施例中,第一产物流也相对于供给流富含第二组分。在实施例中,在再生步骤中,第一产物流从接触器中回收。

[0137] 在再生步骤111中,吸附在聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂之中和/或之上

的第一组分的至少一部分能够通过温度摇摆机构和分压摇摆机构中的至少一个而解吸,以便形成第二产物流。在实施例中,在再生步骤111中,聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂暴露于和/或接触再生流,该再生流将接触器中的相对湿度增加到等于或大于第一相对湿度的第二相对湿度。在实施例中,当在孔中的气体和吸附剂大致热平衡时,例如,当孔中的气体的温度和吸附剂的温度处于温度差等于或小于约2开氏度时,第二相对湿度大于第一相对湿度,或者是大约20%相对湿度,如在吸附剂的孔中测量。

[0138] 在再生步骤111中,聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂和/或接触器能够达到再生温度,其中,该再生温度大于吸附温度。

[0139] 在实施例中,包括第三组分(例如水或蒸汽)的第一再生流能够进入接触器,引导成接触聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂,并流过接触器。第一再生流能够主动或被动地控制,以使得蒸汽的分压等于或大于大约0.3巴绝对压力,和/或进入接触器,使蒸汽分压等于或大于大约0.3巴绝对压力。结果,第一再生流或第三组分的至少一部分能够吸附在吸附剂中和/或吸附剂上,从而产生吸附热。该吸附热是水经历的相变的结果,例如,从气相(例如蒸汽)变为液相(例如液态水),或者变为在固体表面上的吸附状态(物理吸附)。

[0140] 在实施例中,第一再生流主要包括蒸汽。这是应用和/或方法中的优选实施例,其中,希望分离和回收包含高纯度第一组分(例如酸性气体或CO₂)的产物流。在其他实施例中,第一再生流包括蒸汽和第一组分(例如酸性气体组分,例如CO₂)的混合物。

[0141] 在实施例中,再生流是压力在30kPa和120kPa绝对压力之间且温度在60°C和110°C之间的蒸汽流。

[0142] 由具有多孔固体吸附剂材料的多孔薄片材(该多孔薄片材也对于蒸汽和液态水稳定)形成的结构使得快速吸附解吸处理能够用于从烟道气或其他含CO₂气体(包括环境空气)中分离CO₂,即直接空气捕获(DAC)。在下文中提供了实施例5和11,以便表示证明的快速吸附/解吸动力学能力。在生产率大于10TPD/T吸附剂的情况下,大量含CO₂气体在短时间内与固体吸附剂接触。

[0143] 含CO₂气体流过结构接触器的典型接触时间小于1秒,或者小于0.5秒,更优选是小于0.2秒。CO₂的高回收率表明,大多数吸附剂材料在几分之一秒内可接近进口CO₂。本发明将PCT专利申请W02021/240476A1中公开的结构吸附剂设计的益处与定制的胺基吸附剂粉末的益处相结合,以使得能够在低CO₂浓度(低于10%CO₂)下捕获CO₂(在空气(DAC)中,低至400ppm CO₂),同时使用快速再生的蒸汽添加步骤来提供用于在应用中的固体吸附剂的延长寿命。

[0144] 在实施例中,捕获循环时间小于120秒,优选是小于60秒,更优选是小于40秒。

[0145] 在实施例中,由水吸附在聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂上产生的吸附热能够用作解吸热的至少一部分,该解吸热用于解吸吸附在吸附剂中和/或吸附剂上的第一组分的至少一部分。解吸的第一组分与气相中的其它组分一起能够形成第二产物流。因此,在一些实施例中,第二产物流能够至少周期性地相对于供给流富含第一组分。也就是,在第二产物流中的、从吸附剂材料解吸的第一组分的浓度能够大于在多组分流中的第一组分的浓度。然后,第二产物流能够从接触器排出或回收。

[0146] 在实施例中,在使用包括如本文公开的聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂的接触器的吸附气体分离方法中(其中蒸汽用作再生流),和/或在水能够吸附在吸附剂片材

上和/或吸附剂片材中的吸附气体分离方法中,胺从吸附剂和/或吸附剂片材中的浸出或蒸发将减少或基本消除。

[0147] 在实施例中,在再生步骤111中,吸附在聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂中和/或上的第一组分的至少一部分能够通过压力摇摆机构、或者压力摇摆机构与温度摇摆机构的组合、和/或分压摇摆机构而解吸。

[0148] 在实施例中,在调节步骤112中,吸附在聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂上和/或中的组分(例如第三组分,例如水)能够通过温度摇摆机构和分压摇摆机构中的至少一个而从吸附剂中解吸,以便形成第三产物流。在优选实施例中,在调节步骤112中,聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合物吸附剂经受或暴露于第三相对湿度,其中,该第三相对湿度小于第二相对湿度。通过将调节流引入吸附剂接触器,使吸附剂在调节步骤112中相对于再生步骤111暴露于摇摆或降低的相对湿度,导致在吸附剂和/或吸附剂中的吸附水分将解吸,该水分再能够形成第三产物流的至少一部分。在实施例中,调节流进入接触器,然后,调节流在接触器中接触聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂,调节流具有第三相对湿度,其中,第三相对湿度小于第二相对湿度。调节流能够是例如空气流、惰性气体流和/或氮气流中的至少一个。因此,在一些实施例中,第三产物流能够至少周期性地相对于调节流富含第三组分。在调节步骤112中从吸附剂解吸的组分能够形成第三产物流,该第三产物流能够从接触器排出或回收。

[0149] 在其他实施例中,吸附在吸附剂和/或吸附剂中的第三组分或水的解吸能够通过施加真空和将接触器内的压力降低至低于在接触器内的第三组分、蒸汽或水的饱和压力的压力而进行或辅助。

[0150] 另外的可选后续步骤(图2中未示出)能够随后进行,例如冷却步骤,其中,聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂的温度能够在重复吸附步骤110之前降低。吸附步骤110、再生步骤111、可选的调节步骤112(和可选的后续步骤)的循环能够在需要时重复。

[0151] 在实施例中,用于从多组分气体流中分离至少第一组分的吸附气体分离方法能够包括:提供如本文所述的接触器;使得多组分气体流作为供给流通过进口端口而进入吸附剂接触器;使得来自供给流的第一组分的至少一部分吸附在聚合胺吸附剂上;通过出口端口而从吸附剂接触器回收第一产物流,该第一产物流至少周期性地相供给流富含第二组分;使第一再生流进入吸附剂接触器,该第一再生流选择地具有大于80%(摩尔分数)纯度的蒸汽含量和等于或大于大约0.3巴绝对压力的蒸汽分压;使得蒸汽或水吸附在聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂上,并选择地产生吸附热或冷凝热,选择地,其中,当水吸附到吸附剂上时释放的能量大于使第一组分从聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂解吸所需的能量;解吸吸附在吸附剂上的第一组分的至少一部分,并形成第二产物流,该第二产物流至少周期性地相对于供给流富含第一组分;从吸附剂接触器中回收第二产物流;以及选择地通过使具有第三相对湿度(其中,第三相对湿度小于第二相对湿度)的调节流(例如空气流、惰性气体流和/或氮气流)进入,和/或通过施加真空和将接触器内的压力降低至低于在接触器内的第三组分、蒸汽和/或水中的至少一个的饱和压力的压力,从而选择地解吸吸附在吸附剂上的水。

[0152] 在吸附气体分离方法中,特别是在再生步骤中在再生流中使用蒸汽的吸附气体分离方法和/或水能够吸附在吸附剂片材上和/或吸附剂片材中的吸附气体分离方法中,使用

如上所述的聚合胺吸附剂和/或聚合胺复合吸附剂提供了减少胺从吸附剂中浸出或蒸发的优点,从而导致增加吸附剂和接触器的耐久性。

[0153] 实施例

[0154] 实施例1A: 支承的胺聚合物

[0155] PEIDS的制备

[0156] 高孔隙体积二氧化硅[1.2ml/g]在20°C下与PEI聚合物(10K道尔顿)混合,该PEI聚合物已经通过在异丙醇中与12-环氧-十二烷(ED)反应1小时而官能化。在添加二氧化硅之前,分散在水中的另外无机抗氧化剂盐以溶解在水中的干燥吸附剂粉末的1.6%重量分数来添加,导致IPA/水混合溶剂质量比为9/1。最后,将高孔隙体积二氧化硅缓慢地混合到溶液中,以便在干燥粉末中实现85/51/100的以下质量比PEI/ED/SiO₂。形成的浆液在室温下再搅拌20小时。然后,溶剂在60°C下在旋转蒸发器中除去。回收的粉末置于100°C的干燥烘箱中1小时。然后,回收粉末利用TGA仪器来测试CO₂能力,在50°C下利用10%CO₂在平衡氮气供给中,粉末的测量CO₂吸附容量为44±2cc/g CO₂。

[0157] 实施例1B: 吸附剂片材制备

[0158] 实施例1A的粉末与水 and 聚合物粘接剂和分散剂以64.8/32/2.5/0.7的水/粉末/粘接剂/分散剂重量比来混合。粘接剂是作为45重量%溶液添加到浆料中的苯乙烯丙烯酸粘接剂,分散剂是消泡剂和表面活性剂的混合物,以便稳定悬浮液。

[0159] 将悬浮液置于高剪切混合器中1小时,然后置于具有稳定氧化锆研磨球的球磨机滚筒中并旋转24小时。然后,浆料分配给狭槽模涂覆机装置,该狭槽模头涂覆机装置装配有幅材宽度为300mm的无纺(NW)碳基底(17g/m²,厚度为0.2mm),以2m/分钟操作。在涂覆处理中,当浆料浸渍NW碳基底时,浆料温度保持在20°C至25°C之间。浆料泵速度调节成限制在狭槽模浆料注射下游和在片材干燥之前用刮刀除去外涂层和浆料。涂覆片材的局部干燥在涂覆站和收集辊之间完成,且行进时间在通过强制空气对流烘箱部分的两个3分钟之间,该强制空气对流烘箱部分设定为60°C。收集的片材在烘箱中在100°C下进一步干燥1小时,并在室温下储存,等待进一步处理。产生的片材具有0.275±0.015mm的厚度和0.59g/ml的平均密度以及在50°C下利用10%CO₂在平衡氮气供给中的38±2cc/g的CO₂吸附容量。

[0160] 实施例2:

[0161] 图3a、3b和3c表示了支承在来自实施例1B的多孔二氧化硅上并浸渍在NW碳膜基底上的聚乙基亚胺的片材的扫描电子显微镜(SEM)照片。吸附剂片材表面视图在图3a和3b中表示,而横截面视图在图3c中表示。

[0162] 在图3a中,能够观察到大尺度特征,例如在片材表面处在吸附剂膜中的裂纹以及从膜表面凸出的吸附剂涂覆碳纤维。图3b表示了吸附剂片材表面膜的放大部分,表示了更致密区域的多孔结构。图3c表示了吸附剂片材的横截面,具有相互连接的小孔和大孔的分布,从而方便流体组分在吸附剂片材内的快速输送。

[0163] 实施例3:

[0164] 来自实施例2的吸附剂片材的试样放入热重仪装置(TGA)中,干燥,并通过使样品与氮气接触同时将样品在100°C下保持1小时来除去由于暴露于空气和水分而吸附的任何CO₂而进行调节。然后试样在氮气中冷却至50°C,且流体流切换为在平衡氮气流中的10%CO₂。记录试样重量的增加,并在获得平衡平台后转化为每克样品的吸附容量。在氮气中在

10%CO₂的大气下,片材在50°C下对CO₂的测量能力为38±2cc/g。作为参考,吸附剂粉末自身在相同测试条件下的CO₂吸附容量为45±2cc/g。

[0165] 实施例4: (0=“未通过”;1=“通过”)水稳定性测试。

PEI/环氧树脂	C4	C6	C8	C10	C12	C14	C16	C18
[0166] 600	0	0	0	0	0	0	0	0
1200	0	0	0	0	0	0	0	0
2000	0	0	0	0	0	0	0	

[0167] 10K	0				1	1	1	1
25K					1	1	1	1

[0168] 冷水稳定性测试的通过/不通过:0.2g粉末在10g 20°C DI水中,混合1小时。液体滤出,粉末在测试之前干燥。对一组样品进行CO₂吸附容量的测试,该样品制备成具有与实施例1相同的、氮气在PEI/环氧烷烃中的摩尔比和二氧化硅与胺聚合物的重量比。“0”表示CO₂能力损失大于5%。“1”表示没有检测损失(在1cc/g CO₂能力或2%的测量误差内)。每行对应于不同的聚合物分子量,每列对应于用于PEI官能化的环氧烷烃中烷基链中的碳数。水暴露稳定性表。

[0169] 实施例5:

[0170] 来自实施例2的吸附剂片材置于平网印刷机上,以便沉积直径1.6mm、高度0.3±0.015mm的环氧树脂点区域,然后,该环氧树脂点区域在100°C下在空气中热固化(环氧树脂交联)1小时。切割1.2m长、1英寸宽的条带,并进行堆垛,以便形成封装在1.6mm厚的聚合物(ULTEM)板中的结构化吸附剂床,用于装载至测试装置中,该测试装置用于传送CO₂烟道气、蒸汽和氮气的合成供给以及循环回收耗尽CO₂的合成烟道气、提纯的CO₂流和湿氮气流。

[0171] 合成供给流(0%CO₂、3%H₂O,平衡为N₂)的压力在105kPa和115kPa绝对压力之间,温度为40±2°C,蒸汽流压力在90kPa和100kPa之间,温度为110±5°C(过热),氮气流压力在105kPa和115kPa之间,它分成在110±5°C的温度和80±5°C的温度下的两股流。

[0172] 床样品布置在设定为80°C的温控夹套中,以使得通过床侧部的热损失的影响最小化,并更好地表示在通过床侧部的可忽略寄生热损失的情况下操作的较大床的性能。

[0173] 在这四种供给流之间的快速循环导致CO₂的提纯。调节每次添加的持续时间和流速,直到获得令人满意的CO₂捕获效率和CO₂产物纯度。通常,循环长度在40秒和90秒之间。

[0174]	测试1	测试2
循环时间(秒)	68	50
体积生产率(TPD/m ³)	10.2	14.1
重量生产率(TPD/T)	46.2	64
CO ₂ 回收	84%	81%
CO ₂ 纯度	86.50%	85.50%

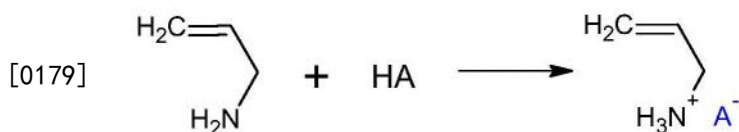
[0175] 生产率定义为每天每立方米结构化床体积(TPD/m³)或每吨结构化床(TPD/t)提纯的CO₂的吨数。CO₂回收率定义为产物流中CO₂的分数与随进料引入吸附床的CO₂量的比值。CO₂

纯度表示除去水后的产物流。

[0176] 实施例6A:

[0177] 顺序发生的聚合能够在下面的方案1中看到。

[0178] (1) 盐形成



[0180] 装备有冷凝器、氮气进口和出口以及特氟隆涂覆的搅拌棒的250ml圆底三颈玻璃烧瓶用于该反应。烧瓶用氮气冲洗,并浸入冰浴中。然后它装载有40g异丙醇和18g盐酸(36-37%浓度)。当混合物随后冷却至低于10°C的温度时,逐滴加入10g 98%纯度的烯丙基胺,同时搅拌,在此期间温度保持低于20°C。然后,加入0.5g DVB和1.3g V-50,且温度升高至55°C。然后,在1小时、2小时和3小时将另外的1.5g DVB等分试样以3个单独批次加入烧瓶中。然后,反应温度升高至65°C,并在该温度下再保持3小时。然后,产物用20g甲醇稀释,并用布氏漏斗过滤。然后,混合物的固体部分悬浮在40g DI水中,并在搅拌下加入8g NaOH。30分钟后,固体过滤,并用DI水洗涤两次。然后它进一步用甲醇洗涤。然后,粉末在60°C的真空烘箱中干燥整夜。对固体粉末的后处理与实施例1中相同。获得20%的产量,且在50°C下用10% CO₂和90% He的流动气体测得的CO₂能力为36.8cc/g树脂。然后,加入4g DVB-80 (DVB Aldritch) 共聚单体和0.85g 2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐(V-50)引发剂,并将温度升高至55°C,在搅拌下保持在该温度18小时。然后,产物用20g甲醇稀释,并用布氏漏斗过滤。然后,固体部分悬浮在40g DI水中,并在搅拌下加入8g NaOH。30分钟后,固体过滤,并用DI水洗涤两次。它进一步用甲醇洗涤。然后,产生粉末在60°C的真空烘箱中干燥整夜。

	实施例 6a
CO ₂ 帽@50°C, 在 He 中的 10%CO ₂	36.8
表面面积和孔隙体积	
[0181] BET 表面面积 (m ² /g)	71
孔隙体积 17-3000A (cm ³ /g)	0.27
平均孔隙尺寸 (Å)	150.5

[0182] 实施例6B:

[0183] 反应在装备有聚四氟乙烯涂覆的轴和叶片的机械搅拌、氮气进口和出口以及温度计的500ml圆底三颈玻璃烧瓶中进行。烧瓶浸入冰浴中,并用氮气吹扫,然后装载有165g HCl (36-37%) 和1.65g NaCl。然后,混合物冷却至大约15°C的温度,在搅拌下缓慢加入110g烯丙基胺,在此期间温度保持低于30°C。在冷却至15-20°C之后,缓慢加入17.5g柠檬酸,得到的pH测量为5.5。然后,加入18g V-50和6g DVB,且温度升高至65°C。在4.3小时中通过注射泵加入44g DVB,在此期间温度保持在67-70°C之间。在加入DVB后,在温度升高至82°C的情况下,反应再继续2.5小时。固体粉末的后处理与下面的实施例14中的相同。获得46.3%的产量,且在50°C下用10% CO₂和90% He的流动气体测得的CO₂能力为46.9cc/g树脂。颗粒尺寸和

分布在图4中表示。它是宽的单模态分布曲线,具有大约4 μm 的峰值和70 μm 的尾部。扫描电子显微镜照片(SEM)证明固体聚合物主要包括纳米颗粒的聚集体。

[0184] 实施例6C:

[0185] 在装备有Teflon涂覆的轴和叶片的机械搅拌的5L圆底三颈玻璃烧瓶中以更大规模进行三次重复聚合反应。烧瓶用氮气吹扫,并装有1004g冷的(大约8-10 $^{\circ}\text{C}$)稀HCl水溶液,该稀HCl水溶液包含68g烯丙胺、6.6g NaCl和96g柠檬酸。反应溶液的pH为大约6。然后,加入72g V-50和24g DVB,且温度升高至65 $^{\circ}\text{C}$ 。然后,在4.25小时的时间中通过注射泵而加入176g DVB,在此期间温度保持在67至70 $^{\circ}\text{C}$ 之间,且当粘度增加时加入640g水进行稀释。在添加DVB之后,反应再继续1.5小时,同时温度升高至80 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例#	批次	CO ₂ 帽 @50 $^{\circ}\text{C}$ (cc/g)	在 sonic 后的 d(0.5) (μm)
[0186] 6c-1	#180619	37.8	2.509
6c-2	#180626	38	3.414
6c-3	#180703	39.6	3.162

[0187] 对于重复比例放大的样品,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下在He中10%CO₂的CO₂吸附容量。

实施例#	批次	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	S (wt%)
[0188] 6c-1	#180619	72.99	11.73	7.37	0.82
6c-2	#180626	73.01	13.49	7.09	1.08
6c-3	#180703	68.80	12.49	8.02	0.61

[0189] 来自元素分析的干聚合物的组分。

[0190] 实施例7:

[0191] 对于本文提供的烯丙基胺共-DVB聚合物的代表样品以及参考市售的包含苯胺的胺掺杂树脂(Lewatit1065)进行在120 $^{\circ}\text{C}$ 下重复暴露于空气1小时的循环。在每个周期之间在50 $^{\circ}\text{C}$ 下测量材料的CO₂能力。

[0192] 图5a比较了1次和20次空气暴露循环之后样品的CO₂能力。在50 $^{\circ}\text{C}$ 下在N₂中10%CO₂的每克吸附剂的CO₂能力在y轴上表示,而包含苯胺的胺掺杂树脂(Lewatit1065)吸附剂和烯丙基胺共-DVB聚合物吸附剂沿x轴表示。无阴影条表示在1次循环后的CO₂能力,而阴影条表示在20次循环后的CO₂能力。在STP(标准温度和压力)下报告吸附的CO₂体积。

[0193] 图5b表示了参考含胺树脂(Lewatit1065)和本文公开的多孔聚合物在水浸泡之前和之后的CO₂吸附容量。在50 $^{\circ}\text{C}$ 下在N₂中10%CO₂的每克吸附剂的CO₂能力在y轴上表示,而包含苯胺的胺掺杂树脂(Lewatit1065)吸附剂和烯丙基胺共-DVB聚合物吸附剂180420、180423和180425沿x轴表示。无阴影条表示在浸泡前的CO₂能力,而阴影条显示浸泡后的CO₂能力。在STP下报告吸附的CO₂体积。

[0194] 制备的多孔胺吸附剂样品中的两个表示没有CO₂能力损失以及与参考件相比的优异吸附容量,从而表明胺单体有效包含在多孔共聚物中,而在固体吸附剂中留下很少的未反应单体。

[0195] 来自实施例6A的样品比参考的胺树脂材料明显更氧化稳定。通过比较粉末在混合

下浸泡1小时之前和之后树脂的CO₂能力来测试热水稳定性。

[0196] 实施例8:

[0197] 吸附剂片材的制备:

[0198] 干燥前的164g实施例6C的样品(包含81%干燥聚合物)与300g水和54g(43%wt悬浮液)聚乙烯醇聚合物(分子量为大约200K道尔顿)在高剪切混合器中混合1小时,然后转移到具有氧化锆稳定珠粒的球磨容器中,并旋转24小时。然后,浆料分配到装配有300mm幅材宽度的NW碳基底(17g/m²,厚度0.2mm)的狭槽模涂覆机装置中,该狭槽模涂覆机装置以2m/分钟操作。当浆料浸渍NW碳基底时,在涂覆处理中浆料温度保持在20°C和25°C之间。浆料泵速度调节为限制由在狭槽模浆料注射下游的刮刀在片材干燥之前除去外涂层和浆料。在涂覆站和收集辊之间发生涂覆片材的部分干燥,因为片材通过设定为60°C的强制空气对流烘箱部分行进3分钟。收集的片材在烘箱中在100°C下进一步干燥1小时,并在室温下储存,直到进一步处理。产生的片材具有0.18±0.01mm的厚度和0.47g/ml的平均密度以及在50°C下在10%CO₂和平衡氮气供给中的30±2cc/g的CO₂吸附容量。

[0199] 实施例9:

[0200] 图6a表示了实施例6B的粉末扫描电子显微镜(SEM)图像,图6b表示了实施例8的吸附剂片材横截面SEM图像。在图6a中观察到亚微米直径的聚合物颗粒,而在图6b中能够观察到具有在微米尺寸范围内的孔的多孔网络(暗区域)。在涂覆时保留在聚合物颗粒之间的间隙空间。

[0201] 图6b是来自实施例8的吸附剂片材的横截面的粉末SEM图像,表示了吸附剂膜的聚合物颗粒和孔隙率。较暗区域是在形成吸附剂片材之后保留在吸附剂颗粒之间的空隙。这些空隙或孔以三维网络相互连接,并使得流体或气体组分能够快速扩散和输送到各个吸附剂颗粒的表面。

[0202] 实施例10:

[0203] 来自实施例9的吸附剂片材的试样放入热重仪装置(TGA)中,通过使样品与氮气接触同时将样品在140°C下保持20分钟来除去由于暴露于空气而吸附的任何CO₂和水分,从而进行干燥和调节。然后,试样在氮气中冷却至50°C,流体流切换为在平衡氮气流中的10%CO₂。然后记录试样重量的增加,且一旦获得平衡平台,就转换为每克样品的吸附容量。在平衡氮气中的10%CO₂的大气下,在50°C下片材对于CO₂的测量能力为30±2cc/g。作为参考,吸附剂粉末自身在相同测试条件下的CO₂吸附容量为35±2cc/g。图7表示了TGA测试中吸附剂片材试样的质量变化,其中,样品重量在右轴上VS时间以及试样附近的温度在左轴上。样品首先在140°C下暴露于氮气中20分钟,以便干燥材料,并除去由于暴露于空气而吸附的CO₂。

[0204] 在51分钟标记处将TGA炉中的气体组分切换成在N₂中的10%CO₂。在小于2分钟内观察到样品片材重量增加80%,表示了CO₂在吸附剂片材中快速吸附。在引入CO₂后20分钟的样品的6%质量变化对应于大约30cc/g STP的吸附容量。

[0205] 实施例11:

[0206] 来自实施例10的吸附剂片材布置在平网印刷机上,以便沉积直径1.6mm、高度0.25±0.01mm的环氧树脂点区域,然后,该环氧树脂点区域在100°C下在空气中热固化(环氧树脂的交联)1小时。切割和堆垛1.2m长、1英寸宽的条带,以便形成封装在1.6mm厚的ULTEM板

中的结构吸附剂床,用于装载到测试装置中,该测试装置用于传送CO₂烟道气、蒸汽和氮气的合成供给以及循环回收耗尽CO₂合成烟道气、提纯的CO₂流和湿氮气流。

[0207] 合成供给流(10%CO₂、3%H₂O,平衡为氮气)的压力在105kPa和115kPa绝对压力之间,温度为40±2°C,蒸汽流压力在90kPa和100kPa之间,温度为110±5°C(过热),氮气流压力在105kPa和115kPa之间,分成在110°C±5°C和80°C±5°C的温度下的两股流。

[0208] 床样品布置在设定为80°C的温控夹套中,以使得通过床侧部的热损失的影响最小化,并更好地代表在通过床侧部的寄生热损失可忽略的情况下操作的较大床的性能。

[0209] 在这四种供给流之间的快速循环导致CO₂的提纯。调节每次添加的持续时间和流速,直到获得令人满意的CO₂捕获效率和CO₂产物纯度。典型的循环长度在40秒和120秒之间。

[0210]	测试1	测试2
循环时间	123	109
体积的生产率(TPD/m ³)	3	3.3
重量的生产率(TPD/T)	22.6	24.8
CO ₂ 回收	60%	40%
CO ₂ 纯度	80%	78%

[0211] 生产率定义为每立方米结构化床体积或每吨结构化床每天提纯的CO₂的吨数。CO₂回收率定义为产物流中CO₂的分数与随进料引入吸附床的CO₂量的比值。CO₂纯度表示除去水后的产物流。

[0212] 本文介绍的示例实施例并不用于穷举或将本发明的范围限制为公开的精确形式。它们选择和介绍为解释本发明的原理以及它的应用和实际用途,以便允许本领域其他技术人员理解它的教导。

[0213] 根据前述公开内容,本领域技术人员显然知道,在不脱离本发明的范围(包括各种所述实施例或它们的部分的组合)的情况下,在本发明的实践中能够进行许多改变和修改。因此,本发明的范围应当根据由权利要求限定的内容来解释。

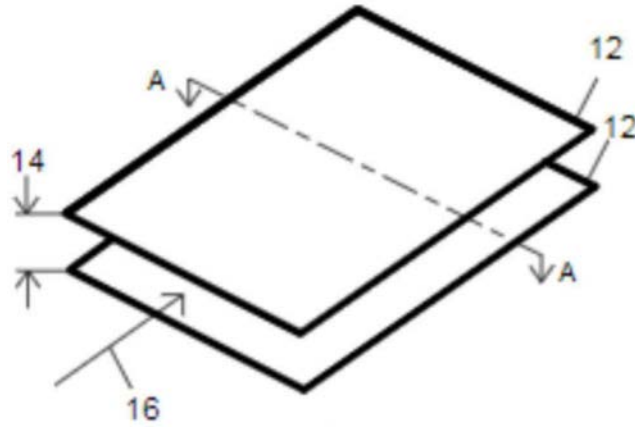


图1a

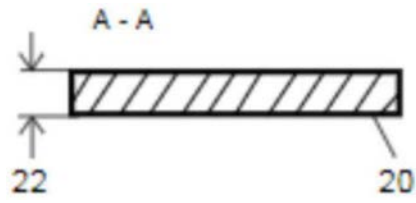


图1b

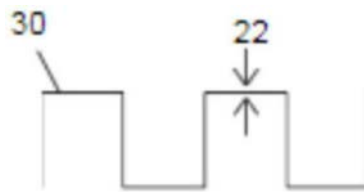


图1c



图1d



图1e



图1f

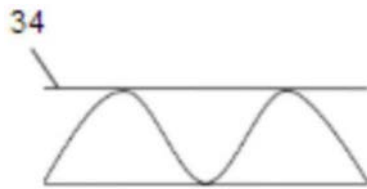


图1g

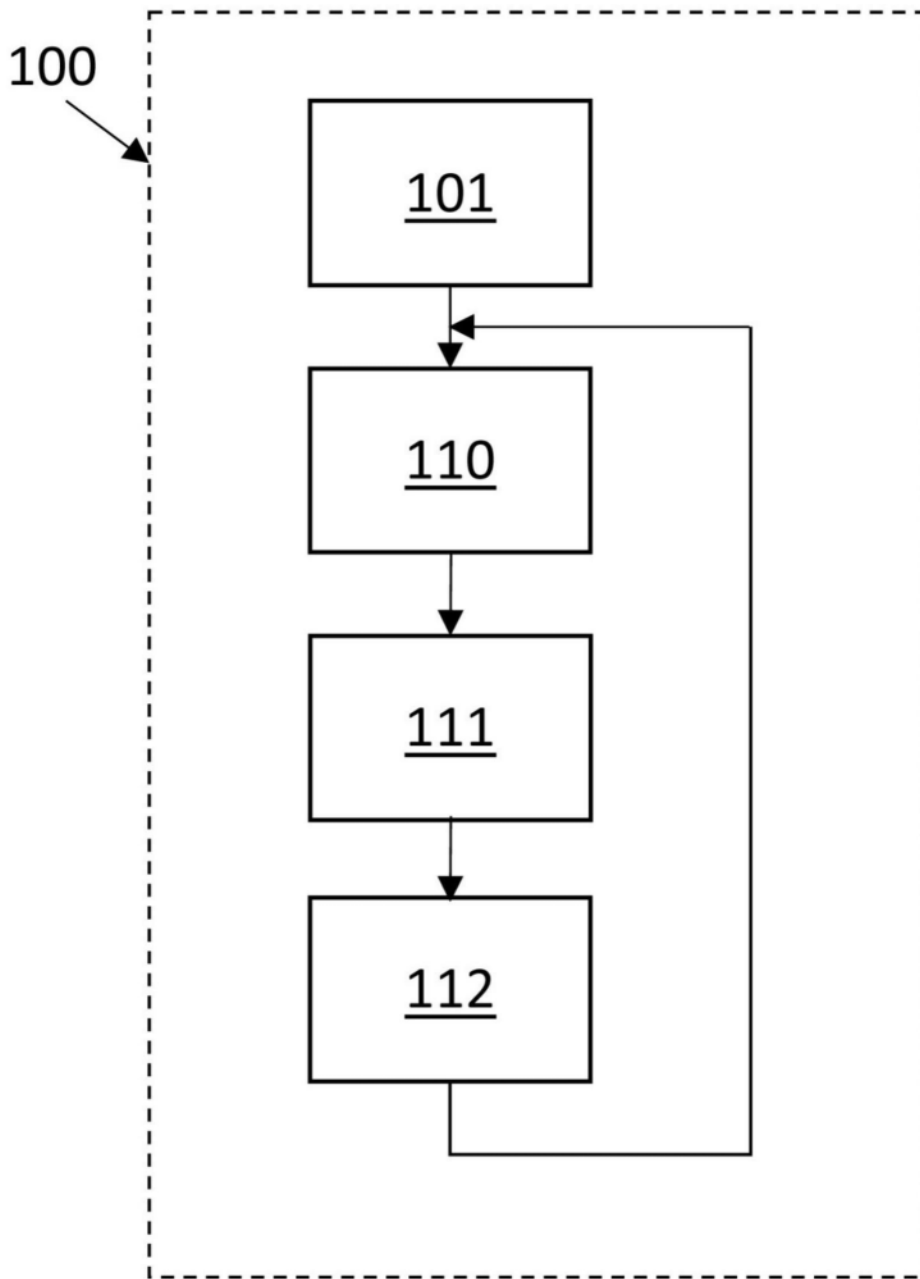


图2

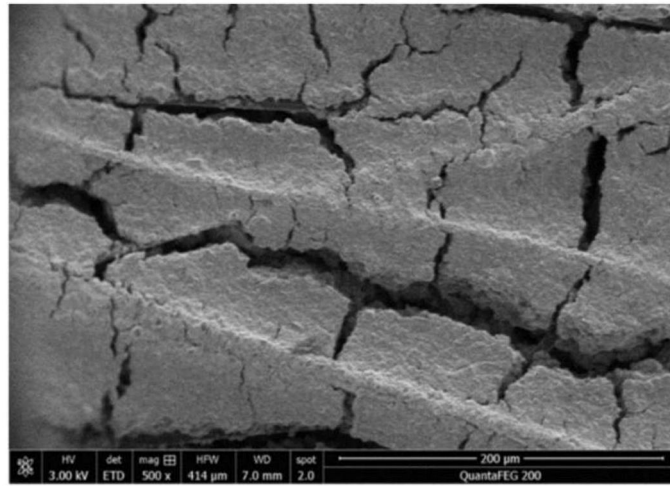


图3a

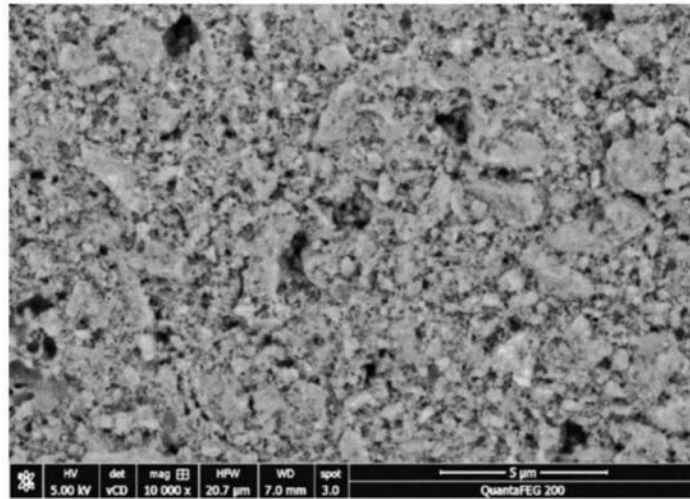


图3b

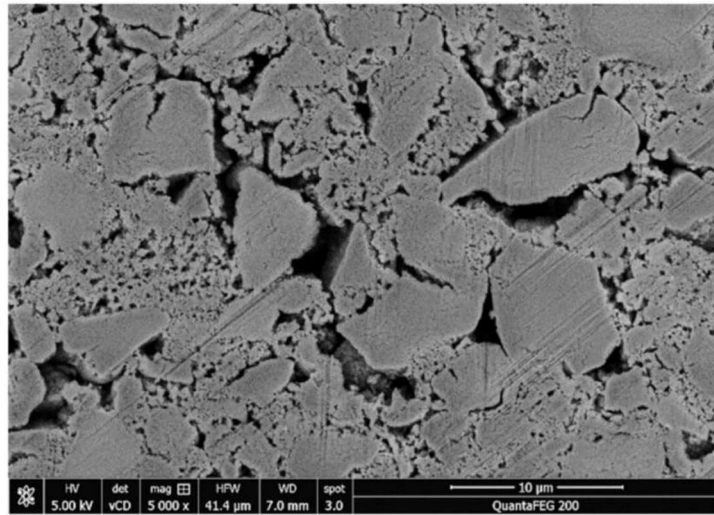


图3c

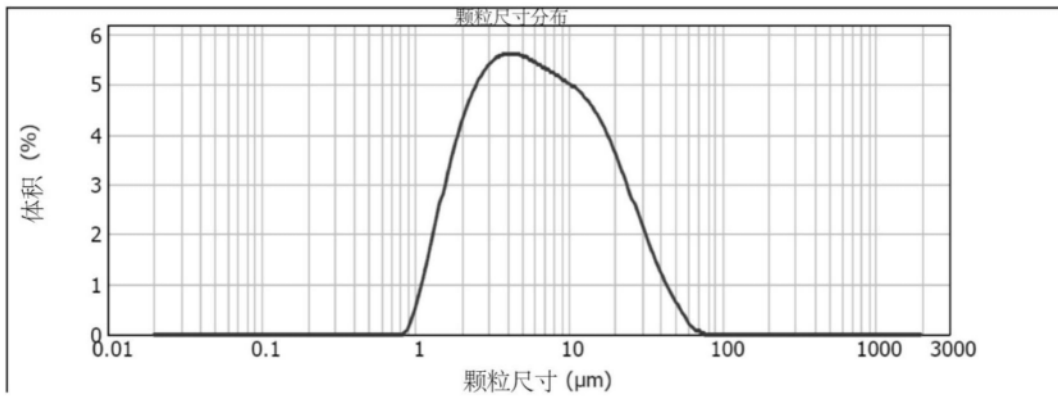


图4

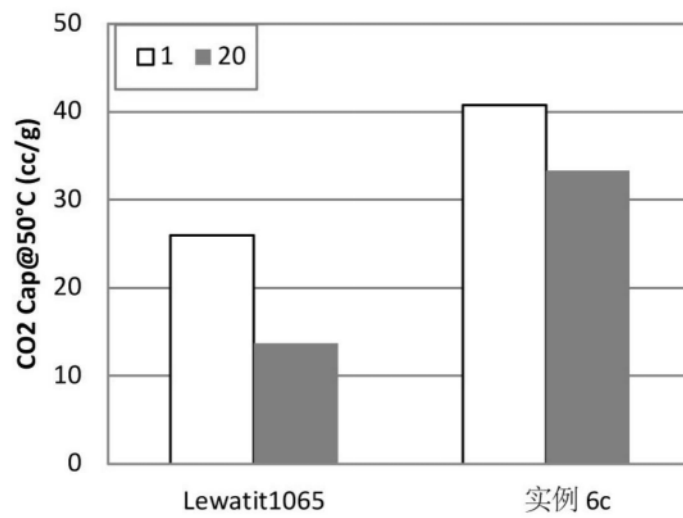


图5a

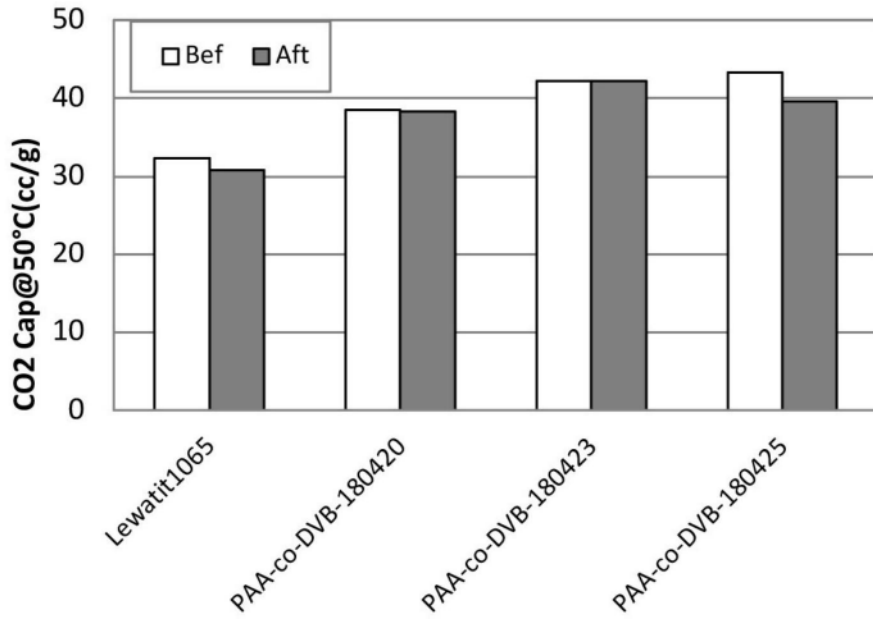


图5b

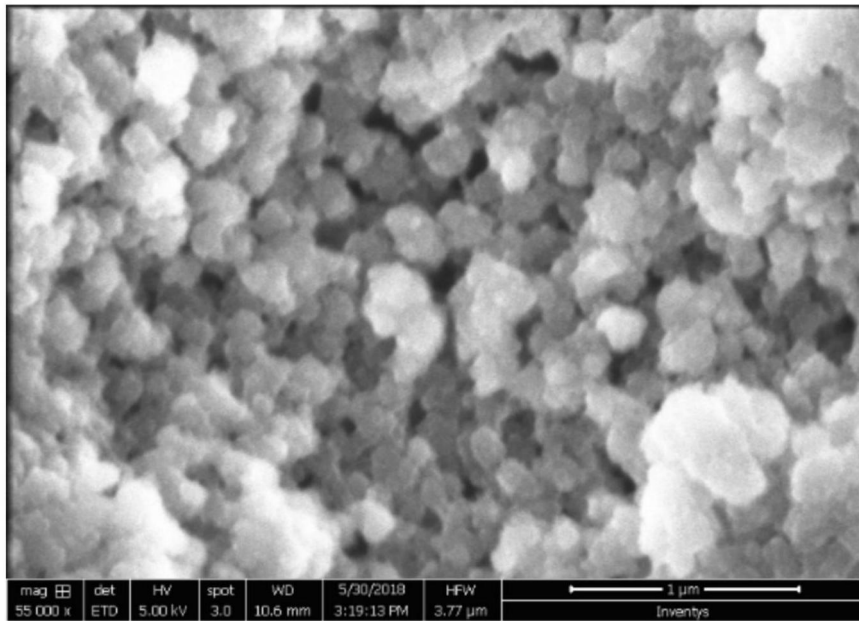


图6a

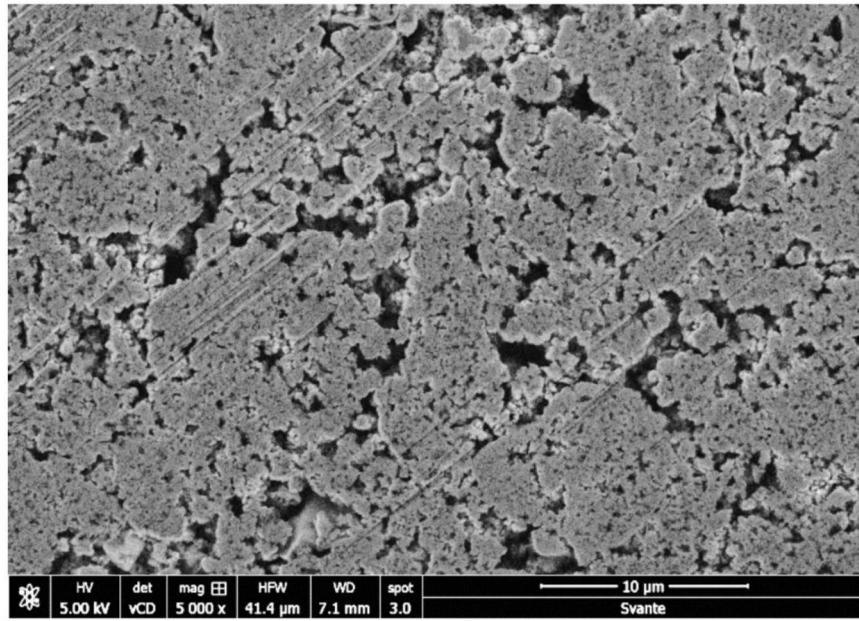


图6b

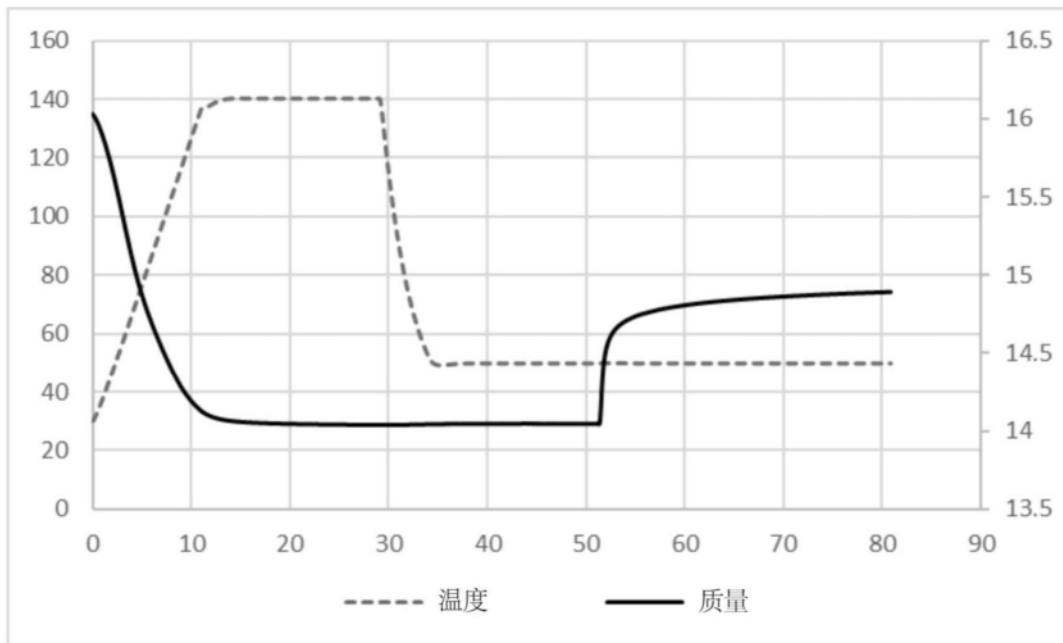


图7