



(10) **DE 11 2020 006 424 T5** 2022.11.03

(12) **Veröffentlichung**

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2021/136744**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜbkG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2020 006 424.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP2020/087865**
(86) PCT-Anmeldetag: **24.12.2020**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **08.07.2021**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **03.11.2022**

(51) Int Cl.: **B01J 20/26 (2006.01)**
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
62/954,970 **30.12.2019** **US**

(71) Anmelder:
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag, NL

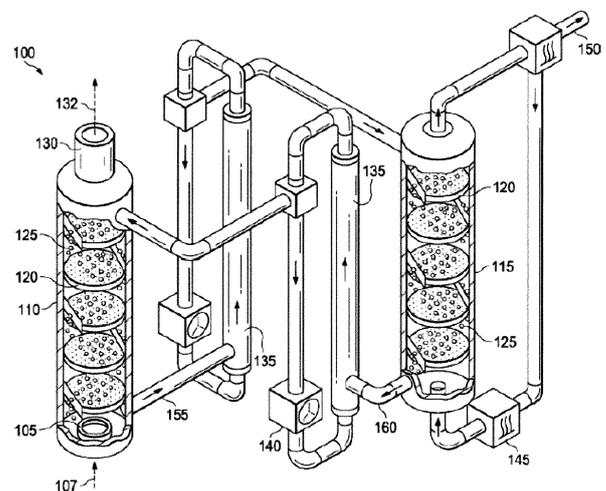
(74) Vertreter:
advotec. Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft
Tappe mbB, 80538 München, DE

(72) Erfinder:
Leenders, Stefan Henricus Angelina, Amsterdam,
NL; Zegeren, Elske Belia, Amsterdam, NL;
Oudwater, Ronald, Amsterdam, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzungen, Verfahren und Systeme zum Abscheiden von Kohlendioxid aus einem Gasstrom**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Offenbarung betrifft ein festes Adsorptionsmittel zum Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem CO₂-haltigen Gasstrom, wobei das feste Adsorptionsmittel ein Amin umfasst, das kovalent an ein Polymerharz (z. B. ein Polystyrolharz) gebunden ist, wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C aufweist und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist, und zwar gemessen, wenn der Gasstrom ferner eine Konzentration des CO₂ von etwa 4 Vol.-%.



Beschreibung

GEBIET DER OFFENBARUNG

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft in einigen Ausführungsformen das Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem Gasstrom, wie z. B. einem Rauchgasstrom, unter Verwendung fester Adsorptionsmittelteilchen.

STAND DER TECHNIK DER OFFENBARUNG

[0002] Die durch den Kraftstoffverbrauch produzierten Kohlendioxidemissionen (CO₂) sind für die moderne Gesellschaft von großer Bedeutung, da sie das Treibhausgas sind, das den größten Einfluss auf die Erdatmosphäre hat. Auch wenn die CO₂-Abscheidung nach der Verbrennung inzwischen eine ausgereifte Technologie ist, birgt das Abtrennen von CO₂ aus Rauchgasen noch viele Probleme, die weiter entwickelt werden müssen.

[0003] Bei einigen CO₂-Adsorptionstechnologien werden flüssige Amine verwendet, um CO₂ zu adsorbieren. Dieser Ansatz erfordert jedoch eine hohe Regenerationsenergie während des Wasserverdampfungsprozesses, hohe Verschmutzungsraten der Prozessausrüstung und ein schwieriges Vorgehen gegen die Korrosion der Ausrüstung. Alternativ können auch feste Sorptionsmittel verwendet werden, die aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität für die CO₂-Abscheidung die Regenerationswärme verringern können. Bei den Technologien für feste Sorptionsmittel wird ein fester Träger (z. B. Polymersubstrat, Siliciumdioxid, Aktivkohle) verwendet, um hydrophile Moleküle - wie z. B. Amine - zu tragen, die CO₂ aus Rauchgasen abscheiden.

[0004] Die derzeitige Technologie zur CO₂-Abscheidung mit festen Sorptionsmitteln beruht auf dem Prinzip der Temperaturwechseladsorption, bei dem ein Sorptionsmittel CO₂ aus einem Rauchgas bei niedriger Temperatur adsorbiert. Das CO₂-reiche Sorptionsmittel wird mit dem Strom bei erhöhter Temperatur gestrippt, und das magere Sorptionsmittel wird wieder in den Prozess zurückgeführt. Bei den vorhandenen Technologien besteht ein großer Temperaturunterschied zwischen den effektiven Adsorptions- und Desorptionstemperaturen. Der große Temperaturunterschied erhöht die Kosten der Verfahren erheblich, da das Erreichen und Aufrechterhalten höherer Temperaturen sowohl energie- als auch ressourcenintensiv ist. Im Allgemeinen können höhere Temperaturen zu einer chemischen Zersetzung des festen Sorptionsmittels führen, wodurch die Effizienz des Systems sinkt und die Kosten für die Behandlung des Abfallprodukts und den Austausch des zersetzten festen Sorptionsmittels steigen.

KURZDARSTELLUNG

[0005] Dementsprechend besteht ein Bedarf an verbesserten Zusammensetzungen, Verfahren und Systemen zum Abscheiden von Kohlendioxid aus einem Gasstrom. Die vorliegende Offenbarung beschreibt verbesserte feste Adsorptionsmittel zur Abscheidung von CO₂ aus einem Gasstrom, einschließlich Adsorptionsmitteln mit einer verbesserten Temperaturdifferenz zwischen der Adsorption und Desorption von CO₂ durch das feste Adsorptionsmittel. Die vorliegende Offenbarung beschreibt ferner Verfahren und Systeme zur Verwendung eines verbesserten festen Adsorptionsmittels.

[0006] Ein festes Adsorptionsmittel zum Abscheiden von CO₂ aus einem Gasstrom, der CO₂ enthält, beinhaltet ein Amin, das kovalent an ein Polymerharz gebunden ist. In der vorliegenden Anmeldung werden verschiedene Amine und Polymerharze verwendet, um die CO₂-Aufnahmekapazität bei Adsorptionstemperaturen zu maximieren und die Regenerationstemperaturen zu minimieren. Ein offenbartes festes Adsorptionsmittel kann zum Beispiel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C und eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C haben, wenn ein Gasstrom außerdem eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, umfasst. In einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes festes Adsorptionsmittel beispielsweise eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 0,07 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 40 °C und eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 0,015 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweisen, wenn ein Gasstrom ferner eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, umfasst. Dies kann wünschenswerterweise für eine hohe zyklische Belastung sorgen, bei der ein festes Adsorptionsmittel CO₂ aus einem Gasstrom adsorbieren und desorbieren kann. In den offenbarten Prozessen und Systemen kann ein festes Adsorptionsmittel verwendet werden.

[0007] Ein festes Adsorptionsmittel kann in einem System zur Abscheidung von CO₂ aus einem Gasstrom mit CO₂ verwendet werden. In einigen Ausführungsformen beinhaltet ein System eine Adsorptionszone, die über eine Übertragungsleitung und eine Rückführleitung mit einer Desorptionszone verbunden ist. Eine Adsorptionszone umfasst einen Gasstromeinlass zum Aufnehmen eines Gasstroms und ein Adsorptionsmittelbett mit einem festen Adsorptionsmittel. In einer Adsorptionszone kann ein Gasstrom mit einem festen Adsorptionsmittel kombiniert werden, so dass das feste Adsorptionsmittel CO₂ aus dem Gasstrom adsorbieren kann, um ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden. Ein festes Adsorptionsmittel kann zwischen etwa 80 % und etwa 99 % des CO₂ aus einem Gasstrom adsorbieren. Ein festes Adsorptionsmittel kann zum Beispiel etwa 80 % CO₂ oder etwa 85 % CO₂ oder etwa 90 % CO₂ oder etwa 95 % CO₂ oder etwa 99 % CO₂ adsorbieren, wobei etwa plus oder minus 5 % CO₂ beinhaltet. Eine Adsorptionszone beinhaltet einen Rauchgasauslass zum Freisetzen eines Gases, das im Wesentlichen vollständig von CO₂ befreit wurde (z. B. ein Gas mit weniger als etwa 0,5 % CO₂). Eine Desorptionszone kann konfiguriert sein, um ein CO₂-angereichertes festes Adsorptionsmittel aus der Adsorptionszone durch eine Übertragungsleitung aufzunehmen, so dass CO₂ aus dem festen Adsorptionsmittel desorbiert werden kann, um ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden. Ein offenbartes System kann verwendet werden, um einen Prozess zum Abscheiden von CO₂ aus einem Gasstrom mit CO₂ durchzuführen.

[0008] Gemäß einigen Ausführungsformen beinhaltet ein Prozess zum Abscheiden von CO₂ aus einem CO₂-haltigen Gasstrom einen Adsorptions- und Desorptionsschritt. Um CO₂ aus einem Gasstrom zu adsorbieren, beinhaltet ein Prozess einen Schritt des Inkontaktbringens des Gasstroms mit einem festen Adsorptionsmittel in einer Adsorptionszone, um ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden. Um CO₂ aus einem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel freizusetzen, beinhaltet ein Prozess einen Schritt des Erhitzens eines CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels in einer Desorptionszone auf eine Temperatur von mehr als etwa 90 °C, um das CO₂ aus dem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel zu desorbieren und ein desorbiertes CO₂ und ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden. Das desorbierte CO₂ kann in einem anderen Tank gesammelt werden.

Figurenliste

[0009] Einige Ausführungsformen der Offenbarung können verstanden werden, indem teilweise auf die folgende Beschreibung und die beigefügte Zeichnung Bezug genommen wird.

Fig. 1 veranschaulicht eine Seitenansicht eines Systems zur Abscheidung von Kohlendioxid aus einem Gasstrom, das eine Adsorptionszone und eine Desorptionszone beinhaltet, die beide ein festes Adsorptionsmittel beinhalten, und zwar gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 2 ist ein Diagramm der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur für feste Adsorbentien mit verschiedenen Ethylenbindern gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 3 ist ein Balkendiagramm zum Vergleichen der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität, des Trockenstickstoffgehalts und der Stickstoffnutzung für feste Adsorbentien mit verschiedenen Ethylenbindern gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 4 ist ein Diagramm der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur für feste Adsorptionsmittel, die mit Diaminen mit zwei bis sechs Methyleneinheiten funktionalisiert sind, gemäß einer spezifischen Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 5 ist ein Balkendiagramm zum Vergleichen der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität, des Trockenstickstoffgehalts und der Stickstoffnutzung für feste Adsorptionsmittel, die mit Diaminen mit zwei bis sechs Methyleneinheiten funktionalisiert sind, gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 6 ist ein Diagramm der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit vom CO₂-Druck für Puro-lite A110 bei 50 °C und ein festes Adsorptionsmittel, das mit Ethylendiamin bei 50 °C funktionalisiert ist, gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 7 ist ein Diagramm der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit vom CO₂-Druck für Puro-lite A110 bei 120 °C und einem mit Ethylendiamin funktionalisierten festen Adsorptionsmittel bei 110 °C und bei 120 °C gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 8 ist eine isotherme Darstellung der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit vom CO₂-Druck für ein mit Ethylendiamin funktionalisiertes festes Adsorptionsmittel bei 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 110 °C und 120 °C gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 9 ist ein isothermes Diagramm der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit vom CO₂-Druck für ein mit 1,3-Diaminopropan funktionalisiertes festes Adsorptionsmittel bei 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 110 °C und 120 °C gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 10 ist ein isothermes Diagramm der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit vom CO₂-Druck für ein festes Adsorptionsmittel, das mit 1,4-Diaminobutan bei 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 110 °C und 120 °C funktionalisiert ist, gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 11 ist ein Isothermendiagramm zum Vergleichen von Isothermen für ein mit Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan oder 1,4-Diaminobutan funktionalisiertes festes Adsorptionsmittel bei 50 °C und 120 °C gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 12 ist ein Isothermendiagramm zum Vergleichen von Isothermen für ein mit Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan oder 1,4-Diaminobutan funktionalisiertes festes Adsorptionsmittel bei 60 °C und 110 °C gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 13 ist ein Isothermendiagramm zum Vergleichen von Isothermen für ein mit Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan oder 1,4-Diaminobutan funktionalisiertes festes Adsorptionsmittel bei 70 °C gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung;

Fig. 14 ist ein Isothermendiagramm zum Vergleichen von Isothermen für ein mit Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan oder 1,4-Diaminobutan funktionalisiertes festes Adsorptionsmittel bei 80 °C gemäß einer bestimmten Ausführungsform der Offenbarung; und

Fig. 15 ist ein Diagramm der dV/dW-Intrusion auf der Grundlage von Quecksilber der Stickstoffintrusion der Offenbarung; und im Vergleich zum Porendurchmesser, gemäß einer bestimmten Ausführungsform.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0010] Die vorliegende Offenbarung betrifft in einigen Ausführungsformen ein festes Adsorptionsmittel zum Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem Gasstrom (z.B. Rauchgas, Erdgas, Synthesegas, Gas aus einer Kohlevergasung, Koksofengas, Raffineriegas). Ein festes Adsorptionsmittel kann verwendet werden, um CO₂ aus einem Gasstrom bei einer niedrigen Temperatur (z. B. etwa 20 °C bis etwa 80 °C) zu adsorbieren und so ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel und einen sauberen Gasstrom zu produzieren. In einigen offenbarten Ausführungsformen kann ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel effizient zurückgeführt werden, indem es auf eine Temperatur von etwa 100 °C bis etwa 120 °C erhitzt wird, um das adsorbierte CO₂ abzustreifen und das ursprüngliche feste Adsorptionsmittel zu regenerieren. Die derzeit offengelegten festen Adsorptionsmittel, Verfahren und Systeme ermöglichen vorzugsweise die Maximierung der CO₂-Adsorption bei einer bestimmten Temperatur und die Minimierung der Adsorption bei einer Regenerationstemperatur. Die offenbarten festen Adsorptionsmittel beinhalten funktionelle Gruppen, die zu einer höheren CO₂-Aufnahme im Vergleich zu bestehenden festen Adsorptionsmitteln geführt haben. Darüber hinaus kann ein offengelegtes festes Adsorptionsmittel eine enge Lücke zwischen einer Temperatur zur effizienten Adsorption von CO₂ an ein festes Adsorptionsmittel und einer Temperatur zur effizienten Desorption von CO₂ von demselben festen Adsorptionsmittel aufweisen, was einen erheblichen kommerziellen Vorteil gegenüber bekannten Technologien darstellt.

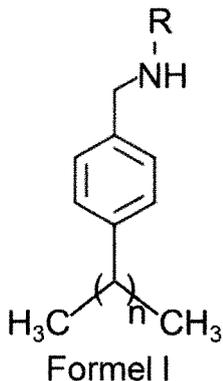
Feste Adsorptionsmittel

[0011] Gemäß einigen Ausführungsformen beinhaltet ein offenbartes festes Adsorptionsmittel ein Amin, das kovalent an ein Polymerharz gebunden ist. Ein offenbartes festes Adsorptionsmittel kann vorteilhafterweise CO₂ aus einem Gasstrom mit geringeren Energiekosten als vorhandene Adsorptionsmittel abscheiden und freisetzen. In einigen Ausführungsformen kann eine Senkung der Energiekosten auf den relativ geringen Temperaturunterschied zwischen der Adsorption und Desorption von CO₂ durch das feste Adsorptionsmittel zurückzuführen sein. Darüber hinaus können die offenbarten festen Adsorptionsmittel CO₂ bei einer niedrigeren Temperatur als bekannte Adsorptionsmittel effizient desorbieren, wodurch die Kosten (z. B. die mit der Erwärmung verbundenen Energiekosten), die mit der Durchführung von Verfahren und Systemen zur Verwendung dieser festen Adsorptionsmittel verbunden sind, gesenkt werden. Einige der Schlüsselfaktoren, die ein offenbartes festes Adsorptionsmittel mit diesem zusätzlichen Nutzen versehen, umfassen ein Harz mit einem optimalen Porenvolumenbereich, einem optimalen Oberflächenbereich, einem optimalen Porositätsbereich und einem optimalen kovalent gebundenen Amin.

[0012] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines Polymerharzes mit einem kovalent an das Harz gebundenen Amin als festes Adsorptionsmittel zur Abscheidung von Kohlendioxid (CO₂) aus einem CO₂-hal-

tigen Gasstrom, wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C aufweist, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist, wobei dies gemessen wird, wenn der Gasstrom ferner eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, aufweist.

[0013] In einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes festes Adsorptionsmittel durch die nachstehende Formel I dargestellt werden, ist jedoch nicht darauf beschränkt, wobei n eine Anzahl monomerer sich wiederholender Einheiten ist und R ein Amin ist. In einigen Ausführungsformen umfasst R ein Wasserstoffatom, ein Alkylamin, ein Alkylamin, ein Alkenylamin, ein Arylamin, ein geradkettiges Alkylamin und ein verzweigt-kettiges Alkylamin. Ein Alkylamin, das eines der oben aufgeführten beinhaltet, kann einen oder mehrere Methyl-Abstandshalter zwischen jedem Stickstoffatom beinhalten, wie z.B. von etwa 1 Methyl- bis etwa 12 Methyl- (C1-12).



[0014] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Länge der R-Gruppe im Wesentlichen konstant ist. Mit konstant ist gemeint, dass die R-Gruppe pro hergestellter Adsorptionsmittel-Charge im Wesentlichen die gleiche Länge hat. Außerdem kann auch zwischen den hergestellten Chargen die Länge der R-Gruppe reproduziert werden. Auf diese Weise können Chargen von Adsorptionsmitteln mit denselben Eigenschaften bereitgestellt werden, so dass nach dem Ersetzen einer Charge erfindungsgemäßer Adsorptionsmittel durch eine andere Charge erfindungsgemäßer Adsorptionsmittel keine umfangreichen Neuanpassungen der Adsorptionsprozesse erforderlich sind.

[0015] In einer Ausführungsform haben mindestens 95 % der R-Gruppen die gleiche Länge und vorzugsweise mindestens 99 % der R-Gruppen die gleiche Länge.

[0016] In einer Ausführungsform weist das Adsorptionsmittel als funktionelle Gruppe R ein Alkylamin auf, wobei die Länge des Alkylamins zu mindestens 95 % gleich ist und das Alkylamin vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ethylenamin, Propylenamin oder Butylenamin besteht. Vorzugsweise haben mindestens 99 % der funktionellen Gruppen die gleiche Länge.

[0017] Mit 99 % gleicher Länge ist gemeint, dass im Falle der Auswahl von Ethylenamin mindestens 99 % der funktionellen Gruppe Ethylenamin sind.

[0018] Wenn R ein Alkylenamin ist, bedeutet dies, dass ein Alkyldiamin kovalent an das Harz gebunden ist. Wenn R beispielsweise ein Ethylenamin ist, ist das kovalent an das Harz gebundene Amin ein Ethyldiamin.

[0019] Ein offenbartes festes Adsorptionsmittel kann eine beliebige Anzahl von Aminen beinhalten, die kovalent an eine beliebige Anzahl von Polymerharzeinheiten (zusammen ein Polymerharz) gebunden sind.

[0020] Ein offenbartes Amin kann kovalent an ein Polymerharz gebunden sein. Ein Amin beinhaltet eine beliebige Anzahl von Aminen (z.B., primär, sekundär, tertiär) einschließlich Benzylamin, Ethyldiamin, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan, 1,7-Diaminoheptan, 1,8-Diaminooctan, 1,9-Diaminononan, 1,10-Diaminodecan, 1,3-Diaminopentan, 1,2-Diaminopropan und Kombinationen davon. Daher kann R in einigen Ausführungsformen Alkylamine, Arylamine, Alkyldiamine, Aryldiamine, Alkyltrialamine, Aryltrialamine, primäre Amine, sekundäre Amine, tertiäre Amine und Kombinationen davon beinhalten. Vorzugsweise ist das Amin ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethyldiamin, 1,3-Diamino-

propan, 1,4-Diaminobutan. Eine Aminkomponente eines festen Adsorptionsmittels ist nicht auf die aufgeführten Amine beschränkt. Beispielsweise kann ein offenbartes festes Adsorptionsmittel ein Diamin mit ein bis zehn Methylenheiten zur Trennung der Amine beinhalten. Außerdem kann ein Amin eines offenbartes festes Adsorptionsmittel ein bis zehn Amine beinhalten. Ein festes Adsorptionsmittel kann ein Polymerharz beinhalten, das kovalent an ein Alkylamin mit einem Amin, zwei Aminen, drei Aminen, vier Aminen, fünf Aminen, sechs Aminen, sieben Aminen, acht Aminen, neun Aminen oder zehn Aminen gebunden ist. Beispielsweise kann ein offenbartes festes Adsorptionsmittel ein Polymerharz beinhalten, das kovalent an ein Ethylendiamin gebunden ist. Je nach der Menge des gebundenen Amins kann ein festes Adsorptionsmittel unterschiedliche Trockenstickstoffgehalte aufweisen.

[0021] In einigen Ausführungsformen kann ein festes Adsorptionsmittel einen Trockenstickstoffgehalt von etwa 1 mol/kg bis etwa 30 mol/kg aufweisen. Ein festes Adsorptionsmittel kann beispielsweise einen Trockenstickstoffgehalt von etwa 1 mol/kg oder etwa 5 mol/kg oder etwa 10 mol/kg oder etwa 15 mol/kg oder etwa 20 mol/kg oder etwa 25 mol/kg oder etwa 30 mol/kg aufweisen, wobei etwa plus oder minus 5 mol/kg beinhaltet.

[0022] Ein festes Adsorptionsmittel kann ein Polymerharz von beliebiger Größe beinhalten. Beispielsweise kann ein festes Adsorptionsmittel ein Polymerharz mit einem n-Wert von 2 - 10.000 oder mehr beinhalten. In einigen Ausführungsformen beinhaltet ein festes Adsorptionsmittel ein Polymerharz mit einem n-Wert von 2, oder etwa 25, oder etwa 50, oder etwa 75, oder etwa 100, oder etwa 250, oder etwa 500, oder etwa 1.000, oder etwa 2.000, oder etwa 3.000, oder etwa 4.000, oder etwa 5.000, oder etwa 6.000, oder etwa 7.000, oder etwa 8.000, oder etwa 9.000, oder etwa 10.000, wobei etwa plus oder minus 500 beinhaltet. In einigen Ausführungsformen kann ein Polymerharz ein Polystyrol sein.

[0023] Ein offenbartes Polymerharz kann mit verschiedenen Mengen eines Vernetzungsmittels (z. B. Divinylbenzol (DVB), Methylenbisacrylamid, Ethylenglycoldimethacrylat, N-(1-Hydroxy-2,2-dimethoxyethyl)acrylamid) vernetzt werden, was eine oder mehrere physikalische Eigenschaften des Polymerharzes, einschließlich Porenvolumen, Oberfläche und Porosität, verändern kann. Veränderungen (z.B. Vergrößerung, Verkleinerung) des Porenvolumens, der Oberfläche und/oder der Porosität eines Polymerharzes können die CO₂-Adsorptionsfähigkeit eines festen Adsorptionsmittels verändern (z.B. erhöhen, verringern). In einigen Ausführungsformen beinhaltet ein festes Adsorptionsmittel ein Polymerharz (z. B. ein Polystyrol), das mit etwa 4 % bis etwa 10 % DVB, bezogen auf das Gewicht des Polymers, vernetzt wurde. Offenbarte Polymerharze mit einer DVB-Vernetzung von etwa 4 % bis etwa 10 % (z. B. -5,5 %) können im Vergleich zu Polymerharzen mit geringerer DVB-Vernetzung (z. B. ~ 1 %~2 %) überlegene mechanische und Quelleigenschaften aufweisen, die eine wünschenswerte CO₂-Adsorption und Desorption bei vorteilhaften Temperaturen fördern. Beispielsweise sorgen die offenbarten Harze, die mit etwa 4 % bis etwa 10 % DVB vernetzt sind, für ein wünschenswertes Porenvolumen, eine wünschenswerte Oberfläche und eine wünschenswerte Porosität, die alle synergetisch hohe CO₂-Adsorptionsraten bei Temperaturen von etwa 40 °C bis etwa 60 °C und höhere Desorptionsraten bei Temperaturen von etwa 100 °C bis etwa 120 °C im Vergleich zu vorhandenen Polymerharzen fördern. Zusätzlich kann ein festes Adsorptionsmittel, das ein wünschenswertes Porenvolumen, eine wünschenswerte Oberfläche und eine wünschenswerte Porosität aufweist, auch synergetisch eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C bereitstellen, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist. In einigen Ausführungsformen können ein wünschenswertes Porenvolumen, eine wünschenswerte Oberfläche und eine wünschenswerte Porosität auch synergistisch für ein festes Adsorptionsmittel sorgen, das eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 0,07 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 40 °C hat, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 0,015 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist. In einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes Polymerharz mit etwa 4 % DVB, oder etwa 6 % DVB, oder etwa 8 % DVB, oder etwa 10 % DVB vernetzt werden, wobei etwa plus oder minus 1 % DVB, bezogen auf das Gewicht des Polymerharzes, beinhaltet.

[0024] Gemäß einigen Ausführungsformen kann ein Polymerharz ein Porenvolumen von etwa 0,001 cm³/g bis etwa 0,5 cm³/g aufweisen. Beispielsweise kann ein offenbartes Polymerharz ein Porenvolumen von etwa 0,001 cm³/g oder etwa 0,01 cm³/g oder etwa 0,05 cm³/g oder etwa 0,1 cm³/g oder etwa 0,5 cm³/g aufweisen, wobei etwa plus oder minus 0,1 cm³/g beinhaltet. Ein Polymerharz mit einem relativ hohen Porenvolumen im Vergleich zu bestehenden Polymerharzen ermöglicht wünschenswerterweise eine bessere Diffusion des Gases und damit von CO₂ in das Polymerharz. Offenbarte Polymerharze mit verbesserter Diffusion können im Vergleich zu bestehenden Polymerharzen vorteilhaft höhere CO₂-Adsorptionsraten bei Temperaturen von etwa 40 °C bis etwa 60 °C und höhere Desorptionsraten bei Temperaturen von etwa 100 °C bis etwa 120 °C

bieten. Ein Polymerharz mit einem relativ hohen Porenvolumen im Vergleich zu bestehenden Polymerharzen kann auch synergetisch für ein festes Adsorptionsmittel sorgen, das eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C hat, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist. In einigen Ausführungsformen kann ein Polymerharz mit einem relativ hohen Porenvolumen im Vergleich zu bestehenden Polymerharzen auch synergistisch für ein festes Adsorptionsmittel sorgen, das eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 0,07 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 40 °C hat, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 0,015 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist.

[0025] In einigen Ausführungsformen kann ein Polymerharz eine Porosität von etwa 10 % bis etwa 99 % aufweisen. Die Porosität, d. h. der prozentuale Anteil des Volumens der Hohlräume am Gesamtvolumen des Harzes, kann sich direkt auf ein Polymerharz beziehen, das eine hohe oder niedrige CO₂-Diffusion durch das Polymerharz aufweist. Beispielsweise kann ein offenbartes Polymerharz mit einer Porosität von 50 % oder mehr vorteilhafterweise eine hohe Diffusion aufweisen, so dass CO₂ leicht in das Polymerharz oder ein kovalent an das Polymerharz gebundenes Amin eindringen und daran adsorbieren kann. Ein offenbartes Polymerharz kann eine Porosität von mehr als etwa 10 % oder mehr als etwa 20 % oder mehr als etwa 30 % oder mehr als etwa 40 % oder mehr als etwa 50 % oder mehr als etwa 60 % oder mehr als etwa 70 % oder mehr als etwa 80 % oder mehr als etwa 90 % oder mehr als etwa 99 % aufweisen, wobei etwa plus oder minus 5 % beinhaltet. Ein offenbartes Polymerharz kann im Vergleich zu bekannten Polymerharzen eine höhere Porosität aufweisen, wodurch im Vergleich zu vorhandenen Polymerharzen höhere CO₂-Adsorptionsraten bei Temperaturen von etwa 40 bis etwa 60 °C und höhere Desorptionsraten bei Temperaturen von etwa 100 °C bis etwa 120 °C gefördert werden. Ein offenbartes Polymer mit einer höheren Porosität im Vergleich zu bekannten Polymerharzen kann auch synergistisch für ein festes Adsorptionsmittel sorgen, das eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C hat, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist. In einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes Polymer mit einer höheren Porosität im Vergleich zu bekannten Polymerharzen auch synergetisch für ein festes Adsorptionsmittel sorgen, das eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 0,07 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 40 °C hat, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 0,015 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist. Offenbarte Polymerharze können nach einigen Ausführungsformen eine Oberfläche von etwa 1 bis etwa 60 m²/g beinhalten. Offenbarte Polymerharze, die im Vergleich zu bekannten Polymerharzen eine größere Oberfläche haben, können eine höhere vergleichsweise CO₂-Aufnahme aufweisen (in Gew.-% oder g/g festes Adsorptionsmittel). Eine größere Oberfläche kann einen besseren Kontakt zwischen CO₂ und der Oberfläche des Polymerharzes ermöglichen. Ein offenbartes Polymer kann im Vergleich zu bekannten Polymerharzen eine größere Oberfläche aufweisen, wenn ähnliche Gewichte der Vergleichspolymerharze verglichen werden. Ein offenbartes Polymerharz kann eine Oberfläche von etwa 1 m²/g, oder etwa 10 m²/g, oder etwa 20 m²/g, oder etwa 30 m²/g, oder etwa 40 m²/g, oder etwa 50 m²/g, oder etwa 60 haben, wobei etwa plus oder minus 5 m²/g beinhaltet. In einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes Polymer mit einer größeren Oberfläche im Vergleich zu bestehenden Polymerharzen höhere CO₂-Adsorptionsraten bei Temperaturen von etwa 40 °C bis etwa 60 °C und höhere Desorptionsraten bei Temperaturen von etwa 100 °C bis etwa 120 °C bieten. Ein offenbartes Polymer mit einer höheren Oberfläche im Vergleich zu bekannten Polymerharzen kann synergetisch für ein festes Adsorptionsmittel sorgen, das eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C hat, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist. In einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes Polymer mit einer höheren Oberfläche im Vergleich zu bekannten Polymerharzen synergetisch für ein festes Adsorptionsmittel sorgen, das eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 0,07 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 40 °C hat, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 0,015 g/g festes Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist.

[0026] In einigen Ausführungsformen beinhaltet ein offenbartes festes Adsorptionsmittel ein Polymerharz mit einem Porendurchmesser von etwa 1 nm bis etwa 10 nm. Beispielsweise kann ein Polymerharz einen Porendurchmesser von etwa 1 nm oder etwa 2 nm oder etwa 3 nm oder etwa 4 nm oder etwa 5 nm oder etwa 6 nm oder etwa 7 nm oder etwa 8 nm oder etwa 9 nm oder etwa 10 nm haben, wobei etwa plus oder minus etwa 0,5 nm beinhaltet. Ein größerer Porendurchmesser kann wünschenswerterweise dazu beitragen, dass ein Gasstrom, der CO₂ enthält, leicht an die Oberflächen eines festen Adsorptionsmittels gelangt, so dass dieses leichter CO₂ aus dem Gasstrom adsorbieren kann. In den offenbarten Ausführungsformen kann ein Porendurchmesser von etwa 1 nm bis etwa 10 nm synergetisch mit anderen offenbarten Merkmalen wirken, um

eine hohe CO₂-Aufnahmekapazität bei Temperaturen von etwa 40 °C und eine geringe Aufnahmekapazität bei Temperaturen von etwa 100 °C zu fördern.

[0027] In einigen Ausführungsformen beinhaltet ein festes Adsorptionsmittel ein Polymerharz mit einem Verhältnis von Stickstoff zu Kohlenstoff von etwa 0,05 bis etwa 0,25. Ein Polymerharz kann beispielsweise ein Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von etwa 0,05 oder etwa 0,10 oder etwa 0,15 oder etwa 0,20 oder etwa 0,25 aufweisen, wobei etwa plus oder minus 0,025 beinhaltet. Ein Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnis von etwa 0,05 bis etwa 0,25 kann für eine hohe CO₂-Aufnahmekapazität bei Temperaturen von etwa 40 °C und eine geringe Aufnahmekapazität bei Temperaturen von etwa 100 °C sorgen. Ein Polymerharz kann auch einen Stickstoffgehalt von etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymerharzes auf Trockenbasis, aufweisen. Beispielsweise kann ein Polymerharz einen Stickstoffgehalt von etwa 5 Gew.-% oder etwa 7,5 Gew.-% oder etwa 10 Gew.-% oder etwa 12,5 Gew.-% oder etwa 15 Gew.-% oder etwa 7,5 Gew.-% oder etwa 7,5 Gew.-% aufweisen, wobei etwa plus oder minus 1,25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymerharzes auf Trockenbasis, beinhaltet. In einigen Ausführungsformen kann ein Polymerharz auch ein Stickstoffgewicht von etwa 0,05 g/g Polymerharz bis etwa 0,20 g/g Polymerharz aufweisen, bezogen auf das Gewicht des Polymerharzes auf Trockenbasis. Beispielsweise kann ein Polymerharz ein Stickstoffgewicht von etwa 0,05 g/g Polymerharz oder etwa 0,075 g/g Polymerharz oder etwa 0,10 g/g Polymerharz oder etwa 0,125 g/g Polymerharz oder etwa 15 g/g Polymerharz oder etwa 0,175 g/g Polymerharz oder etwa 0,2 g/g Polymerharz aufweisen, wobei etwa plus oder minus 0,0125 g/g Polymerharz, bezogen auf das Gewicht des Polymerharzes auf Trockenbasis, beinhaltet.

[0028] In einigen Ausführungsformen kann ein Polymerharz einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von etwa 100 µm bis etwa 1.000 µm aufweisen. Ein Polymerharz kann einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von etwa 100 µm oder etwa 200 µm oder etwa 300 µm oder etwa 400 µm oder etwa 500 µm oder etwa 600 µm oder etwa 700 µm oder etwa 800 µm oder etwa 900 µm oder etwa 1.000 µm haben, wobei etwa plus oder minus 50 µm beinhaltet.

[0029] Gemäß einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes Polymerharz eine Maschenweite von etwa 10 bis etwa 500 aufweisen. Zum Beispiel kann ein offenbartes Polymerharz eine Maschenweite von etwa 10 oder etwa 25 oder etwa 50 oder etwa 100 oder etwa 125 oder etwa 150 oder etwa 175 oder etwa 200 oder etwa 125 oder etwa 150 oder etwa 175 oder etwa 200 oder etwa 225 oder etwa 250 oder etwa 275 oder etwa 300 oder etwa 325 oder etwa 350 oder etwa 375 oder etwa 400 oder etwa 425 oder etwa 450 oder etwa 475 oder etwa 500 beinhalten, wobei etwa plus oder minus 12,5 beinhaltet. Eine größere Maschenweite kann wünschenswerterweise für eine größere Oberfläche sorgen.

[0030] In einigen Ausführungsformen bezieht sich die vorliegende Offenbarung auf ein offenbartes festes Adsorptionsmittel zur Abscheidung von CO₂ aus einem CO₂-haltigen Gasstrom, wobei das feste Adsorptionsmittel Folgendes beinhaltet: ein kovalent an ein Polymerharz gebundenes Amin, ein Polymerharz mit einem Porenvolumen von etwa 0,001 cm³/g bis etwa 0,01 cm³/g, eine Oberfläche von etwa 1 m²/g bis etwa 60 m²/g, ein Polystyrol-Polymerharz, eine Porosität von etwa 45 % bis etwa 55 %, einen Trockenstickstoffgehalt von etwa 5 mol/kg bis etwa 10 mol/kg und einen Trockenstickstoffgehalt von mehr als etwa 10 Gew.-% (0,1 g/g festes Adsorptionsmittel), bezogen auf das Gewicht des festen Adsorptionsmittels, bei einer Temperatur von etwa 40 °C, bezogen auf das Gewicht des festen Adsorptionsmittels.

[0031] Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines festen Adsorptionsmittels zum Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem CO₂ umfassenden Gasstrom. Das Verfahren umfasst den Schritt des Kombinierens einesamins mit einem chlormethylierten Polymerharz zur Bildung des festen Adsorptionsmittels. Das erhaltene feste Adsorptionsmittel hat einen Trockenstickstoffgehalt von etwa 5 mol/kg bis etwa 10 mol/kg, wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew. % bei einer Temperatur von etwa 40 °C aufweist, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist, und zwar gemessen, wenn der Gasstrom ferner eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Amin ein Diamin.

[0032] Im Schritt des Kombinierens des Amins und des chlormethylierten Polymerharzes ist das Amin in mindestens stöchiometrischen Mengen im Vergleich zu den chlormethylierten Gruppen des Polymerharzes vorhanden. Der Vorteil des gegenwärtigen Verfahrens besteht darin, dass durch die Verknüpfung der Aminverbindungen mit dem Polymerharz die Länge der mit dem Harz verknüpften funktionellen Gruppen genauso variiert werden kann wie das verwendete Amin. Das bedeutet, dass bei Verwendung eines handelsüblichen Amins die Längenvariationen der verknüpften Amingruppen im Wesentlichen die gleichen sind wie bei dem

verwendeten handelsüblichen Amin. Handelsübliche Amine haben in der Regel einen Reinheitsgrad von 99 %. Wird ein Amin von solcher Reinheit verwendet, beträgt der Prozentsatz der funktionellen Gruppen, die die gleiche Länge haben, ebenfalls 99 %.

[0033] Eine oder mehrere Ausführungsformen, die sich auf das feste Sorptionsmittel und/oder die Verwendung des Harzes mit einem kovalent daran gebundenen Amin beziehen, können kombiniert werden.

CO₂-Adsorptionssysteme

[0034] Wie in **Fig. 1** gezeigt, betrifft die vorliegende Offenbarung gemäß einigen Ausführungsformen ein System 100 zur Abscheidung von CO₂ aus einem Gasstrom 107, der CO₂ beinhaltet. Ein System 100 kann eine Adsorptionszone 110 mit einem festen Adsorptionsmittel beinhalten, das konfiguriert ist, um CO₂ aus einem Gasstrom 107 zu adsorbieren und ein CO₂-angereichertes festes Adsorptionsmittel zu erzeugen. Das System 100 kann ferner eine Desorptionszone 115 beinhalten, die konfiguriert ist, um CO₂ von einem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel zu desorbieren, das von der Adsorptionszone 110 produziert wurde. Eine Adsorptionszone 110 kann (z. B. direkt oder indirekt) mit einer Desorptionszone 115 verbunden sein, z. B. durch eine oder mehrere Übertragungsleitungen und eine Rückführleitung. Wie in **Fig. 1** gezeigt, kann eine Übertragungsleitung 155 die Übertragung eines oder mehrerer fester Adsorptionsmittel, eines Fluids und eines Gases von einem unteren Ende einer Adsorptionszone 110 zu einer Steigleitung 135 ermöglichen, die die Übertragung zu einem oberen Ende der Desorptionszone 115 fortsetzt. Über eine Rückführleitung 160 ist es möglich, ein festes Adsorptionsmittel von einem unteren Ende einer Desorptionszone 115 zu einem Steigrohr 135 zu übertragen, das die Übertragung zu einem oberen Ende einer Adsorptionszone 110 fortsetzt.

[0035] Wie in **Fig. 1** veranschaulicht, kann ein System 100 eine Adsorptionszone 110 beinhalten, die konfiguriert ist, um einen Gasstrom 107 (z. B. ein Rauchgas) durch einen Gaseinlass 105 aufzunehmen. Eine Adsorptionszone 110 beinhaltet ein oder mehrere feste Adsorptionsmittelbetten 120, die ein festes Adsorptionsmittel 125 tragen, während es mit einem empfangenen CO₂-haltigen Gas bei einer Temperatur von etwa 20 °C bis etwa 80 °C in Kontakt gebracht wird. Eine Adsorptionszone 110 kann mit allen bekannten Mitteln beheizt werden, einschließlich Dampf, Heizschlangen, Thermoelementen, externer Beheizung und Kombinationen davon. Da bei einigen Ausführungsformen die CO₂-Adsorption eine exotherme Reaktion sein kann, ist möglicherweise keine Wärmezufuhr erforderlich. Gemäß einigen Ausführungsformen kann eine Adsorptionszone durch jedes bekannte Mittel gekühlt werden, das eine Flüssigkeitskühlung (z. B. Wasserkühlung), eine Gaskühlung (z. B. Luftkühlung) und Kombinationen davon beinhaltet. Beim Kontakt mit einem CO₂-haltigen Gas kann das CO₂ an einem festen Adsorptionsmittel 125 adsorbiert werden, wodurch ein CO₂-armes Rauchgas 132 und ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel produziert werden. Ein CO₂-armes Rauchgas 132 kann einen CO₂-Gehalt von weniger als etwa 2 %, bezogen auf das Gewicht des CO₂-armen Rauchgases 132, aufweisen. Beispielsweise kann ein CO₂-armes Rauchgas 132 einen CO₂-Gehalt von weniger als etwa 2 %, oder weniger als etwa 1,8 %, oder weniger als etwa 1,6 %, oder weniger als etwa 1,4 %, oder weniger als etwa 1,2 %, oder weniger als etwa 1 %, oder weniger als etwa 0,8 %, oder weniger als etwa 0,7 % oder weniger als etwa 0,6 % oder weniger als etwa 0,5 % oder weniger als etwa 0,4 % oder weniger als etwa 0,3 % oder weniger als etwa 0,2 % oder weniger als etwa 0,1 %, wobei etwa plus oder minus 0,05 Gew.-% des CO₂-armen Rauchgases 132 beinhaltet. Am oberen Ende der Adsorptionszone 110 befindet sich ein CO₂-Schwachgasauslass 130. Der CO₂-Schwachgasauslass 130 kann das System 100 verlassen, um von einer beliebigen Anzahl von Gastanks und Kompressoren gesammelt oder in die Umwelt freigesetzt zu werden.

[0036] In einigen Ausführungsformen kann eine Adsorptionszone 110 eine beliebige Anzahl fester Adsorptionsmittel 120 aufweisen, die für den gewünschten CO₂-Schwachgasausstoß 132 erforderlich sind. Beispielsweise kann eine Adsorptionszone 110 ein bis zehn feste Adsorptionsmittelbetten 120 aufweisen. Wie in **Fig. 1** gezeigt, kann eine Adsorptionszone 110 fünf feste Adsorptionsmittelbetten 120 haben, aber die Adsorptionszone 110 kann auch ein festes Adsorptionsmittelbett 120 oder zwei feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder drei feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder vier feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder sechs feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder sieben feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder acht feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder neun feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder zehn feste Adsorptionsmittelbetten 120 haben. In einigen Ausführungsformen sind die festen Adsorptionsmittelbetten 120 in einer horizontalen Ebene angeordnet und im Inneren der Adsorptionszone 110 vertikal gestapelt. In einer Adsorptionszone 110 mit mehr als einem festen Adsorptionsmittelbett 120 können die Teilchen des festen Adsorptionsmittels 125 von einem oberen festen Adsorptionsmittelbett nach unten zu jedem darunter befindlichen festen Adsorptionsmittelbett 120 fließen, bis die Teilchen des festen Adsorptionsmittels 125 die Adsorptionszone 110 verlassen, während

sie zu einer Desorptionszone 115 transportiert werden. Die Strömung von einem höher gelegenen festen Adsorptionsmittelbett 120 zu einem niedrigeren kann durch Schwerkraft, Gasdruck, Flüssigkeitsdruck und Kombinationen davon angetrieben werden.

[0037] Nachdem ein festes Adsorptionsmittel 125, das sich in einer Adsorptionszone 110 befindet, zu einem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel geworden ist, kann es in ein Steigrohr 135 überführt werden, indem es durch den vom Gasgebläse 140 bereitgestellten Gasdruck gedrückt wird. Ein Steigrohr 135 beinhaltet eine mechanische Drehvorrichtung, die ein festes Adsorptionsmittel von einer Position zu einer anderen in einem offenbartes System 100 transportiert. Das von einem Gasgebläse 140 bereitgestellte Gas beinhaltet jedes komprimierbare Gas wie Argon, Stickstoff, Helium, Luft, Sauerstoff, CO₂, ein mageres Rauchgas und Kombinationen davon. Ein Steigrohr 135 kann ein CO₂-angereichertes festes Adsorptionsmittel aufnehmen, das von einem unteren Ende einer Adsorptionszone 110 durch eine Übertragungsleitung 155 erhalten wird, so dass es durch das Steigrohr 135 zu einem oberen Ende einer Desorptionszone 115 übertragen werden kann.

[0038] In einigen Ausführungsformen kann, sobald ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel in eine Desorptionszone 115 übertragen worden ist, thermische Energie, die von einem durch einen Dampferzeuger 145 erzeugten Dampf empfangen wird, die Desorption eines CO₂ von dem mit CO₂ angereicherten festen Adsorptionsmittel bewirken, um ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel und ein isoliertes CO₂ zu erzeugen, das ein System 100 durch einen CO₂-Gasauslass 150 verlassen kann, um von einer beliebigen Anzahl von Tanks und Kompressoren gesammelt zu werden. Ein Dampferzeuger 145 kann ein CO₂-angereichertes festes Adsorptionsmittel, das in einer Desorptionszone 115 enthalten ist, auf eine Temperatur von etwa 100 °C bis etwa 120 °C erhitzen, was eine CO₂-Desorption aus dem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel bewirkt.

[0039] Ähnlich wie eine Adsorptionszone 110 kann eine Desorptionszone 115 eine beliebige Anzahl fester Adsorptionsmittelbetten 120 aufweisen. Beispielsweise kann eine Desorptionszone 115 ein bis zehn feste Adsorptionsmittelbetten 120 aufweisen. Wie in **Fig. 1** gezeigt, kann eine Desorptionszone 115 fünf feste Adsorptionsmittelbetten 120 haben, aber die Desorptionszone 115 kann auch ein festes Adsorptionsmittelbett 120 oder zwei feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder drei feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder vier feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder sechs feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder sieben feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder acht feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder neun feste Adsorptionsmittelbetten 120 oder zehn feste Adsorptionsmittelbetten 120 haben. Eine höhere Anzahl fester Adsorptionsmittelbetten kann die Kapazität einer Desorptionszone 115 erhöhen, um festes Adsorptionsmittel zu enthalten, unabhängig davon, ob es CO₂-angereichert oder -abgereichert ist.

[0040] Nach einigen Ausführungsformen kann ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel, das in einer Desorptionszone 115 erzeugt wurde, in eine Adsorptionszone 110 zurückgeführt werden, damit es wiederverwendet werden kann. Zunächst wird das in einer Desorptionszone 115 enthaltene feste Adsorptionsmittel 125 durch den Druck, der durch das von einem Gasgebläse 140 produzierte Gas erzeugt wird, von einem oberen Ende der Desorptionszone 115 zu einem unteren Ende der Desorptionszone 115 übertragen. Sobald sich das feste Adsorptionsmittel 125 am unteren Ende der Desorptionszone 115 befindet, wird das CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel durch ein Steigrohr 135 übertragen, um zum oberen Ende der Adsorptionszone 110 zurückgeführt zu werden, wie in **Fig. 1** gezeigt.

[0041] Gemäß einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes System 100 etwa 5 % bis etwa 99,9 % CO₂ aus einem Gas entfernen. Ein System 100 kann mehr als etwa 5 %, oder mehr als etwa 10 %, oder mehr als etwa 15 %, oder mehr als etwa 20 %, oder mehr als etwa 25 %, oder mehr als etwa 30 %, oder mehr als etwa 35 %, oder mehr als etwa 40 %, oder mehr als etwa 45 %, oder mehr als etwa 50 %, oder mehr als etwa 55 %, oder mehr als etwa 60 %, oder mehr als etwa 65 %, oder mehr als etwa 70 %, oder mehr als etwa 75 %, oder mehr als etwa 80 %, oder mehr als etwa 85 %, oder mehr als etwa 90 %, oder mehr als etwa 95 %, oder mehr als etwa 99 % eines CO₂ aus einem Gas entfernen, wobei etwa plus oder minus 2,5 %, bezogen auf das Gewicht des Gases, beinhaltet. Darüber hinaus kann ein offenbartes System 100 ein Gas mit weniger als etwa 90 % CO₂ oder weniger als etwa 80 % CO₂ oder weniger als etwa 70 % CO₂ oder weniger als etwa 60 % CO₂ oder weniger als etwa 50 % CO₂ oder weniger als etwa 40 % CO₂ oder weniger als etwa 30 % CO₂ oder weniger als etwa 20 % CO₂ oder weniger als etwa 10 % CO₂ oder weniger als etwa 1 % CO₂ produzieren, wobei etwa plus oder minus 5 % CO₂, bezogen auf das Gewicht des Gases, beinhaltet. Beispielsweise kann ein System 100 ein Gas mit 0,4 % CO₂, bezogen auf das Gewicht des Gases, produzieren.

[0042] Neben den in **Fig. 1** beschriebenen Komponenten können die offenbarten Systeme 100 weitere Komponenten beinhalten. Beispielsweise kann ein System 100 einen Temperaturminderer, einen Vorregenerator, einen ersten Kondensationsakkumulator, einen zweiten Kondensationsakkumulator, einen Vorwärmer und einen Kühler für CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel beinhalten.

[0043] In einigen Ausführungsformen beinhaltet ein System 100 einen Temperaturminderer zum Abkühlen des Gasstroms 107. Ein Gasstrom kann mit einer Temperatur von etwa 40 °C bis 50 °C empfangen werden und muss abgekühlt werden, um eine ordnungsgemäße Adsorption zu gewährleisten, sobald er eine Adsorptionszone 110 erreicht. Ein Temperaturminderer kann Kühlwärmetauscher beinhalten, die einen Gasstrom 107 auf eine Temperatur von etwa 30 °C abkühlen. Da es bei der Abkühlung zu Kondensation kommen kann, kann ein Temperaturminderer einen ersten Kondensationspeicher beinhalten, der das von einem Quenchkühler erzeugte Kondensat auffängt.

[0044] In einigen Ausführungsformen kann ein System 100 einen Wärmetauscher zwischen einer Adsorptionszone 110 und einem Vorregenerator beinhalten, so dass ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel auf eine Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 100 °C erhitzt werden kann. Ein Wärmetauscher ist über ein Verbindungsstück mit dem unteren Ende der Adsorptionszone 110 verbunden. Außerdem ist ein Wärmetauscher über ein Verbindungsstück mit dem oberen Teil eines Vorregenerators verbunden. Ein offenbartes Wärmetauschersystem dient als Zwischenstation, bevor ein mit CO₂ angereicherter Feststoff in einen Vorregenerator gelangt. Ein Vorwärmer kann durch elektrische Heizspiralen, Dampf und Kombinationen davon aufgeheizt werden.

[0045] Gemäß einigen Ausführungsformen kann ein System 100 einen Vorregenerator beinhalten, der konfiguriert ist, um ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel auf eine Temperatur im Bereich von etwa 100 °C bis etwa 120 °C zu erhitzen. Wärme kann einem Vorregenerator von einem Dampferzeuger 145 zugeführt werden. Ein Vorregenerator kann ein bis zehn feste Adsorptionsmittelbetten haben. Ein Vorregenerator kann zum Beispiel ein festes Adsorptionsmittelbett, zwei feste Adsorptionsmittelbetten, drei feste Adsorptionsmittelbetten, vier feste Adsorptionsmittelbetten, fünf feste Adsorptionsmittelbetten, sechs feste Adsorptionsmittelbetten, sieben feste Adsorptionsmittelbetten, acht feste Adsorptionsmittelbetten, neun feste Adsorptionsmittelbetten oder zehn feste Adsorptionsmittelbetten haben. Ein Vorregenerator kann über ein Verbindungsstück mit dem oberen Teil einer Desorptionszone 115 verbunden sein. Ein Vorregenerator kann zumindest einen Teil eines mit CO₂ angereicherten festen Adsorptionsmittels, das im Vorregenerator enthalten ist, über ein Verbindungsstück in eine Desorptionszone 115 übertragen, damit der CO₂-Desorptionsprozess fortgesetzt werden kann.

[0046] Eine Desorptionszone 115 kann in ähnlicher Weise arbeiten und ähnliche Komponenten enthalten wie die in **Fig. 1** gezeigte. In einigen Ausführungsformen kann jedoch zwischen einer Desorptionszone 115 und einer Adsorptionszone 110 ein Kühler für ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel abfangen, wenn es von der Desorptionszone 115 in die Adsorptionszone 110 übertragen wird. Ein Kühler für CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel verwendet einen Wärmetauscher, um die Temperatur des Kühlers für CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel auf einen Bereich von etwa 40 °C bis etwa 110 °C zu verringern, so dass er zurückgeführt werden kann und wieder effizient CO₂ aus einem Gas adsorbiert. Eine Desorptionszone 115, eine Adsorptionszone 110 und ein Kühler für CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel können jeweils durch eine Reihe von Verbindungsstücken miteinander verbunden sein.

[0047] Gemäß einigen Ausführungsformen kann das CO₂, das durch Desorption in einem Vorerhitzer, einem Vorregenerator und einer Desorptionszone 115 freigesetzt wird, von einem CO₂-Kompressor gesammelt werden, der mit jeder Komponente über Verbindungsstücke verbunden ist. Ein CO₂-Kompressor kann freigesetztes CO₂ aufnehmen, verdichten und speichern.

[0048] In einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes System 100 unter im Wesentlichen trockenen Bedingungen arbeiten. So kann zum Beispiel ein offenbartes System 100 im Wesentlichen wasserfrei sein. Ein System 100 kann jedoch unter Bedingungen arbeiten, die einen gewissen Wasseranteil zulassen, z. B. in einem Lösungsmittel und in einem Gasstrom, der CO₂ und etwas Wasser umfasst.

CO₂-Adsorptionsprozesse

[0049] In einigen Ausführungsformen betrifft die vorliegende Offenbarung Prozesse zum Abscheiden von CO₂ aus einem CO₂ umfassenden Gasstrom (z. B. einem Rauchgas) unter Verwendung der oben beschrie-

benen Systeme und festen Adsorptionsmittel. Ein offenbartes Verfahren beinhaltet das Inkontaktbringen eines Gasstroms mit einem festen Adsorptionsmittel in einer Adsorptionszone, um ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel und ein CO₂-armes Rauchgas zu bilden. In einigen Ausführungsformen kann ein CO₂-armes Rauchgas einen CO₂-Gehalt von weniger als etwa 2 %, bezogen auf das Gewicht des CO₂-armen Rauchgases, aufweisen. Die offenbarten Prozesse können angepasst werden, um eine spezifische Produktion von CO₂-armen Rauchgasen mit spezifischen CO₂-Zusammensetzungen zu erreichen. Beispielsweise kann ein Prozess angepasst werden, um ein CO₂-armes Rauchgas zu produzieren, das folgenden CO₂-Gehalt aufweist: weniger als etwa 2 %, oder weniger als etwa 1,8 %, oder weniger als etwa 1,6 %, oder weniger als etwa 1,4 %, oder weniger als etwa 1,2 %, oder weniger als etwa 1 %, oder weniger als etwa 0,8 %, oder weniger als etwa 0,7 %, oder weniger als etwa 0,6 %, oder weniger als etwa 0,5 %, oder weniger als etwa 0,4 %, oder weniger als etwa 0,3 %, oder weniger als etwa 0,2 %, oder weniger als etwa 0,1 %, wobei etwa plus oder minus 0,05 Gew.-% des CO₂-armen Rauchgases beinhaltet. Beispielsweise kann ein offenbartes Verfahren etwa 80 % bis etwa 100 % des CO₂ aus einem Gasstrom absorbieren, der etwa 400 ppm bis etwa 30 Vol.-% CO₂ enthält, was zu einem mageren Rauchgas mit einem CO₂-Gehalt von weniger als etwa 2 % führen kann.

[0050] Ein Prozess kann die Verwendung eines festen Adsorptionsmittels beinhalten, bei dem ein Amin kovalent an ein Polymerharz (z. B. Polystyrol) gebunden ist. Wie oben beschrieben, kann die Zusammensetzung eines festen Adsorptionsmittels angepasst werden, um ein gewünschtes CO₂-armes Rauchgasergebnis zu erhalten. In einigen Ausführungsformen kann ein Prozess das Erhitzen eines Teils eines CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels in einer Desorptionszone auf eine Temperatur von etwa 90 °C bis etwa 120 °C beinhalten, um mindestens einen Teil eines CO₂ aus dem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel zu desorbieren, um ein desorbiertes CO₂ und ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden. Beispielsweise kann ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel in einer Desorptionszone auf eine Temperatur von etwa 90 °C, etwa 100 °C, etwa 110 °C oder etwa 120 °C erhitzt werden, wobei etwa plus oder minus 5 °C beinhaltet. Außerdem kann ein mit CO₂ angereichertes festes Adsorptionsmittel auf eine Temperatur erhitzt werden, bei der mindestens 10 % des adsorbierten CO₂, oder mindestens etwa 20 % des adsorbierten CO₂, oder mindestens etwa 30 % des adsorbierten CO₂, oder mindestens etwa 40 % des adsorbierten CO₂, oder mindestens etwa 50 % des adsorbierten CO₂ desorbiert werden, oder mindestens etwa 60 % des adsorbierten CO₂, oder mindestens etwa 70 % des adsorbierten CO₂, oder mindestens etwa 80 % des adsorbierten CO₂ oder mindestens etwa 90 % des adsorbierten CO₂, oder mindestens etwa 99 % des adsorbierten CO₂, wobei etwa plus oder minus 5 % beinhaltet.

[0051] Wenn eine Desorptionszone für eine vollständige oder im Wesentlichen vollständige Desorption nicht ausreicht, kann ein Verfahren einen Schritt beinhalten, bei dem ein Teil eines CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels in einem Vorregenerator auf eine Temperatur von etwa 90 °C bis etwa 120 °C erhitzt wird, bevor das CO₂-angereicherte feste Adsorptionsmittel in einer Desorptionszone erhitzt wird. Zusätzlich kann ein Verfahren das Erhitzen eines Teils eines CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels in einem Vorwärmer auf eine Temperatur von etwa 60 °C bis etwa 100 °C beinhalten, bevor das CO₂-angereicherte feste Adsorptionsmittel in einem Vorregenerator erhitzt wird. Das Einbeziehen zusätzlicher Heizeinheiten, wie oben beschrieben, kann wünschenswerterweise für eine vollständigere Desorption von CO₂ aus einem mit CO₂ angereicherten festen Adsorptionsmittel sorgen.

[0052] Gemäß einigen Ausführungsformen kann ein offenbartes Verfahren das Zurückführen eines festen Adsorptionsmittels beinhalten, von dem das CO₂ desorbiert wurde. Beispielsweise kann ein Prozess einen Schritt des Zurückführens eines CO₂-abgereicherten festen Adsorptionsmittels beinhalten, indem das CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel aus einer Desorptionszone in eine Adsorptionszone übertragen wird. Sobald ein festes Adsorptionsmittel an adsorbiertem CO₂ abgereichert ist, steht es für die erneute Adsorption von CO₂ aus einem Gas zur Verfügung. Beim Zurückführen kann ein festes Adsorptionsmittel auf eine Temperatur von etwa 40 °C bis etwa 110 °C abgekühlt und dann mit Hilfe eines Steigrohrs oben in eine Adsorptionszone eingebracht werden.

[0053] Darüber hinaus betrifft die vorliegende Offenbarung einen Prozess zum Verwenden eines festen Adsorptionsmittels zur Abscheidung von CO₂ aus einem Gasstrom sowie Systeme zur Ausführung des Prozesses.

[0054] Es können eine oder mehrere der oben genannten Ausführungsformen, die das System betreffen, miteinander kombiniert werden.

[0055] Die beigefügten Ansprüche und ihre Abhängigkeiten sind durch diese Bezugnahme integraler Bestandteil der Beschreibung.

BEISPIELE

[0056] Die folgenden Beispiele veranschaulichen einige spezifische beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Diese Beispiele stellen spezifische Ansätze dar, die sich in der Praxis der Anwendung bewährt haben, und können daher als Beispiele für Methoden in der Praxis betrachtet werden. Dem Fachmann sollte jedoch angesichts der vorliegenden Offenbarung klar sein, dass viele Änderungen an den offenbarten Ausführungsformen vorgenommen werden können, ohne von Geist und Umfang der Anmeldung abzuweichen.

Beispiel 1

[0057] Ein festes Adsorptionsmittel zur Abscheidung von CO₂ kann auf viele verschiedene Arten synthetisiert werden. Viele Prozesse beinhalten das Kombinieren eines Polymerharzes mit einem Diamin in einem Lösungsmittel. Ein Beispiel ist unten gezeigt. Ein 100-mL-Rundkolben wurde mit 20 ml EDA gefüllt. 1 g eines Merrifield-Harzes wurde mit dem Ethylendiamin und einem Magnetrührer in einem Rundkolben kombiniert. Die Mischung wurde bei 300 U/min gerührt und über Nacht (ca. 18 Stunden) auf 50 °C erhitzt. Nach Beendigung des Mischvorgangs ließ man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und rührte dabei mit 300 U/min weiter. Nach Erreichen der Raumtemperatur wurde die Mischung mit einem Buchner-Trichter, der mit einem Filter mit schwarzem Etikett ausgerüstet war, filtriert. Nachdem das Harz filtriert worden war, wurde es im Buchner-Trichter mit entionisiertem Wasser und Methanol gewaschen. Die Waschvorgänge mit Wasser und Methanol wurden abwechselnd durchgeführt, bis das Harz eine etwas hellere Farbe annahm. Es wurden etwa 300 ml Methanol und 300 ml entionisiertes Wasser verwendet. Nach dem Waschen wurde das Harz sechs Stunden lang bei Raumtemperatur und etwa 1 ATM unter einer Haube trocknen gelassen. Nach dieser ersten Trocknung wurde das Harz im Vakuumofen etwa 20 Stunden lang bei 70 °C und 200 mbar mit geringen Mengen Stickstoffgas getrocknet. Der Ofen wurde zuvor mindestens eine Stunde lang mit Stickstoffgas gespült, um die gesamte Luft aus dem Ofen zu entfernen. Nach diesem Schritt wurde das Harz aus dem Ofen genommen und in einer 10-mL-Glasflasche aufbewahrt. Das entstandene Harz ist ein Beispiel für ein offenbartes festes Adsorptionsmittel.

Beispiel 2

[0058] Fig. 2 zeigt ein beispielhaftes Diagramm der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur für ausgewählte feste Adsorptionsmittel, die durch kovalente Bindung eines Amins an ein Polystyrolharz erzeugt wurden, wobei die Amine verschiedene Ethylen-Linker sind. Konkret werden sieben offenbare feste Adsorptionsmittel verglichen, die angefertigt wurden, um mit Ethylendiamin (EDA), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetramin (TETA), Tetraethylenpentamin (TEPA), Pentaethylenhexamin (PEHA) und/oder Benzylamin funktionalisiert zu werden. In diesem Diagramm wurde ein Speisegas mit einem CO₂-Gehalt von 4 Vol.-% verwendet, und die Analyse wurde mit einem thermogravimetrischen Analysator (TGA) durchgeführt.

[0059] Wie in Fig. 2 gezeigt, ist bei einer Temperatur von etwa 40 °C die Reihenfolge der CO₂-Aufnahmekapazität (Gew.-% des Gewichts des festen Adsorptionsmittels) der getesteten festen Adsorptionsmittel, von der höchsten zur niedrigsten, das feste Adsorptionsmittel mit dem folgenden kovalent gebundenen Amin: EDA, Benzylamin, DETA, und dann TETA. Die festen Adsorptionsmittel mit TEPA und PEHA als Amin wiesen keine nennenswerte CO₂-Aufnahmekapazität auf. Darüber hinaus verringert sich, wie in Fig. 2 gezeigt, die CO₂-Aufnahmekapazität bei allen festen Adsorptionsmitteln auf weniger als etwa 1,5 Gew.-%, sobald die Temperatur auf über 110 °C ansteigt.

Beispiel 3

[0060] Fig. 3 vergleicht die CO₂-Aufnahmekapazität und die Stickstoffausnutzung bei 40 °C und 4 Vol.-% sowie den Trockenstickstoffgehalt für offenbartes festes Adsorptionsmittel mit jeweils EDA, DETA, TETA, TEPA und PEHA als kovalent gebundene Amingruppe. In diesem Beispiel sind die festen Adsorptionsmittel durch ihre Amingruppe bezeichnet. Wie in Fig. 3 gezeigt, ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahmekapazität bei 40 °C und 4 Vol.-% (bezeichnet als UC bei 40 °C und 4 Vol.-%) von der höchsten zur niedrigsten EDA, DETA und TETA, wobei TEPA und PEHA keine messbaren Ergebnisse aufweisen. Der trockene Stickstoffgehalt zeigt ein ähnliches Muster, wobei der Trockenstickstoffgehalt vom höchsten zum niedrigsten Wert ver-

läuft: DETA, TETA, EDA, TEPA und PEHA. Von diesen offenbarten Proben hatte das feste Adsorptionsmittel EDA die höchste Stickstoffausnutzung, gefolgt von DETA und TETA, wobei TEPA und PEHA keine messbare Stickstoffausnutzung lieferten.

Beispiel 4

[0061] Fünf feste Adsorptionsmittel wurden nach den in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei die festen Adsorptionsmittel mit verschiedenen Diaminen funktionalisiert wurden, einschließlich EDA (bezeichnet als EDA), 1,3-Diaminopropan (bezeichnet als C3), 1,4-Diaminobutan (bezeichnet als C4), 1,5-Diaminopentan (bezeichnet als C5) und 1,6-Diaminohexan (bezeichnet als C6). Diese festen Adsorptionsmittel wurden dann auf ihre CO₂-Aufnahmekapazität, ihren Trockenstickstoffgehalt und ihre Stickstoffverwertung getestet. **Fig. 4** zeigt ein beispielhaftes Diagramm der Kohlendioxid-Aufnahmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur für feste Adsorptionsmittel mit verschiedenen Diamin-Linkern zusammen mit einem festen Adsorptionsmittel, das kovalent an Benzylamin gebunden ist, als Vergleich, gemäß einem spezifischen Ausführungsbeispiel der Offenbarung. Konkret werden im Diagramm EDA, C3, C4, C5, C6 und Benzylamin miteinander verglichen. Wie in **Fig. 4** gezeigt, ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahmekapazität bei einer Temperatur von 60 °C von der höchsten zur niedrigsten: C3, C4, EDA C5, Benzylamin und C6. Außerdem verringert sich, wie in **Fig. 4** gezeigt, die CO₂-Aufnahmekapazität für alle festen Adsorptionsmittel bei einer Temperatur von etwa 100 °C auf weniger als 1,5 Gew.-%.

Beispiel 5

[0062] **Fig. 5** offenbart die CO₂-Aufnahmekapazität bei 40 °C und 4 Vol.-%, den Trockenstickstoffgehalt und die Stickstoffnutzung bei 40 °C und 4 Vol.-% für die Adsorptionsmittel aus Beispiel 4. Wie in **Fig. 5** gezeigt, ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahmekapazität bei 40 °C und 4 Vol.-%, von der höchsten zur niedrigsten, C4, C3, EDA, C5 und dann C6. Die Reihenfolge des Trockenstickstoffgehalts ist vom höchsten zum niedrigsten: EDA, C5 und dann C6. Alle festen Adsorptionsmittel wiesen ähnliche Stickstoffnutzungswerte auf.

Beispiel 6

[0063] Die CO₂-Aufnahmekapazitäten von Polymerharzen, die kovalent an EDA bzw. Purolite A110 gebunden sind, wurden bei einer einzigen Temperatur von 50 °C (Isotherme) über einen Bereich von CO₂-Druck von 0 bar bis 0,1 bar ermittelt. Wie in **Fig. 6** gezeigt, adsorbieren beide Proben leicht CO₂ und sättigen bei etwa 12 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gewicht des festen Adsorptionsmittels.

[0064] Gleichermaßen wurde in **Fig. 7** die CO₂-Aufnahmekapazität der funktionalisierten Harze EDA und Purolite A110 bei einer höheren Temperatur gemessen. Isotherme Daten wurden für das EDA-Harz bei Temperaturen von 110 °C und 120 °C und für das Purolite A110-Harz bei einer Temperatur von 120 °C erhalten. Wie in **Fig. 7** gezeigt wird, sinkt die CO₂-Aufnahme für das EDA-Harz deutlich, wenn die Temperatur von 110 °C auf 120 °C erhöht wird.

Beispiel 7

[0065] Es wurden Isothermen der in Beispiel 4 offenbarten Harze erhalten. Diese Daten sind in **Fig. 9-11** gezeigt. Insbesondere wurden die Polymerharze, die kovalent an EDA (**Fig. 8**), 1,3-Diaminopropan (C3) (**Fig. 9**) und 1,4-Diaminobutan (C4) (**Fig. 10**) gebunden sind, bei Temperaturen erhalten, die 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 110 °C und 120 °C beinhalten. Die erhaltenen Daten werden in anderen Isomeren aufgetragen, wie in **Fig. 11-14** gezeigt, die Daten von EDA, C3 und C4 bei bestimmten Temperaturen direkt vergleichen. Bei 50 °C ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahme vom höchsten zum niedrigsten C3>EDA>C4. Bei 60 °C ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahme vom höchsten zum niedrigsten C3>C4>EDA. Bei 70 °C ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahme vom höchsten zum niedrigsten C3>C4>EDA. Bei 80 °C ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahme vom höchsten zum niedrigsten C3>C4>EDA. Bei 110 °C ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahme vom höchsten zum niedrigsten C3>C4>EDA. Bei 120 °C ist die Reihenfolge der CO₂-Aufnahme vom höchsten zum niedrigsten C3>C4>EDA.

Beispiel 8

[0066] BET, Quecksilber-Intrusionsporosimetrie (mercury intrusion porosimetry - MIP) und Elementaranalysen wurden an verschiedenen offenbarten festen Adsorptionsmitteln durchgeführt. Diese Daten sind in **Fig. 15** gezeigt. In **Fig. 15** sind die MIP- und BET-Daten für die EDA-Proben gezeigt. BET basiert auf der

Stickstoffphysisorption und liefert Daten, die die Oberfläche, das Porenvolumen und den Porendurchmesser eines festen Adsorptionsmittels charakterisieren. **Fig. 15** zeigt die Durchmesser-Verteilung eines Beispiels für ein Material mit Mikro- und Makroporen. Das N/C-Verhältnis ist eine wichtige Eigenschaft des Materials.

Beispiel 9

[0067] In Tabelle 1 zeigen die Daten der CHN-Flash-Elementaranalyse die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffkomponenten der offenbarteten festen Adsorptionsmittel.

Tabelle 1. Elementaranalyse und Stickstoff-Physisorptionsdaten

Quelle	Proben-ID	Amin	N2 Physisorption				CHN-Flash				UC bei 40°C und 4 Vol.-% CO2 {mol/kg}
			BET-Oberfläche [m2/g]	Einzelpunktdesorption Gesamtporenvolumen {cm3/g}	Adsorption durchschnittlicher Porendurchmesser (4V/A nach BET) [nm]		Kohlenstoff [% Wasserstoff Stickstoff Summe [%]			UC bei 40°C und 4 Vol.-% CO2 {Gew.-%}	
Eigenes Harz	286120	Ethylendiamin (EDA)	6,7403	0,008766	4,6764	69,9	8,4	11,6	89,9	9,06	2,058938
Eigenes Harz	286310	Diethylendiamin (DETA)	3,7757	0,005142	4,6167	72,7	8,8	13,7	95,2	6,62	1,50524
Eigenes Harz	286278	Triethylentetramin (TETA)	4,9893	0,005639	3,6402	67,6	8,1	11,8	87,5	2,03	0,46227
Eigenes Harz	286279	Tetraethylpentamin (TEPA)	4,2596	0,0036	3,101	63,7	6,8	6,2	76,7	0,02	0,004522
Eigenes Harz	286280	Pentaethylhexamin (PEHA)	5,8728	0,005013	3,1848	64,9	6,6	4,9	76,4	0	8,14 E-05
Eigenes Harz	286120	Ethylendiamin (EDA)v	6,7403	0,008766	4,6764	69,9	8,4	11,6	89,9	9,06	2,058938
Eigenes Harz	286449	1,3-Diaminopropan				69	9	10,5	88,5	9,9	2,249989
Eigenes Harz	286450	1,4-Diaminobutan				68,3	8,8	9,5	86,6	9,79	2,223471
Eigenes Harz	286281	1,5-Diaminopentan	5,5078	0,006124	3,8857	74,2	9,2	9,5	92,9	7,12	1,618799
Eigenes Harz	286283	1,6-Diaminohexan	4,5861	0,005785	5,0456	71,1	9,1	8	88,2	6,36	1,445749
Eigenes Harz	286123	Benzylamin	7,9336	0,005924	2,1652	73,9	7,9	8,8	90,6	7,631965	1,734143
SPSS-Harz	Sigma Aldrich	Ethylendiamin polymergebunden								0,14	0,031811

Quelle	Proben-ID	Amin	N2 Physisorption				CHN-Flash				UC bei 40°C und 4 Vol.-% CO2 {mol/kg}
			BET-Ober- fläche [m2/g]	Einzelpunkta dsorption Gesamtporen volumen {cm3/g}	Adsorption durchschnitt licher Porendurch messer (4V/A nach BET) [nm]	Kohlenstoff [% Wasserstoff Stickstoff Summe [%]					
SPSS- Harz	TCI	N-(2-Aminoethyl)aminoethyl Polystyrol-Harz, vernetzt mit 1% DVB (50-100 Maschen) (3, 1-3,5 mmol/g)								0,1	0,022722
SPSS- Harz	Sigma Aldrich	StratoSpheres PL-Deta (Diethylentriamin) Harz								0,44	0,099977
SPSS- Harz	Sigma Aldrich	Diethylentriamin polymergebunden								0,69	0,156783
Literatur Harz	2015 Bull	PS-EDA (3,7)	525	0,83	9,3				3,73	4,9	1,113383

[0068] Es versteht sich, dass die aufgelisteten Apparate für jede Einheit nur der Veranschaulichung dienen und nicht dazu gedacht sind, den Anwendungsbereich der Anwendung einzuschränken. Eine spezifische Kombination dieser oder anderer Apparate oder Einheiten kann in einem solchen System für die beabsichtigte Verwendung basierend auf den Lehren in der Anmeldung konfiguriert werden.

[0069] Fachleute können verschiedene Änderungen an Form, Größe, Anzahl, Trennungsmerkmalen und/oder Anordnung der Teile vornehmen, ohne vom Umfang der vorliegenden Offenbarung abzuweichen. Jede Komponente, jedes System und jeder Verfahrensschritt im Rahmen dieser Offenbarung kann in Verbindung mit jeder anderen Komponente, jedem anderen System oder jedem anderen Verfahrensschritt und in beliebiger Reihenfolge gemäß einigen Ausführungsformen durchgeführt werden. Wo das Verb „kann“ erscheint, soll es eine fakultative und/oder zulässige Bedingung ausdrücken, aber seine Verwendung soll nicht auf einen Mangel an Funktionsfähigkeit hinweisen, sofern nicht anders angegeben. Fachleute können verschiedene Änderungen an den Verfahren zum Herstellen und Verwenden einer Zusammensetzung, einer Vorrichtung und/oder eines Systems im Sinne der Offenbarung vornehmen. Falls gewünscht, können einige Ausführungsformen der Offenbarung unter Ausschluss anderer Ausführungsformen umgesetzt werden.

[0070] Auch dort, wo Bereiche bereitgestellt sind, können die offenbarten Endpunkte als exakt und/oder Annäherungen behandelt werden, wie dies von der bestimmten Ausführungsform gewünscht oder gefordert wird. Bei annähernden Endpunkten kann der Grad der Flexibilität im Verhältnis zur Größenordnung des Bereichs variieren. Beispielsweise kann ein Bereichsendpunkt von etwa 50 im Zusammenhang mit einem Bereich von etwa 5 bis etwa 50,5, aber nicht 52,5 oder 55 beinhalten, und andererseits kann ein Bereichsendpunkt von etwa 50 im Zusammenhang mit einem Bereich von etwa 0,5 bis etwa 50,5, aber nicht 60 oder 75 beinhalten. Darüber hinaus kann es in einigen Ausführungsformen wünschenswert sein, die Endpunkte des Bereichs zu mischen und anzupassen. Außerdem kann in einigen Ausführungsformen jede offenbarte Zahl (z. B. in den Beispielen, Tabellen und/oder Zeichnungen) die Grundlage eines Bereichs (z. B. dargestellter Wert +/- etwa 10 %, dargestellter Wert +/- etwa 50 %, dargestellter Wert +/- etwa 100 %) und/oder eines Bereichsendpunkts bilden. In Bezug auf Erstere kann ein in einem Beispiel, einer Tabelle und/oder einer Zeichnung dargestellter Wert von 50 die Grundlage für einen Bereich von z. B. etwa 45 bis etwa 55, etwa 25 bis etwa 100 und/oder etwa 0 bis etwa 100 bilden.

[0071] Diese Äquivalente und Alternativen sowie offensichtliche Änderungen und Modifikationen sollen im Rahmen der vorliegenden Offenbarung enthalten sein. Dementsprechend soll die vorstehende Offenbarung den Umfang der Offenbarung, wie er in den beigefügten Ansprüchen veranschaulicht wird, veranschaulichen, aber nicht einschränken.

[0072] Der Titel, die Zusammenfassung, der Hintergrund und die Überschriften werden in Übereinstimmung mit den Vorschriften und/oder zum Nutzen des Lesers angegeben. Sie beinhalten keine Eingeständnisse hinsichtlich des Umfangs und des Inhalts des Standes der Technik und keine Beschränkungen, die für alle offenbarten Ausführungsformen gelten.

Patentansprüche

1. Festes Adsorptionsmittel zum Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem CO₂-haltigen Gasstrom, wobei das feste Adsorptionsmittel ein Amin umfasst, das kovalent an ein Polymerharz gebunden ist, wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C aufweist und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist, und zwar gemessen, wenn der Gasstrom ferner eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, umfasst.

2. Festes Adsorptionsmittel nach Anspruch 1, wobei mindestens eines:
 der Polymerharze ein Porenvolumen von etwa 0,001 cm³/g bis etwa 0,5 cm³/g umfasst;
 der Polymerharze einen Oberflächenbereich von etwa 1 m²/g bis etwa 60 m²/g umfasst;
 der Polymerharze Polystyrol umfasst;
 der Polymerharze eine Porosität von etwa 15 % bis etwa 60 % umfasst.

3. Festes Adsorptionsmittel nach Anspruch 1 oder 2, wobei mindestens eines:
 der festen Adsorptionsmittel einen Trockenstickstoffgehalt von etwa 5 mol/kg bis etwa 10 mol/kg umfasst.

4. Festes Adsorptionsmittel nach Anspruch 1, wobei das Amin Folgendes umfasst: ein primäres Amin, ein sekundäres Amin, ein Benzylamin, ein Ethylendiamin, ein Diethylentriamin, ein Tetraethylenpentamin, ein Pentaethylenhexamin, ein Triethylentetramin, ein 1,3-Diaminopropan, ein 1,4-Diaminobutan, ein 1,5-Diaminopentan, ein 1,6-Diaminohexan, ein 1,7-Diaminoheptan, ein 1,8-Diaminooctan, ein 1,9-Diaminononan, ein 1,10-Diaminododecan, ein 1,3-Diaminopentan und/oder ein 1,2-Diaminopropan und Kombinationen davon.

5. Festes Adsorptionsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Amin ein Alkyldiamin ist und wobei das Amin eine Kettenlänge hat und wobei die Kettenlänge des kovalent an das Harz gebundenen Alkyldamins zu mindestens 95 % gleich ist.

6. Verfahren zum Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem Gasstrom, der CO₂ umfasst, wobei das Verfahren umfasst:

(a) Inkontaktbringen des Gasstroms mit einem festen Adsorptionsmittel in einer Adsorptionszone, um ein CO₂-angereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden, wobei das feste Adsorptionsmittel ein Amin umfasst, das kovalent an ein Polymerharz gebunden ist; und

(b) Erhitzen eines Teils des CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels in einer Desorptionszone auf eine Temperatur von mehr als etwa 90 °C, um mindestens einen Teil des CO₂ von dem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel zu desorbieren, um ein desorbiertes CO₂ und ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden, wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C aufweist und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist, und zwar gemessen, wenn der Gasstrom ferner eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, das ferner das Überführen des CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels aus der Adsorptionszone in einen Vorregenerator umfasst, der Heizschlangen umfasst; und Erhitzen des CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels in dem Vorregenerator auf eine Temperatur von mehr als etwa 90 °C, um einen anfänglichen Teil des CO₂ von dem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel zu desorbieren und ein teilweise CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, ferner umfassend das Übertragen des teilweise CO₂-abgereicherten festen Adsorptionsmittels in die Desorptionszone; und Erhitzen eines Teils des teilweise CO₂-abgereicherten festen Adsorptionsmittels in der Desorptionszone auf eine Temperatur von mehr als etwa 90 °C, um einen zusätzlichen Teil des CO₂ aus dem im Vorregenerator behandelten festen Adsorptionsmittel zu desorbieren und einen zweiten Teil des desorbierten CO₂ und ein weiteres CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, das ferner das Zurückführen des CO₂-abgereicherten festen Adsorptionsmittels durch Übertragen des CO₂-abgereicherten festen Adsorptionsmittels von der Desorptionszone in die Adsorptionszone umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 8, ferner umfassend das Zurückführen des weiteren CO₂-abgereicherten festen Adsorptionsmittels durch Übertragen des CO₂-abgereicherten festen Adsorptionsmittels von der Desorptionszone in die Adsorptionszone.

11. System zum Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem Gasstrom, der CO₂ umfasst, wobei das System umfasst:

(a) eine Adsorptionszone, die über eine Übertragungsleitung und eine Rückführleitung mit einer Desorptionszone verbunden ist, wobei die Adsorptionszone umfasst:

einen Gasstromeinlass zum Aufnehmen des Gasstroms;

einen Rauchgasauslass zum Freisetzen eines Gases; und

mindestens ein Adsorptionsmittelbett, das ein festes Adsorptionsmittel umfasst, wobei das feste Adsorptionsmittel ein Amin umfasst, das kovalent an ein Polystyrolharz gebunden ist,

wobei die Adsorptionszone konfiguriert ist, um den Gasstrom zu empfangen, so dass der Gasstrom das feste Adsorptionsmittel kontaktiert, um ein CO₂-angereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden,

wobei die Desorptionszone konfiguriert ist, um mindestens einen Teil des CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels von der Adsorptionszone durch die Übertragungsleitung aufzunehmen und einen Teil des CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels bei einer Temperatur von mehr als etwa 90 °C zu erhitzen, um mindestens einen Teil des CO₂ von dem CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittel zu desorbieren, um ein desorbiertes CO₂ und ein CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden,

wobei die Rückführleitung konfiguriert ist, um das CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel von der Desorptionszone in die Adsorptionszone zu übertragen, und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C aufweist und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist, und zwar gemessen, wenn der Gasstrom ferner eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, umfasst.

12. System nach Anspruch 11, wobei die Adsorptionszone zwei oder mehr feste Adsorptionsmittelbetten umfasst.

13. System nach Anspruch 11 oder 12, ferner umfassend einen Vorregenerator, der Heizschlangen umfasst, wobei der Vorregenerator über eine zweite Übertragungsleitung mit der Adsorptionszone verbunden ist und konfiguriert ist, um mindestens einen Teil des CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels aus der Adsorptionszone über die zweite Übertragungsleitung aufzunehmen, und wobei der Vorregenerator konfiguriert ist, um den Teil des CO₂-angereicherten festen Adsorptionsmittels auf eine

14. System nach Anspruch 11, wobei der Vorregenerator mit der Desorptionszone über eine dritte Übertragungsleitung verbunden ist und konfiguriert ist, um das teilweise CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel zu der Desorptionszone zu übertragen, wobei die Desorptionszone konfiguriert ist, um das teilweise CO₂-abgereicherte feste Adsorptionsmittel zu erhitzen, um einen zweiten Teil des desorbierten CO₂ und ein weiteres CO₂-abgereichertes festes Adsorptionsmittel zu bilden.

15. Verfahren zum Herstellen eines festen Adsorptionsmittels zum Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem Gasstrom, der CO₂ umfasst, wobei das Verfahren umfasst:

Kombinieren eines Amins mit einem chlormethylierten Polymerharz, um das feste Adsorptionsmittel zu bilden,

wobei das feste Adsorptionsmittel einen Trockenstickstoffgehalt von etwa 5 mol/kg bis etwa 10 mol/kg umfasst, wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C aufweist und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C aufweist, und zwar gemessen, wenn der Gasstrom ferner eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, umfasst.

16. Verwenden eines Polymerharzes, an das ein Amin kovalent gebunden ist, als festes Adsorptionsmittel zum Abscheiden von Kohlendioxid (CO₂) aus einem CO₂-haltigen Gasstrom, wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von mehr als etwa 7 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 40 °C hat und wobei das feste Adsorptionsmittel eine CO₂-Aufnahmekapazität von weniger als etwa 1,5 Gew.-% bei einer Temperatur von etwa 100 °C hat, und zwar gemessen, wenn der Gasstrom ferner eine CO₂-Konzentration von etwa 4 Vol.-%, bezogen auf das Volumen des Gasstroms, umfasst.

Es folgen 8 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

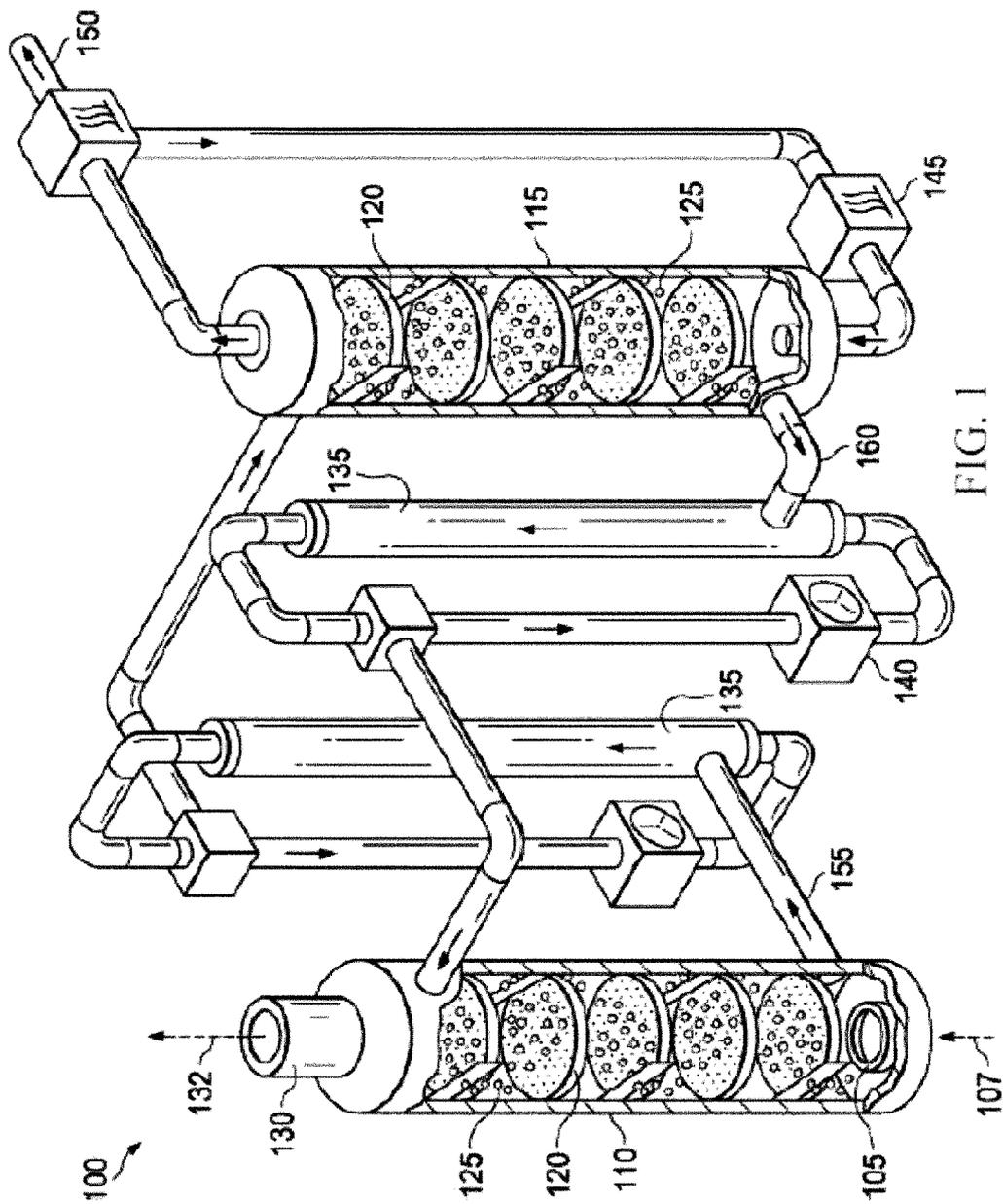
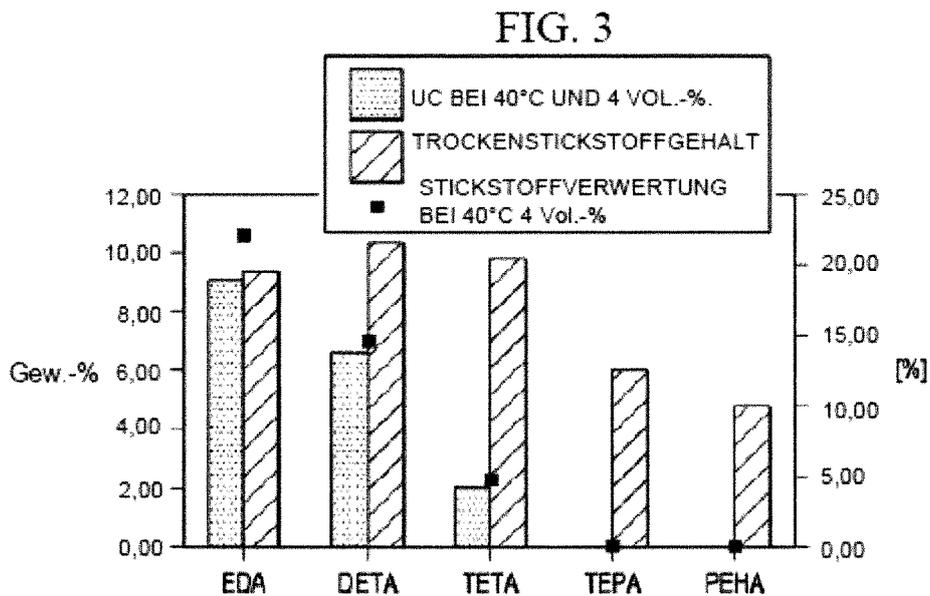
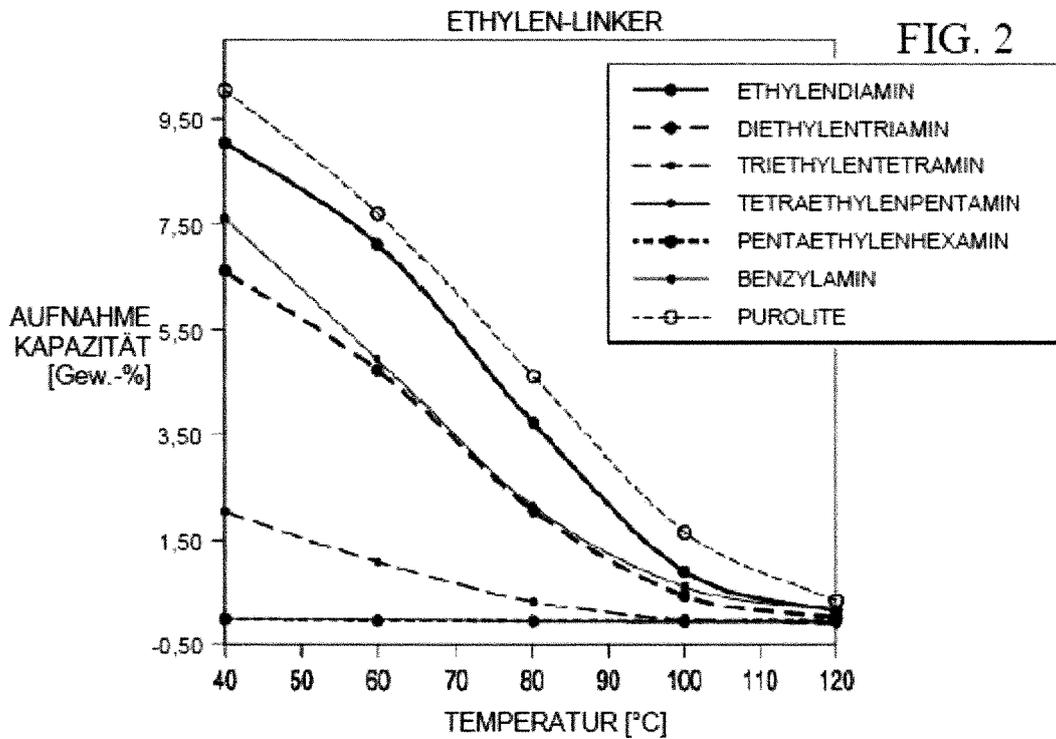
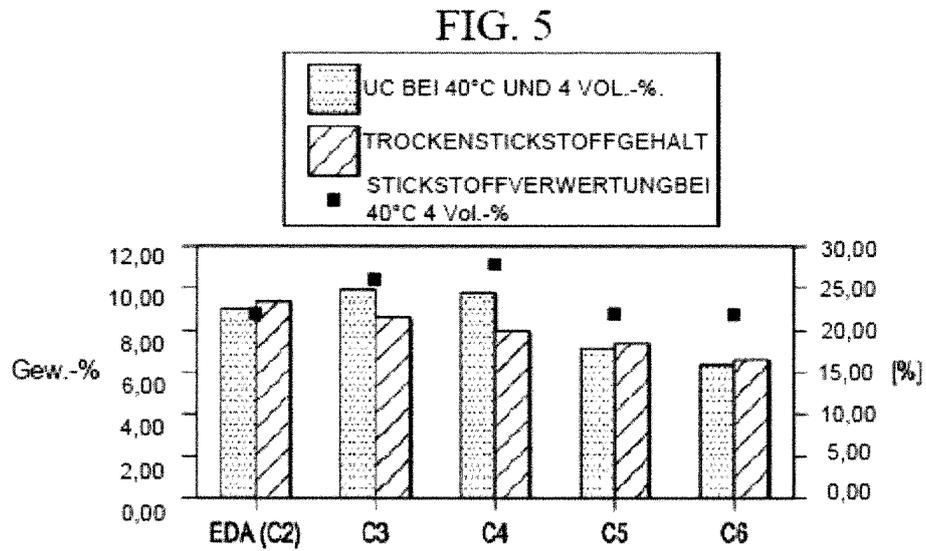
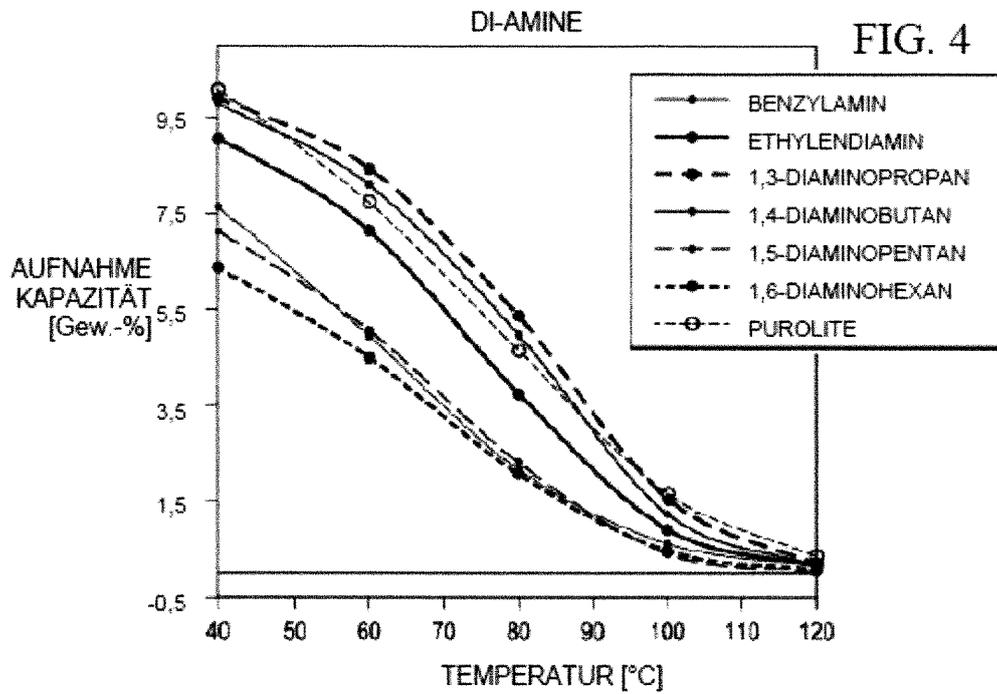


FIG. 1





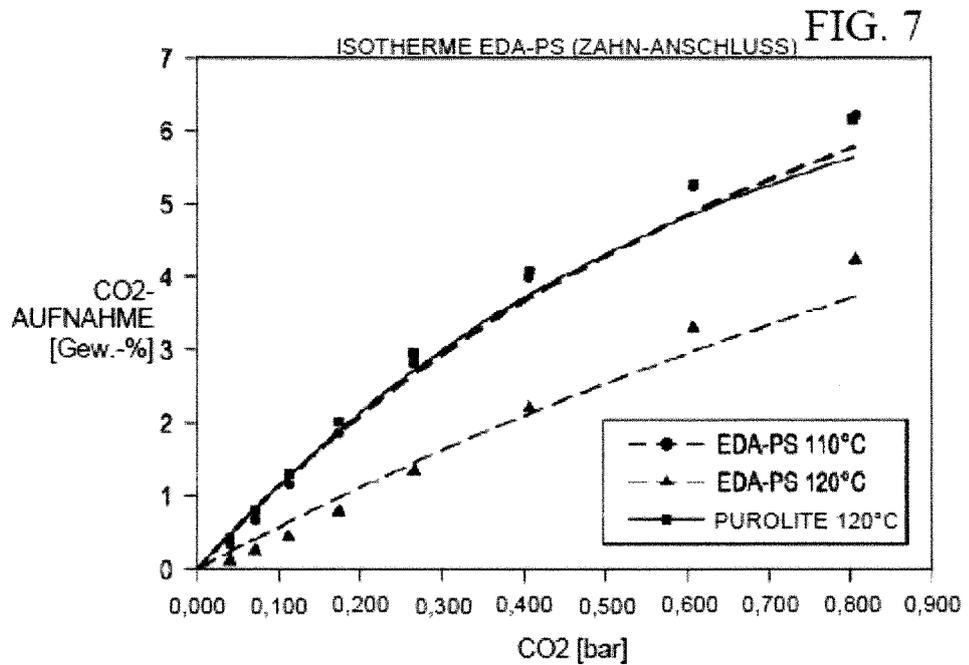
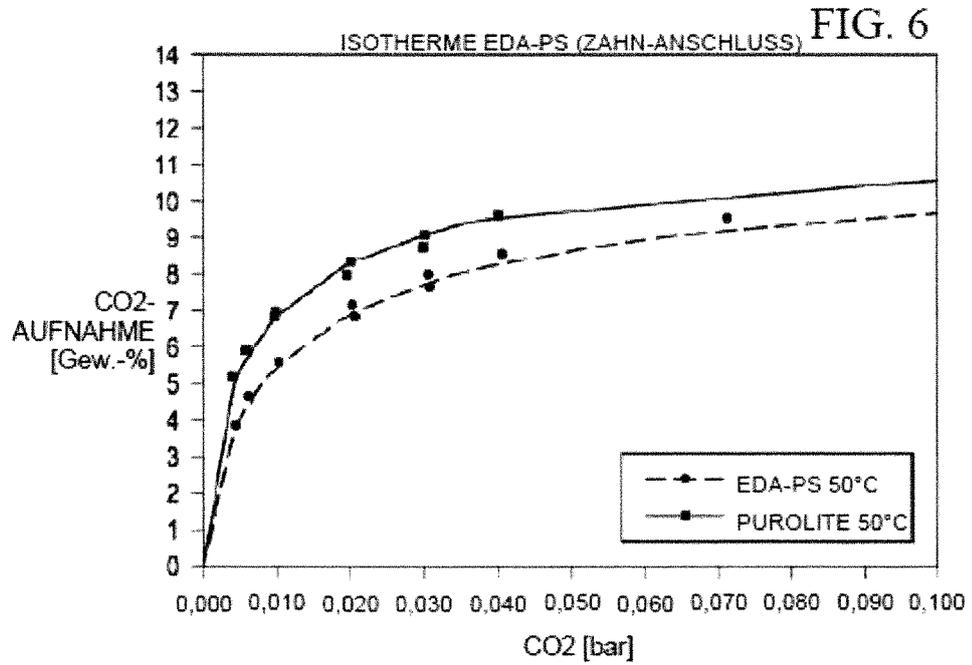


FIG. 8

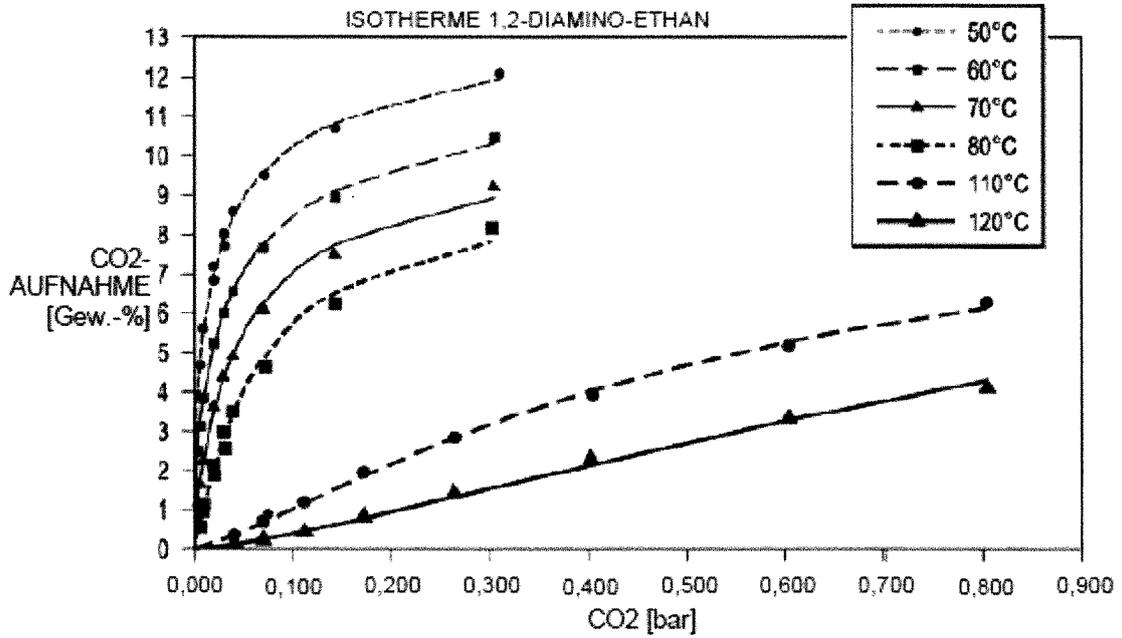


FIG. 9

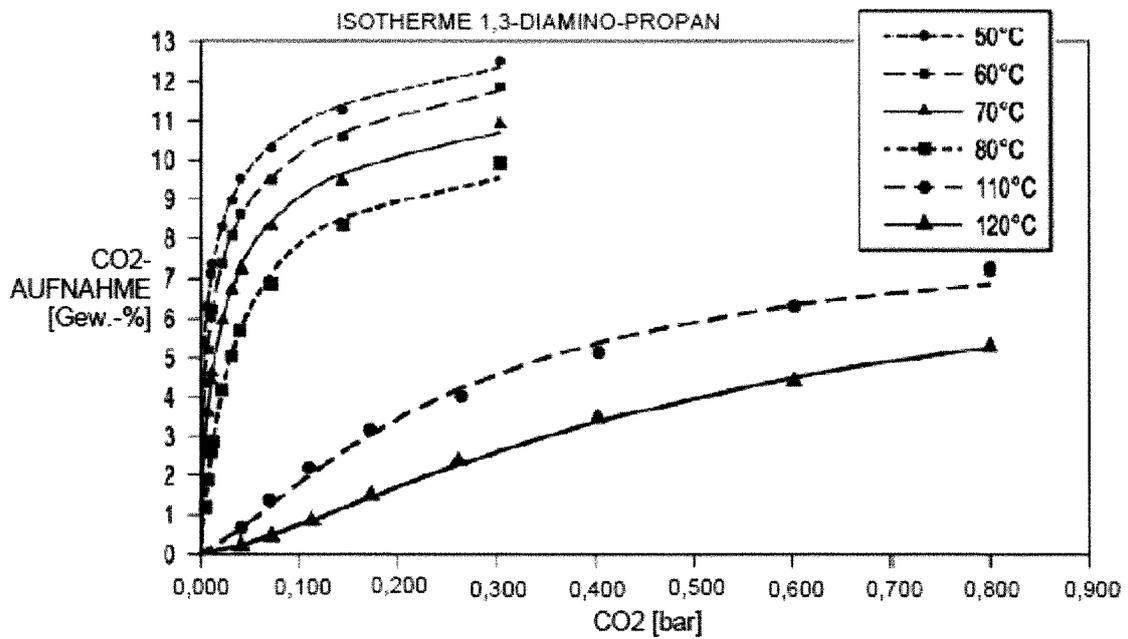


FIG. 10

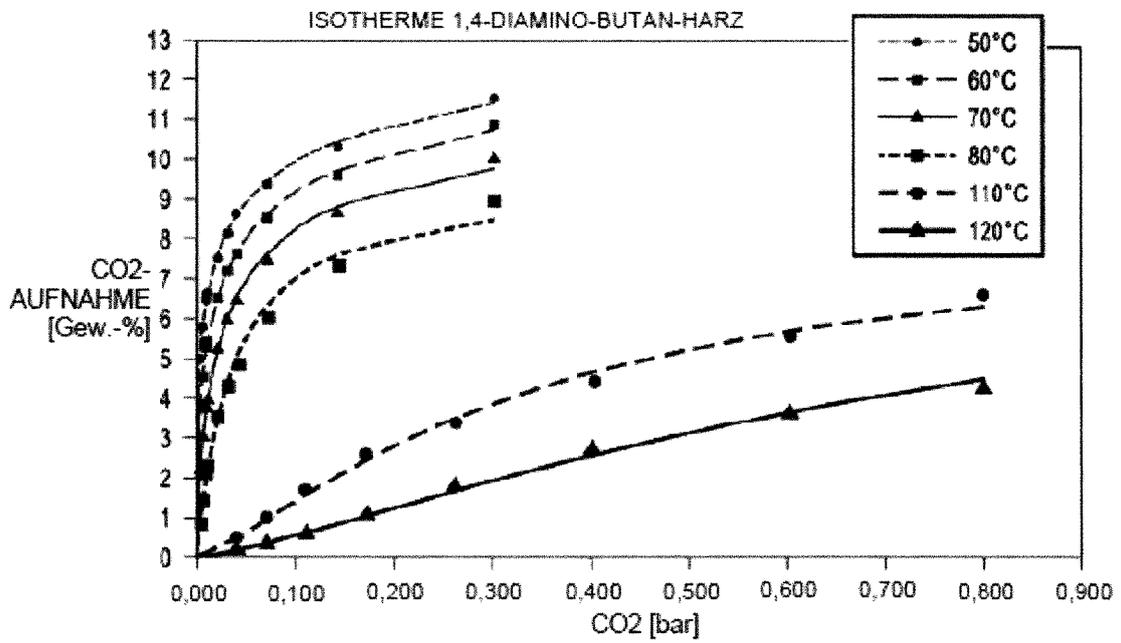


FIG. 11

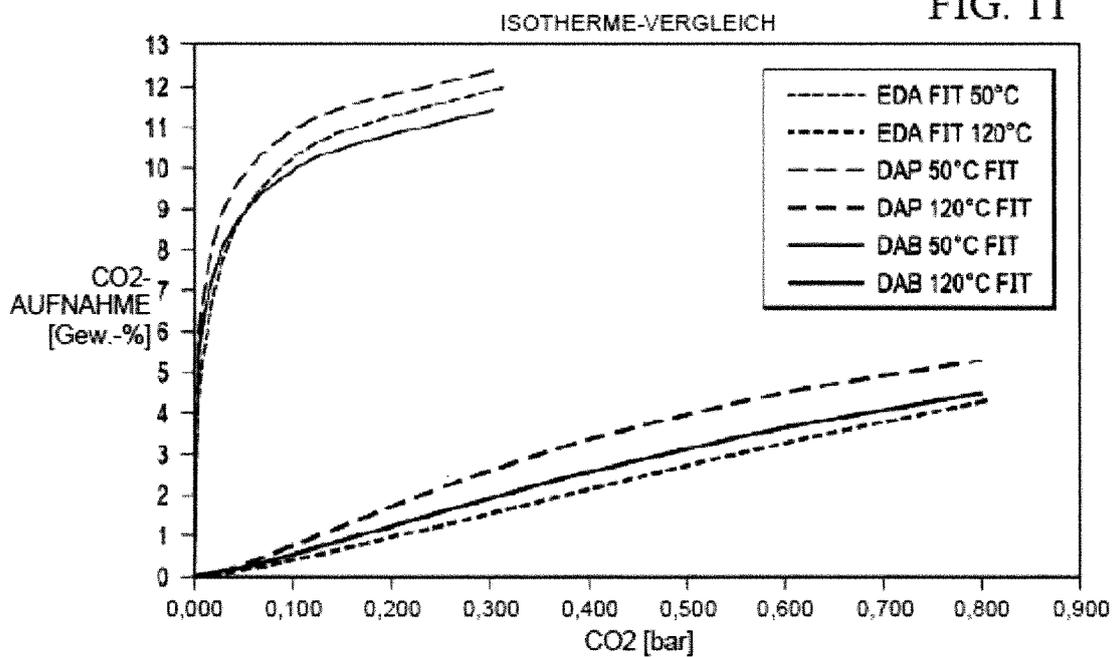


FIG. 12

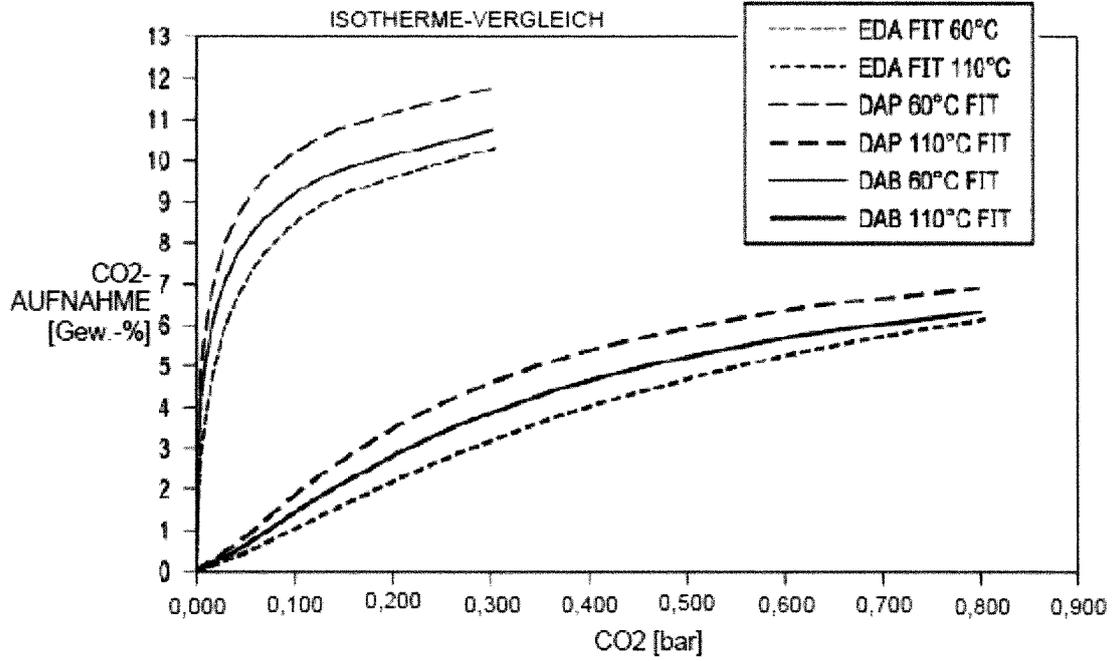


FIG. 13

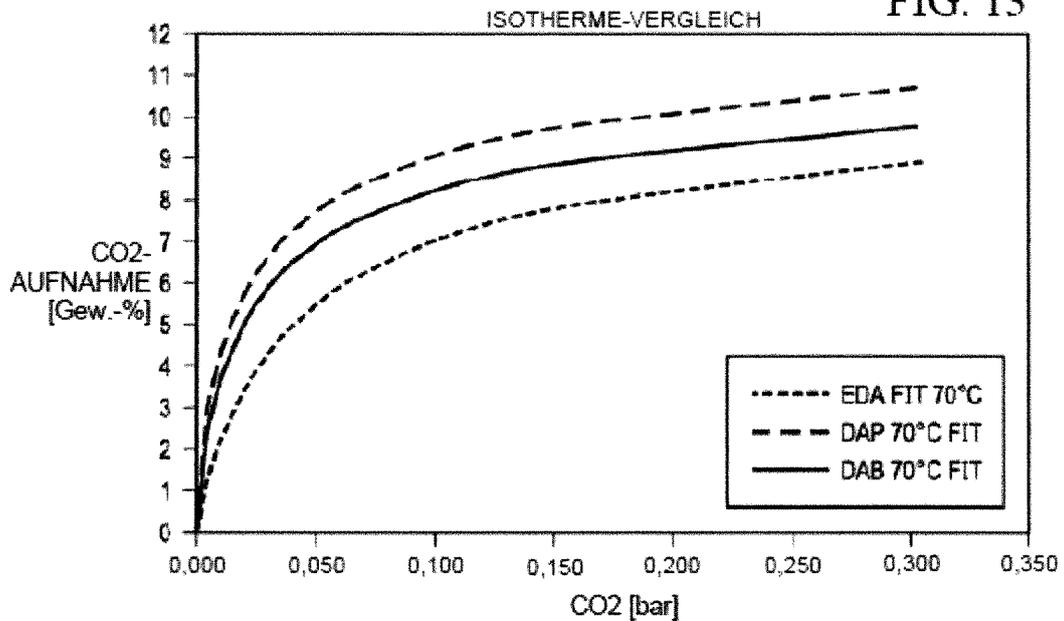


FIG. 14

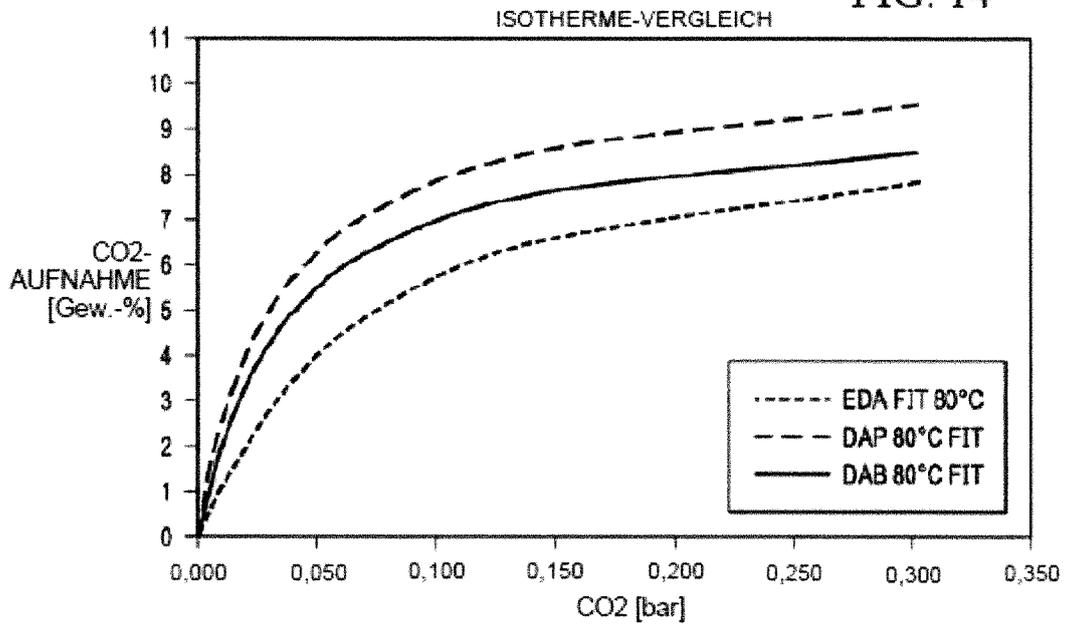


FIG. 15

