

(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2013-523424

(P2013-523424A)

(43) 公表日 平成25年6月17日(2013.6.17)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
B01J 20/28 (2006.01)	B01J 20/28	Z	3 L093
B01J 20/18 (2006.01)	B01J 20/18	A	4 G066
B01J 20/30 (2006.01)	B01J 20/30		
B01J 20/34 (2006.01)	B01J 20/34	H	
F25B 17/08 (2006.01)	F25B 17/08	A	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-501447 (P2013-501447)  
 (86) (22) 出願日 平成23年3月24日 (2011.3.24)  
 (85) 翻訳文提出日 平成24年11月22日 (2012.11.22)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/029758  
 (87) 國際公開番号 WO2011/119808  
 (87) 國際公開日 平成23年9月29日 (2011.9.29)  
 (31) 優先権主張番号 61/317,471  
 (32) 優先日 平成22年3月25日 (2010.3.25)  
 (33) 優先権主張國 米国(US)

(71) 出願人 390023630  
 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー  
 EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY  
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州 O 8801-0900, アナンデイル, ルート 22 イースト, 1545, ピー.オ.一. ボックス 900  
 (74) 代理人 100100158  
 弁理士 鮫島 瞳  
 (74) 代理人 100068526  
 弁理士 田村 恒生  
 (74) 代理人 100138863  
 弁理士 言上 恵一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体吸着剤を保護する方法、および保護された固体吸着剤

## (57) 【要約】

本出願は、固体吸着剤担体と、固体吸着剤担体を少なくとも部分的にコーティンし、一般に活性剤に対して透過性である表面層を含む、保護された固体吸着剤を提供する。さらに、固体吸着剤を保護するための方法、および容器を含む吸着システムが提供される。

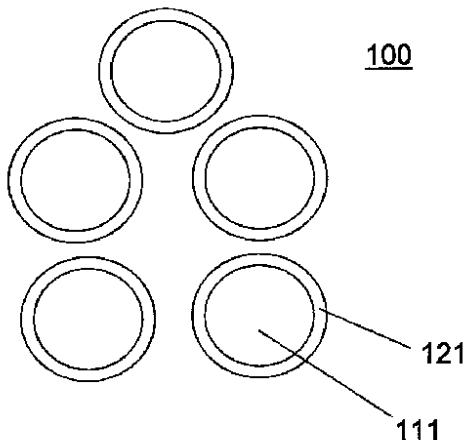


Figure 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(a) 固体吸着剤担体；及び  
 (b) 前記固体吸着剤担体を少なくとも部分的にコーティングし、一般に活性剤に対して透過性である表面層  
 を含む、保護された固体吸着剤。

**【請求項 2】**

前記表面層がナノ層である、請求項 1 に記載の吸着剤。

**【請求項 3】**

前記表面層が疎水性である、請求項 1 に記載の吸着剤。 10

**【請求項 4】**

前記表面層が有機金属化合物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の吸着剤。

**【請求項 5】**

前記有機金属化合物がオクタデシルトリクロロシランである、請求項 4 に記載の吸着剤。  
 。

**【請求項 6】**

前記表面層が、置換された、または未置換のヘキサデカンを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の吸着剤。

**【請求項 7】**

前記表面層が未置換のヘキサデカンを含む、請求項 6 に記載の吸着剤。 20

**【請求項 8】**

前記表面層が塩素化炭化水素を含む、請求項 1 に記載の吸着剤。

**【請求項 9】**

前記塩素化炭化水素が  $\text{CCl}_4$  および  $\text{CHCl}_3$  :  $\text{CCl}_4$  から選択される、請求項 8 に記載の吸着剤。

**【請求項 10】**

前記表面層が、体積：体積比が 2 : 3 の水飽和  $\text{CHCl}_3$  :  $\text{CCl}_4$  を含む、請求項 9 に記載の吸着剤。

**【請求項 11】**

前記表面層が、ヘキサデカン、四塩化炭素、体積：体積比が 2 : 3 の水飽和  $\text{CHCl}_3$  :  $\text{CCl}_4$  、およびオクタデシルトリクロロシランの各々を含む、請求項 1 に記載の吸着剤。 30

**【請求項 12】**

前記固体吸着剤担体が 1 種またはそれ以上のペレットの形態である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の吸着剤。

**【請求項 13】**

前記ペレットが実質的に球状である、請求項 12 に記載の吸着剤。

**【請求項 14】**

前記固体吸着剤担体がゼオライトである、請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の吸着剤。

**【請求項 15】**

前記ゼオライトがゼオライト 13X である、請求項 14 に記載の吸着剤。 40

**【請求項 16】**

前記活性剤が  $\text{CO}_2$  である、請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の吸着剤。

**【請求項 17】**

(a) 固体吸着剤担体を選択する工程；及び

(b) 請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の組成を有する表面層を、前記固体吸着剤担体に適用し、前記固体吸着剤を少なくとも部分的にコーティングする工程であって、表面層は、一般に活性剤に対して透過性である工程  
 を含む、固体吸着剤を保護する方法。

**【請求項 18】**

前記固体吸着剤が、加熱または冷却流体との反応から保護される、請求項 1 7 に記載の方法。

**【請求項 19】**

- (a) 請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の保護された固体吸着剤を含有する容器；
- (b) 前記容器と流体連通している、前記活性剤を含む作動流体の供給；及び
- (c) 前記容器と流体連通している加熱または冷却流体の供給

を含む、吸着システム。

**【請求項 20】**

前記加熱または冷却流体および前記作動流体が前記容器と一緒に加えられる、請求項 1 9 に記載の吸着システム。

10

**【請求項 21】**

前記表面層が、前記加熱または冷却流体との反応から前記固体吸着剤を保護するために配置される、請求項 2 0 に記載の吸着システム。

**【請求項 22】**

前記表面層が、前記活性剤が前記表面層を透過して、前記固体吸着剤上に吸着することを可能にするために十分な多孔度を有する、請求項 2 0 に記載の吸着システム。

**【請求項 23】**

前記容器と流体連通している膨張弁をさらに含む、請求項 1 9 ~ 2 2 のいずれかに記載の吸着システム。

**【請求項 24】**

前記容器と流体連通しているターボエキスパンダーをさらに含む、請求項 1 9 ~ 2 2 のいずれかに記載の吸着システム。

20

**【請求項 25】**

前記加熱流体に導入される廃熱の供給源をさらに含む、請求項 1 9 ~ 2 4 のいずれかに記載の吸着システム。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本出願は、保護された固体吸着剤、固体吸着剤を反応性流体から保護する方法、および保護された固体吸着剤を含む吸着システムに関する。

30

**【背景技術】**

**【0002】**

ゼオライトなどの固体吸着剤を、ヒート・トゥー・パワー (heat-to-power) (HTP) およびヒート・トゥー・チリング (heat-to-chilling) (HTC) 収着プロセスに使用することができる。HTP または HTC プロセスにおいて、CO<sub>2</sub>などの気体分子の形態の活性剤は、密閉容器中、初期圧力で、周囲温度に近い温度で固体吸着剤上に吸着する。システムに熱を導入することによって、気体分子の脱着が生じ、それによって容器中で気体分子数が増加して、高圧気体が生じる。この高圧気体を、タービンを使用して力に、そして / または膨張弁によって低温に変換することができる。連続的な操作を保持するためには、次いで、吸着剤を初期値に近い温度まで冷却しなければならない。HTC および HTP を経済的に実行可能にするために、加熱および冷却プロセスを非常に短時間で実行しなければならない。

40

**【0003】**

例えば、シェルおよびチューブ形状を使用して、容器の外側から吸着剤を加熱および冷却することは、加熱 / 冷却流体と吸着剤との間の熱伝導率の効率の低さのため、ならびにシェルおよびチューブ容器、およびその内容物の熱容量の大きさのため、長時間を必要とする。

**【0004】**

したがって、収着システム（例えば、吸着システム）を運転するために必要とされる温度スイング (T) を達成するために必要なサイクル時間を低下させ、システムの全体的

50

な大きさを減少し、そして吸着システムに利用可能な、利用可能な熱供給源をより効率的に利用する、吸着剤の直接加熱および冷却を利用するHTCおよびHTPプロセスを作成するニーズが残っている。吸着剤上への気体の吸着が過度に抑制されず、そして吸着剤が、加熱または冷却流体との直接接触によって、分解しないか、または破壊されないように、加熱または冷却流体に対して非反応性であるか、または実質的に非反応性である吸着剤を提供することも望ましい。

#### 【0005】

「Polymeric Organometallic Films」と題されたBrunerらへの特許文献1では、チタン製整形外科用インプラント、有機発光ダイオード、セラミック、半導体およびポリマーでの用途に、厚くて耐久性のある自己集合フィルムまたは層を担体上に適用する方法が開示されている。Brunerによって開示されたフィルムは、多孔性吸着剤材料上での使用には適切ではない。

10

#### 【0006】

活性気体（例えばCO<sub>2</sub>）がナノ層コーティングを透過して、吸着剤上に吸着することを可能にしながらも、吸着剤材料を流体（例えば水）から保護するための、多孔性吸着剤材料（例えばゼオライトペレット）上での使用に適切な選択的ナノ層コーティングのニーズがある。

#### 【0007】

Gang Liらによる「Surface Modification of 13X Zeolite Beads for CO<sub>2</sub> Capture From Humid Flue-Gas Streams」には、通常、燃焼ガス流中に存在する水蒸気に対して、水蒸気に対して未変性の13Xペレットと比較して、より良好な耐性を有する変性ゼオライト13Xを製造する方法が開示されている。部分的疎水性を得るために、ペレットのSi:Al比を増加させる。Gang Liらは、Siを含有するコーティングの使用に依拠する。Gang Liらは、ゼオライト13Xを有機シランでコーティングする工程と、次いで、コーティングされたペレットを、10～15時間、300以上の温度で燃焼する工程とからなる方法を開示する。高温処理によってコーティングの有機部分を燃焼除去し、ペレット上に追加的なSiが残って、それによってSi:Al比が増加する。この方法論によって、ペレットは部分的に疎水性にされて、水蒸気吸着が33%減少する。以下に記載の実施例14および15で例証されるように、Gang Liによって概説されたアプローチは、液体加熱／冷却流体と相互作用せずに、CO<sub>2</sub>を吸着することが可能な固体吸着剤を製造する際には効率的ではない。

20

30

#### 【0008】

液相冷却／加熱流体（例えば、水またはトリエチレングリコール（TEG））と相互作用せず、CO<sub>2</sub>気体を吸着することが可能な疎水性ナノ層で保護された固体吸着剤のニーズがある。それによって、高度に疎水性の保護された層が、水またはTEGを表面に近づかせないため、ペレットと液体との間の相互作用がゼロまで減少する。

40

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0009】

【特許文献1】米国特許出願公開第2007/0092735号明細書

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

固体吸着剤を少なくとも部分的にコーティングする選択的表面層で固体吸着剤を保護することによって、加熱／冷却流体と吸着剤との間の反応を減少および／または排除する、固体吸着剤の直接加熱および冷却を利用するHTCまたはHTPプロセスが提供される。保護層の選択性は、HTCおよびHTPプロセスに必要な吸着および脱着のため、吸着剤への活性気体の接触を確実にしながら（又は確保しながら）、加熱／冷却流体間の相互作用を排除する。

50

**【課題を解決するための手段】****【0011】**

したがって、本出願の一実施形態は、固体吸着剤担体（又は基材）と、固体吸着剤担体を少なくとも部分的にコーティング（又は被覆）し、一般に活性剤に対して透過性である表面層とを含む、選択的に保護された固体吸着剤を提供する。一実施形態において、表面層はナノ層である。さらにおよび／または代わりに、システムの加熱または冷却流体が水性である場合、表面層は好ましくは疎水性である。

**【0012】**

なおさらなる実施形態において、表面層は有機金属化合物（例えば、オクタデシルトリクロロシランまたはOTS）を含むことができる。

10

**【0013】**

また本出願は、固体吸着剤担体を選択する工程と、一般に活性剤に対して透過性である選択的表面層を固体吸着剤担体に適用し（付け、当て、加え又は塗布し）、固体吸着剤を少なくとも部分的にコーティング（又は被覆）する工程とを含む、固体吸着剤を保護する方法を提供する。一実施形態において、固体吸着剤は、加熱または冷却流体との反応から保護される。

**【0014】**

また本出願は、本明細書に記載される保護された固体吸着剤のいずれか1種を含有する容器と、容器と流体連通（連結又は連絡）している作動流体の供給と、活性剤を含む作動流体と、容器と流体連通している加熱または冷却流体の供給とを含む、吸着システム（設備又は装置）を提供する。一実施形態において、加熱または冷却流体および作動流体は、容器と一緒に添加される。

20

**【0015】**

次に、添付の図面と関連して、本発明を記載する。

**【図面の簡単な説明】****【0016】**

【図1】本出願の実施形態による保護された固体吸着剤である。

【図2】コーティングされていない吸着剤と比較した、本発明の態様によるコーティングされた固体吸着剤の図である。

30

【図3】水滴との接触の（a）前および（b）後のナノ層コーティングされた固体吸着剤ペレットの図である。

【図4】水滴との接触の（a）前および（b）後の活性化された固体吸着剤ペレットの図である。

【図5】実施例8～13に明示される実験を実施するために使用される試験装置を示す概略図である。

【図6】本発明の態様による固体吸着剤の使用に関連する、温度に対するCO<sub>2</sub>圧力の増加を示すグラフである。

【図7】本発明による固体吸着剤の使用に関連する、温度の増加を示すグラフである。

**【発明を実施するための形態】****【0017】**

次に、図および以下の用語と関連して、本出願をより詳細に記載する。本明細書に使用される場合、「固体吸着剤」という用語は、可逆的に流体と結合する材料を指す。

40

**【0018】**

本明細書に使用される場合、「作動流体」という用語は、固体吸着剤と可逆的に結合可能な活性剤を含む液体または気体を指す。

**【0019】**

本明細書に使用される場合、「有機金属化合物」という用語は、炭素原子と金属またはメタロイドとの間に少なくとも1つの結合を含有する化合物を指す。コーティング材料として使用される有機金属化合物において、有機金属化合物のメタロ成分は、第1～18族を有するIUPACフォーマットに基づく周期表の第4～15族であり、好ましくは第1

50

4族、より好ましくはケイ素およびスズ、特にケイ素である。有機金属化合物の有機成分は、1～30個の炭素原子、好ましくは1～20個の炭素原子、より好ましくは1～10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。ヒドロカルビル基は脂肪族または芳香族基であってもよく、この脂肪族または芳香族基は、酸素、ハロゲン、ヒドロキシなどの官能基によって置換されていてもよい。好ましいヒドロカルビル基には、メチル、エチル、メトキシ、エトキシおよびフェニルが含まれる。好ましい有機金属化合物には、アルコキシシラン、シラン、シラザンおよびフェニルシロキサンが含まれる。特に好ましい化合物には、1～4個のアルコキシ基を有するアルコキシシラン、特にテトラエトキシ-シランなどのテトラアルコキシ化合物、1～6個のアルコキシ基を有するジアルコキシシラン、特にヘキサメチル-ジシロキサンが含まれる。吸着剤ペレット表面上の有機金属コーティングは、90度より高い、好ましくは110度より高い、高い水接触角度を有するべきである。有機金属コーティング層のコーティング量は、ペレット表面の25%より高くからペレット表面の100%まで、好ましくは50～100%、より好ましくは80～100%に及ぶ。コーティングされたペレット表面の量は、最も好ましくは100%であるか、可能な限り100%に近い。

10

## 【0020】

例えば、シェルおよびチューブ形状を使用して、容器の外側から吸着剤を加熱および冷却することは、加熱／冷却流体と吸着剤との間の熱伝導率の効率の低さのため、ならびにシェルおよびチューブ容器、およびその内容物の熱容量の大きさのため、長時間を必要とする。この制限を克服するため、内容が全体的に本明細書に組み込まれる米国仮特許出願第61/312,066号明細書として2010年3月9日に出願された「Sorption Systems Having Improve Cycle Times」と題された出願に記載されるように、吸着剤の直接加熱および冷却が提案されている。例えば、水またはトリエチレン glycole (TEG) などの加熱／冷却流体は、容器内で吸着剤と直接接触する。そのようなシステムにおいて、吸着剤上で活性剤の吸着が過度に抑制されないように、加熱または冷却流体に対して非反応性であるか、実質的に非反応性である吸着剤を利用するすることが望ましい。

20

## 【0021】

したがって、そして、本出願の一態様によれば、保護された固体吸着剤が提供される。保護された固体吸着剤は、固体吸着剤担体（又は基材）と、固体吸着剤担体を少なくとも部分的にコーティング（又は被覆）し、一般に活性剤に対して透過性である表面層とを含む。

30

## 【0022】

限定ではなく例示の目的のため、本出願の一態様による保護された固体吸着剤100を図1中に示す。保護された固体吸着剤100は、固体吸着剤担体111と、固体吸着剤担体を少なくとも部分的にコーティングする表面層121とを含む。

40

## 【0023】

本出願の一実施形態において、固体吸着剤担体は、ゼオライト、有機金属フレームワーク(MOF)、ゼオライトイミダゾレートフレームワーク(ZIF)、シリカゲル、吸着ポリマー、炭素および活性炭、ならびにそれらの組み合わせからなる群から選択される。好ましい実施形態において、固体吸着剤担体は、ゼオライト13Xなどのゼオライトである。所望の使用および環境に適切であるように、固体吸着剤担体を様々な形状および大きさで提供することができる。例えば、そして本明細書で具体化されるように、固体吸着剤担体を、1種またはそれ以上のペレットの形態で提供することができる。ペレットは、球状、半球状、実質的に球状、実質的に半球状または他のいずれかの適切な形状であることも可能である。1つの特定の実施形態において、ペレットは、2mmの平均直径を有する球状または実質的に球状であるが、他のいずれかの適切な形状および大きさも使用可能である（すなわち、大きさは限定されない）。当該技術において既知である容器などで吸着床を形成するために、複数のペレットを提供することができる。

## 【0024】

50

本出願に適切なMOFベースの吸着剤には、限定されないが、複数の金属、金属酸化物、金属クラスターまたは金属酸化物クラスター基礎単位を有するMOFベースの吸着剤を含むMOFベースの吸着剤が含まれる。参考によって本明細書に組み込まれる国際公開第2007/1111738号パンフレットに開示されるように、金属は、周期表の遷移金属およびベリリウムから選択することができる。代表的な金属としては、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)、ベリリウム(Be)および銅(Cu)が含まれる。金属基礎単位は有機化合物によって結合可能であり、多孔性構造を形成する。隣接する金属基礎単位を結合する有機化合物としては、1,3,5-ベンゼントリベンゾエート(BTB); 1,4-ベンゼンジカルボキシレート(BDC); シクロブチル1,4-ベンゼンジカルボキシレート(CB-BDC); 2-アミノ1,4ベンゼンジカルボキシレート(H2N-BDC); テトラヒドロピレン2,7-ジカルボキシレート(HPDC); テルフェニルジカルボキシレート(TPDC); 2,6ナフタレンジカルボキシレート(2,6-NDC); ピレン2,7-ジカルボキシレート(PDC); ビフェニルジカルボキシレート(BDC); またはフェニル化合物を有するあらゆるジカルボキシレートを挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

具体的な材料のMOFベースの吸着剤材料としては、MOF-177、Zn<sub>4</sub>O(1,3,5-ベンゼントリベンゾエート)<sub>2</sub>の一般式を有する材料；MOF-5、別名IRMOF-I、Zn<sub>4</sub>O(1,4-ベンゼンジカルボキシレート)<sub>3</sub>の一般式を有する材料；IRMOF-6、Zn<sub>4</sub>O(シクロブチル1,4-ベンゼンジカルボキシレート)の一般式を有する材料；IRMOF-3、Zn<sub>4</sub>O(2-アミノ1,4ベンゼンジカルボキシレート)<sub>3</sub>の一般式を有する材料；およびIRMOF-11、Zn<sub>4</sub>O(テルフェニルジカルボキシレート)<sub>3</sub>、またはZn<sub>4</sub>O(テトラヒドロビレン2,7-ジカルボキシレート)<sub>3</sub>の一般式を有する材料；IRMOF-8、Zn<sub>4</sub>O(2,6ナフタレンジカルボキシレート)<sub>3</sub>の一般式を有する材料；およびCu-BTC MOF、C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(銅ベンゼン-1,3,5-トリカルボキシレート)の一般式を有する材料が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

代表的なゼオライトイミダゾールフレームワーク（ZIF）吸着剤材料としては、限定されないが、Los AngelesのUniversity of Californiaで開発され、そして全体として参考によって本明細書に組み込まれるNature 453, 207-211(2008年5月8日)で一般に考察されるZIF-68、ZIF-60、ZIF-70、ZIF-95、ZIF-100が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

ゼオライト吸着剤材料としては、限定されないが、式  $M_{2-n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$  (式中、yは2以上であり、Mは、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどの電荷が釣り合う陽イオンであり、Nは陽イオン原子価であり、そしてwはゼオライトの空隙に含まれる水のモルを表す)によって表されるアルミノシリケートが挙げられる。本出願の方法およびシステムに含まれることが可能なゼオライトの例には、天然および合成ゼオライトが含まれる。

【 0 0 2 8 】

天然ゼオライトとしては、限定されないが、菱沸石(CAS登録番号12251-320；代表式 $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ )、モルデン沸石(CAS登録番号12173-98-7；代表式 $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )、エリオナイト(CAS登録番号12150-42-8；代表式 $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ )、フォジヤサイト(CAS登録番号12173-28-3、代表式 $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{29.5}[(\text{AlO}_2)_{59}(\text{SiO}_2)_{133}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$ )、クリノプチロライト(CAS登録番号12321-85-6、代表式 $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_3] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )および灰十字フッ石(代表式： $(0.5\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。

$\text{Si}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) が挙げられる。

【0029】

合成ゼオライトとしては、限定されないが、ゼオライトA(代表式： $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ )、ゼオライトX(CAS登録番号68989-23-1; 代表式： $\text{Na}_{86}[\text{AlO}_2]_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ )、ゼオライトY(代表式： $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ )、ゼオライトL(代表式： $\text{K}_9[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ )、ゼオライトオメガ(代表式： $\text{Na}_{68}\text{TMA}_{16}[\text{AlO}_2]_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (式中、TMAはテトラメチルアンモニウムである))およびZSM-5(代表式： $(\text{Na}, \text{TPA})_3[(\text{AlO}_2)_3(\text{SiO}_2)_{93}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (式中、TPAはテトラプロピルアンモニウムである))が挙げられる。  
10

【0030】

本出願の実施形態で使用可能なゼオライトとしては、参考することで全体として本明細書に組み込まれる、Kirk-OthmerによるEncyclopedia of Chemical Technology、第16巻、第4版に、「Molecular Sieves」の見出しで開示されたゼオライトも挙げられる。

【0031】

合成ゼオライト吸着剤材料は、Syllosiv(登録商標)の商標でW.R.Grace and Co.(Columbia, Md.)から、およびChengdu Beyond Chemical(Sichuan, P.R.China)からなど商業的に入手可能である。例えば、Syllosiv(登録商標)A10は、商業的に入手可能なゼオライト13X製品の1つである。  
20

【0032】

本出願の一実施形態において、表面層はナノ層であることができ、表面層は60nm未満の厚さを有するが、15nm未満の厚さが好ましい。好ましい実施形態において、表面層は、冷却または加熱流体が、迅速な伝熱のために、固体吸着剤の表面付近に来ることを可能にするが、同時に、加熱または冷却流体と固体吸着剤との間の相互作用または反応を阻害する。好ましい実施形態において、表面層の透過性は、作動流体の活性剤が表面層を透過して、固体吸着剤と相互作用することを可能にする多孔性構造によって提供可能である。表面層は、5~50、好ましくは10~25の間の炭素数を有するヒドロ-またはフルオロ-カーボン有機ケイ素化合物を含んでもよい。  
30

【0033】

さらにまたは代わりに、透過性は、表面層の材料によって達成可能である。好ましい実施形態において、加熱または冷却流体が水性である場合、表面層は疎水性であり、加熱または冷却流体と担体との相互作用を減少するか、または抑制する。疎水度は、コーティングされた固体吸着剤およびコーティングされてない固体吸着剤の、液体水との接触時の温度上昇を測定することによって定量化されるべきである。3グラムの水が1グラムの固体吸着剤と接触する場合、コーティングされた固体吸着剤の温度上昇は、活性化された、コーティングされてない固体が使用された場合の温度上昇の4分の1未満、好ましくは10分の1未満であるべきである。固体吸着剤の大きさおよび多孔度が許容するのであれば、接触角測定によって疎水度を定量化することもできる。水とコーティングとの間の接触角は、90度より大きいべきであり、好ましくは約110度より大きいべきである。図2に示すように、コーティングされてない固体吸着剤が水中に沈む場合、疎水度は定性的に調査されてもよい。図2に示すように、疎水性コーティングされた表面は水面に浮かぶ。  
40

【0034】

1つの特定の実施形態において、表面層はオクタデシルトリクロロシラン(OTS)を含む。これは、体積で0.122の濃度のテトラクロリド(CC1<sub>4</sub>)、体積で0.854の濃度のヘキサデカン、および体積で0.024の濃度の水飽和CHCl<sub>3</sub>:CC1<sub>4</sub>(例えば、体積:体積比で2:3の水飽和CHCl<sub>3</sub>:CC1<sub>4</sub>)からなるキャリア溶液中、体積で0.0024の濃度のOTSの溶液から適用(塗工又は塗布)される。  
50

## 【0035】

表面層は、様々な既知の技術によって適用可能である。代表的な技術としては、限定されないが、浸漬、噴霧および蒸着が挙げられる。表面層を提供することが可能な他の技術は、十分に本発明の範囲内であると考えられる。必要であるか、または所望である場合、表面層の接着力または透過性を高めるために、固体吸着剤担体をコーティングの前に処理することができる。さらに、表面層の適用および有効性を増やすために、既知の添加剤または界面活性剤を使用することができる。

## 【0036】

一実施形態において、活性剤は、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、ブタンおよびクロロフルオロカーボンの1種またはそれ以上である。好ましくは、活性剤は二酸化炭素である。一実施形態において、活性剤は作動流体である。あるいは、作動流体は活性剤を含むことができる。

10

## 【0037】

本出願のもう1つの態様によれば、固体吸着剤を保護するための方法が提供される。この方法は、固体吸着剤担体を選択する工程と、一般に活性剤に対して透過性である表面層を固体吸着剤担体に適用して(付け、当て、加え又は塗布し)、固体剤を少なくとも部分的にコーティングする工程とを含む。この方法は、保護された固体吸着剤に関する上記の固体吸着剤または表面層の特徴のいずれかを有することができる。好ましくは、固体吸着剤は、加熱または冷却流体との反応から保護される。

20

## 【0038】

本出願のもう1つの態様によれば、吸着システム(設備又は装置)が提供される。この吸着システムは、上記の保護された固体吸着剤を含有する容器と、容器と流体連通(連絡又は連結)している作動流体の供給と、活性剤を含む作動流体と、容器と流体連通している加熱または冷却流体の供給とを含む。この吸着システムの成分および操作については、参考することによって全体として本明細書に組み込まれる、「System Using Unutilized Heat for Cooling and/or Power Generation」と題された米国特許出願第12/603,243号明細書により詳細に記載されている。吸着システムの保護された固体吸着剤は、保護された固体吸着剤に関する上記の固体吸着剤または表面層の特徴のいずれかを有することができる。好ましくは、表面層は、加熱または冷却流体との反応から固体吸着剤を保護するように配置される。表面層の透過性は、活性剤、例えば二酸化炭素が表面層を透過して、固体吸着剤上に吸着することができるよう、十分な多孔性を含むことができる。

30

## 【0039】

容器は、吸着床などの吸着容器、または他のいずれかの適切な容器であることが可能である。本発明の一実施形態において、構造化吸着パッキング(例えば吸着モノリス)が、吸着床として使用される。固体吸着剤担体として適するゼオライト13Xなどの様々な固体吸着剤を本実施形態で使用することができる。モノリス13X担体は、加熱/冷却媒体(例えば水またはTEG)がモノリス表面を湿潤させないように上記の表面層で少なくとも部分的にコーティングされる。このデザインは、様々な吸着プロセスの通常の技術を有する者によって組み込まれることができる。

40

## 【0040】

一実施形態において、加熱または冷却流体(例えば、トリエチレングリコール(TEG))および作動流体の両方を含有する供給は、容器、例えば、吸着モノリスに一緒に添加される。内部的に、モノリス吸着床は複数のチャネルを含有し、そこではチャネルの全長(または実質的に全長)に沿って吸着剤が含まれる。さらに吸着システムは、加熱流体に導入される廃熱の供給源を含むことができる。作動流体が加熱媒体で直接加熱されるため、間接的な加熱および冷却に依存するデザインで実現可能なものと比較して、温度スイングサイクル時間をより短くすることができる(例えば、システムの形状および大きさ次第で、5分未満、または3分未満、または1分未満、または30秒未満、または20秒未満)。したがって、このデザインは、未利用熱または廃熱などの低級の熱供給源を使用する

50

吸着システムのために特に適切である。

**【0041】**

一実施形態において、脱着された流体を、容器と流体連通しているドライバーデバイスに導き、電気または仕事を提供することができる。ドライバーデバイスは、力または仕事を生じるタービン、ターボエキスパンダーまたは他のいずれかの適切なデバイスであることができる。あるいは、またはさらに、脱着された流体を膨張弁または容器に導き、低温を提供することができる。容器は、冷却デバイス、蒸発装置、ターボ交流機または他のいずれかの適切な器具であることができる。好ましい実施形態において、脱着された流体をドライバーデバイスおよび容器に導き、力および低温を提供する。

**【実施例】**

**【0042】**

**実施例 1**

限定ではなく例示の目的のため、保護された固体吸着剤の実施例を、図1に示すような本出願の1つの代表的な実施形態において提供する。本実施例において、Grace Davisonから入手した100グラムの2mm球状ゼオライト13Xペレット(図1中の111)を空気中350で15時間加熱した。次いで、ペレットを、N<sub>2</sub>気体下で周囲温度付近まで冷却した。140ccのヘキサデカン(Sigma-Aldrichから購入)、20ccの四塩化炭素(Aldrichから購入)、4ccの、体積:体積比が2:3の水飽和CHCl<sub>3</sub>:CCl<sub>4</sub>(CHCl<sub>3</sub>はAldrichから購入)、および400マイクロリットルのオクタデシルトリクロロシラン(OTS)(United Chemical Technologies, Inc.から購入)からなるコーティング溶液(図1中の121)を調製した。加熱処理されたゼオライト13Xペレットを、この溶液に30分間入れた。次いでペレットをヘプタンですすぎ、140で15時間、真空オープン中に置いた。必要に応じて、このプロセスでは、ヘプタンで再びすすぐ工程と、再加熱の工程とが必要となる可能性もある。上記の手順によって、保護ナノ層コーティングがゼオライトペレットに提供される。これらの材料、および同様の方法で処理された材料を、以下、ナノ層コーティングされた13Xゼオライトと記す。

**【0043】**

一例において、ナノ層コーティングされたゼオライト13Xの一部を小型ビーカー中で水面上に置いた。ペレットは浮いて、このことは表面の疎水性を示しており、コーティングの存在が確認される。コーティングされていないゼオライト13Xペレットの一部を、小型ビーカー中で水面上に置いた。図2に見られるように、コーティングされていないペレットは、ビーカーの底面まで沈んだ。

**【0044】**

**実施例 2**

本出願の1つの代表的な実施形態における保護された固体吸着剤のもう1つの実施例において、ナノ層コーティングされた13Xペレット上の水滴の接触角を測定した。AST Products, Inc. (Billerica, MA)からのVCA2500XE Video Contact Angle Analyzerを使用して、水接触角を測定した。使用される水接触角

**【0045】**

**実施例 3**

本出願の1つの代表的な実施形態における保護された固体吸着剤のもう1つの実施例において、1グラムのナノ層コーティングされたゼオライト13Xを、熱電対と直接接触させて小型ビーカー中に置いた。25.9の温度で、3グラムの水をペレット上に注いだ。ナノ層コーティングされたゼオライト13X上に水を注いだ後に温度変化は観察されず、このことは、液体水がナノ層コーティングされたゼオライト13Xと相互作用しないことを示す。

**【0046】**

**実施例 4**

10

20

30

40

50

本出願の1つの代表的な実施形態における保護された固体吸着剤のもう1つの実施例において、1グラムのナノ層コーティングされたゼオライト13Xを、熱電対と直接接触させて小型ビーカー中に置いた。23.3 の温度で、3グラムのTEGをペレット上に注いだ。ナノ層コーティングされたゼオライト13X上にTEGを注いだ後に温度変化は観察されず、このことは、液体TEGがこれらの材料と相互作用しないことを示す。

#### 【0047】

##### 実施例5

もう1つの実施例において、15.6グラムの購入したままのゼオライト13Xを、20時間、350 で空気オーブン中に置き、活性化させた。活性化は、1~10時間、350 で、真空下で実行することもできる。活性化の目的は、輸送、積載および貯蔵の間に吸着剤上に吸着した水分を、吸着剤の全ての吸着部位から除去することである。これは、13Xゼオライトペレットを使用する際に重要な工程である。本実施例においては、活性化された材料を、真空下で室温まで冷却した。これらの材料、および同様の方法で処理された材料を、以下、活性化された13Xゼオライトと記す。1グラムの活性化された13Xゼオライトを、熱電対と直接接触させて小型ビーカー中に置いた。26.7 の温度で、3グラムの水をペレット上に注いだ。最大値65.8までの温度の急増が観察された。約39 の増加は、活性化された、コーティングされていないゼオライトと水との間の強力な相互作用を示す。本実施例は、活性化されたナノ層νの有効性を示す。コーティングされていないペレットは、水と反応する。この反応の結果として、吸着剤材料は、おそらく、活性剤（例えばCO<sub>2</sub>）の吸着時に分解して、有効性が低下する。

10

20

30

40

#### 【0048】

##### 実施例6

一実施例において、1グラムの活性化された13Xゼオライトを、熱電対と直接接触させて小型ビーカー中に置いた。26.7 の温度で、3グラムのTEGをペレット上に注いだ。最大値55.1 までの温度の急増が観察された。約28 の増加は、活性化された、コーティングされていないゼオライトとTEGとの間の強力な相互作用を示す。TEGと活性化された13Xペレットとの間の強力な相互作用は、作動流体（すなわち、CO<sub>2</sub>）がゼオライト上に十分に吸着することを阻害し、これはHTPおよびHTC操作に不利益である。加えて、吸着剤と加熱／冷却流体との間の相互作用が繰り返されることによって、吸着剤材料の分解が引き起こされる。

30

#### 【0049】

##### 実施例7

一実施例において、活性化されたゼオライト13Xペレット上の水滴の接触角を測定した。図4に示すように、水滴は完全にペレットの表面を湿潤し、接触角はゼロに近かった。このことは、高度に親水性の表面が水と強く相互作用していることを示す。図4Aは、ペレットと接触する前の水滴を示す。活性化されたゼオライト13Xペレットと水滴が接触した後、完全に湿潤して、ペレット上に吸着され、表面上には見ることはできない。図4Bを参照のこと。水と活性化された13Xペレットとの間の強力な相互作用は、作動流体（すなわち、CO<sub>2</sub>）がゼオライト上に十分に吸着することを阻害し、これはHTPおよびHTC操作に不利益である。加えて、吸着剤と加熱／冷却流体との間の相互作用が繰り返されることによって、吸着剤材料の分解が引き起こされる。

40

#### 【0050】

##### 実施例8

図5に示される吸着／脱着装置は、「投与容器（Dose Vessel）」および「試験容器（Test Vessel）」という名称の2個の300CCの高圧ステンレス鋼容器からなり、これらの容器は、200 までの温度で熱を提供することができるオーブンに取り付けられる。オーブン操作の間、両容器の内側と外側との間の温度変化は、常に2 未満である。投与容器は、弁V1を通して、活性気体の供給源に直接接続される。弁V4およびV5を通して、投与容器は、固体吸着剤が保持される試験容器に接続される。弁V4およびV5は、接続バーを使用して、オーブンの外側からのアクセスを可能にす

50

る。圧力メーターによって、弁の条件に依存する装置の様々な部品の圧力を測定する。この装置は、真空ポンプを使用して、真空下に容器を置くことが可能である。温度を監視するために、4つの熱電対を容器の内側および外側に取り付ける。試験容器に巻きつけた電気バンドヒーターによって、コーティングされていない吸着剤を活性化するため、容器を350まで加熱することが可能である。

#### 【0051】

両容器の固体吸着剤が空であり、そして弁V6、V5およびV4以外の全ての弁が密閉された上記の装置を使用して、両容器を真空下に置いた。次いで弁V6を閉じ、そしてCO<sub>2</sub>を36で弁V1を通して容器に送り、504 psiaの圧力を得た。次いで弁V1およびV4を閉じ、そして温度の関数として試験容器の圧力を記録した。両容器の内側と外側との間の温度変化は、常に2未満に保たれた。  
10

#### 【0052】

試験容器の温度に対するCO<sub>2</sub>圧力の増加を、図6中、黒のひし形によって示す。このデータは、固体吸着剤が容器に使用されない場合の温度に対する圧力増加の量を表す。

#### 【0053】

##### 実施例9

実施例8に記載の吸着/脱着装置を使用して、以下の実験を実行した。300CC(見かけ体積)のコーティングされていない13Xゼオライトペレットを試験容器に入れた。ゼオライトペレットで試験容器全体を充填した。熱電対TC1を、試験容器の中央に、そして固体吸着剤と密接に接触させて配置した。弁V6、V5およびV4以外の全ての弁を開じて、両容器を真空下に置いた。コーティングされていない13Xゼオライトペレットを活性化して、大気から予め吸着された水分の全てをペレットの表面から除去するため、弁V4を開じて、図5に示す電気ストーブを使用して、試験容器の温度を約7時間、約350にした。  
20

#### 【0054】

次いで、両容器の温度を35にした。弁V1、V4およびV5以外の全ての弁を開じて、35でCO<sub>2</sub>(活性気体)を両容器に送り、500 psiaの一定圧力を得た。弁V5以外の全ての弁を開じて、温度の関数としての試験容器の圧力を記録した。試験容器の温度に対するCO<sub>2</sub>圧力の増加を、図6中、「コーティングされていない13X」と名称をつけられた白の四角形によって示す。このデータは、固体吸着剤が容器内で使用される場合の温度に対する圧力増加の量を表す。空の容器と比較して、圧力の著しい増加は、容器に固体吸着剤が含まれる利点を実証する。  
30

#### 【0055】

圧力の著しい増加は、低温での13Xゼオライトペレット上へのCO<sub>2</sub>の吸着と、高温での13XゼオライトペレットからのCO<sub>2</sub>の脱着による。CO<sub>2</sub>の脱着によって、体積中のCO<sub>2</sub>分子の数が増加し、これは実施例8に記載される空の容器と比較して、容器での追加的な圧力上昇の原因となる。

#### 【0056】

##### 実施例10

上記の手順を使用して、300CC(見かけ体積)のコーティングされた13Xゼオライトを調製した。コーティングされた13Xを試験容器に入れた。コーティングされた13Xゼオライトで試験容器全体を充填した。熱電対TC1を、試験容器の中央に、そして固体吸着剤と密接に接触させて配置した。弁V1、V2、V3およびV7を閉じ、そして弁V4、V5およびV6を開放して、真空ポンプを使用して、容器を真空下に置いた。次いで、弁V1およびV4以外の全ての弁を開放し、そして24で投与容器にCO<sub>2</sub>(活性気体)を充填し、175 psiaの一定圧力を得た。コーティングされた13XゼオライトにCO<sub>2</sub>を導入するために、次いで弁V1を開じて、そして弁V5を開放し、そして試験容器の温度上昇を時間の関数として熱電対TC1によって記録した。図7に示すように、試験容器の温度は、90秒未満で24から39まで増加した。温度上昇は、活性気体(CO<sub>2</sub>)が保護ナノ層コーティングを透過して、コーティングされた13Xゼオラ  
40

イトと相互作用することを示す。

#### 【0057】

##### 実施例11

図5に示す装置を使用して、そして実施例10に記載される例で記載される手順の後、弁V2およびV3を使用して、CO<sub>2</sub>をペントに送った。次いで、前述の弁を閉じ、そして真空ポンプならびに弁V6、V5およびV4以外の密閉構成の全ての弁を使用して、真空ポンプを使用して容器を真空下に置いた。活性化のために350の原位置での加熱が必要とされるコーティングされていないゼオライト吸着剤とは対照的に、コーティングされたゼオライト吸着剤には原位置での高温加熱を適用しなかった。弁V1、V4およびV5以外の全ての弁を閉じて、CO<sub>2</sub>を使用して、30で圧力を490psiまで増加させた。V5以外の全ての弁を閉じて、圧力メーターおよびTC1熱電対を使用して、試験容器の圧力を温度の関数として記録した。温度に対する容器圧力の増加は、「コーティングされた13X：第1回目運転」という名称をつけられた黒の四角形で図6に示される。図6に示すように、空の容器と比較して、圧力の著しい増加があり、これは、吸着／脱着プロセスにおけるコーティングされた13Xの有効性を実証する。活性気体、CO<sub>2</sub>がコーティングを透過して、ゼオライト上へ吸着することが可能なことも実証される。

#### 【0058】

また図6に明白であるように、コーティングされたゼオライトの圧力の増加は、コーティングされていないゼオライトの場合よりも大きい。

#### 【0059】

加えて、本実施例は、コーティングされていない材料に関しては重要である高温活性化手順を行わない場合でさえ、ナノ層コーティング13Xが、コーティングされていないものより良好に機能することを実証する。

#### 【0060】

##### 実施例12

図5に示す装置を使用して、そして実施例11に記載される手順の終了後、弁V2およびV3を使用して、140でCO<sub>2</sub>をペントに送った。次いで、前述の弁を閉じ、そして真空ポンプならびに弁V6、V5およびV4以外の密閉構成の全ての弁を使用して、140で約5時間、容器を真空下に置いた。弁V1、V4およびV5以外の全ての弁を閉じて、CO<sub>2</sub>を使用して、30で圧力を500psiまで増加させた。V5以外の全ての弁を閉じて、圧力メーターおよびTC1熱電対を使用して、試験容器の圧力を温度の関数として記録した。温度に対する容器圧力の増加は、「コーティングされた13X：第2回目運転」という名称をつけられた黒丸で図6に示される。図6に示すように、圧力対温度の繰り返し性のデータは優れている。本実施例は、コーティングされたペレットが操作条件下で安定であることを実証する。

#### 【0061】

##### 実施例13

上記手順の後、コーティングされたゼオライトペレットを試験容器から取り出した。水面上にペレットを置くことによって、ペレットのコーティング完全性を検査した。図2に示すように、ペレットは浮き、このことはペレットがなお疎水性であり、そしてコーティングが損われていないことを示す。

#### 【0062】

##### 実施例14

特徴的な実施例において、Gang Liらによって記載された手順と同様に、ナノ層コーティングされたゼオライト13Xの一部を、300で14時間、空気オーブン中に置いた。次いで、ペレットを室温まで冷却した。次いで、これらの材料の一部を小型ビーカー中に水面上に置いた。これらのペレットは、コーティングしていないペレット（例えば図2）と同様に、ビーカーの底面に沈んだ。本実施例は、Gang Liらによって記載された手順では、疎水性ペレットを製造することが不可能であり、コーティングされたペレットの保護コーティングが破壊されることを示す。

10

20

30

40

50

## 【0063】

## 実施例 15

もう 1 つの特徴的な実施例において、Gang Li らによって記載された手順と同様に、ナノ層コーティングされたゼオライト 13X の一部を、300 °C で 14 時間、空気オーブン中に置いた。次いで、ペレットを室温まで冷却した。1 グラムのこれらの材料を、熱電対と直接接触させて小型ビーカー中に置いた。25.7 °C の温度で、3 グラムの水をペレット上に注いだ。最大値 64.0 °Cまでの温度の急増が観察された。約 38 °C の増加は、ゼオライトと水との間の強力な相互作用を示す。この実施例は、Gang Li らによって記載された手順では、流体の吸着が阻害されないことを示す。

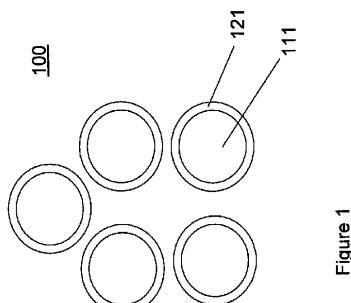
## 【0064】

この代表的な実施形態は典型的な目的のために提供され、本出願は、上記または本出願の他で考察された具体的な実施形態に限定されない。例えば、他の固体吸着剤を、ゼオライト 13X の代わりに、またはゼオライト 13X に加えて使用することが可能であり、そして、他のコーティングを上記の 1 種の代わりに使用することができる。

## 【0065】

本出願は、本明細書に記載される具体的な実施形態による範囲に限定されない。実際に、本発明の様々な修正は、本明細書に記載されるものに加えて、上記記載および添付の図面から、当業者に明らかとなる。そのような修正は、添付の請求の範囲内に含まれることが意図される。さらに、全ての値は近似であり、記載のために提供されることは理解されるべきである。特許、特許出願、刊行物、製品説明書およびプロトコルは、本出願を通して引用され、これらのそれぞれの開示は、全ての目的のため、全体として参考によって本明細書に組み込まれる。

【図 1】



【図 2】

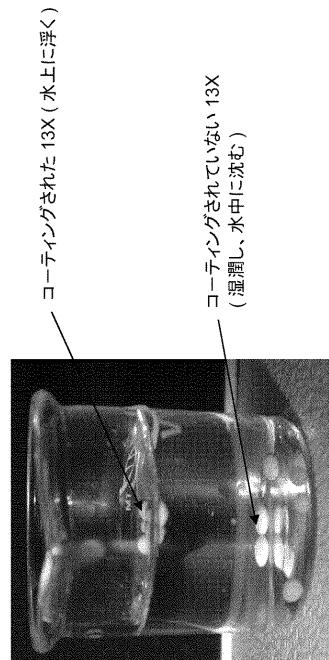
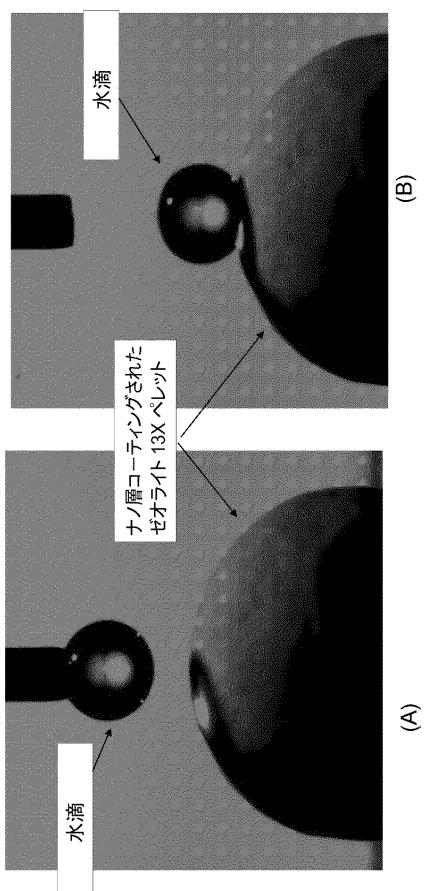


図2

【図3】



ナノ層コーティングされたゼオライト13Xペレットとの接触の(A)前および(B)後の液滴

【図4】

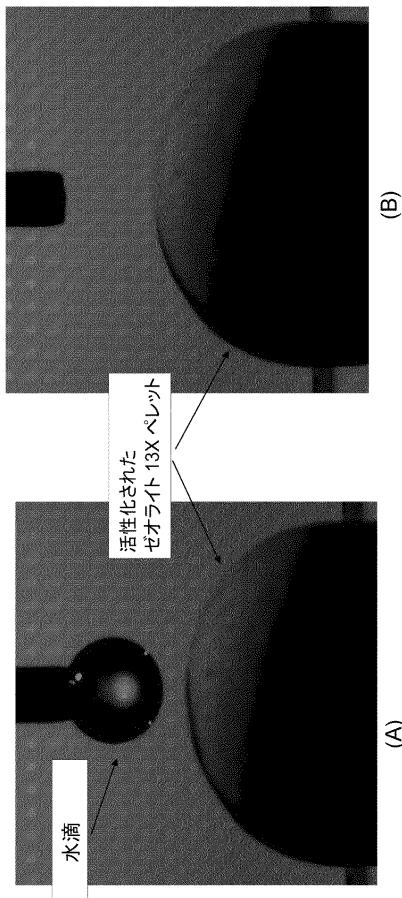
活性化されたゼオライト13Xペレット  
水滴は完全に潤滑して、ペレット上に吸着された

図4

【図5】

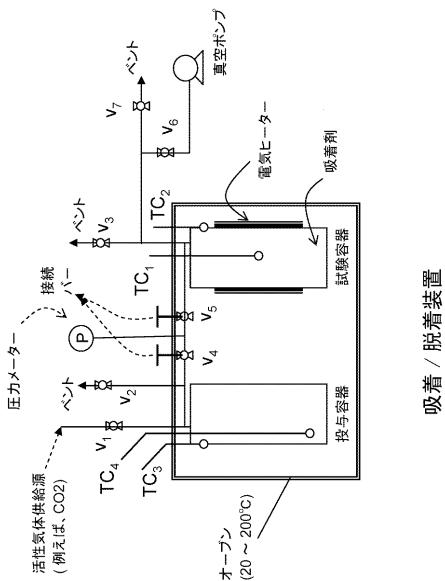


図3

図5

【図6】

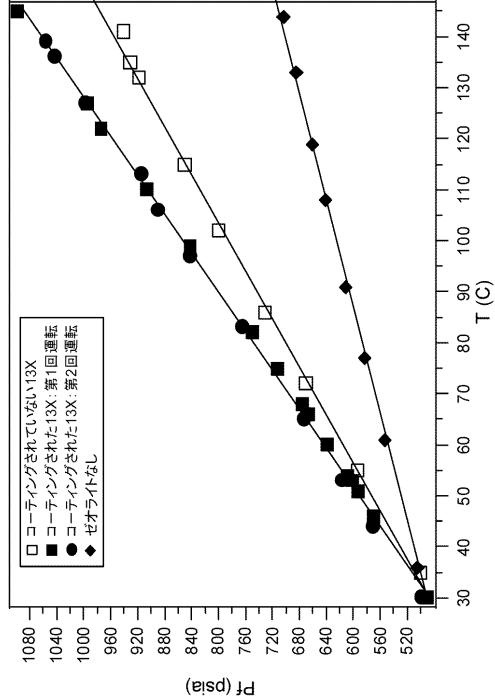
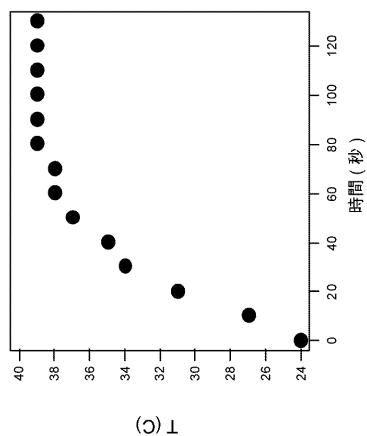
試験容器の温度に対するCO<sub>2</sub>圧力の增加

図6

【図 7】



ナノ層コーティングされたゼオライトペレットへの CO<sub>2</sub>導入後の試験容器の温度増加

図 7

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2011/029758						
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01J20/18 B01J20/26 F25B17/08 B01J20/28 ADD.								
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC								
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F25B B01J								
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched								
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  EPO-Internal								
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px; vertical-align: top;">         Gang Li ET AL: "Surface modification of 13X zeolite beads for CO<sub>2</sub> capture from humid flue-gas streams", BPacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST), 27 May 2009 (2009-05-27), pages 1-2, XP55003877, Singapore          Retrieved from the Internet:          URL:<a href="http://www3.ntu.edu.sg/pbast/_abstract/61.PAWebley3.pdf">http://www3.ntu.edu.sg/pbast/_abstract/61.PAWebley3.pdf</a>          [retrieved on 2011-07-29]          Experimental and Characterization;          page 1          Results and Discussion;          page 2          -----          -/-/       </td> <td style="padding: 2px;">1-25</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	Gang Li ET AL: "Surface modification of 13X zeolite beads for CO <sub>2</sub> capture from humid flue-gas streams", BPacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST), 27 May 2009 (2009-05-27), pages 1-2, XP55003877, Singapore Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www3.ntu.edu.sg/pbast/_abstract/61.PAWebley3.pdf">http://www3.ntu.edu.sg/pbast/_abstract/61.PAWebley3.pdf</a> [retrieved on 2011-07-29] Experimental and Characterization; page 1 Results and Discussion; page 2 ----- -/-/	1-25
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	Gang Li ET AL: "Surface modification of 13X zeolite beads for CO <sub>2</sub> capture from humid flue-gas streams", BPacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST), 27 May 2009 (2009-05-27), pages 1-2, XP55003877, Singapore Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www3.ntu.edu.sg/pbast/_abstract/61.PAWebley3.pdf">http://www3.ntu.edu.sg/pbast/_abstract/61.PAWebley3.pdf</a> [retrieved on 2011-07-29] Experimental and Characterization; page 1 Results and Discussion; page 2 ----- -/-/	1-25						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.								
* 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 document 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 another 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								
Date of the actual completion of the international search  29 July 2011		Date of mailing of the international search report  04/08/2011						
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Kaluza, Nicoleta						

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/029758
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MCCARLEY K C ET AL: "Development of a model surface flow membrane by modification of porous gamma-alumina with octadecyltrichlorosilane", SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 25, no. 1-3, 1 October 2001 (2001-10-01), pages 195-210, XP027413121, ISSN: 1383-5866 [retrieved on 2001-10-01] 3.1. Silanization; page 199, right-hand column - page 200, left-hand column page 204 - page 208 -----	1-25
X	SHIGERU IKEDA ET AL: "Direct Observation of Bimodal Amphiphilic Surface Structures of Zeolite Particles for a Novel Liquid-Liquid Phase Boundary Catalysis", LANGMUIR, vol. 17, no. 26, 1 December 2001 (2001-12-01), pages 7976-7979, XP55003874, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la011088c Experimental Section; page 7976, right-hand column -----	1-18
X	Haruo Ogawa ET AL: "Octadecyl immobilized H-ZSM-5-catalyzed ring-openings of epoxides with water in liquid phase accompanying shape-selective property", Catalysis Letters, 1 January 1992 (1992-01-01), pages 39-42, XP55003873, DOI: 10.1007/BF00764352 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://www.springerlink.com/content/p71p875n7172r13j/fulltext.pdf">http://www.springerlink.com/content/p71p875n7172r13j/fulltext.pdf</a> [retrieved on 2011-07-29] 2. Experimental; page 40 -----	1-18
X	GB 1 420 796 A (MOBIL OIL CORP) 14 January 1976 (1976-01-14) page 11, line 67 - line 71 page 11, line 94 - line 95 page 12, line 5 - line 12 example 5 -----	1-18
A	WO 2005/073644 A1 (COMMW SCIENT IND RES ORG [AU]; SHARMA SUNIL DUTT [AU]) 11 August 2005 (2005-08-11) the whole document -----	1-25
1	-/-	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No PCT/US2011/029758
---

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LI G ET AL: "Competition of CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O in adsorption based CO <sub>2</sub> capture", ENERGY PROCEDIA, ELSEVIER, NL, vol. 1, no. 1, 1 February 2009 (2009-02-01), pages 1123-1130, XP026471995, ISSN: 1876-6102, DOI: DOI:10.1016/J.EGYPRO.2009.01.148 [retrieved on 2009-02-01] the whole document -----	1-25

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/US2011/029758

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1420796	A 14-01-1976	AU 6246673 A		15-05-1975
		BE 807878 A1		27-05-1974
		CA 1059928 A1		07-08-1979
		DE 2359378 A1		30-05-1974
		IT 1001436 B		20-04-1976
		JP 50046631 A		25-04-1975
		NL 7316302 A		30-05-1974
<hr/>				
WO 2005073644	A1 11-08-2005	AU 2005207978 A1		11-08-2005
		CN 1961184 A		09-05-2007
		EP 1711755 A1		18-10-2006
		JP 2007519881 A		19-07-2007
		US 2008229766 A1		25-09-2008

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I F 2 5 B 17/08	テーマコード(参考) C
--------------	----------------------	-----------------

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,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,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,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100132252  
弁理士 吉田 環

(74) 代理人 100138885  
弁理士 福政 充睦

(72) 発明者 モーセン・エス・イエガネー  
アメリカ合衆国 0 8 8 4 4 ニュージャージー州ヒルズバラ、アトキンソン・サークル 8 2 6 番

(72) 発明者 ブペンダー・エス・ミナス  
アメリカ合衆国 0 8 8 0 7 ニュージャージー州ブリッジウォーター、マーフィー・ドライブ 2 9 番

(72) 発明者 ジャオ・スファン  
アメリカ合衆国 2 2 1 8 2 バージニア州ビエナ、ビン・コート 7 9 8 1 番

(72) 発明者 ターミッド・アイ・ミザン  
アメリカ合衆国 0 8 8 0 7 ニュージャージー州ブリッジウォーター、シェイファー・ロード 6 1 番

(72) 発明者 リチャード・ダブリュー・フリン  
アメリカ合衆国 0 7 2 0 8 ニュージャージー州エリザベス、モンマス・ロード 1 5 3 番

F ターム(参考) 3L093 NN03

4G066 AA61B AB01D AB18D AB21D AB23D AE04B BA09 BA20 BA36 BA38  
CA35 FA11 FA21 FA37 GA01 GA40