



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103958027 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201280059800. X

P · H · 特兰

(22) 申请日 2012. 10. 04

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(30) 优先权数据

代理人 彭立兵 林柏楠

61/543, 999 2011. 10. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2014. 06. 05

B01D 53/04 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B01D 39/14 (2006. 01)

PCT/US2012/058710 2012. 10. 04

B01D 53/62 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

B01J 20/00 (2006. 01)

W02013/052637 EN 2013. 04. 11

(71) 申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 M · 比洛 M · 杜里拉 J · 考夫曼

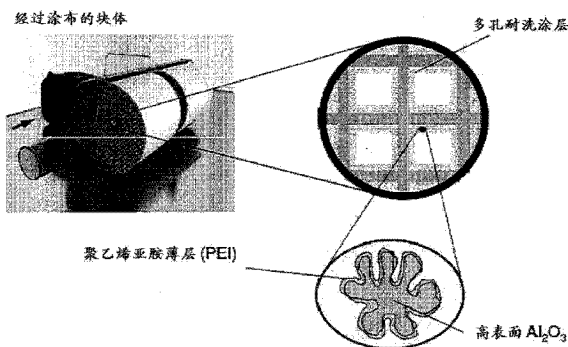
权利要求书4页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

在衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法

(57) 摘要

本发明描述了在衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法。所述方法中的一种包括：(i) 任选地通过用浆液预处理所述衬底来制备所述涂有载体的衬底，其中所述浆液包含：a. 溶剂、b. 粘合剂、c. 所述载体及 d. 任选的分散剂；以及 (ii) 用吸附剂处理所述衬底、所述载体和 / 或所述涂有载体的衬底；其中所述衬底是 (a) 由陶瓷、金属或塑料制成的块体式或蜂窝状结构；(b) 聚氨酯泡沫、聚丙烯泡沫、聚酯泡沫、金属泡沫或陶瓷泡沫；或 (c) 编织或非编织塑料或纤维素纤维，其中所述载体是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳、沸石、金属有机骨架材料 (MOF) 或其组合，且其中所述吸附剂吸附二氧化碳并且所述吸附剂选自以下各项组成的群组：胺；单乙醇胺；二乙醇胺；聚乙烯亚胺 (PEI)；氨丙基三甲氧基硅烷；聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷；含有酰胺或胺的聚合物，包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺；及其组合。



CN 103958027 A

1. 一种在衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法, 所述方法包括:
(i) 任选地通过用浆液预处理所述衬底来制备所述涂有载体的衬底, 其中所述浆液包含:

- a. 溶剂,
- b. 粘合剂,
- c. 所述载体, 及
- d. 任选的分散剂; 以及

(ii) 用吸附剂处理所述衬底、所述载体和 / 或所述涂有载体的衬底;

其中所述衬底是 (a) 由陶瓷、金属或塑料制成的块体式或蜂窝状结构; (b) 聚氨酯泡沫、聚丙烯泡沫、聚酯泡沫、金属泡沫或陶瓷泡沫; 或 (c) 编织或非编织塑料或纤维素纤维,

其中所述载体是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅 - 氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳、沸石、金属有机骨架材料 (MOF) 或其组合, 且

其中所述吸附剂吸附二氧化碳并且所述吸附剂选自由以下各项组成的群组: 胺; 单乙醇胺; 二乙醇胺; 聚乙烯亚胺 (PEI); 氨丙基三甲氧基硅烷; 聚乙烯亚胺 - 三甲氧基硅烷; 含有酰胺或胺的聚合物, 包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺; 及其组合。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述陶瓷衬底选自由以下各项组成的群组: 堇青石、氧化铝、堇青石 - α 氧化铝、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝 - 二氧化硅 - 氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、叶长石、铝硅酸盐及其组合。

3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中所述陶瓷衬底是堇青石、氧化铝或其组合。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述金属衬底是呈片、网、箔、薄片、粉末、线、杆形式的铝、钛、不锈钢、Fe-Cr 合金或 Cr-Al-Fe 合金、或其组合。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述金属衬底是呈片、网或箔形式的铝、不锈钢、Cr-Al-Fe 合金或其组合。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述塑料衬底是以下各物的聚合物和 / 或共聚物: 聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚苯醚、聚醚砜、密胺、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚糠醇、苯酚糠醇、密胺甲醛、间苯二酚甲醛、甲酚甲醛、苯酚甲醛、聚乙烯醇二醛、聚氰尿酸酯、聚丙烯酰胺、各种环氧树脂、琼脂及琼脂糖或其组合。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中所述塑料衬底是以下各物的聚合物和 / 或共聚物: 聚烯烃、聚酯、聚氨酯、密胺、聚丙烯或聚酰胺。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述块体式结构具有通道, 所述通道每平方英寸具有约 50 到约 900 个小室。

9. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述通道的横截面是正方形、三角形或正弦形。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述通道的形状是笔直的、之字形的、歪斜的或人字形的。

11. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中所述通道具有穿孔式或百叶式的壁。

12. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述陶瓷或塑料块体式结构是通过挤出而制成。

13. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述金属或塑料块体式结构是通过层叠波形金属箔或波形塑料片而制成。

14. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中步骤 (i) 还包括:

- a. 用所述浆液涂布所述衬底；
 - b. 从经过涂布的所述衬底上去除过量溶剂；以及
 - c. 将所述粘合剂和所述载体煅烧到所述衬底上。
15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中所述煅烧在 200℃ 到 550℃ 的温度范围内发生。
16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中所述煅烧在 425℃ 到 475℃ 的温度下发生。
17. 根据权利要求 16 所述的方法，其中所述煅烧在 450℃ 的温度下发生。
18. 根据权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (i) 中的所述粘合剂是氧化铝溶胶、氧化铝氢氧化物、二氧化硅溶胶、二氧化钛溶胶、乙酸锆、硅酮或其组合。
19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述氧化铝溶胶经过研磨以具有在 1 μm 到 10 μm 范围内的 D50 粒度。
20. 根据权利要求 19 所述的方法，其中所述氧化铝溶胶经过研磨以具有在 3 μm 到 6 μm 范围内的 D50 粒度。
21. 根据权利要求 1 所述的方法，还包括：
- (iii) 在步骤 (ii) 之后，干燥经过处理的所述衬底以去除过量的所述吸附剂并且去除过量溶剂，以获得经过吸附剂涂布的衬底、经过吸附剂涂布的载体和 / 或经过吸附剂涂布的涂有载体的衬底。
22. 根据权利要求 21 所述的方法，其中所述干燥在 30℃ 到 70℃ 的温度范围内发生。
23. 根据权利要求 22 所述的方法，其中所述干燥在 40℃ 到 60℃ 的温度范围内发生。
24. 根据权利要求 23 所述的方法，其中所述干燥在 50℃ 的温度下发生。
25. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述溶剂选自自由以下各项组成的群组：水、甲醇、乙醇、甲苯、异丙醇、2- 甲氧基乙基醚及其混合物。
26. 一种在衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法，所述方法包括：
- (i) 用浆液处理所述衬底、所述载体和 / 或所述涂有载体的衬底，所述浆液包含：
- a. 溶剂，
 - b. 粘合剂，及
 - c. 所述吸附剂；
- 其中所述衬底是 (a) 由陶瓷、金属或塑料制成的块体式或蜂窝状结构；(b) 聚氨酯泡沫、聚丙烯泡沫、聚酯泡沫、金属泡沫或陶瓷泡沫；或 (c) 编织或非编织塑料或纤维素纤维，其中所述载体是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅 - 氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳、沸石、金属有机骨架材料 (MOF) 或其组合，且
- 其中所述吸附剂吸附二氧化碳并且所述吸附剂选自自由以下各项组成的群组：胺；单乙醇胺；二乙醇胺；聚乙烯亚胺 (PEI)；氨丙基三甲氧基硅烷；聚乙烯亚胺 - 三甲氧基硅烷；含有酰胺或胺的聚合物，包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺；及其组合。
27. 根据权利要求 26 所述的方法，还包括：
- (ii) 在步骤 (i) 之后，干燥经过浆液处理的所述衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底；然后
- (iii) 在能防止所述粘合剂或所述吸附剂降解的温度下去除过量吸附剂和溶剂，以获得经过吸附剂涂布的衬底、经过吸附剂涂布的载体和 / 或经过吸附剂涂布的涂有载体的衬

底。

28. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述陶瓷衬底选自以下各项组成的群组:堇青石、氧化铝、堇青石- α 氧化铝、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、叶长石、铝硅酸盐及其组合。

29. 根据权利要求 28 所述的方法,其中所述陶瓷衬底是堇青石、氧化铝或其组合。

30. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述金属衬底是呈片、网、箔、薄片、粉末、线、杆形式的铝、钛、不锈钢、Fe-Cr 合金或 Cr-Al-Fe 合金或其组合。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其中所述金属衬底是呈片、网或箔形式的铝、不锈钢、Cr-Al-Fe 合金或其组合。

32. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述塑料衬底是以下各物的聚合物和/或共聚物:聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚苯醚、聚醚砜、密胺、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚糠醇、苯酚糠醇、密胺甲醛、间苯二酚甲醛、甲酚甲醛、苯酚甲醛、聚乙烯醇二醛、聚氰尿酸酯、聚丙烯酰胺、各种环氧树脂、琼脂及琼脂糖或其组合。

33. 根据权利要求 32 所述的方法,其中所述塑料衬底是以下各物的聚合物和/或共聚物:聚烯烃、聚酯、聚氨酯、密胺、聚丙烯或聚酰胺。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其中所述聚烯烃是乙烯乙酸乙烯酯、乙烯丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、聚(1-丁烯)、聚苯乙烯、聚(2-丁烯)、聚(1-戊烯)、聚(2-戊烯)、聚(3-甲基-1-戊烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、1,2-聚-1,3-丁二烯、1,4-聚-1,3-丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、聚(乙酸乙烯酯)、聚(偏二氯乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、聚(四氟乙烯)或其混合物。

35. 根据权利要求 33 所述的方法,其中所述聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、PET 共聚物、PBT 共聚物及 PEN 共聚物。

36. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述块体式结构具有通道,所述通道每平方英寸具有约 50 到约 900 个小室。

37. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述通道的横截面是正方形、三角形或正弦形。

38. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述通道的形状是笔直的、之字形的、歪斜的或人字形的。

39. 根据权利要求 36 所述的方法,其中所述通道具有穿孔式或百叶式的壁。

40. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述陶瓷或塑料块体式结构是通过挤出而制成。

41. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述金属或塑料块体式结构是通过层叠波形金属箔或波形塑料片而制成。

42. 根据权利要求 26 所述的方法,其中步骤(i)中的所述粘合剂选自以下各项组成的群组:聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃共聚物、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚丁二烯共聚物、氯化橡胶、丁腈橡胶、聚氯丁二烯、乙烯-丙烯-二烯弹性体、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚(乙烯酯)、聚(卤乙烯)、聚酰胺、纤维素聚合物、聚酰亚胺、丙烯酸、乙烯丙烯酸和苯乙烯丙烯酸、聚乙烯醇、热塑性聚酯、热固性聚酯、聚苯醚、聚苯硫醚、氟化聚合物(如聚(四氟乙烯)、聚偏二氟乙烯、聚(氟乙烯))和氯/氟共聚物(如乙烯氯三氟乙烯共聚物)、聚酰胺、酚类树脂和环氧树脂、聚氨酯、硅酮聚合物及其组合。

43. 根据权利要求 27 所述的方法,其中所述干燥在 50°C 到 150°C 的温度范围内发生。
44. 根据权利要求 43 所述的方法,其中所述干燥在 70°C 到 110°C 的温度范围内发生。
45. 根据权利要求 44 所述的方法,其中所述干燥在约 110°C 的温度下发生。
46. 根据权利要求 26 所述的方法,其中所述溶剂选自自由以下各项组成的群组:水、甲醇、乙醇、甲苯、异丙醇、2-甲氧基乙基醚及其混合物。
47. 根据权利要求 21 所述的经过吸附剂涂布的衬底、经过吸附剂涂布的载体及经过吸附剂涂布的涂有载体的衬底。
48. 根据权利要求 27 所述的经过吸附剂涂布的衬底、经过吸附剂涂布的载体及经过吸附剂涂布的涂有载体的衬底。
49. 根据权利要求 1 所述的吸附剂涂层。
50. 根据权利要求 26 所述的吸附剂涂层。
51. 一种氧化铝载体,其包括吸附剂涂层,
其中所述吸附剂吸附二氧化碳并且所述吸附剂选自自由以下各项组成的群组:胺;单乙醇胺;二乙醇胺;聚乙烯亚胺(PEI);氨丙基三甲氧基硅烷;聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷;含有酰胺或胺的聚合物,包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺;及其组合,且
其中所述氧化铝载体具有约 150m²/g 到 250m²/g 的表面积和约 0.7cc/g 到 1.5cc/g 的孔隙体积。
52. 根据权利要求 51 所述的氧化铝载体,
其中所述吸附剂是聚乙烯亚胺(PEI),且
其中所述氧化铝载体具有约 170m²/g 到 180m²/g 的表面积和约 0.9cc/g 到 1.2cc/g 的孔隙体积。
53. 根据权利要求 5 所述的氧化铝载体,其中所述氧化铝载体具有约 175m²/g 的表面积和约 1.1cc/g 的孔隙体积。
54. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述吸附剂从空气、废气、有意产生的二氧化碳或其混合物中吸附二氧化碳。
55. 根据权利要求 54 所述的方法,其中所吸附的二氧化碳被存储和 / 或用于提高油回收率、用于饮料碳酸化、用于食品加工 / 冷却 / 冷冻、作为用于制造化学品的反应物、作为用于藻类的原料或作为灭火介质。
56. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述吸附剂纯化气体或分离气体。
57. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述吸附剂吸附二氧化碳以纯化天然气、环境空气、烟道气或含二氧化碳的其他不纯气体混合物。

在衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法

[0001] 本申请要求 2011 年 10 月 6 日提交的美国临时专利申请第 61/543,999 号的优先权,所述美国临时专利申请在此以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0002] 本申请描述了在衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法。本文中所描述的方法中的吸附剂可以吸附如二氧化碳等气体。可以从空气或二氧化碳点源(如废气或有意产生的二氧化碳)或其混合物中吸附二氧化碳。本文中所描述的吸附剂可以用于气体纯化或气体分离。

[0003] 发明背景

[0004] 美国专利 7,378,561 论述了一种用于生产甲醇和二甲醚的方法,所述方法使用空气作为唯一的材料来源。所述方法涉及分离大气空气中所含水(即,空气中的水分)与二氧化碳,以便随后将它们用于生产甲醇、二甲醚和衍生的合成烃作为产物。所述方法包括在足以产生甲醇和 / 或二甲醚的条件下转化二氧化碳和水。二氧化碳被捕集在合适的吸附剂上,所述吸附剂优选为负载在纳米结构化煅制二氧化硅上的聚乙烯亚胺。

[0005] W02008/021700 论述了再生性负载型胺吸附剂,其包括沉积在如纳米二氧化硅等纳米结构化载体上的胺或胺 / 多元醇组合物。

[0006] JP61-227821 论述了一种通过经由固体胺吸附剂进行吸附来去除二氧化碳气体的方法。

[0007] Chen 等, Gel-coated polymeric solid amine for sorption of carbon dioxide from humid air, Journal of Polymer Materials(2002), 19(4), 381-387 论述了使用聚乙烯亚胺吸附二氧化碳。

[0008] W02009/149292 论述了一种用于从气流中捕集二氧化碳的方法,所述方法包括暴露一个或多个由固体吸附剂材料形成的收集表面,其中所述固体吸附剂材料从所述气流中吸附二氧化碳。

[0009] 美国专利申请公布 2008/0289495 提供了一种用于从大气中去除二氧化碳以减轻全球变暖的系统,所述系统可以提高可再生的能量或非燃料产品(如肥料和建筑材料)的可利用性,所述系统包括:空气提取系统,其利用介质从大气中收集二氧化碳且从所述介质中去除二氧化碳;收集系统,其将所去除的二氧化碳分离到用于进行隔离、存储和产生可再生的碳燃料或非燃料产品(如肥料和建筑材料)中的至少一项的位置;及一个或多个能源,其向所述空气提取系统供应工艺热以便从所述介质中去除二氧化碳且可以再生所述介质以便继续使用。

[0010] 美国专利申请公布 2007/0149398 提供了一种二氧化碳吸附结构,其包括:处于高表面积结构中的多个孔隙,其中各孔隙具有内表面,其中至少所述孔隙的内表面包括处于表面上的羟基;及经由所述孔隙的内表面上的羟基的氧共价键合到所述孔隙的内表面的超支化聚合物。

[0011] 全世界范围内对限制二氧化碳释放的需要仍在增加。

[0012] 如上文所论述的一些参考文献所证明,已经难以开发出高效且成本有效的二氧化碳捕集/分离技术。

[0013] 所以,工业上仍然需要开发能高效且成本有效地吸附二氧化碳和/或其他气体的技术。

[0014] 发明概述

[0015] 根据一个实施方案,公开了一种在衬底、载体和/或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法。所述方法包括:(i) 任选地通过用浆液预处理所述衬底来制备所述涂有载体的衬底,其中所述浆液包含:a. 溶剂、b. 粘合剂、c. 所述载体及 d. 任选的分散剂;以及(ii) 用吸附剂处理所述衬底、所述载体和/或所述涂有载体的衬底;其中所述衬底是(a) 由陶瓷、金属或塑料制成的块体式或蜂窝状结构;(b) 聚氨酯泡沫、聚丙烯泡沫、聚酯泡沫、金属泡沫或陶瓷泡沫;或(c) 编织或非编织塑料或纤维素纤维,其中所述载体是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳、沸石、金属有机骨架材料(MOF)或其组合,且其中所述吸附剂吸附二氧化碳并且所述吸附剂选自以下各项组成的群组:胺;单乙醇胺;二乙醇胺;聚乙烯亚胺(PEI);氨丙基三甲氧基硅烷;聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷;含有酰胺或胺的聚合物,包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺;及其组合。

[0016] 根据另一个实施方案,公开了一种在衬底、载体和/或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法。所述方法包括:(i) 用浆液处理所述衬底、所述载体和/或所述涂有载体的衬底,所述浆液包含:a. 溶剂、b. 粘合剂及 c. 吸附剂;其中所述衬底是(a) 由陶瓷、金属或塑料制成的块体式或蜂窝状结构;(b) 聚氨酯泡沫、聚丙烯泡沫、聚酯泡沫、金属泡沫或陶瓷泡沫;或(c) 编织或非编织塑料或纤维素纤维,其中所述载体是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳、沸石、金属有机骨架材料(MOF)或其组合,且其中所述吸附剂吸附二氧化碳并且所述吸附剂选自以下各项组成的群组:胺;单乙醇胺;二乙醇胺;聚乙烯亚胺(PEI);氨丙基三甲氧基硅烷;聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷;含有酰胺或胺的聚合物,包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺;及其组合。

[0017] 在其他实施方案中,描述了上文所论述的方法中的经过吸附剂涂布的衬底、经过吸附剂涂布的载体及经过吸附剂涂布的涂有载体的衬底。

[0018] 在其他实施方案中,描述了上文所论述的方法中的吸附剂涂层。

[0019] 在本公开中所描述的实施方案中,本文中所描述的方法中的吸附剂可以吸附如二氧化碳等气体。

[0020] 根据一个实施方案,公开了一种包括吸附剂涂层的氧化铝载体,其中所述吸附剂吸附二氧化碳并且所述吸附剂选自以下各项组成的群组:胺;单乙醇胺;二乙醇胺;聚乙烯亚胺(PEI);氨丙基三甲氧基硅烷;聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷;含有酰胺或胺的聚合物,包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺;及其组合,且其中所述氧化铝载体具有约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 到 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 $0.7\text{cc}/\text{g}$ 到 $1.5\text{cc}/\text{g}$ 的孔隙体积。

[0021] 附图简述

[0022] 图 1 显示了经过涂布的块体的图像,且所述经过涂布的块体内的蜂窝状结构包括示意性地示出的多孔耐洗涂层,所述耐洗涂层包括高表面 Al_2O_3 (氧化铝)和聚乙烯亚胺(PEI)薄层。

- [0023] 图 2 示意性地显示了吸附和解吸附循环的流程图。
- [0024] 图 3 所显示的表汇总了作用于测试如 PEI 等吸附剂的载体的氧化铝 A 到 K 的性质,包括氧化铝 A 到 K 的性能(就所捕集的 CO₂ 而言)。
- [0025] 图 4A 和图 4B 所显示的表汇总了氧化铝 A 到 K 的吸附和解吸附结果。
- [0026] 图 5 是针对涂层总重量进行标准化的 CO₂ 吸附量随 PEI 含量变化的图解表示。
- [0027] 图 6 是针对 PEI 重量进行标准化的 CO₂ 吸附量随 PEI 含量变化的图解表示。
- [0028] 图 7 是显示了氧化铝 B 和 C 的针对 PEI 重量进行标准化的 CO₂ 吸附量的图解表示。
- [0029] 图 8 是二乙醇胺 (DEA) 与 PEI 之间的 CO₂ 捕集比较的图解表示。
- [0030] 图 9 是显示 PEI 分子量如何影响 CO₂ 捕集的图解表示。
- [0031] 详细描述
- [0032] 术语“约”或“大约”当用于本文中且与数值相关时是指该数值 $\pm 10\%$ 、优选 $\pm 5\%$ 、更优选 $\pm 2\%$ 、最优选 $\pm 1\%$ 。
- [0033] 二次浸渍法
- [0034] 根据一个实施方案,公开了一种在衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法。所述方法包括:
- [0035] (i) 任选地通过用浆液预处理所述衬底来制备所述涂有载体的衬底,其中所述浆液包含 a. 溶剂、b. 粘合剂、c. 所述载体及 d. 任选的分散剂;以及
- [0036] (ii) 用吸附剂处理所述衬底、所述载体和 / 或所述涂有载体的衬底。
- [0037] 所述分散剂可以选自由以下各项组成的群组的阴离子、阳离子或非离子分散剂:聚丙烯酸酯、烷氧基化物、羧酸酯、磷酸酯、聚醚聚合物、磺酸酯、磺基丁二酸酯、硬脂酸酯、月桂酸酯、胺、酰胺、咪唑啉、十二烷基苯磺酸钠、二辛基磺基丁二酸钠、聚氧化丙烯-聚氧化乙烯聚合物、烷基苯基乙氧基化物及其混合物。优选分散剂包括聚丙烯酸聚合物和聚醚。
- [0038] 所述衬底是 (a) 由陶瓷、金属或塑料制成的块体式或蜂窝状结构; (b) 聚氨酯泡沫、聚丙烯泡沫、聚酯泡沫、金属泡沫或陶瓷泡沫;或 (c) 天然的或制成的编织或非编织塑料或纤维素纤维。
- [0039] 所述载体是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳、沸石、金属有机骨架材料 (MOF) 或其组合。
- [0040] 所述载体可以含有如镧、铈土或钡等促进剂以稳定所述载体和 / 或增强所述吸附剂的效果。
- [0041] 所述吸附剂吸附二氧化碳且所述吸附剂选自由以下各项组成的群组:胺;单乙醇胺;二乙醇胺;聚乙烯亚胺 (PEI);氨丙基三甲氧基硅烷;聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷;含有酰胺或胺的聚合物,包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺;及其组合。
- [0042] 如本文中所提到的“吸附剂”包括一种吸附剂或者单独或涂布在所述衬底、所述载体和 / 或所述涂有载体的衬底上的吸附剂混合物。
- [0043] 所述衬底、所述载体和 / 或所述涂有载体的衬底上的吸附剂涂层可用于从空气或从二氧化碳点源(如废气或有意产生的二氧化碳)或从其混合物中吸附二氧化碳。用这种方式获得的二氧化碳可以用于进一步存储和 / 或用于若干种应用,如提高油回收率、饮料碳酸化、用于食品加工 / 冷却 / 冷冻、作为用于制造化学品的反应物、作为用于藻类的原料或作为灭火介质。

[0044] 所述衬底、所述载体和 / 或所述涂有载体的衬底上的吸附剂涂层还可以用于气体纯化或气体分离。举例来说,所述吸附剂可用于天然气纯化和 / 或呼吸用空气纯化,如潜水艇空气纯化、空调装置中的空气处理或医院空气纯化。所述吸附剂可以吸附二氧化碳以纯化天然气、环境空气、烟道气或含二氧化碳的其他不纯气体混合物。

[0045] 甲烷燃烧产生二氧化碳,这是有意产生的二氧化碳的一个实例。

[0046] 根据一个实施方案,图 1 显示了经过涂布的块体的图像,且所述经过涂布的块体内的蜂窝状结构包括示意性地示出的多孔耐洗涂层,所述耐洗涂层包括高表面 Al_2O_3 (氧化铝) 和 PEI 薄层。

[0047] 上述二次浸渍法的步骤 (i) 还可以包括:

[0048] a. 用所述浆液涂布所述衬底;

[0049] b. 从经过涂布的所述衬底上去除过量溶剂;以及

[0050] c. 将所述粘合剂和所述载体煅烧到所述衬底上。

[0051] 所述煅烧可以在 200°C 到 550°C 的温度范围内,优选在 425°C 到 475°C 的温度下,且更优选在 450°C 的温度下发生。

[0052] 所述二次浸渍法的步骤 (i) 中的粘合剂可以是氧化铝溶胶、氧化铝氢氧化物、二氧化硅溶胶、二氧化钛溶胶、乙酸锆、硅酮或其组合。

[0053] 含有载体和 / 或粘合剂的所述浆液可以经过研磨以具有在 $1\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$ 范围内的 D50 粒度且更优选具有在 $3\ \mu\text{m}$ 到 $6\ \mu\text{m}$ 范围内的 D50 粒度。

[0054] 所述二次浸渍法还可以包括:

[0055] (iii) 在步骤 (ii) 之后,干燥经过处理的所述衬底以去除过量的所述吸附剂并且去除过量溶剂,以获得经过吸附剂涂布的衬底、经过吸附剂涂布的载体和 / 或经过吸附剂涂布的涂有载体的衬底。

[0056] 步骤 (iii) 中的干燥可以在空气中在 30°C 到 70°C 的温度范围内,更优选在 40°C 到 60°C 的温度范围内,且最优选在 50°C 的温度下发生。或者,所述干燥可以在无氧环境中在高达 110°C 的温度下发生。

[0057] 如上文中所提供,所述浆液包含:a. 溶剂,b. 粘合剂,及 c. 所述载体,以及 d. 任选的分散剂。典型地按所述载体的总重量计以约 0 重量%到 10 重量%的量,更优选按所述载体的总重量计以约 3 重量%到 7 重量%的量,且甚至更优选按所述载体的总重量计以约 6.5 重量%的量加入所述粘合剂。

[0058] 在一些实施方案中,总固体(载体+粘合剂)量以浆液总重量计典型地为约 15 重量%到 50 重量%。在一些实施方案中,可以加入表面活性剂或表面活性剂混合物以帮助所述载体(例如氧化铝)分散在所述浆液中。可以按所述载体的总重量计,以至多约 10 重量%的量加入所述表面活性剂或表面活性剂混合物。

[0059] 在一些实施方案中,典型地以所述载体的总重量计以约 25 重量%到 100 重量%的量且更优选以所述载体的总重量计以约 40 重量%到 70 重量%的量加入所述吸附剂(例如 PEI)。

[0060] 结果处于所述涂层中的 PEI 的量占总涂层重量(PEI+氧化铝)的百分比为约 20%到 50%,更优选范围为 30%到 40%。所述涂层为干燥后余留的涂覆到所述衬底的非溶剂材料的总量。关于最终部分,这部分包括所述载体和吸附剂和 / 或粘合剂。

[0061] 双涂层涂布工艺包括以下步骤。通过将成分掺入溶剂中来制造第一浆液。下文列出了典型的成分。所述浆液中的总重量%固体典型地为 20 重量%到 50 重量%。通过如浸涂或喷洒等各种方法将所述浆液涂覆到所述衬底。将经过涂布的衬底部分或完全干燥以去除过量水分。然后煅烧该部分以激活粘合剂。在蜂窝状衬底的情况下,该部分上的涂层的量典型地为 0.5g/英寸³到 2.0g/英寸³且优选为 1.0 到 1.7g/英寸³。

[0062] 表 1

[0063]

氧化铝	78% -100%
氧化铝氢氧化物(粘合剂)	0-10%
分散剂	0-10%
增稠剂	0-2%

[0064] 第二涂层制剂是通过将有机吸附剂混入溶剂中(例如将 PEI 混入水中)来制造。所述制剂还可能含有分散剂以辅助润湿载体表面。所述浆液中的总重量%固体典型地为 20 重量%到 50 重量%。通过如浸涂或喷洒等各种方法将这种制剂涂覆到所述衬底。将经过涂布的衬底部分或完全干燥以去除过量水分。典型地通过干燥去除至少 50 重量%的溶剂。干燥是在不降低有机物作为 CO₂ 吸附剂的性能的条件(低温和/或低氧含量)下进行。

[0065] 表 2

[0066]

PEI	40% -100%
分散剂	0-10%
水	0-50%

[0067] 单次浸渍法

[0068] 根据另一个实施方案,公开了一种在衬底、载体和/或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法。所述方法包括:

[0069] (i) 用浆液处理所述衬底、所述载体和/或所述涂有载体的衬底,所述浆液包含:
a. 溶剂、b. 粘合剂及 c. 吸附剂;其中所述衬底是 (a) 由陶瓷、金属或塑料制成的块体式或蜂窝状结构;(b) 聚氨酯泡沫、聚丙烯泡沫、聚酯泡沫、金属泡沫或陶瓷泡沫;或 (c) 编织或非编织塑料或纤维素纤维。

[0070] 如上文所提供,所述载体是氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、氧化锆、碳、沸石、金属有机骨架材料(MOF)或其组合。

[0071] 所述载体可以含有如镧、铈土或钡等促进剂以稳定所述载体和/或增强所述吸附剂的效果。

[0072] 如上文进一步提供,所述吸附剂吸附二氧化碳且所述吸附剂选自以下各项组成的群组:胺;单乙醇胺;二乙醇胺;聚乙烯亚胺(PEI);氨丙基三甲氧基硅烷;聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷;含有酰胺或胺的聚合物,包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺;及其组

合。

[0073] 所述单次浸渍法还可以包括：

[0074] (ii) 在步骤 (i) 之后，干燥经过浆液处理的所述衬底、载体和 / 或涂有载体的衬底；然后

[0075] (iii) 在能防止所述粘合剂或所述吸附剂降解的温度下去除过量吸附剂和溶剂，以获得经过吸附剂涂布的衬底、经过吸附剂涂布的载体和 / 或经过吸附剂涂布的涂有载体的衬底。

[0076] 所述单次浸渍法的步骤 (ii) 中的干燥可以在 50°C 到 150°C 的温度范围内，更优选在 70°C 到 110°C 的温度范围内发生。

[0077] 步骤 (i) 中的粘合剂可以选自以下各项组成的群组：聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃共聚物、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚丁二烯共聚物、氯化橡胶、丁腈橡胶、聚氯乙烯、乙烯 - 丙烯 - 二烯弹性体、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚（乙烯酯）、聚（卤乙烯）、聚酰胺、纤维素聚合物、聚酰亚胺、丙烯酸、乙烯丙烯酸和苯乙烯丙烯酸、聚乙烯醇、热塑性聚酯、热固性聚酯、聚苯醚、聚苯硫醚、氟化聚合物（如聚（四氟乙烯）、聚偏二氟乙烯、聚（氟乙烯））和氯 / 氟共聚物（如乙烯氯三氟乙烯共聚物）、聚酰胺、酚类树脂和环氧树脂、聚氨酯、硅酮聚合物及其组合。

[0078] 可以按所述载体的重量计以约 6 重量%到 25 重量%的量，更优选按所述载体的重量计以约 8 重量%到 16 重量%的量，且甚至更优选按所述载体的重量计以约 10 重量%到 14 重量%的量加入所述粘合剂。

[0079] 单涂层涂布工艺包括以下步骤。通过将成分掺入溶剂中来制造浆液。下文列出了典型的成分。所述浆液中的总重量%固体典型地为 20 重量%到 50 重量%。通过如浸涂或喷洒等各种方法将所述浆液涂覆到所述衬底。将经过涂布的衬底部分或完全干燥以去除过量水分且激活粘合剂。干燥是在不降低有机物作为 CO₂ 吸附剂的性能的条件（低温和 / 或低氧含量）下进行。在蜂窝状衬底的情况下，该部分上的涂层的量典型地为 1.0g/英寸³到 4.0g/英寸³且优选为 2.0 到 3.4g/英寸³。

[0080] 表 3

[0081]

氧化铝	10% -50%
有机聚合物	0-20%
分散剂	0-10%
增稠剂	0-2%
PEI	10% -50%

[0082] 二次浸渍法和单次浸渍法

[0083] 二次浸渍法和 / 或单次浸渍法中的所述陶瓷衬底可以选自以下各项组成的群组：堇青石、氧化铝、堇青石 - α 氧化铝、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝 - 二氧化硅 - 氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、叶长石、铝硅酸盐及其组合。

[0084] 更优选地,所述陶瓷衬底可以是堇青石、氧化铝或其组合。

[0085] 所述二次浸渍法和 / 或所述单次浸渍法中的金属衬底可以是呈片、网、箔、薄片、粉末、线、杆形式的铝、钛、不锈钢、Fe-Cr 合金或 Cr-Al-Fe 合金或其组合。

[0086] 更优选地,所述金属衬底可以是呈片、网或箔形式的铝、不锈钢、Cr-Al-Fe 合金或其组合。

[0087] 所述二次浸渍法和 / 或所述单次浸渍法中的塑料衬底可以是以下各物的聚合物和 / 或共聚物:聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚苯醚、聚醚砜、密胺、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚糠醇、苯酚糠醇、密胺甲醛、间苯二酚甲醛、甲酚甲醛、苯酚甲醛、聚乙烯醇二醛、聚氰尿酸酯、聚丙烯酰胺、各种环氧树脂、琼脂和琼脂糖或其组合。

[0088] 更优选地,所述塑料衬底可以是以下各物的聚合物和 / 或共聚物:聚烯烃、聚酯、聚氨酯、密胺、聚丙烯或聚酰胺。

[0089] 所述块体式结构(衬底)可以由纤维素纤维(即,纸)制造。

[0090] 所述衬底可以由陶瓷球团或碳球团制造。

[0091] 本文中的实施例是在陶瓷蜂窝结构上进行。然而,特定衬底的选择可以由各自的独特性质和它们对系统的商业设计所产生的影响决定。举例来说,在降低系统的重量非常重要或通过蜂窝结构的压降非常重要的应用中,所述金属和纤维素纤维蜂窝结构可以提供与陶瓷蜂窝结构相当的优点。在热传递非常重要的应用中,所述金属蜂窝结构可以提供与陶瓷相当的优点。在可能需要多种吸附剂的应用中,陶瓷蜂窝结构可以提供优于其他蜂窝结构的优点。

[0092] 所述聚烯烃可以是乙烯乙酸乙烯酯、乙烯丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、聚(1-丁烯)、聚苯乙烯、聚(2-丁烯)、聚(1-戊烯)、聚(2-戊烯)、聚(3-甲基-1-戊烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、1,2-聚-1,3-丁二烯、1,4-聚-1,3-丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、聚(乙酸乙烯酯)、聚(偏二氯乙烯)、聚(偏二氟乙烯)、聚(四氟乙烯)或其混合物。

[0093] 所述聚酯可以是聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、PET 共聚物、PBT 共聚物及 PEN 共聚物。

[0094] 所述二次浸渍法和 / 或所述单次浸渍法中的块体式结构可以具有通道,这些通道每平方英寸具有约 50 到约 900 个小室。

[0095] 所述通道的横截面可以是正方形、三角形或正弦形。

[0096] 所述通道的形状可以是笔直的、之字形的、歪斜的或人字形的。

[0097] 所述通道可以具有穿孔式或百叶式的壁。

[0098] 所述二次浸渍法和 / 或所述单次浸渍法中的陶瓷或塑料块体式结构可以通过挤出来制造。

[0099] 所述二次浸渍法和 / 或所述单次浸渍法中的金属或塑料块体式结构可以通过层叠波形金属箔或波形塑料片来制造。

[0100] 所述二次浸渍法和 / 或所述单次浸渍法中的溶剂可以选自以下各项组成的群组:水、甲醇、乙醇、甲苯、异丙醇、2-甲氧基乙基醚及其混合物。

[0101] 氧化铝载体

[0102] 根据一个实施方案,公开了一种包括吸附剂涂层的氧化铝载体。如上文所论述,所述吸附剂吸附二氧化碳且所述吸附剂选自以下各项组成的群组:胺;单乙醇胺;二乙醇胺;聚乙烯亚胺(PEI);氨丙基三甲氧基硅烷;聚乙烯亚胺-三甲氧基硅烷;含有酰胺或胺的聚合物,包括尼龙、聚氨酯、聚乙烯胺或密胺;及其组合。在一些优选实施方案中,所述吸附剂是聚乙烯亚胺(PEI)。

[0103] 所述氧化铝载体具有约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 到 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 $0.7\text{cc}/\text{g}$ 到 $1.5\text{cc}/\text{g}$ 的孔隙体积。在一些优选实施方案中,所述氧化铝载体具有约 $170\text{m}^2/\text{g}$ 到 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 $0.9\text{cc}/\text{g}$ 到 $1.2\text{cc}/\text{g}$ 的孔隙体积。在甚至更优选的实施方案中,所述氧化铝载体具有约 $175\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和约 $1.1\text{cc}/\text{g}$ 的孔隙体积。

[0104] 吸附和解吸附循环

[0105] 图 2 示意性地显示了吸附和解吸附循环的流程图。如图 2 中所示,在吸附循环期间,块体吸附剂在使用风扇使空气和二氧化碳通过所述块体吸附剂时在相对较低的温度(例如约 20°C)下吸附二氧化碳。然后,如图 2 中所示,在解吸附循环期间,将所述块体吸附剂放入再生单元中,其中所述块体吸附剂经受高温气流以再生出所述吸附剂并且浓缩所述气流中的 CO_2 的量。在约 90°C 到约 110°C 的温度下,这种气流可以呈蒸汽形式,或可以是惰性气体,如氮气。从所述块体吸附剂回收含有二氧化碳的蒸汽,然后可以使用分离器回收经过浓缩的二氧化碳。利用这种方法有可能获得约 $\geq 95\%$ 的二氧化碳。

[0106] 目前本领域技术人员将显而易见,本说明书描述了新型有用且具创造性的在衬底、载体和/或涂有载体的衬底上涂覆吸附剂涂层的方法。本领域技术人员还将显而易见,以上发明详述中已经描述的本发明的各种方面存在许多修改、变化、代替物和等效物。因此,明确打算由此涵盖属于如所附权利要求书所定义的本发明的精神和范围内的所有这些修改、变化、代替和等效物。

实施例

[0107] 实施例 1

[0108] 通过混合 45.22g 氧化铝与 4.52g 氧化铝氢氧化物和 169.48g 水来制造浆液。将此浆液涂布到由堇青石制成的蜂窝结构上,从而涂覆 1.15g/英寸³氧化铝涂层。然后通过浸入具有 20% PEI 的水溶液中而用聚乙烯亚胺(PEI)渗透这种经过氧化铝涂布的蜂窝结构。测试如此制备的核心的 CO_2 吸附容量(下文在实施例 3- 吸附测试中加以描述),且发现吸附 4.20mmol CO_2/g PEI。

[0109] 实施例 2

[0110] 吸附测试程序

[0111] 使含 400ppm CO_2 与 1% 水的空气在 35°C 下以 2.5m/s 的速度流过经吸附剂涂布的蜂窝结构,直到样品被 CO_2 饱和为止。通过使含 1% 水的氮气在 110°C 下流过所述核心来解吸附 CO_2 。在与先前的吸附相同的条件下再次吸附 CO_2 。

[0112] 更详细的 CO_2 吸附测试程序

[0113] 在进行吸附测量之前,对各样品进行以下处理:将所述样品暴露到速度为 2.5m/s 且温度为 35°C 的含 400ppm CO_2 与 1% 水的空气流,直到样品被 CO_2 饱和为止。所述样品是渗透到涂布在衬底上的载体上的吸附剂,例如涂布在陶瓷蜂窝结构上的氧化铝上的 PEI。然

后通过使含 1% 水的氮气在 2.5m/s 和 110°C 的温度下流过所述样品来清除所述样品的 CO₂，直到不再释放 CO₂ 为止。然后通过使含 400ppm CO₂ 与 1% 水的空气以 2.5m/s 的速度且在 35°C 的温度下流过所述样品，直到它被 CO₂ 饱和来进行吸附测量。

[0114] 实施例 3

[0115] 利用二次浸渍涂布法来制造样品。通过将具有以下所列出的组成的基于水的浆液涂覆到陶瓷蜂窝结构上来制造第一涂层。使用具有不同的表面积和孔隙结构性质的不同氧化铝（氧化铝 A 到 K）来制造各样品。

[0116] 第一涂层组成：

[0117] a. 氧化铝 92%

[0118] b. 粘合剂（氧化铝溶胶）6%

[0119] c. 分散剂 2%

[0120] 煅烧此涂层以使其粘附。此第一涂层的重量为大约 1.2g/ 英寸³ 蜂窝结构。

[0121] 涂覆聚乙烯亚胺作为来自于水溶液的第二次浸渍，使得总涂层的有机物分数为 26% 到 39%（见表）。（有机物分数为 PEI 重量除以（氧化铝加粘合剂重量），不计分散剂，因为它已被所述煅烧步骤去除）。

[0122] 图 3 所显示的表汇总了作用于测试如 PEI 等吸附剂的载体的氧化铝 A 到 K 的性质，包括氧化铝 A 到 K 的性能（就每克涂层所捕集的 CO₂ 而言）（所述涂层是涂覆到所述陶瓷蜂窝结构的 PEI、氧化铝与粘合剂的组合）。如图 8 中可见，氧化铝 B 具有最高的 CO₂ 捕集量且具有优选的表面积与孔隙体积组合。这种氧化铝 B 还具有极高的总汞侵入。

[0123] 图 4A 和图 4B 所显示的表汇总了氧化铝 A 到 K 的吸附和解吸附结果。这两个表中的数据显示，吸附随着孔隙体积增加而增加。所述数据还显示，吸附随着侵入体积增加而增加。所述数据还显示，吸附随着体积密度增加而降低。

[0124] 实施例 4

[0125] 这些样品是用于实施例 3 相同的方法（具有相同材料清单的二次浸渍）制备，但在所述样品之间改变 PEI 的涂覆量。表中给出了各样品的有机物分数。

[0126] 图 5 是标记为图 4A 的表中所示的针对涂层总重量进行标准化的 CO₂ 吸附量（标记为“每克总负载（载体 + 吸附剂）所吸附的 CO₂”的那一列）随 PEI 含量（标记为“有机物负载”的那一列）变化的图解表示。图 4A 和图 4B 中标记为“有机物负载”的那一列（即，PEI 浓度）是 PEI 的重量除以（PEI + 氧化铝）的重量。

[0127] 此涂层重量包括氧化铝和聚乙烯亚胺（PEI）重量。如图 5 中可见，增加 PEI 的量将使涂布到氧化铝 B 上的 PEI 所捕集的 CO₂ 的量增加，直到在约 30% 到 40% PEI 浓度范围内的点，在该点处，CO₂ 的捕集量随着 PEI 含量增高而减少。人们相信，CO₂ 捕集减少是填充了氧化铝载体的孔隙结构的结果。图 5 中还绘出了氧化铝 C 的性能，该图显示，氧化铝 C 在捕集 CO₂ 方面不如氧化铝 B 有效。人们相信，氧化铝的孔隙结构影响了 PEI 涂覆到氧化铝且具有有效 CO₂ 捕集的能力。当与氧化铝 B 相比时，氧化铝 C 不具有表面积与孔隙体积的最佳组合。

[0128] 图 6 是标记为图 4A 的表中所示的针对 PEI 重量进行标准化的 CO₂ 吸附量（标记为“每克吸附剂负载（仅吸附剂）所吸附的 CO₂”的那一列）随 PEI 含量（标记为“有机物负载”的那一列）变化的图解表示。此图基本上提供了 PEI 的利用效率的量度标准。可见，加

入到氧化铝涂层中的 PEI 越多, PEI 在吸附 CO₂ 方面的效率越低。还绘出了氧化铝 B、C 和 K, 该图显示了 PEI 捕集 CO₂ 的能力不取决于氧化铝的性质。如图 6 中所示, 氧化铝 B 在氧化铝 B、C 和 K 中最有效。

[0129] 图 7 与上文所论述的图 6 相似, 以相同方式测量和描绘数据。显示了具有不同表面积和孔隙体积的氧化铝 B 和 C 的针对 PEI 重量进行标准化的 CO₂ 吸附量, 表明具有较高表面积和孔隙体积的氧化铝 B 具有最多的 CO₂ 捕集。在此提醒, 图 3 显示了氧化铝 B 具有 175.3m²/g 的表面积和 1.077cc/g 的孔隙体积, 而氧化铝 C 具有 128m²/g 的表面积和 0.422cc/g 的孔隙体积。

[0130] 实施例 5

[0131] 图 8 是显示在 2.5m/s 且温度为 110°C 下所述样品暴露于含 1% 水的氮气之后, 有时用于从电厂烟道气中捕集 CO₂ 的二乙醇胺 (DEA) 与 PEI (两者都渗透在氧化铝上) 之间的比较的图解表示。此热处理之后, CO₂ 捕集性能变化比 PEI 样品大。用与上文所描述相同的方式完成 CO₂ 性能测量。

[0132] 实施例 6

[0133] 图 9 是显示 PEI 分子量如何影响性能的图解表示, 其中最低分子量 PEI (MW = 800) 具有最高 CO₂ 容量。图 9 中提到了“Lupasol”。应注意, **Lupasol®** 是由 BASF 出售的呈多官能无毒阳离子聚合物形式的聚乙烯亚胺 (PEI) 的注册商标。**Lupasol® SK**、**Lupasol® P**、**Lupasol® G20** 和 **Lupasol® FG** 是由 BASF 出售的具有不同性质的 PEI。**Lupasol® SK** 的分子量为 2,000,000, **Lupasol® P** 的分子量为 750,000, **Lupasol® G20** 的分子量为 1,200, 且 **Lupasol® FG** 的分子量为 800。

[0134] 实施例 7

[0135] 利用上文所提供的实施例 3 的方法来制备样品, 总涂层负载为 2.1g/英寸³, 其中所述涂层的 29% 为 PEI。通过含有 4000ppm CO₂、12% 氧气、1% 水且其余为氮气的气体以 2.5m/s 的流速流动直到被 CO₂ 饱和为止来评估此样品的 CO₂ 吸附容量。发现样品吸附 3.88mmol CO₂/g PEI。

[0136] 已经通过前述示范性实施方案描述了本发明, 本发明不限于所述示例性实施方案。本领域技术人员应能想到不背离如所附权利要求书中所述的本发明范围的变化和修改。

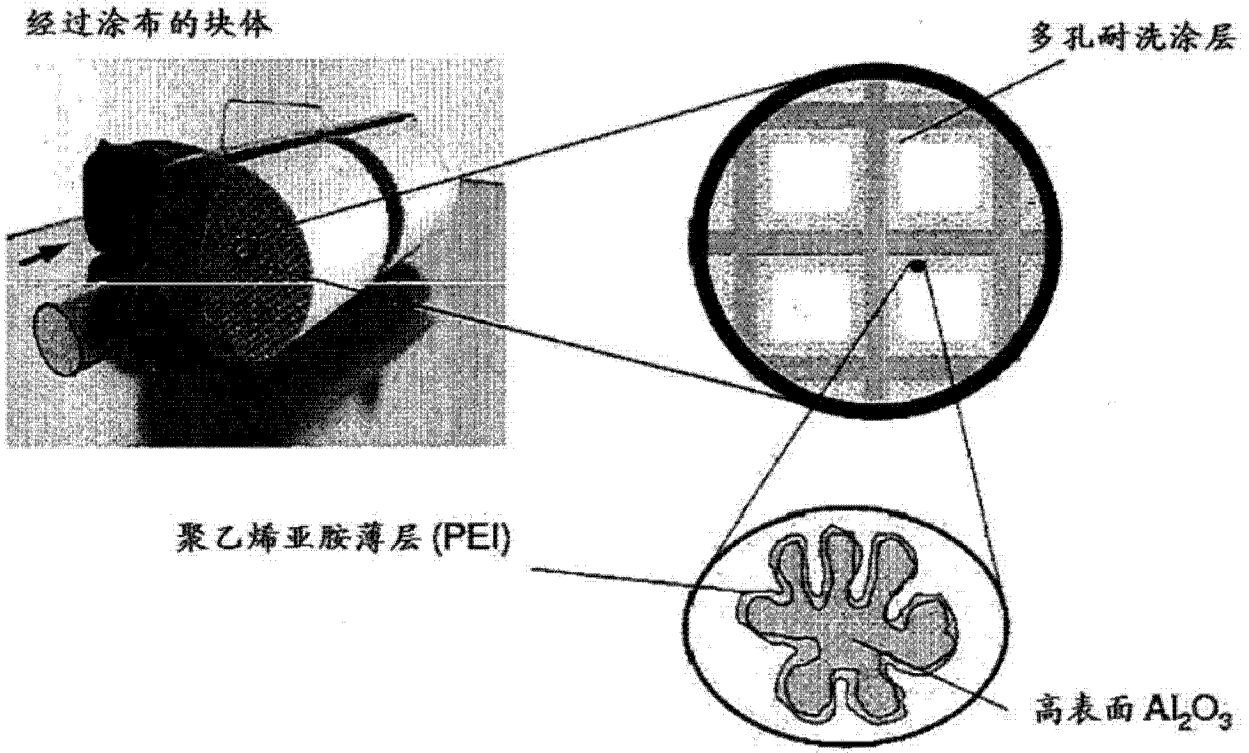


图 1

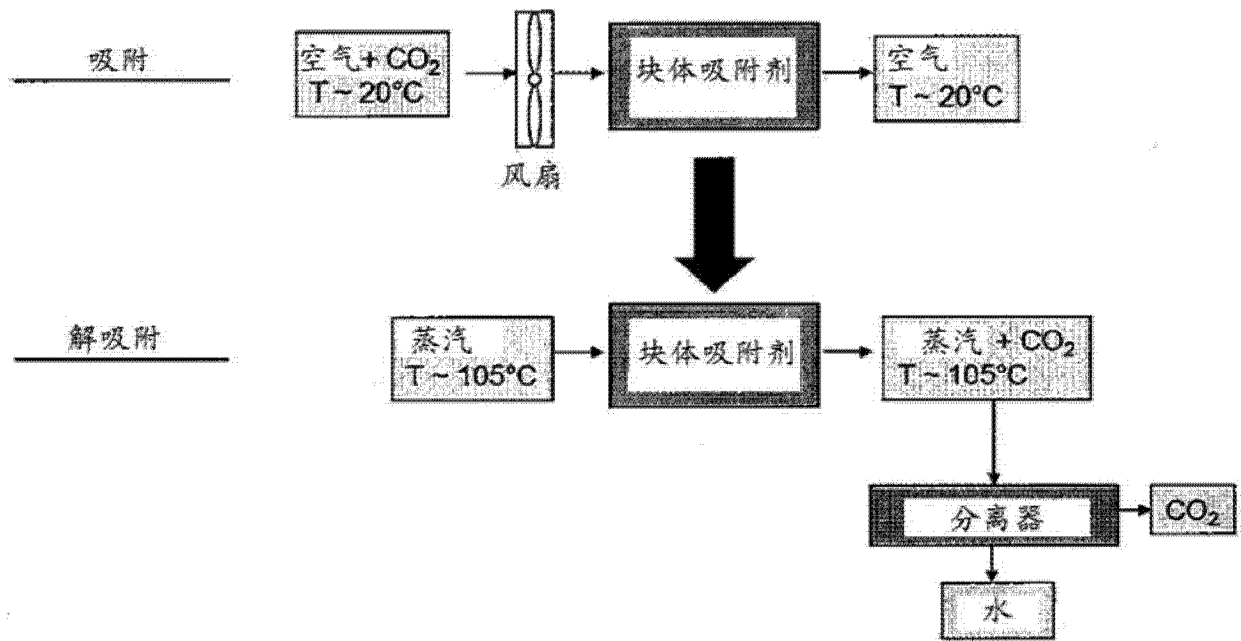


图 2

说明	有机物 分数		表面积 (m ² /g)				Hg 孔隙率			
			CO ₂ 吸附 mmol/g	表面积 (m ² /g)	N ₂ 单点孔隙 体积半径 <1,336 Å (cc/g)	BJH 孔隙体积 10-300Å	BJH 原生孔隙 半径 (Å)	BET 平均孔隙 半径 (Å)	总侵入 体积 cc/g	中值孔隙 半径 (面积) Å
	%									
氧化铝 A	30	1.4	190.9	0.617	0.800	48.6	64.62	1.282	47	0.558
氧化铝 B	28	1.89	175.3	1.245	1.077	102.1	142.03	4.317	74	0.204
氧化铝 C	24	0.92	128.0	0.429	0.422	47.0	66.99	0.870	51	0.841
氧化铝 D	29	1.15	82.2	0.418	0.413	71.8	101.74	0.911	77	0.768
氧化铝 E	26	1.51	174.1	0.826	0.819	68.8	94.95	1.464	68	0.514
氧化铝 F	36	1.1	129.0	0.993	0.984	112.4	153.97	1.724	99	0.454
氧化铝 G	39	1.16	133.5	1.033	1.026	111.1	154.69	1.697	93	0.483
氧化铝 H	27	1.47	91.2	0.981	0.799	126.5	215.08	1.677	142	0.471
氧化铝 I	32	1.63	139.5	1.091	0.944	106.5	156.42	2.100	105	0.380
氧化铝 J	26	0.84	376.4	0.314	0.211	19.8	16.69	0.764	46	0.757
氧化铝 K	26	1.28	145.7	1.178	1.087	116.1	323.32	3.079	117	0.289

图 3

测试材料		材料负载				吸附				
载体材料	吸附剂材料	吸附剂 材料 负载	有机物 负载	材料总量	材料 总负载	吸附量	所吸附的 CO ₂	每克总负载 (载体+ 吸附剂) 所吸附的 CO ₂	每克总负载 (载体+ 吸附剂) 所吸附的 CO ₂	每克吸附剂 负载 (仅吸附剂) 所吸附的 CO ₂
		g/m ²	%	g	g/m ²	mg	mmol	mg/g	mmol/g	mmol/g
氧化铝 C	聚乙烯亚胺	0.95	0.40	3.69	2.95	203.68	4.93	55.18	1.25	3.11
氧化铝 C	聚乙烯亚胺	1.40	0.49	4.52	2.88	126.62	2.98	28.01	0.64	1.91
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	0.64	0.28	10.76	2.28	694.43	20.33	83.11	1.89	6.69
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	1.72	0.51	15.84	3.36	957.42	21.76	60.44	1.37	2.68
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	1.07	0.39	12.77	2.71	1079.86	24.54	84.60	1.92	4.87
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	0.31	0.16	9.19	1.95	459.03	10.43	49.94	1.13	7.11
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	2.05	0.56	17.40	3.69	783.80	17.81	45.04	1.02	1.84
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	1.63	0.50	15.39	3.27	1054.00	23.85	69.50	1.56	3.13
氧化铝 K	聚乙烯亚胺	0.44	0.26	8.00	1.70	450.75	10.24	56.35	1.28	4.69
氧化铝 K	聚乙烯亚胺	0.67	0.37	10.96	2.33	653.44	14.85	59.62	1.36	3.64
氧化铝 K	聚乙烯亚胺	1.80	0.52	14.34	3.04	357.75	8.36	25.65	0.58	1.11

图 4A

测试材料		材料负载				解吸附				
载体材料	吸附剂材料	吸附剂材料负载	有机物负载	材料总量	材料总负载	解吸附量	解吸附的CO2	每克总负载 (载体+吸附剂) 所解吸附的CO2	每克总负载 (载体+吸附剂) 所解吸附的CO2	每克吸附剂负载 (仅吸附剂) 所解吸附的CO2
		g/m ²	%	g	g/m ²	mg	mmol	mg/g	mmol/g	mmol/g
氧化铝 C	聚乙烯亚胺	0.95	0.40	3.69	2.35		0.00	0.00	0.00	0.00
氧化铝 C	聚乙烯亚胺	1.40	0.49	4.52	2.88		0.00	0.00	0.00	0.00
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	0.64	0.28	10.76	2.26	777.01	17.66	72.20	1.84	5.81
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	1.72	0.51	15.84	3.36	770.17	17.50	48.62	1.10	2.16
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	1.07	0.39	12.77	2.71	963.05	21.89	75.44	1.71	4.34
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	0.31	0.16	9.19	1.95	480.88	10.93	52.31	1.19	7.45
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	2.05	0.56	17.40	3.69	719.37	16.35	41.34	0.94	1.69
氧化铝 B	聚乙烯亚胺	1.63	0.50	15.39	3.27	1046.83	23.84	68.16	1.55	3.11
氧化铝 K	聚乙烯亚胺	0.44	0.26	8.00	1.70	462.24	10.51	57.78	1.31	5.02
氧化铝 K	聚乙烯亚胺	0.87	0.37	10.96	2.33	651.66	14.81	59.46	1.35	3.63
氧化铝 K	聚乙烯亚胺	1.60	0.52	14.34	3.04	466.91	11.07	33.95	0.77	1.47

图 4B

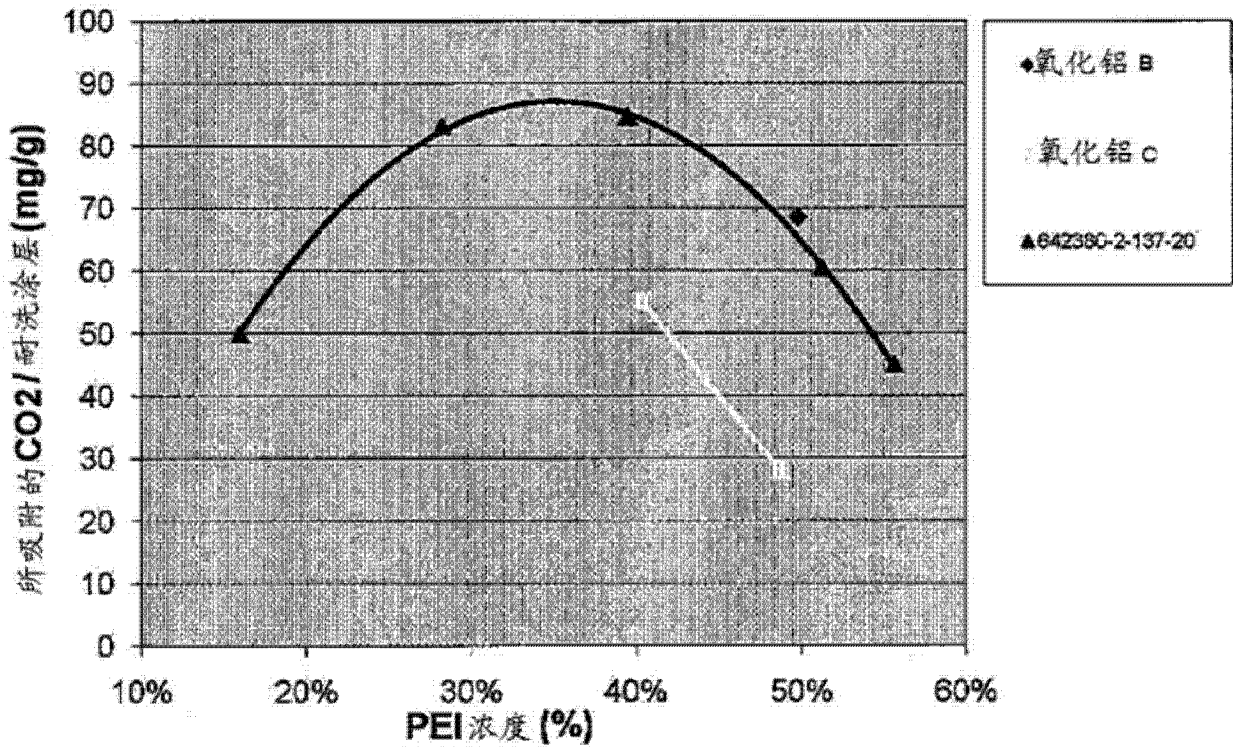


图 5

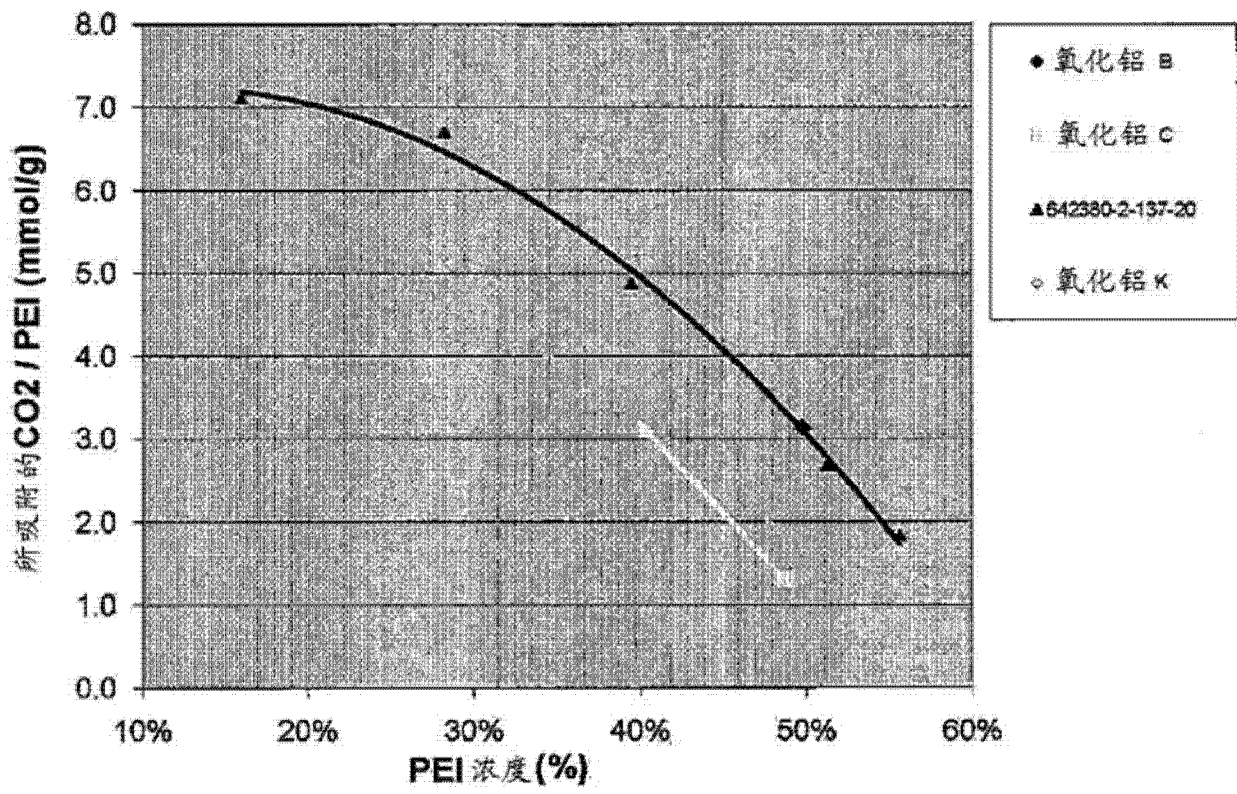


图 6

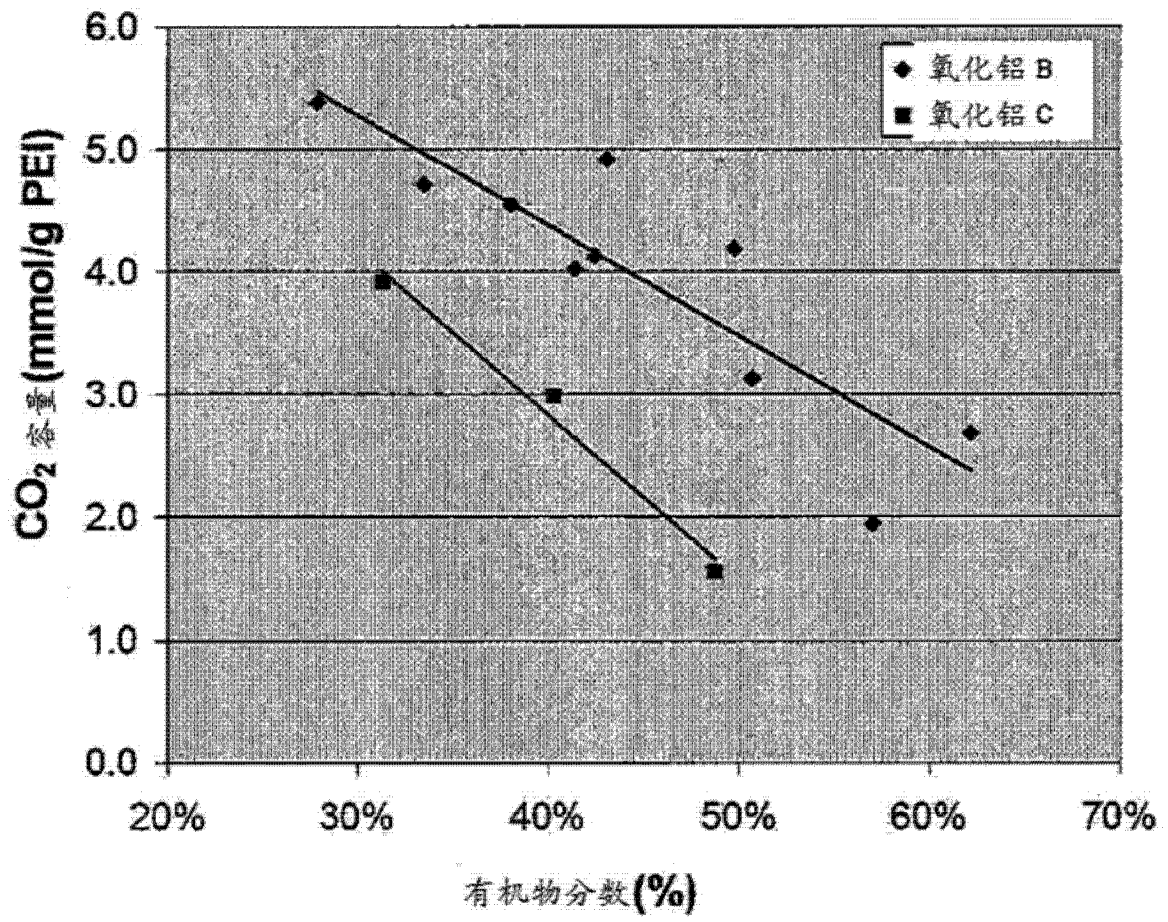


图 7

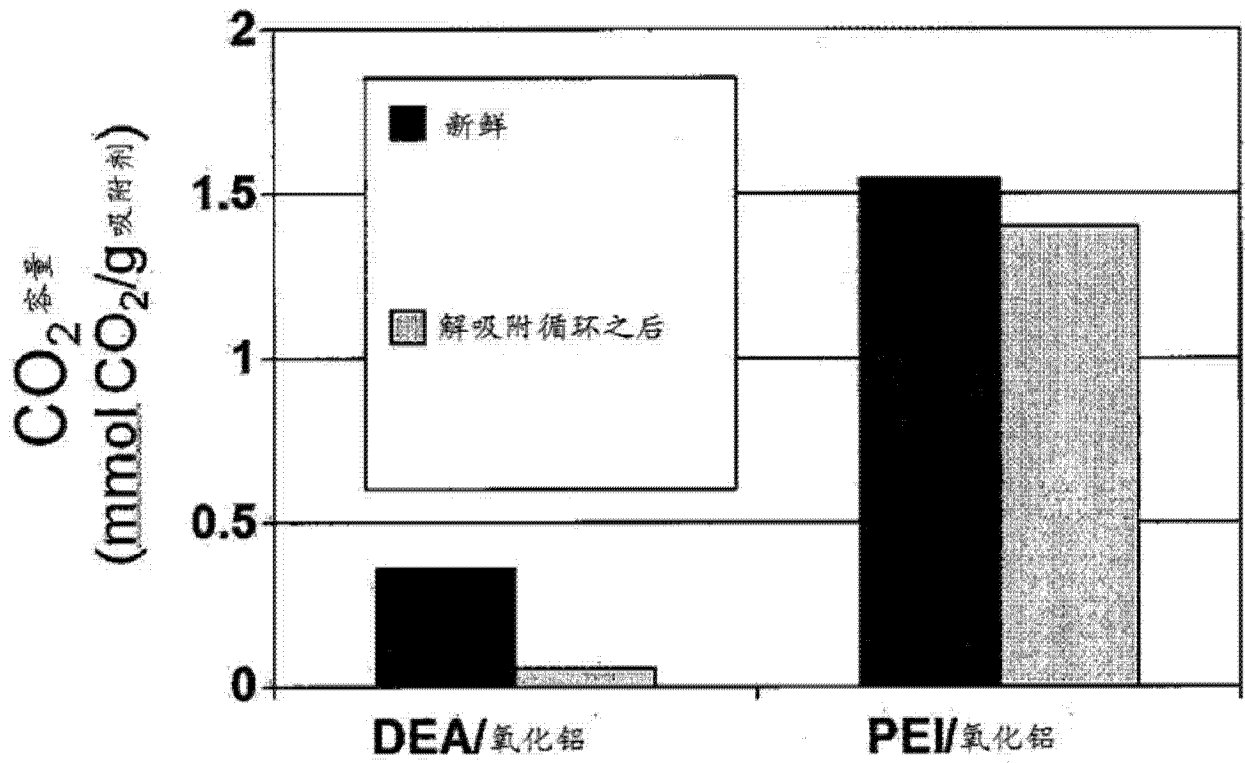


图 8

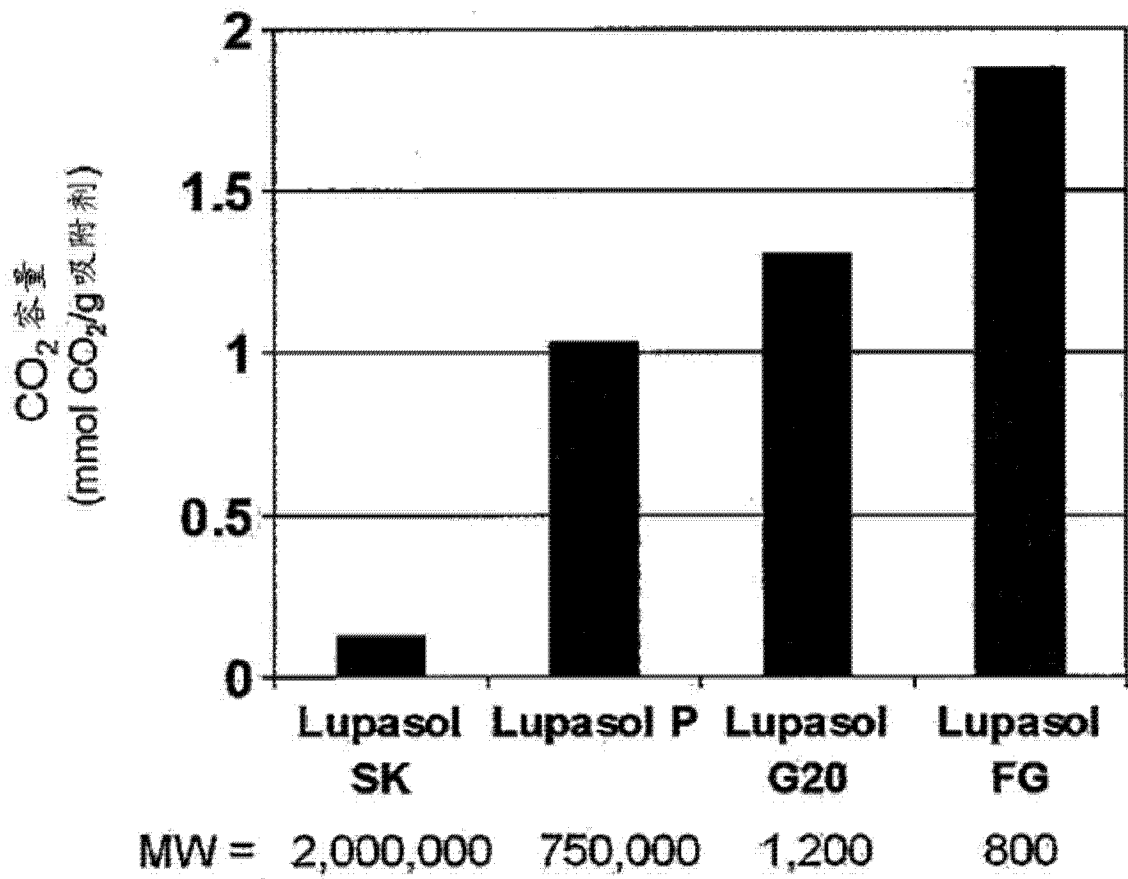


图 9