

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-533195

(P2014-533195A)

(43) 公表日 平成26年12月11日(2014.12.11)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B01J 20/32 (2006.01)	B01J 20/32	Z 4D002
B01J 20/26 (2006.01)	B01J 20/26	Z A B A 4D020
B01J 20/22 (2006.01)	B01J 20/22	A 4G066
B01D 53/14 (2006.01)	B01D 53/14	A 4G146
B01D 53/62 (2006.01)	B01D 53/34	135Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く

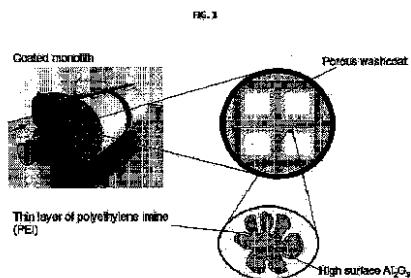
(21) 出願番号	特願2014-534711 (P2014-534711)	(71) 出願人	505470786 ビーエースエフ コーポレーション アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O 7932、フローラム パーク、パーク アヴェニュー、100
(86) (22) 出願日	平成24年10月4日 (2012.10.4)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(85) 翻訳文提出日	平成26年6月3日 (2014.6.3)	(72) 発明者	ペロー、マーク アメリカ合衆国、08822 ニュージャ ージー州、フレミントン、オーセージ ゴ ート 10
(86) 國際出願番号	PCT/US2012/058710	(72) 発明者	デュリラ、マイケル アメリカ合衆国、07731 ニュージャ ージー州、ハウエル、バージニア ドラ イブ 27
(87) 國際公開番号	W02013/052637		
(87) 國際公開日	平成25年4月11日 (2013.4.11)		
(31) 優先権主張番号	61/543,999		
(32) 優先日	平成23年10月6日 (2011.10.6)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】基体、担体および／または担体コーティング基体の上に収着剤を塗布する方法

(57) 【要約】

基体、担体および／または担体コーティング基体上に収着剤コーティングを塗工する方法が記載される。本願の一方法は、(i) 任意に、a 溶媒、b 結合剤、c 担体およびd 隨意の分散剤、を備えるスラリーで、基体を前処理することにより、担体でコーティングされる基体を調製することと；(ii) 基体、担体、および／または担体がコーティングされた基体を、収着剤で処理することと；を備え、前記基体は、(a) セラミック、金属またはプラスチック製のモノリシックまたはハニカム構造；(b) ポリウレタン発泡体、ポリプロピレン発泡体、ポリエステル発泡体、金属発泡体またはセラミック発泡体；または(c) 織布または不織布のプラスチックまたはセルロース化合物纖維、担体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭素、ゼオライト、金属有機構造体(MOF)またはこれらの組合せであり、収着剤は、二酸化炭素を吸着し、収着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン(P EI)；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラ



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基体、担体、および／または担体がコーティングされた基体の上に、吸着剤のコーティングを塗布する方法であって、前記方法は、

- (i) 任意に、
- a . 溶媒、
- b . 結合剤、
- c . 担体および
- d . 任意の分散剤を

含むスラリーで前記基体を前処理することにより、前記担体でコーティングされる基体を調製する工程と；

(i i) 前記基体、前記担体、および／または前記担体がコーティングされた基体を、
吸着剤で処理する工程と；
を備え、

前記基体は、(a) セラミック、金属またはプラスチック製のモノリシックまたはハニカム構造；(b) ポリウレタン発泡体、ポリプロピレン発泡体、ポリエステル発泡体、金属発泡体またはセラミック発泡体；または(c) 織布または不織布のプラスチックまたはセルロース繊維、であり

前記担体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭素、ゼオライト、金属有機構造体(MOF)またはこれらの組合せであり、

前記吸着剤は、二酸化炭素を吸着し、そして前記吸着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン(PEI)；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むアミドまたはアミン含有ポリマー；およびこれらの組合せから成る群より選択される、ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記セラミック基体は、コーデュライト、アルミナ、コーデュライト-アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、リシア輝石、アルミナ-シリカマグネシア、ジルコンケイ酸エステル、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、葉長石、アルミニオケイ酸塩およびこれらの組合せから成る群より選択される請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記セラミック基体は、コーデュライト、アルミナまたはこれらの組合せである、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属基体は、シート、メッシュ、フォイル、フレーク、粉末、ワイヤ、ロッドまたはこれらの組合せの形態の、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、Fe-Cr合金またはCr-Al-Fe合金である、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属基体は、シート、メッシュまたはフォイルの形態の、アルミニウム、ステンレス鋼、Cr-Al-Fe合金またはこれらの組合せである、請求項4に記載の方法

【請求項 6】

前記プラスチック基体は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルスルホン、メラミン、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリフルフラールアルコール、フェノールフルフリルアルコール、メラミンホルムアルデヒド、レソルシノールホルムアルデヒド、クレゾールホルムアルデヒド、フェノールホルムアルデヒド、ポリビニルアルコールジアルデヒド、ポリシアヌレート、ポリアクリルアミド、各種エポキシ、カンテンおよびアガロースまたはこれらの組合せのポリマーおよび／または共重合体である、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

10

20

30

40

50

前記プラスチック基体は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、メラミン、ポリプロピレンまたはポリアミドのポリマーおよび／または共重合体である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記モノリシック構造は、平方インチ当たり約50～約900セルを有するチャンネルを有する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記チャンネルは、その断面が、正方形、三角形、または、正弦波の形状である、請求項9に記載の方法。

【請求項10】

前記チャンネルの形状は、直線、ジグザグ、傾斜、またはヘリンボーンである、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記チャンネルは、穿孔形成の壁またはルーバー状の壁を有している、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

前記セラミックまたはプラスチックのモノリシック構造は、押出しによって製造される、請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記金属またはプラスチックのモノリシック構造は、波形の金属フォイルまたは波形のプラスチックのシートを積層して製造される、請求項1に記載の方法。

【請求項14】

ステップ(i)は：

- a. 前記基体を前記スラリーでコーティングする工程；
- b. 前記コーティングされた基体から過剰溶媒を除去する工程；および
- c. 前記基体上の前記結合剤および前記担体をか焼する工程

を更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項15】

前記か焼は、200～550の温度領域で行われる、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記か焼は、425～475の温度で行われる、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記か焼は、450の温度で行われる、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記ステップ(i)における結合剤は、アルミナゾル、酸化水酸化アルミニウム、シリカゾル、チタニアゾル、酢酸ジルコニウム、シリコーンまたはこれらの組合せである、請求項1に記載の方法。

【請求項19】

前記アルミナゾルが、1μm～10μmの範囲のD50粒径となるよう粉碎される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記アルミナゾルが、3μm～6μmの範囲のD50粒径となるよう粉碎される、請求項19に記載の方法。

【請求項21】

更に：

(iii)ステップ(ii)の後、前記処理された基体を乾燥させて過剰量の前記収着剤の除去し、過剰な溶媒を除去して、収着剤コーティング基体、収着剤コーティング担体、および／または担体でコーティングされた収着剤コーティング基体を得る工程を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項22】

10

20

30

40

50

前記乾燥は、30～70の温度範囲で行われる、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

前記乾燥は、40～60の温度範囲で行われる、請求項22に記載の方法。

【請求項24】

前記乾燥は、50の温度で行われる、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記溶媒が、水、メタノール、エタノール、トルエン、イソプロパノール、2-メトキシエチルエーテルおよびこれらの混合物から成る群より選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項26】

基体、担体および／または担体でコーティングされた基体上に収着剤のコーティングを塗布する方法であって、

(i) 前記基体、担体、および／または担体がコーティングされた基体を、

a. 溶媒

b. 結合剤、および

c. 収着剤

を備えるスラリーで処理する工程；を備え、

前記基体は、(a)セラミック、金属またはプラスチック製のモノリシックまたはハニカム構造；(b)ポリウレタン発泡体、ポリプロピレン発泡体、ポリエステル発泡体、金属発泡体またはセラミック発泡体；または(c)織布または不織布のプラスチックまたはセルロース繊維、であり、

前記担体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭素、ゼオライト、金属有機構造体(MOF)またはこれらの組合せであり、

前記収着剤は、二酸化炭素を吸着し、且つアミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン(PEI)；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むアミドまたはアミン含有ポリマー；およびこれらの組合せから成る群より選択される、ことを特徴とする方法。

【請求項27】

更に：

(ii) ステップ(i)の後、前記スラリー処理された基体、担体および／または担体コーティング基体を乾燥させる工程；および、その後、

(iii) 前記結合剤または前記収着剤の分解を防止する温度で、過剰な収着剤および溶媒を除去して、収着剤コーティングされた基体、収着剤コーティングされた担体、および／または担体でコーティングされた収着剤コーティング基体を得る工程を含む、請求項26に記載の方法。

【請求項28】

前記セラミックの基体は、コージェライト、アルミナ、コージェライト-アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、リシア輝石、アルミナ-シリカマグネシア、ジルコンケイ酸エステル、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、葉長石、アルミニノケイ酸塩およびこれらの組合せから成る群より選択される、請求項26に記載の方法。

【請求項29】

前記セラミック基体は、コージェライト、アルミナまたはこれらの組合せである、請求項28に記載の方法。

【請求項30】

前記金属基体は、シート、メッシュ、フォイル、フレーク、粉末、ワイヤ、ロッドまたはこれらの組合せの形態の、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、Fe-Cr合金またはCr-Al-Fe合金である、請求項26に記載の方法。

【請求項31】

前記金属基体は、シート、メッシュまたはフォイルの形態での、アルミニウム、ステン

10

20

30

40

50

レス鋼、Cr-Al-Fe合金またはこれらの組合せである、請求項30に記載の方法。

【請求項32】

前記プラスチック基体は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルスルホン、メラミン、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリフルフラールアルコール、フェノールフルフリルアルコール、メラミンホルムアルデヒド、レソルシノールホルムアルデヒド、クレゾールホルムアルデヒド、フェノールホルムアルデヒド、ポリビニルアルコールジアルデヒド、ポリシアヌレート、ポリアクリルアミド、各種エポキシ、カンテンおよびアガロースまたはこれらの組合せのポリマーおよび／または共重合体である、請求項26に記載の方法。

10

【請求項33】

前記プラスチック基体は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、メラミン、ポリプロピレンまたはポリアミドのポリマーおよび／または共重合体である、請求項32に記載の方法。

【請求項34】

前記ポリオレフィンは、エチレン酢酸ビニル、エチレンメチルアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、エチレン-プロピレンジエンゴム、ポリ(1-ブテン)、ポリスチレン、ポリ(2-ブテン)、ポリ(1-ペンテン)、ポリ(2-ペンテン)、ポリ(3-メチル(1-ペンテン))、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、1,2-ポリ-1,3-ブタジエン、1,4-ポリ-1,3-ブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロプロレン、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(ビニリデンフルオリド)、ポリ(テトラフルオロエチレン)またはこれらの混合物である、請求項33に記載の方法。

20

【請求項35】

前記ポリエステルは、ポリエチレンテレフタラート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、PETの共重合体、PBTの共重合体およびPENの共重合体である、請求項33に記載の方法。

30

【請求項36】

前記モノリシック構造は、平方インチ当たり約50～約900のセルを有するチャンネルを有している、請求項26に記載の方法。

【請求項37】

前記チャンネルは、その断面が、正方形、三角形、または、正弦波の形状である、請求項36に記載の方法。

【請求項38】

前記チャンネルの形状が、直線、ジグザグ、傾斜、またはヘリンボーンである、請求項36に記載の方法。

【請求項39】

前記チャンネルが、穿孔形成の壁またはルーバー状の壁を有する、請求項36に記載の方法。

【請求項40】

前記セラミックまたはプラスチックのモノリシック構造が、押し出しによって製造される請求項26に記載の方法。

40

【請求項41】

前記金属またはプラスチックのモノリシック構造が、波形の金属フォイルまたは波形のプラスチックのシートを積層して製造される、請求項26に記載の方法。

【請求項42】

前記ステップ(i)における結合剤が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリブタジエン共重合体、塩化ゴム、ニトリルゴム、ポリクロロプロレン、エチレン-プロピレンジエンエラストマー、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ(ビニルエス

50

テル)、ポリ(ビニルハライド)、ポリアミド、セルロース化合物ポリマー、ポリイミド、ポリアクリレート、ビニルポリアクリレートおよびスチレンポリアクリレート、ポリビニルアルコール、熱可塑性ポリエステル、熱硬化性ポリエステル、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリ(フェニレンスルフィド)、ポリ(テトラフルオロエチレン)ポリフッ化ビニリデン及びポリ(フッ化ビニル)等のフッ素化重合体、エチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体等のクロロ/フルオロ共重合体、ポリアミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、シリコーンポリマー、およびこれらの組合せから成る群より選択される、請求項26に記載の方法。

【請求項43】

前記乾燥が、50～150の温度範囲で行われる、請求項27に記載の方法。 10

【請求項44】

前記乾燥が、70～110の温度範囲で行われる、請求項43に記載の方法。

【請求項45】

前記乾燥が、約110の温度で行われる、請求項44に記載の方法。

【請求項46】

前記溶媒が、水、メタノール、エタノール、トルエン、イソプロパノール、2-メトキシエチルエーテルおよびこれらの混合物から成る群より選択される、請求項26に記載の方法。

【請求項47】

請求項21に記載の収着剤コーティング基体、収着剤コーティング担体および担体がコーティングされた収着剤コーティング基体。 20

【請求項48】

請求項27に記載の収着剤コーティング基体、収着剤コーティング担体および担体がコーティングされた収着剤コーティング基体。

【請求項49】

請求項1に記載の収着剤コーティング。

【請求項50】

請求項26に記載の収着剤コーティング。

【請求項51】

収着剤コーティングを備えるアルミナ担体であって、 30

前記収着剤は、二酸化炭素を吸着し、前記収着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン(P EI)；アミノプロピルトリメトキシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むポリマーを含むアミドまたはアミン；およびこれらの組合せから成る群より選択され；

前記アルミナ担体は、約150m²/g～250m²/gの表面積を有し、約0.7cc/g～1.5cc/gの細孔体積を有する、

アルミナ担体。

【請求項52】

前記収着剤がポリエチレンイミン(P EI)であり、 40

前記アルミナ担体が、約170m²/g～180m²/gの表面積を有し、約0.9cc/g～1.2cc/gの細孔体積を有している、

請求項51に記載のアルミナ担体。

【請求項53】

前記アルミナ担体が、約175m²/gの表面積を有し、約1.1cc/gの細孔体積を有する、請求項5に記載のアルミナ担体。

【請求項54】

前記収着剤は、空気から、オフガスから、意図的に製造された二酸化炭素から、またはそれらの混合物から、二酸化炭素を吸着する、請求項1に記載の方法。

【請求項55】

50

前記吸着された二酸化炭素は、原油の増進回収、飲料の炭酸化、食品の加工／冷却／凍結、化学物質の製造時の反応剤、藻類のための原料、または消火媒体として、保存および／または使用される、請求項 5 4 に記載の方法。

【請求項 5 6】

前記吸着剤は、ガスを精製または分離する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5 7】

前記吸着剤が二酸化炭素を吸着して、天然ガス、環境空気、燃焼ガスまたは二酸化炭素を含む他の不純ガス混合物を精製する請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2011年10月6日提出の米国仮特許出願番号第 6 1 / 5 4 3 , 9 9 9 号に基づく優先権を主張するものであり、その内容の全体は、参考事項として本願に包含される。

【0 0 0 2】

本出願は、基体、担体および／または担体コーティング基体の上に吸着剤コーティングを塗布する方法に関する。ここで記載される方法における吸着剤は、二酸化炭素等の気体を吸着することができるものである。二酸化炭素は、空気から、または、オフガスや意図的に生成した二酸化炭素等の二酸化炭素点源から吸着できるか、もしくは、これらの混合物から吸着できる。ここに記載される吸着剤は、気体精製のため、または気体分離のために用いることができる。

【背景技術】

【0 0 0 3】

米国特許第 7 , 3 7 8 , 5 6 1 号は、空気を材料の唯一の供給源として用いて、メタノールおよびジメチルエーテルを生成するための方法を開示する。この方法は、大気に含まれる水（すなわち空気中の湿気）および二酸化炭素を分離し、これらをその後、メタノール、ジメチルエーテルおよびこれらから誘導される合成炭化水素の生成に用いることに関するものである。この方法は、メタノールおよび／またはジメチルエーテルを生成するのに十分な条件の下での二酸化炭素および水の転換を含んでいる。二酸化炭素は、適切な吸収剤上、好ましくはポリエチレンイミン担持ナノ構造ヒュームドシリカ上に捕捉される。

【0 0 0 4】

国際公開公報 WO 2 0 0 8 / 0 2 1 7 0 0 号は、ナノシリカ等のナノ構造担体上に堆積されるアミンまたはアミン／ポリオール組成物を含む再生式担持アミン吸着剤について検討する。

【0 0 0 5】

特開昭 6 1 - 2 2 7 8 2 1 号公報には、固体アミン吸着剤を用いた吸着により炭酸ガスを除去するための方法が検討されている。

【0 0 0 6】

Chenらによる、Gel-coated polymeric solid amine for sorption of carbon dioxide from humid air, Journal of Polymer Materials (2002), 19(4), 381-387 には、ポリエチレンイミンを用いた二酸化炭素の吸着が検討されている。

【0 0 0 7】

国際公開公報 WO 2 0 0 9 / 1 4 9 2 9 2 には、気流から二酸化炭素を捕捉するための方法であって、固体吸着材料で形成される一つ以上の収集面を曝露することを備え、この固体吸着材料は、気流から二酸化炭素を吸収する方法が検討されている。

【0 0 0 8】

米国特許出願公開公報第 2 0 0 8 / 0 2 8 9 4 9 5 号には、再生可能エネルギーまたは肥料および構成材料等の非燃料製品の利用度を増加させることが可能な、地球温暖化を低

減するために雰囲気から二酸化炭素を除去するためのシステムであって、媒体を通して大気から二酸化炭素を収集することで、媒体から二酸化炭素を除去する空気抽出系と；再生可能炭素燃料または、肥料および構成材料等の非燃料製品の隔離、貯蔵および発生の少なくとも一つのために、除去された二酸化炭素を一定の場所に単離させる収集システムと；空気抽出系にプロセス熱を供給して媒体から二酸化炭素を除去し、継続した使用のために再生させることができる一つ以上のエネルギー源と、を備えているシステムについて提案している。

【0009】

米国特許出願公開公報第2007/0149398号には、それぞれが内面を有する複数の細孔を含み、少なくとも細孔の内面は表面上に水酸基を含む、高表面積構造体と；細孔の内面の水酸基の酸素を介して、細孔の内面に共有結合される超分岐ポリマーと、を備える二酸化炭素吸着構造が提供される。10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第7,378,561号

【特許文献2】国際公開公報WO2008/021700号

【特許文献3】特開昭61-227821号公報

【特許文献4】国際公開公報WO2009/149292

【特許文献5】米国特許出願公開公報第2008/0289495号

【特許文献6】米国特許出願公開公報第2007/0149398号

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Chenらによる、Gel-coated polymeric solid amine for sorption of carbon dioxide from humid air, Journal of Polymer Materials (2002), 19(4), 381-387

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

二酸化炭素の排出を制限する必要性が、世界中の至る所で高まり続けている。30

【0013】

先に検討された参考文献の一部で明らかにされたように、高性能かつ低コストの二酸化炭素の捕捉／分離技術の開発は、困難であった。

【0014】

したがって、高性能かつ低コストで二酸化炭素および／または他の気体を吸着する技術を開発する必要性が、産業界において未だに残されている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

一実施形態に従い、基体、担体、および／または担体がコーティングされた基体の上に、吸着剤のコーティングを塗布する方法が開示される。この方法は：40

(i) 任意に、a溶媒、b結合剤、c担体およびd随意の分散剤、を備えるスラリーで、基体を前処理することにより、担体でコーティングされる基体を調製することと；(ii) 基体、担体、および／または担体がコーティングされた基体を、吸着剤で処理することと；を備え、前記基体は、(a)セラミック、金属またはプラスチック製のモノリシックまたはハニカム構造；(b)ポリウレタン発泡体、ポリプロピレン発泡体、ポリエチル発泡体、金属発泡体またはセラミック発泡体；または(c)織布または不織布のプラスチックまたはセルロース化合物纖維であって、

担体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭素、ゼオライト、金属有機構造体(MOF)またはこれらの組合せであり、吸着剤は、二酸化炭素を吸

10

20

30

40

50

着し、収着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン（P E I）；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むアミドまたはアミン含有ポリマー；およびこれらの組合せから成る群より選択される。

【0016】

別の実施形態に従い、基体、担体、および／または担体がコーティングされた基体の上に、吸着剤のコーティングを塗布する方法が開示される。この方法は、(i) 基体、担体、および／または担体がコーティングされた基体を、a 溶媒、b 結合剤およびc 収着剤を備えるスラリーで処理する方法であって、前記基体は、(a) セラミック、金属またはプラスチック製のモノリシックまたはハニカム構造；(b) ポリウレタン発泡体、ポリプロピレン発泡体、ポリエステル発泡体、金属発泡体またはセラミックの発泡体；または(c) 織布または不織布のプラスチックまたはセルロース化合物纖維、であり担体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭素、ゼオライト、金属有機構造体（M O F）またはこれらの組合せであり、収着剤は、二酸化炭素を吸着し、収着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン（P E I）；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むアミドまたはアミン含有ポリマー；およびこれらの組合せから成る群より選択される。

10

【0017】

別の実施形態では、収着剤コーティング基体、収着剤コーティング担体、および上記に検討された方法の担体がコーティングされた、収着剤コーティング基体が記載される。

20

【0018】

また他の実施形態では、上記に検討された方法の収着剤コーティングが記載される。

【0019】

この開示において記載される実施形態では、ここで記載される方法における収着剤は、二酸化炭素等のガスを吸着することができる。

【0020】

実施形態によれば、収着剤コーティングを備えるアルミナ担体が開示され、収着剤は、二酸化炭素を吸着し、収着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン（P E I）；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンをはじめとするポリマーを含むアミドまたはアミン；およびこれらの組合せから成る群より選択され、アルミナ担体は、約 $150\text{m}^2/\text{g}$ ～ $250\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、約 0.7cc/g ～ 1.5cc/g の細孔体積を有している。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、コーティングモノリスおよびコーティングモノリス内のハニカム構造の写真を示し、ハニカム構造は、概略的に示された多孔性のウォッシュコートを含み、ウォッシュコートは、高表面 Al_2O_3 （アルミナ）およびポリエチレンイミン（P E I）の薄層を含む。

40

【図2】図2は、吸着および脱着サイクルの概略的フローチャートを示す。

【図3】図3は、P E I等の収着剤の試験用担体として用いられたアルミナA～アルミナKの性質を集約する表を示し、 CO_2 捕捉能に関するアルミナA～Kの性能を含む。

【図4A】図4Aは、アルミナA～Kの吸着および脱着を集約する表を示す。

【図4B】図4Bは、アルミナA～Kの吸着および脱着を集約する表を示す。

【図5】図5は、 CO_2 の吸着量を、P E I含有量の関数としてコーティングの全重量に規準化したグラフである。

【図6】図6は、P E I含有量の関数としてP E Iの重量に規準化した CO_2 の吸着量のグラフである。

【図7】図7は、P E Iの重量に規準化した CO_2 の吸着量のグラフであり、アルミナB

50

およびアルミナCについて示される。

【図8】図8は、ジエタノールアミン(DEA)とPEIの間でCO₂捕捉を比較するグラフである。

【図9】図9は、PEIの分子量がどのようにCO₂捕捉に影響を及ぼすかについて示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

ここで用いる用語「約」または「およそ」は、数値に関して参照する場合は、プラスマイナス10%の数値を示すものであり、好ましくはプラスマイナス5%、さらに好ましくはプラスマイナス2%、最も好ましくはプラスマイナス1%である。

10

【0023】

ダブルディップ法

一実施形態に従い、基体、担体、および/または担体がコーティングされた基体の上に、吸着剤のコーティングを塗布する方法が開示される。この方法は：(i)任意に、a溶媒、b結合剤、c担体およびd随意の分散剤、を備えるスラリーで、基体を前処理することにより、担体でコーティングされる基体を調製することと；(ii)基体、担体、および/または担体がコーティングされた基体を、吸着剤で処理することと；を備える。

【0024】

分散剤は、アニオン性、カチオン性または非イオン性のいずれでもよく、ポリアクリラート、アルコキシレート、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ポリエーテルポリマー、スルホン酸塩、スルホサクシネート、ステアラート、ラウレアート、アミン、アミド、イミダゾリン、ドデシルベンゼンスルホン酸塩ナトリウム、ジオクチルスルホカク酸ナトリウム、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリマー、アルキルフェニルエトキシレートおよびこれらの混合物から成る群より選択されてもよい。ポリアクリル酸ポリマーおよびポリエーテルが、好適な分散剤である。

20

【0025】

基体は、(a)セラミック、金属またはプラスチック製のモノリシックまたはハニカム構造；(b)ポリウレタン発泡体、ポリプロピレン発泡体、ポリエステル発泡体、金属発泡体またはセラミック発泡体；または(c)天然または合成の、織布または不織布のプラスチックまたはセルロース化合物纖維、である。

30

【0026】

担体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭素、ゼオライト、金属有機構造体(MOF)またはこれらの組合せである。

【0027】

担体は、担体を安定させ、および/または、吸着剤の有効性を強化するため、ランタン、セリアまたはバリウム等のプロモータを含んでもよい。

【0028】

吸着剤は、二酸化炭素を吸着し、吸着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン(PEI)；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むアミドまたはアミン含有ポリマー；およびこれらの組合せから成る群より選択される。

40

【0029】

ここで参照される「吸着剤」は、一つの吸着剤または吸着剤の混合物を含み、単独で用いられ、あるいは、基体、担体および/または担体コーティング基体の上にコーティングされる。

【0030】

空気から、または、オフガスまたは意図的に生成した二酸化炭素等の二酸化炭素点源から、もしくは、これらの混合物から、二酸化炭素を吸着するために、基体、担体および/または担体コーティング基体上への吸着剤コーティングを用いることができる。このよう

50

に得られる二酸化炭素は、更に保存され、および／または様々な用途、例えば強化油回収法、飲料の炭酸化、食品加工／冷却／凍結、化学物質の生成における反応物、アルジーのための供給原料、または消火媒体として等の様々な用途で用いられることができる。

【0031】

また、基体、担体および／または担体コーティング基体の吸着剤コーティングは、ガス精製またはガス分離のために用いることができる。例えば、吸着剤は、天然ガス精製および／または、呼気浄化、例えば潜水艦空気浄化、空気調和デバイスにおける空気処理、または病院空気浄化等に用いることができる。吸着剤は、天然ガス、環境空気、燃焼ガスまたは二酸化炭素を含む他の不純ガス混合物を精製するために、二酸化炭素を吸着することができる。

10

【0032】

二酸化炭素を生成するメタンの燃焼は、意図的に生成された二酸化炭素の一例である。

【0033】

一実施形態に従い、図1は、コーティングモノリスおよびコーティングモノリス内のハニカム構造との写真を示し、ハニカム構造は、概略的に示された多孔性のウォッシュコートを含み、ウォッシュコートは、高表面 Al_2O_3 (アルミナ) およびPEIの薄層を含む。

【0034】

上記のダブルディップ法のステップ(i)は：a. 基体をスラリーでコーティングすることと；b. コーティングされた基体から過剰溶媒を除去することと；c. 基体上で結合剤および担体をか焼することと、を更に含むことができる。

20

【0035】

か焼は、200～550の温度領域で行うことができ、好ましくは、425～475の温度、より好ましくは450の温度で行うことができる。

【0036】

ダブルディップ方のステップ(i)における結合剤は、アルミナゾル、酸化アルミニウム水酸化物、シリカゾル、チタニアゾル、酢酸ジルコニウム、シリコーンまたはこれらの組合せであってもよい。

【0037】

担体および／または結合剤を含んでいるスラリーは、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲のD50粒径となるよう粉碎されることができ、好ましくはD50粒径は、 $3 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲である。

30

【0038】

ダブルディップ法は、更に：(iii)ステップ(ii)の後、処理された基体を乾燥させて吸着剤の過剰量を除去し、過剰な溶媒を除去して、吸着剤コーティング基体、吸着剤コーティング担体、および／または吸着剤コーティング担体コーティング基体を得ること、を含むことができる。

【0039】

ステップ(iii)における乾燥は、30～70の温度範囲の空气中で行うことができ、より好ましくは40～60の温度範囲、最も好ましくは温度50で行われる。あるいは、乾燥は、無酸素環境で、110以下の温度で行うことができる。

40

【0040】

先に示したように、スラリーは：a.溶媒、b.結合剤、c.担体およびd.随意の分散剤、を備える。結合剤は典型的には、担体の全重量に対して0～10wt%量で加えられ、より好ましくは担体の全重量に対して約3～7wt%の量、さらに好ましくは担体の全重量に対して約6.5wt%の量で加えられる。

【0041】

一部の実施形態において、全固形物(担体+結合剤)の量は、スラリー全重量に対して、典型的には約15～50wt%である。いくつかの実施形態では、界面活性剤または界面活性剤の混合物を加えて、スラリー中の担体(例えばアルミナ)の分散を促進しても

50

よい。界面活性剤または界面活性剤の混合物は、担体の全重量に対して～約10wt%の量で加えてもよい。

【0042】

一部の実施形態では、収着剤（例えばPEI）は、典型的には担体の全重量に対して約25～100wt%の量で加えられ、好ましくは担体の全重量に対して約40～70wt%の量で加えられる。

【0043】

コーティングするPEIの量は、全体のコーティング重量（PEI+アルミナ）におけるパーセンテージとして、約20%～50%であり、好適な範囲は30～40%である。
コーティングは、基体に塗布した非溶媒材料の、乾燥させた後に残存する全重量である。
最終的には、これは、担体および収着剤および/または結合剤を含む。

10

【0044】

2度塗りのコーティングプロセスは、次のステップを含む。溶媒に成分を配合することにより、第1のスラリーを作製するステップ。代表的な成分を、下に示す。スラリーにおける全固形分のwt%は、典型的には20wt%～50wt%である。スラリーは、浸漬塗装またはスプレー等の各種方法によって基体に塗布される。コーティングされた基体は、過剰な湿気を除去するために、部分的にまたは完全に乾燥される。次いで、この部分をか焼し、結合剤を活性化する。ハニカム基体の場合、この部分のコーティングの量は、典型的には0.5g/in³～2.0g/in³であり、好ましくは1.0～1.7g/in³である。

20

【0045】

【表1】

アルミナ	78～100%
酸化アルミニウム水酸化物（結合剤）	0～10%
分散剤	0～10%
増粘剤	0～2%

30

【0046】

第2のコーティングは、溶媒（たとえば水中のPEI）に有機収着剤を混合することによって配合される。配合は、また、担体表面の加湿を促進するために、分散剤を含んでもよい。スラリーにおける全固形分のwt%は、典型的には20wt%～50wt%である。この配合は、浸漬塗装またはスプレー等の各種方法によって、基体に塗布される。コーティングされた基体は、過剰な湿気を除去するために、部分的にまたは完全に乾燥される。典型的には、溶媒の少なくとも50wt%は、乾燥させることによって除去される。乾燥は、CO₂収着剤（低温および/または低酸素含量）としての有機性能を低下させない条件下で行われる。

40

【0047】

【表2】

P.E I	40 - 100 %
分散剤	0 - 10 %
水	0 - 50 %

10

【0048】

シングルディップ法

別の実施形態に従い、基体、担体および／または担体でコーティングされる基体上に収着剤にコーティングを塗布する方法が開示される。この方法は、(i) 基体、担体、および／または担体がコーティングされた基体を、a 溶媒、b 結合剤、および c 担体、を備えるスラリーで処理すること；を備え、前記基体は、(a) セラミック、金属またはプラスチック製のモノリシックまたはハニカム構造；(b) ポリウレタン発泡体、ポリプロピレン発泡体、ポリエステル発泡体、金属発泡体またはセラミック発泡体；または(c) 織布または不織布のプラスチックまたはセルロース化合物纖維、である。

20

【0049】

上述のように、担体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、チタニア、ジルコニア、炭素、ゼオライト、金属有機構造体(MOF)またはこれらの組合せである。

【0050】

担体は、担体を安定させ、および／または、収着剤の有効性を強化するため、ランタン、セリアまたはバリウム等のプロモータを含んでもよい。

【0051】

更に上述のように、収着剤は、二酸化炭素を吸着し、収着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン(P.E I)；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むアミドまたはアミン含有ポリマー；およびこれらの組合せから成る群より選択される。

30

【0052】

シングルディップ法は、更に：

(i i) ステップ(i)の後、スラリー処理された基体、担体および／または担体コーティング基体を乾燥させることと；その後、

(i i i) 結合剤または収着剤の分解を防止する温度で、過剰な収着剤および溶媒を除去して、吸着剤コーティングされた基体、吸着剤コーティングされた担体、および／または吸着剤コーティングされた担体コーティング基体を得ることと、を含むことができる。

40

【0053】

シングルディップ方法のステップ(i i)における乾燥は、50 ~ 150 の温度範囲で行うことができ、より好ましくは、70 ~ 110 の温度範囲で行うことができる。

【0054】

ステップ(i)における結合剤は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリブタジエン共重合体、塩化ゴム、ニトリルゴム、ポリクロロブレン、エチレン-プロピレンジエンエラストマー、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ(ビニルエステル)、ポリ(ビニルハライド)、ポリアミド、セルロース化合物ポリマー、ポリイミド、ポ

50

リアクリレート、ビニルポリアクリレートおよびスチレンポリアクリレート、ポリビニルアルコール、熱可塑性ポリエステル、熱硬化性ポリエステル、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリ(フェニレンスルフィド)、例えばポリ(テトラフルオロエチレン)ポリフッ化ビニリデン、ポリ(フッ化ビニル)等のフッ素化重合体およびエチレンクロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリアミド、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂、ポリウレタン、シリコーンポリマー等のクロロ/フルオロ共重合体、およびこれらの組合せから成る群より選択されてもよい。

【0055】

結合剤は、担体の重量に対して約6～25wt%の量で加えることができ、より好ましくは、担体の重量に対して約8～16wt%の量、さらに好ましくは、担体の重量に対して約10～14wt%の量で加えることができる。10

【0056】

シングルコート・コーティングプロセスは、次のステップを含む。

【0057】

溶媒に成分を配合することにより、スラリーを作製するステップ。

【0058】

代表的な成分を、下に示す。スラリーにおける全固形分のwt%は、典型的には20wt%～50wt%である。スラリーは、浸漬塗装またはスプレー等の各種方法によって基体に塗布される。コーティングされた基体は、過剰な湿気を除去して結合剤を活性化するために、部分的にまたは完全に乾燥される。乾燥は、CO₂吸着剤としての有機性能を損なわない条件(低温および/または低酸素含量)下で行われる。ハニカム基体の場合、この部分のコーティングの量は、典型的には1.0g/in³～4.0g/in³であり、好ましくは2.0～3.4g/in³である。20

【0059】

【表3】

アルミナ	10～50%
有機ポリマー	0～20%
分散剤	0～10%
増粘剤	0～2%
P E I	10～50%

【0060】

ダブルディップおよびシングルディップ法

ダブルディップおよび/またはシングルディップ方法におけるセラミックの基体は、コーチェライト、アルミナ、コーチェライト-アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、リシア輝石、アルミナ-シリカマグネシア、ジルコンケイ酸エステル、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、葉長石、アルミニノケイ酸塩およびこれらの組合せから成る群より選択してもよい。

【0061】

10

20

30

40

50

より好ましくは、セラミックの基体は、コーデュライト、アルミナまたはこれらの組合せであってもよい。

【0062】

ダブルディップおよび／またはシングルディップ法における金属基体は、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、Fe-Cr合金またはCr-Al-Fe合金であってもよく、これらはシート、メッシュ、フォイル、フレーク、粉末、ワイヤ、ロッドまたはこれらの組合せの形態であってもよい。

【0063】

より好ましくは、金属基体は、シート、メッシュまたはフォイルの形態での、アルミニウム、ステンレス鋼、Cr-Al-Fe合金またはこれらの組合せであってもよい。

10

【0064】

ダブルディップおよび／またはシングルディップ法におけるプラスチック基体は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルスルホン、メラミン、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリフルフラールアルコール、フェノールフルフリルアルコール、メラミンホルムアルデヒド、レソルシノールホルムアルデヒド、クレゾールホルムアルデヒド、フェノールホルムアルデヒド、ポリビニルアルコールジアルデヒド、ポリシアヌレート、ポリアクリルアミド、各種エポキシ、カンテンおよびアガロースまたはこれらの組合せのポリマーおよび／または共重合体であってもよい。

20

【0065】

より好ましくは、プラスチック基体は、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、メラミン、ポリプロピレンまたはポリアミドのポリマーおよび／または共重合体であってもよい。

【0066】

モノリシック構造（基体）は、セルロース化合物纖維（すなわち紙）製であってもよい。

。

【0067】

基体は、セラミックペレットまたは炭素ペレット製であってもよい。

30

【0068】

本明細書における実施例は、セラミックのハニカム上に形成された。しかしながら、各々に特有の性質およびシステム商業的デザイン上の効果により、特定の基体を選択して決定してもよい。例えば、システム重量の低減が重大である用途、またはハニカム内部での圧力損失が重大である用途では、金属のおよびセルロース化合物纖維ハニカムの方が、セラミックのハニカムと比較して利点を提供することができる。熱移動が重大である用途では、金属のハニカムの方が、セラミックと比較して利点を提供することができる。複数の収着剤が必要とされる用途では、セラミックのハニカムの方が、他のハニカムに比べて利点を提供することができる。

【0069】

ポリオレフィンは、エチレン酢酸ビニル、エチレンメチルアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、エチレン-プロピレンジエンゴム、ポリ(1-ブテン)、ポリスチレン、ポリ(2-ブテン)、ポリ(1-ペンテン)、ポリ(2-ペンテン)、ポリ(3-メチル(1-ペンテン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、1,2-ポリ-1,3-ブタジエン、1,4-ポリ-1,3-ブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(ビニリデンフルオリド)、ポリ(テトラフルオロエチレン)またはこれらの混合物であってもよい。

40

【0070】

ポリエステルは、ポリエチレンテレフタート(PET)、ポリブチレンテレフタート(PBT)、ポリエチレンナフタート(PEN)、PETの共重合体、PBTの共重

50

合体およびPENの共重合体であってもよい。

【0071】

ダブルディップおよび／またはシングルディップ法におけるモノリシック構造は、平方インチ当たり約50～約900のセルを有するチャンネルを有してもよい。

【0072】

このチャンネルは、その断面が、正方形、三角形、または、正弦波の形状であってもよい。

【0073】

チャンネルの形状は、直線、ジグザグ、傾斜(skewed)、またはヘリンボーンであってもよい。

【0074】

チャンネルは、穿孔形成の壁またはルーバー状の壁を有してもよい。

【0075】

ダブルディップおよび／またはシングルディップ法におけるセラミックまたはプラスチックのモノリシック構造は、押出しによって製造してもよい。

【0076】

ダブルディップおよび／またはシングルディップ法における金属またはプラスチックのモノリシック構造は、波形の金属フォイルまたは波形のプラスチックのシートを積層して製造してもよい。

【0077】

ダブルディップおよび／またはシングルディップ法における溶媒は、水、メタノール、エタノール、トルエン、イソプロパノール、2-メトキシエチルエーテルおよびこれらの混合物から成る群より選択してもよい。

【0078】

アルミナ担体

実施形態に従い、収着剤コーティングを備えているアルミナ担体が開示される。上述のように、収着剤は、二酸化炭素を吸着し、収着剤は、アミン類；モノエタノールアミン；ジエタノールアミン；ポリエチレンイミン(PEI)；アミノプロピルトリメトキシシラン；ポリエチレンイミン-トリメトキシシラン；ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むアミドまたはアミン含有ポリマー；およびこれらの組合せから成る群より選択される。好適な実施形態において、収着剤はポリエチレンイミン(PEI)である。

【0079】

アルミナ担体は、約 $150\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $250\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、約 0.7 c.c./g ～ 1.5 c.c./g の細孔体積を有している。好適な実施形態では、アルミナ担体は、約 $170\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $180\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、約 0.9 c.c./g ～ 1.2 c.c./g の細孔体積を有しているさらに好適な実施形態では、アルミナ担体は、約 $175\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有し、約 1.1 c.c./g の細孔体積を有している

【0080】

吸着および脱着サイクル

図2は、吸着および脱着サイクルのフローチャートを概略的に示す。図2に示すように、吸着サイクル中、モノリス収着剤は、ファンを用いて空気および二酸化炭素をモノリス収着剤中に通過させる際に、比較的低い温度(例えば約20℃)で、二酸化炭素を吸着する。次いで、図2に示すように、脱着サイクル中、そこでモノリス収着剤は、再生ユニット内に置かれ、モノリス収着剤は、高い温度のガスフローにさらされて、収着剤を再生させ、流れ中のCO₂の量を濃縮する。このガスフローは、蒸気の形態であってもよく、あるいは、約90～約110℃の温度の窒素等の希ガスであってもよい。二酸化炭素を含んだ蒸気が、モノリス収着剤から回収され、その後、濃縮された二酸化炭素は、分離機を用いて回収できる。この方法で約95%の二酸化炭素を得ることが可能である。

【0081】

10

20

30

40

50

本明細書は、基体、担体および／または担体コーティング基体の上に収着剤をコーティングを塗布する新規、有用かつ非自明な方法を本出願において記載することが、当業者には明らかである。また、多数の変更、変形、代用および同等のものが、上の実施形態において記載された本発明の各種態様に存在することも、当業者には明らかである。従って、添付の請求項によって記載される本発明の趣旨および範囲内にある全てこの変更、変形、置換および同等のものは、ここに含まれることが明白に意図されるものである。

【0082】

実施例

実施例1

4.52 g の酸化アルミニウム水酸化物および 169.48 g の水で 45.22 g のアルミナを混合することにより、スラリーが得られた。アルミナコーティングを 1.15 g / in³ で塗布するよう、このスラリーをコーデュエライト製のハニカムの上にコーティングした。次いで、20% のポリエチレンイミン (PEI) を含む水溶液にこのアルミナコーティングハニカムを浸すことにより、PEI 含浸を行った。調製されたコアに対して、CO₂ 吸着能試験（実施例3 - 以下の吸着テストで説明する）を行い、PEI のグラム当たり 4.20 mmol の CO₂ を吸着したことが見出された。10

【0083】

実施例2

吸着試験の手法

1% の水を含む空気中に CO₂ を 400 ppm、35°、2.5 m / 秒の速度で、吸着剤コーティングされたハニカム内を、サンプルが CO₂ で飽和するまで、流した。20
で、1% の水を含む窒素をコア内に流して、CO₂ を脱着した。過去の吸着と同一の条件で、再度、CO₂ を吸着した。

【0084】

より詳細な CO₂ 吸着試験の手法

吸着測定を行う前に、各サンプルは、1% の水を含む空気内において、速度 2.5 m / 秒、温度 35° で、400 ppm の CO₂ の流れにサンプルを、サンプルが CO₂ で飽和するまでさらす処理を受けた。サンプルは、基体上にコーティングされる担体上に収着剤含浸がなされる：例えばセラミックのハニカム上にコーティングされるアルミナ上の PEI である。次いで、サンプルは、サンプル内を流れる 1% の水を含む窒素の流れを用いて 2.5 m / 秒および温度 110° で、CO₂ が放出されなくなるまで、CO₂ パージされる。次いで吸着測定は、1% の水を含む空気内においてサンプル内を流れる 400 ppm の CO₂ によって、速度 2.5 m / 秒、温度 35° で、サンプルが CO₂ で飽和するまで行われる。30

【0085】

実施例3

サンプルは、ダブルディップコーティング法によって作製された。第1のコーティングは、下記のリストの組成物を有する水ベースのスラリーを塗布することによってセラミックのハニカムに形成された。各サンプルは、表面積および細孔構造の異なる性質を有する別々のアルミナ（アルミナ A ~ K）を用いて製造された。40

【0086】

第1のコーティング組成物：

a アルミナ 92%

b 結合剤（アルミナゾル）6%

c 分散剤 2%。

【0087】

これをか焼し、コーティングに付着させた。この第1のコーティングの重量は、ハニカムに対して約 1.2 g / in³ である。

【0088】

ポリエチレンイミンは、水溶液から第2のディップとして塗布され、コーティング全体50

の有機画分が 26% ~ 39% (表参照) を得た。(有機画分は、(PEI) 重量であり、重量は(アルミナおよび結合剤を合わせた重量)で分割される。分散剤は、か焼ステップで除去されるためカウントされない)。

【0089】

図3は、PEI等の収着剤の試験用の担体として用いたアルミナA~Kの性質を集約する表を示し、コーティングのグラム当たり捕捉されるCO₂に関するアルミナA~Kの性能も含めて示すものである(コーティングは、PEI、アルミナおよびセラミックのハニカムに塗布される結合剤の組合せである)。図8から分かるように、アルミナBが、最も高いCO₂捕捉性を有し、表面積および細孔体積の好適な組合せを有する。このアルミナBも、非常に高い総水銀注入性を有している。

10

【0090】

図4Aおよび4Bは、アルミナA~Kの吸着および脱着結果を集約する表を示す。これらの2つの表におけるデータは、細孔体積を増やすことで吸着も増加することを示している。また、これらデータでは、注入容量を増やすことで吸着も増加することも示している。更に、これらデータでは、嵩密度を増やすと吸着が低減することも示している。

【0091】

実施例4

これらのサンプルは、塗布されるPEIの量を、サンプル間で変更した点を除いて、実施例3と同じ方法(同一材料表によるダブルディップ法)で調製された。

サンプルの各々の有機画分は、表に示す。

20

【0092】

図5は、図4Aの表で示された、コーティング全重量に規準化したCO₂の吸着量(全体荷重g当たりのCO₂吸着量(担体と吸着剤)とラベルしたカラム)を、PEI含有量(有機負荷とラベルしたカラム)の関数として示すグラフである。図4Aおよび4Bにおいて「有機負荷」とラベルしたカラム(すなわちPEI濃度)は、PEIの重量(PEI+アルミナ)を重量で分割したものである。

【0093】

このコーティング重量は、アルミナおよびポリエチレンイミン(PEI)の両方の重量を含む。図5から分かるように、PEIの量を増加すれば、アルミナB上のPEIコーティングにより捕捉されるCO₂の量も、PEI濃度の約30~40%の範囲における点まで増加し、その点では、捕捉されるCO₂の量は、PEI含有量が高くなると減少する。CO₂捕捉量におけるこの減少は、アルミナ担体の細孔構造を充てんした結果であると考えられる。また、アルミナCの性能が、図5のプロットで示され、そこでは、アルミナCはアルミナBほどには、CO₂捕捉には有効ではないことが示されている。アルミナの細孔構造はアルミナにPEIを塗布する能力に影響し、効率的なCO₂捕捉量を有すると考えられる。アルミナCは、アルミナBと比較して、表面積および細孔体積の適切な組合せを有しない。

30

【0094】

図6は、図4Aの表で示された、PEIの重量に規準化したCO₂の吸着量(「吸着剤荷重g当たりのCO₂吸着(吸着剤のみ)」と示されるカラム)を、PEI含有量(有機負荷とラベルしたカラム)の関数として示すグラフである。このプロットは、PEIの利用の効率の基準を実質的に提供する。アルミナコーティングに加えられるPEIを増やせば、PEIのCO₂吸着効率が下がることがわかる。また、アルミナB、CおよびKについてのプロットによれば、PEIによるCO₂捕捉能力が、アルミナの性質に依存することが示される。図6で示すように、アルミナBは、アルミナB、CおよびKの中では最も有効である。

40

【0095】

図7は、先に検討された図6に同様であり、データは同様の方法で測定され示される。表面積および細孔体積の異なるアルミナBおよびCに対して、PEI重量に規準化したCO₂の吸着量が示され、より高い表面積および細孔体積を有するアルミナBは、最も多く

50

のCO₂捕捉量を有することが例証された。ここで図3には、アルミナBは、175.3 m²/gの表面積および1.077cc/gの細孔体積を有し、一方、アルミナCは、128m²/gの表面積および0.422cc/gの細孔体積を有することが示されている【0096】

実施例5

図8は、エンジン系燃焼ガスからのCO₂捕捉に時々用いられるジエタノールアミン(DEA)と、PEIとを比較する(両方ともにアルミナに含浸させる)グラフであり、サンプル内を1%の水を含有する窒素2.5m/s、温度110°で晒した後における結果を示す。この熱処理後のCO₂捕捉量性能は、PEIサンプル以上に変化した。先に記載したものと同様に、CO₂性能測定を完了した。

10

【0097】

実施例6

図9は、PEIの分子量がどのように性能に影響を及ぼすか示すグラフであり、最も低い分子量PEI(MW=800)が、最高のCO₂容量を有したことを示す。「ルパソール」は、図9において参照される。ルパソール(商標)は、BASFによって販売される多機能の非毒性のカチオンポリマーとしてのポリエチレンイミン(PEI)の登録商標であることに留意すべきである。ルパソール(商標)SK、ルパソール(商標)P、ルパソール(商標)G20およびルパソール(商標)FGは、BASFによって販売される、性質の異なるPEIである。ルパソール(商標)SKは、分子量2,000,000、ルパソール(商標)Pは、分子量750,000、ルパソール(商標)G20は、分子量1,200、ルパソール(商標)FGは、分子量800である。

20

【0098】

実施例7

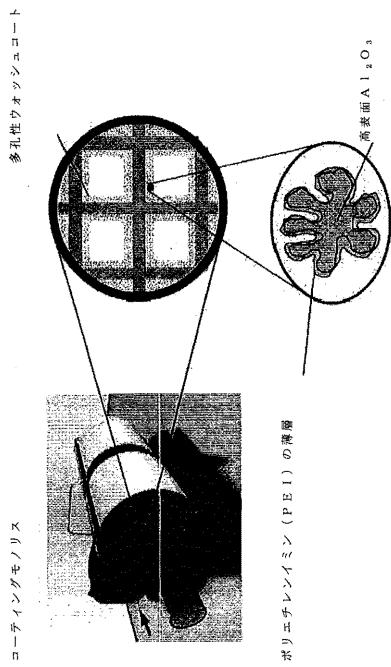
サンプルは、先に提供される実施例3の方法によって調製され、コーティング総荷重が2.1g/in³、PEIとしてコーティングの29%であった。このサンプルについて、CO₂が4000ppm、酸素が12%、水が1%、残りが窒素を含むガスを、流量2.5m/sで、CO₂で飽和するまで流すことにより、CO₂吸着能を評価した。このサンプルは、PEIのグラム当たり3.88mmolのCO₂を吸着したことがわかった。

30

【0099】

上述の非制限的かつ例示的な実施形態により、本発明を記載した。添付の請求項で記載した本発明の範囲から逸脱しない範囲での変形物および変更を、当業者は為すことができる。

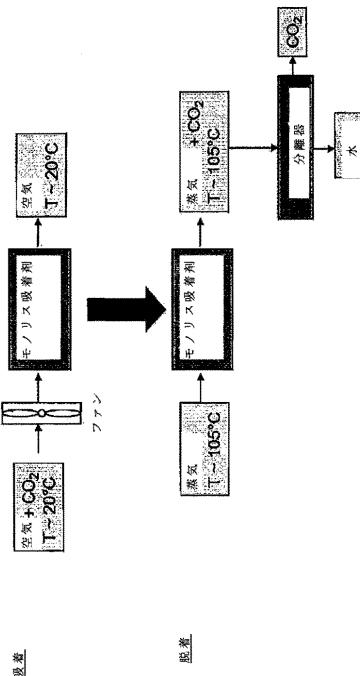
【図 1】



コーティングモノリス

多孔性ウオッシュユコート

【図 2】



【図 3】

説明	有機 酸分 % %	CO ₂ 吸着 mmol/g	表面積 (m ² /g)			N 2 吸一点 解孔体積 (cc/g)	BET 平均 半径 < 1.336 (A)	BET 平均 半径 (直径) (A)	吸着孔 半径 (直径) (A)	Hg 泡ロジメントリー 吸着孔容積 (m ³ /g)
			N 2 吸一点 解孔半径 (cc/g)	BET 平均 半径 (A)	BET 平均 半径 (直径) (A)					
アルミナ A	30	1.4	150.9	0.617	0.600	48.6	54.62	12.02	47	0.588
アルミナ B	28	1.88	175.3	1.245	1.077	102.1	142.03	4.37	74	0.204
アルミナ C	24	0.92	128.0	0.429	0.422	47.0	68.98	0.870	51	0.841
アルミナ D	29	1.15	32.2	0.418	0.413	71.8	101.74	77	77	0.768
アルミナ E	26	1.51	174.1	0.326	0.819	68.8	94.95	1.464	68	0.514
アルミナ F	36	1.1	129.0	0.983	0.984	112.4	153.97	1.724	98	0.454
アルミナ G	39	1.16	133.5	1.033	1.028	111.1	154.69	1.697	53	0.483
アルミナ H	27	1.47	31.2	0.981	0.795	128.5	154.08	1.677	142	0.471
アルミナ J	32	1.63	139.5	1.081	0.944	108.5	156.42	2.100	105	0.380
アルミナ J	28	0.84	376.4	0.314	0.211	19.8	16.69	0.764	46	0.757
アルミナ K	26	1.28	145.7	1.178	1.087	116.1	323.32	3.079	117	0.288

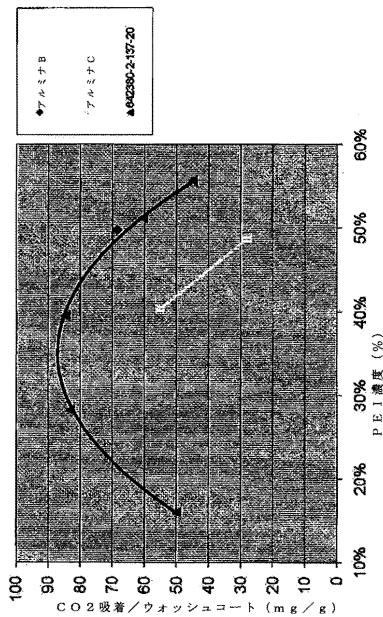
【図 4 A】

試験材料 組体材料	吸収材 料	材料荷重荷重 %		總材料量 kg	總材料荷 重 kg	吸着量 mg	吸着量 mg	吸着量 CO ₂ mg	吸着	
		吸収材 料荷重 %	材料荷重 %						当たりの CO ₂ 吸着量 (袋と吸着物 荷重の分)	
アルミナ C ポリエチレンイミン	C ポリエチレンイミン	0.95	0.40	3.69	2.36	203.68	4.83	55.18	1.26	3.11
アルミナ C ポリエチレンイミン	C ポリエチレンイミン	1.40	0.49	4.62	2.88	226.62	2.98	28.01	0.64	1.31
アルミナ B ポリエチレンイミン	B ポリエチレンイミン	0.64	0.26	10.76	2.26	894.43	26.33	83.11	1.89	6.69
アルミナ B ポリエチレンイミン	B ポリエチレンイミン	1.72	0.51	15.84	3.36	551.42	21.76	60.44	1.37	2.68
アルミナ B ポリエチレンイミン	B ポリエチレンイミン	1.07	0.38	12.77	2.71	1073.86	24.54	84.60	1.92	4.87
アルミナ B ポリエチレンイミン	B ポリエチレンイミン	0.31	0.16	8.19	1.56	159.03	10.43	49.94	1.13	7.11
アルミナ B ポリエチレンイミン	B ポリエチレンイミン	2.05	0.58	17.40	3.69	785.80	17.81	45.04	1.02	1.84
アルミナ B ポリエチレンイミン	B ポリエチレンイミン	1.93	0.50	15.39	3.27	1054.00	23.95	88.50	1.58	3.19
アルミナ K ポリエチレンイミン	K ポリエチレンイミン	0.44	0.28	8.00	1.70	450.76	10.24	56.35	1.28	4.68
アルミナ K ポリエチレンイミン	K ポリエチレンイミン	0.57	0.37	10.96	2.33	653.44	14.85	59.62	1.38	3.64
アルミナ K ポリエチレンイミン	K ポリエチレンイミン	1.60	0.52	14.34	3.04	357.76	8.36	25.65	0.58	1.34

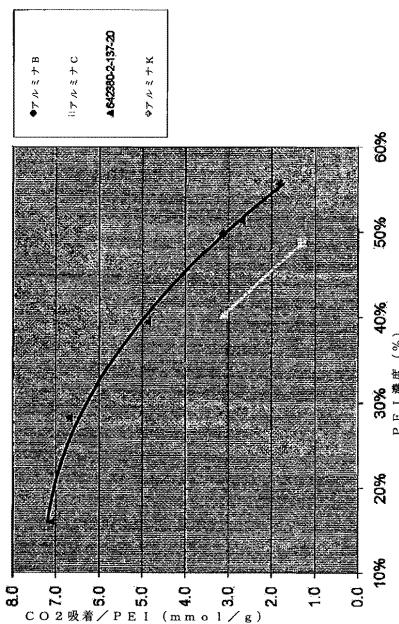
【図 4 B】

試験材料	材料表面面積			吸着			吸着		
	固形物質	吸収材料	吸着量	吸材料	吸材料量	吸着量	吸着され	吸着され	吸着
	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mmol/g
アルミナ C ガラスセメント	0.95	0.40	3.98	2.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
アルミナ C ガラスセメント	1.40	0.49	4.92	2.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
アルミナ B ガラスセメント	0.64	0.28	10.75	2.28	77.01	71.69	72.20	164	5.61
アルミナ B ガラスセメント	1.72	0.51	15.84	5.38	770.17	17.50	48.62	1.10	2.15
アルミナ B ガラスセメント	1.07	0.39	12.77	2.71	863.05	21.68	75.44	1.71	4.34
アルミナ B ガラスセメント	0.31	0.16	9.16	1.95	660.88	10.58	92.31	1.19	7.45
アルミナ B ガラスセメント	2.05	0.95	7.40	3.69	193.37	16.35	41.34	0.94	1.69
アルミナ B ガラスセメント	1.63	0.50	15.39	3.27	104.83	23.84	88.16	1.55	3.11
アルミナ K ガラスセメント	0.44	0.28	8.00	1.70	602.24	10.51	57.78	1.31	5.02
アルミナ K ガラスセメント	0.67	0.37	10.96	2.23	851.66	14.81	59.48	1.35	3.63
アルミナ K ガラスセメント	1.63	0.52	14.34	3.04	688.91	10.07	33.95	0.77	1.47

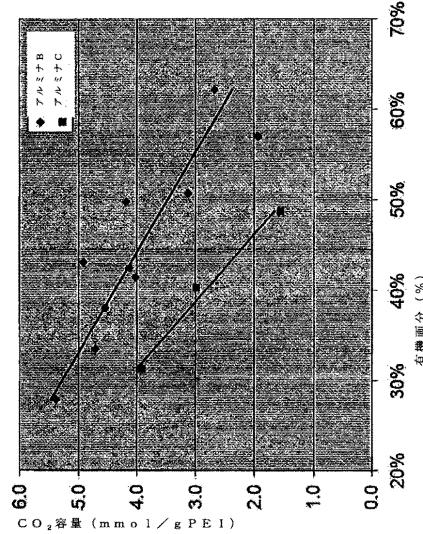
【図 5】



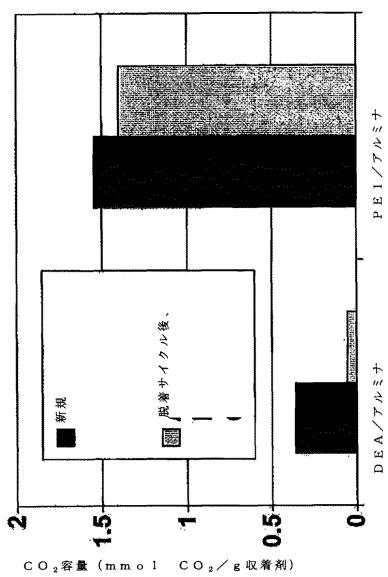
【図 6】



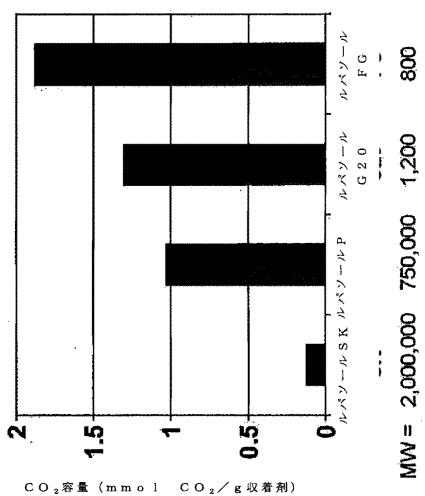
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/058710
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01D 53/04(2006.01)i, B01D 39/14(2006.01)i, B01D 53/62(2006.01)i, B01J 20/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D 53/04; B01D 53/02; B01D 53/66; B01J 31/02; B01J 29/068; B01D 39/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: sorbent, coat, substrate, monolith, honeycomb, carbon dioxide, support		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 2007-0107599 A1 (HOKE, J. B. et al.) 17 May 2007 See paragraphs [0018]–[0019], [0028], [0031] and claims 1–2, 4, 10–13, 19–20	1–50, 53–57 51–52
Y	US 7022158 B2 (SEGUIN, K. J et al.) 4 April 2006 See figures 1–4 and claim 1.	1–50, 53–57
X	US 2010-0154636 A1 (LIU, Z. et al.) 24 June 2010 See paragraphs [0064]–[0069], [0077] and claims 1–3, 8–10, 20–21.	51–52
A	US 2004-0231307 A1 (WOOD, T. E. et al.) 25 November 2004 See figures 4–10 and claims 39, 41, 44, 48, 53–54, 56.	1–57
A	US 2001-0055554 A1 (HOKE, J. B. et al.) 27 December 2001 See paragraphs [0035]–[0040], [0048] and claims 1–2, 10, 23.	1–57
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 15 MARCH 2013 (15.03.2013)	Date of mailing of the international search report 15 MARCH 2013 (15.03.2013)	
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer LEE, Dong Wook Telephone No. 82-42-481-8163	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/US2012/058710	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007-0107599 A1	17.05.2007	EP 1951409 A1 JP 2009-516056 A KR 10-2008-0094887 A US 7540904 B2 WO 2007-061662 A1	06.08.2008 16.04.2009 27.10.2008 02.06.2009 31.05.2007
US 7022158 B2	04.04.2006	EP 1414548 A2 EP 1414548 B1 EP 1528793 A2 EP 1528793 A3 EP 1528793 B1 JP 2005-136852 A JP 2005-506898 A US 2003-0041733 A1 US 2005-0005769 A1 US 2005-0092176 A1 US 2005-0094896 A1 US 2010-0018396 A1 US 6645271 B2 US 7362895 B2 WO 03-035219 A2	06.05.2004 23.08.2006 04.05.2005 19.04.2006 18.01.2012 26.05.2005 10.03.2005 06.03.2003 13.01.2005 05.05.2005 05.05.2005 28.01.2010 11.11.2003 22.04.2008 01.05.2003
US 2010-0154636 A1	24.06.2010	CA 2736214 A1 CN 102143792 A EP 2331234 A1 JP 2012-501831 A KR 10-2011-0063815 A MX 2011002010 A US 8118914 B2 WO 2010-027929 A1	11.03.2010 03.08.2011 15.06.2011 26.01.2012 14.06.2011 26.04.2011 21.02.2012 11.03.2010
US 2004-0231307 A1	25.11.2004	CA 2453094 A1 CA 2690461 A1 CA 2690461 C CN 1553885 A CN 1553885 C0 EP 1423345 A2 JP 2005-516877 A KR 10-0958960 B1 KR 10-2010-0017974 A US 2003-0165638 A1 US 7404840 B2 WO 03-004438 A2	16.01.2003 16.01.2003 21.12.2010 08.12.2004 08.12.2004 02.06.2004 09.06.2005 20.05.2010 16.02.2010 04.09.2003 29.07.2008 16.01.2003
US 2001-0055554 A1	27.12.2001	AU 2001-17999 A1 EP 1233829 A1 EP 1233829 B1 JP 2003-515442 A KR 10-0714950 B1	12.06.2001 28.08.2002 28.09.2005 07.05.2003 07.05.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/058710

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2002-0071800 A1	13.06.2002
		US 2003-0059356 A1	27.03.2003
		US 6190627 B1	20.02.2001
		US 6555079 B2	29.04.2003
		US 6569393 B1	27.05.2003
		WO 01-39886 A1	07.06.2001

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 01 B 31/20 (2006.01)	C 01 B 31/20	B

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72) 発明者 カウフマン, ジョン

アメリカ合衆国、07730 ニュージャージー州、ハズレット、ダートマス ドライブ 36

(72) 発明者 トラン, パスカリン, ハリソン

アメリカ合衆国、07733 ニュージャージー州、ホルムデル、ギャロッピング ヒル ロード
11

F ターム(参考) 4D002 AA09 AC10 BA03 CA20 DA31 DA32 GA01 GB12
 4D020 AA03 BA16 BA19 BB07 CA03 DA03 DB20
 4G066 AA02C AA04C AA16C AA20C AA20D AA22C AA22D AA23C AA30C AA51C
 AA61C AA66C AA72C AB05B AB06B AB13B AB18B AB23D AB24C AC01C
 AC02C AC02D AC12B AC12C AC12D AC13C AC13D AC14C AC14D AC15C
 AC15D AC16C AC17C AC17D AC21C AC21D AC22C AC22D AC23C AC23D
 AC24B AC24C AC24D AC25C AC25D AC26B AC26D AC27B AC27C AC28D
 AC31C AC33B BA01 BA03 BA07 BA09 BA16 BA22 BA23 BA25
 BA26 BA36 BA38 CA35 DA01 DA02 DA03 FA14 FA21 FA22
 FA27 FA34 FA38
 4G146 JA02 JC08 JC28 JC30 JD06 JD10

【要約の続き】

ン; ナイロン、ポリウレタン、ポリビニルアミンまたはメラミンを含むアミドまたはアミン含有ポリマー; およびこれらとの組合せから成る群より選択される。

【選択図】なし