



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302382 B

(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201380014874.6

(22)申请日 2013.02.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104302382 A

(43)申请公布日 2015.01.21

(30)优先权数据

61/596,807 2012.02.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/025315 2013.02.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/119929 EN 2013.08.15

(73)专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72)发明人 W·P·安迪葛

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 郭辉

(51)Int.Cl.

B01D 53/04(2006.01)

B01D 53/62(2006.01)

B01D 53/82(2006.01)

(56)对比文件

US 2010212495 A1, 2010.08.26,

US 2007261557 A1, 2007.11.15,

JP 2009536877 A, 2009.10.22,

CN 102149462 A, 2011.08.10,

CN 101460243 A, 2009.06.17,

US 2003078161 A1, 2003.04.24,

审查员 徐习岭

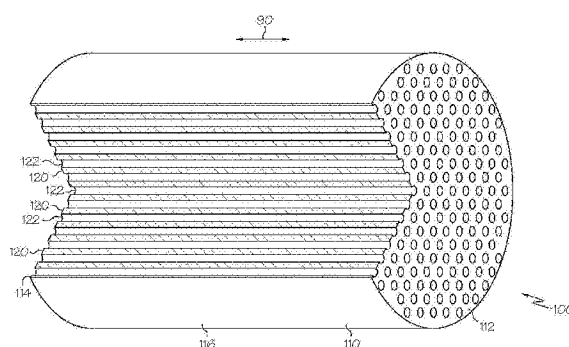
权利要求书2页 说明书16页 附图13页

(54)发明名称

用于二氧化碳捕集的基材及其制备方法

(57)摘要

用于CO₂捕集的吸收结构,其包括蜂窝体基材,该蜂窝体基材具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道。蜂窝体基材包括固化的粉末组分和粘合剂。吸收结构还包括功能体基团,该功能体基团分散在蜂窝体基材的分隔壁的整个粉末组分上。所述功能体基团设置在分隔壁之内和之上,从而当含CO₂的气流在流动通道中从入口端流动至出口端时,所述功能体基团通过与CO₂形成配位键来吸收CO₂,形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或与CO₂的另一种配位化合物或离子化合物。



1. 一种用于CO₂捕集的吸收结构,其包括:

蜂窝体基材,其具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道,其中所述蜂窝体基材包括无机氧化物粉末组分、有机粘合剂和胺聚合物的混合物;

该胺聚合物包括分布在蜂窝体基材的分隔壁的整个粉末组分中的功能体基团,从而当含CO₂的气流在流动通道中从入口端流动至出口端时,所述胺聚合物通过与CO₂形成配位键来吸收CO₂,形成碳酸盐、碳酸氢盐或氨基甲酸盐。

2. 如权利要求1所述的用于CO₂捕集的吸收结构,其特征在于,所述无机氧化物粉末组分选自下组:非耐火氧化铝、无机分子硅酸盐、非晶体无定形二氧化硅、层状双氢氧化物、沸石及其组合。

3. 如权利要求2所述的用于CO₂捕集的吸收结构,其特征在于,

所述沸石选自下组:八面沸石,X-型,A-型,β-型,和MFI-型;

所述非耐火氧化铝选自下组:氧化铝三氢氧化物、勃姆石、γ-氧化铝、ρ-氧化铝和过渡氧化铝或活化氧化铝;和

所述非晶体无定形二氧化硅选自下组:沉淀二氧化硅、硅胶和介孔二氧化硅。

4. 如权利要求1所述的用于CO₂捕集的吸收结构,其特征在于,所述无机氧化物粉末组分的平均表面积大于50m²/g。

5. 如权利要求4所述的用于CO₂捕集的吸收结构,其特征在于,所述无机氧化物粉末组分的平均表面积为150m²/g-1000m²/g。

6. 如权利要求1所述的用于CO₂捕集的吸收结构,其特征在于,所述蜂窝体基材的孔隙率为20%-90%。

7. 如权利要求1所述的用于CO₂捕集的吸收结构,其特征在于,所述胺聚合物选自聚乙烯亚胺、聚酰胺基胺和聚乙烯基胺。

8. 如权利要求1所述的用于CO₂捕集的吸收结构,其特征在于,所述蜂窝体基材没有烧结。

9. 一种形成用于CO₂捕集的吸收结构的方法,其包括:

将无机氧化物粉末组分和有机粘合剂干燥共混成混合物;

将含有功能体基团的胺聚合物和溶剂的溶液添加至所述混合物形成前体;

研磨所述前体;

挤出所述研磨前体来形成固结的整体件,其具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道;和

从所述固结的整体件除去溶剂来形成所述吸收结构。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,通过加热来除去溶剂。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,将加热温度保持低于所述胺聚合物的分解温度。

12. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述溶剂是醇。

13. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述溶剂包括水。

14. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述方法还包括在挤出之前匀化前体。

15. 一种形成用于CO₂捕集的吸收结构的方法,其包括:

形成淤浆,其包括无机氧化物粉末组分以及含功能体基团的胺聚合物和第一溶剂的溶

液的干燥共混物；

从所述淤浆除去第一溶剂来形成被所述胺聚合物浸渍的无机氧化物粉末组分的单独颗粒；

共混前体，该前体包括所述浸渍的无机氧化物粉末组分的单独颗粒、有机粘合剂和第二溶剂；

挤出所述前体、有机粘合剂和第二溶剂，来形成固结的整体件，其具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁，由此形成多个流动通道；和

从所述固结的整体件除去第二溶剂来形成蜂窝体基材。

用于二氧化碳捕集的基材及其制备方法

[0001] 本申请根据35U.S.C. §119要求2012年2月09日提交的美国临时申请系列第61/596,807号的优先权,本文以该申请的内容为基础并通过参考将其完整地结合于此。

[0002] 背景

[0003] 领域

[0004] 本发明总体涉及用于从气流捕集二氧化碳(CO₂)的吸收结构,具体来说,涉及由粉末组分和贯穿粉末组分分散并活化以吸收CO₂的功能体基团(functional mer group)形成的吸收结构。

技术背景

[0005] CO₂是和全球变暖相关的温室气体。CO₂是各种消费者和工业过程的副产品,例如石化燃料的燃烧、天然气的纯化、石油回收系统等。从经济角度看,碳贸易和未来对来自烟道气和气体CO₂点来源的规定,鼓励开发CO₂捕集技术。

[0006] 目前使用和/或开发了各种技术来改善从加工气流中捕集CO₂。这些技术包括,但不限于:液胺(MEA或KS-1)法、冷氨法和气体膜。虽然这些技术各自能有效地从加工气流中除去CO₂,但技术各自具有不足。冷氨法仍处于开发的早期,且该方法的商业化可行性尚未可知。冷氨法的一些可能的挑战包括氨挥发性,和氨潜在地被气体污染物如SO_x和NO_x污染。目前使用了各种气体膜技术来从加工气流除去CO₂。但是,使用气体膜技术的工艺需要多个阶段和/或循环,来获得所需的CO₂分离的量。这些多个阶段和/或循环显著增加了CO₂回收工艺的复杂性,以及增加了相关工艺的能耗和成本。气体膜技术还通常需要高压和相关的空间限制,其利用的技术难以在有限的空间入海上平台安装。

[0007] 因此,本领域需要可用来从加工气流回收CO₂的替代方法和设备。

发明内容

[0008] 根据各种实施方式,用于CO₂捕集的吸收结构包括蜂窝体基材,该蜂窝体基材具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道。蜂窝体基材包括固化的粉末组分和粘合剂。吸收结构还包括功能体基团,该功能体基团分布在蜂窝体基材的分隔壁的整个粉末组分上。所述功能体基团设置在分隔壁之内和之上,从而当含CO₂的气流在流动通道中从入口端流动至出口端时,所述功能体基团通过与CO₂形成配位键来吸收CO₂,该配位键形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或另一种与的CO₂配位化合物或离子化合物。

[0009] 根据其它实施方式,形成用于CO₂捕集的吸收结构的方法包括将粉末组分和粘合剂干燥共混成混合物,且将功能体基团和溶剂的溶液添加至所述混合物形成前体,其中所述功能体基团通过与CO₂形成配位键来吸收CO₂,该配位键形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或其它与的CO₂配位化合物或离子化合物。所述方法还包括研磨前体,挤出所述前体来形成固结的整体件,其具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道;和从所述固结的整体件除去溶剂来形成蜂窝体基材。

[0010] 还根据其它实施方式,形成用于CO₂捕集的吸收结构的方法包括形成淤浆,其包括粉末组分、功能体基团和第一溶剂,并从所述淤浆除去第一溶剂来形成被所述功能体基团浸渍的粉末组分的单独颗粒,其中所述功能体基团通过与CO₂形成配位键来吸收CO₂,该配位键形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或其它与CO₂配位化合物或离子化合物。所述方法还包括共混前体,该前体包括所述浸渍的粉末组分的单独颗粒、粘合剂和第二溶剂;挤出前体来形成固结的整体件,其具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道;和从所述固结的整体件除去第二溶剂来形成蜂窝体基材。

[0011] 在以下的详细描述中提出了本发明的其他特征和优点,其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言,根据所作描述就容易看出,或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的本发明而被认识。

[0012] 应理解,前面的一般性描述和以下的详细描述介绍了各种实施方式,用来提供理解要求保护的主题的性质的特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对各种实施方式的进一步的理解,附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了本文所述的各种实施方式,并与说明书一起用来解释要求保护的主题的原理和操作。

[0013] 附图简要说明

[0014] 图1示意性地显示了用于CO₂捕集的吸收结构,其包括根据一种或更多种实施方式所示和本文所述的蜂窝体基材。

[0015] 图2是氧化铝挤出物的光学照片,其具有400/6.5的整体件结构,49%孔隙率和130m²/g表面积。整体件直径为4英寸,长度为6英寸。

[0016] 图3A和B是在CO₂蒸汽中进行8次测试循环之前(图3A)和之后(图3B)的600/3整体件结构的蜂窝体基材,其由共挤出的硅胶和PEI形成。

[0017] 图4是Y轴上孔体积相对于X轴上孔径(A)的图片,显示了各种粉末状硅胶的孔径分布和表1所示的相关的硅胶整体件示例的孔径分布。

[0018] 图5是平衡图,显示了共挤出的硅胶-PEI蜂窝体的示例实施方式中的典型吸收。

[0019] 图6是平衡图,显示了共挤出的硅胶-PEI蜂窝体的示例实施方式中的典型CO₂解吸。

[0020] 图7是图片,显示了来自基材实施方式的CO₂的低温解吸。

[0021] 图8是图片,以Y轴上的CO₂%/温度,C/CO₂流动速率,(毫升/分钟)/累积CO₂,饱和-毫升相对于X轴上的时间,显示了再生的CO₂。

[0022] 图9是图片,呈现了工作容量,其显示随X轴上时间的累积吸收的CO₂,单位为毫升/升。

[0023] 图10在Y轴上显示了单位为毫升/升的累积CO₂解吸,与X轴上的时间和第二Y轴上的温度相比较。

[0024] 图11是压汞孔率计测量,显示了Y轴上的侵入量(differential intrusion)(以毫克/克计)随X轴上孔径尺寸的变化。

[0025] 图12也是显示孔径分布的图片。

[0026] 图13是图片,显示了具有相同200/7几何形貌的JJW和IWC组合物的孔径分布。

[0027] 详细描述

[0028] 现在将详细参考用于从气流捕集CO₂的吸收结构及其成形方法的实施方式,它们

的示例如附图所示。置于有可能,相同的附图标记将在全部的附图中用来表示相同或类似的部分。用于从气流捕集CO₂的吸收结构的一种实施方式如图1示意性地显示。吸收结构一般包括蜂窝体基材或者基材结构,该蜂窝体基材或者基材结构具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道。从固化成固结的整体件的粉末组分和粘合剂形成蜂窝体基材。将功能体基团分散坐在组成分隔壁的整个粉末组分中。功能体基团分散并稳定在蜂窝体基材的整个分隔壁上。当含CO₂的气流在流动通道中流动时,位于壁表面之内并构成部分壁表面的功能体基团与CO₂接触,并形成键,以从气流中捕集CO₂。下面将结合附图更详细地描述吸收结构以及用于形成吸收结构的方法。

[0029] 现在参考图1,示意性地显示了用于CO₂捕集的吸收结构100,或者称作CO₂接触器。吸收结构100包括蜂窝体基材110,其具有在轴向90上从入口端112延伸到出口端114的分隔壁120。多个分隔壁120形成多个流动通道122,气流可通过该流动通道122流动。表皮116限制了蜂窝体基材110的外径。

[0030] 从形成限定流动通道122的分隔壁120的粉末组分和粘合剂形成蜂窝体基材110。粉末组分可包括,但不限于:高表面积和多孔无机固体,例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、无定形和晶体硅酸盐或其组合,和高表面积碳化物,例如高表面积碳化二氧化硅(silica carbide)和其它高表面积的多孔非氧化物无机固体。粉末组分还可支撑和稳定CO₂吸收化合物。在将粉末组分加工成蜂窝体基材110的最终形式之前,可使用常规的方法将功能体基团引入粉末组分。在最终形式,蜂窝体基材110还包括功能体基团,其在分隔壁120的粉末组分之上分散或者贯穿该粉末组分分散。功能体基团还可贯穿分隔壁120交联。当将气流引入吸收结构100的入口端112并通过流动通道122导向时,活化的功能体基团与气流中的CO₂反应,与CO₂形成配位键,其形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或其它配位化合物或离子化合物,由此从气流吸收CO₂。

[0031] 在本文所述的蜂窝体基材110的实施方式中,粉末组分可包括无机氧化物。无机氧化物可包括例如非耐火氧化铝、无机分子硅酸盐、非晶体无定形二氧化硅、双层氢氧化物或其组合。非耐火氧化铝的示例包括,但不限于:勃姆石(boehmite)、 γ -氧化铝,和包括无定形 ρ -氧化铝的类似过渡氧化铝相。非晶体无定形二氧化硅的示例包括,但不限于:沉淀的二氧化硅、硅胶和介孔二氧化硅。在一种实施方式中,无机氧化物可以是沸石,包括,但不限于:八面沸石、 β -型、X-型、A-型或MFI-型沸石。粉末组分还可自身包括或者与一种或更多种无机氧化物结合而包括活性炭。

[0032] 从粉末组分和粘合剂形成蜂窝体基材。在一种实施方式中,粘合剂是一种可分散的或者可溶解的固体,其具有足以在低应力、低温度应用中维持蜂窝体基材形状的程度性质,从而无需烧结蜂窝体基材。使用未烧结的粉末组分来形成蜂窝体基材得到与蜂窝体基材总体尺寸相比,具有高表面积和孔隙率的蜂窝体基材。如下文所进一步描述,有机粘合剂例如纤维素,聚乙二醇和聚环氧乙烷,聚乙烯化合物,聚乙烯吡咯烷酮和其它聚合物,还提供在成形时促进和维持基材结构的流变学性能。在挤出和后续的加工之后,粘合剂通常保留在蜂窝体中。此外,在一些实施方式中,粘合剂包括吸收CO₂的材料。

[0033] 根据本发明的实施方式,可利用各种材料作为粘合剂,包括有机和无机粘合剂。这种粘合剂的示例包括有机固体如纤维素,甲基纤维素、羟乙基纤维素和其他纤维素制品、阿拉伯树胶、海藻酸盐,聚合物粘结剂如醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、丙烯酸和乙烯胶乳,热固性聚

合物如酚醛树脂、可原位聚合的各种单体、可以原位交联的聚合物,以及硅酮、醇盐和各种粘土,和其他无机盐和材料如羟基氧化铝(勃姆石)、硅酸钠等,如通常所知。

[0034] 如下所述,在制造蜂窝体基材110之前,加工粉末组分来提供所需的表面积。在一些实施方式中,可研磨粉末组分从而所得粉末组分的粒度分布促进不良颗粒堆积,得到高间隙孔隙率和颗粒间孔隙率,其小于粉末组分理论本体密度的80%,例如小于粉末组分本体密度的50%。无机粉末的表面积大于约 $50\text{m}^2/\text{g}$,例如大于约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。又在其他实施方式中,可研磨无机粉末组分从而表面积约为 $150\text{m}^2/\text{g}$ – $1000\text{m}^2/\text{g}$,例如约为 $150\text{m}^2/\text{g}$ – $800\text{m}^2/\text{g}$ 。应理解,粉末组分的表面积增加对应于加工的蜂窝体基材110孔径的减小。这样,根据本发明,结合进入蜂窝体基材110的粉末组分的平均孔径大于约2纳米。在一些实施方式中,粉末组分的平均孔径大于约3纳米。又在其他实施方式中,粉末组分的平均孔径约为4纳米–10纳米。

[0035] 如下文所进一步描述,总体来说,增加表面积和粉末组分的最优孔径允许将更多的功能体基团分散在分隔壁120之中和之上。但是,随着孔径减少,使用常规涂覆技术用功能体基团“堵塞”孔的可能性增加,减少了功能体基团的总表面积。因此,虽然不是本文所述的所有实施方式都需要,但本发明包括发现能容纳 CO_2 吸收功能体基团的分布和设置的无机支撑材料的最佳最高表面积和孔径分布。

[0036] 虽然粘合剂将粉末组分维持在预先决定的形状,但粉末组分的单个颗粒没有相互熔融,且没有消除蜂窝体基材110中因粉末组分的单个颗粒造成的孔隙率。这样,蜂窝体基材110将继续穿过分隔壁120厚度呈现孔隙率。在根据本发明的蜂窝体基材110的实施方式中,蜂窝体基材110的孔隙率可大于约30%。例如,蜂窝体基材110的孔隙率可约为20%–90%,例如孔隙率约为30%–80%。

[0037] 为了吸收 CO_2 ,将功能体基团分散在蜂窝体基材110的整个粉末组分中,从而功能体基团位于分隔壁120之内和之上。如本文所使用,术语“在分隔壁之内”指功能体基团位于粉末组分的离散颗粒的孔周围和里面。聚合物或单体的功能体基团同时可在分隔壁120之内或之上交联。还可在将蜂窝体基材110成形为网状或近似网状之后,通过交联活化功能体基团。功能体基团交联或者功能体基团聚合之后再交联进行到的程度,取决于包括的交联剂和/或聚合剂。如下文所进一步描述,可在挤出组合物中包括交联剂和/或聚合剂。或者,功能体基团交联或聚合的程度可取决于当将结合进入蜂窝体基材110的功能体基团进行热处理时,用于交联或聚合的倾向。一旦通过交联活化,功能体基团通过与 CO_2 形成配位键来吸收 CO_2 ,其与 CO_2 形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或其它配位化合物或离子化合物。

[0038] 吸收 CO_2 的功能体基团示例包括,但不限于:胺聚合物,例如聚乙烯亚胺(PEI)、聚酰胺基胺(PAMAM)和聚乙烯胺。这种化合物的示例包括四亚乙基五胺、二乙醇胺、二亚乙基三胺、五亚乙基己胺,以及烷基氨基烷氧基硅烷,其中例如二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷。根据本发明的实施方式可包括使用能吸收 CO_2 的任意和所有含氮有机化合物,作为碳酸盐或氨基甲酸酯或其它物质。根据本发明的功能体基团例如聚乙烯亚胺的分子量可约为600道尔顿–10000道尔顿。

[0039] 如上所述,当使用常规涂覆技术时,在将粉末组分加工成固结的整体件形状之后,粉末组分的高表面积可阻止功能体基团的均匀分布。例如,当与功能体基团的长度相比粉末组分的孔径较小时,功能体基团可趋于堵塞孔,时孔与气流隔离。堵塞的孔降低吸收结构

100在捕集CO₂时的效率,因为堵塞的孔阻止接近在通道壁厚度之内的功能体基团。在本文所述的实施方式中,使用了替代的制造方法,其防止孔被堵塞,且允许功能体基团分散通道壁的整个厚度却不堵塞在其中形成的孔。

[0040] 现在描述用于制造吸收结构的方法。在一种实施方式中,在干共混操作中,将粉末组分和粘合剂混合在一起。可基于在后续的挤出加工中所需的混合物的流变学性能,改变粉末组分相对于粘合剂的比例。测试的物质的重量%粉末组分相对于重量%粘合剂比例约为30:1或20:1-1:1。独立地,在稀释操作中,将液体形式或固体形式的功能体基团与溶剂混合,形成稀释的功能体基团溶液。在一些实施方式中,溶剂包括有机溶剂例如醇或其它有机液体,包括与功能体基团制备作为溶液的极性有机溶剂。在其他实施方式中,溶剂是水。稀释溶液中,功能体基团相对于溶剂的比例约为10:1-1:40。当功能体基团是高度粘性和具有高分子量并由此使粉末组分均匀分布变困难时,用有机溶剂或水高度稀释是理想的。在润湿操作中,将功能体基团和溶剂的稀释溶液添加到粉末组分和粘合剂的混合物,形成前体。在研磨操作中混合前体,从而将粘合剂和功能体基团绕着粉末组分的单独颗粒均匀分布,并赋予后续的挤出加工所需的流变学性能。

[0041] 任选地,在挤出成蜂窝体之前,可匀化前体。匀化操作可包括通过挤出机加工前体来加工前体,直到前体具有所需的流变学性能。然后将前体挤出成蜂窝通道形状,并切割到所需长度,由此形成具有网状或近似网状形状的固结的整体件。固结的整体件包括溶剂、粉末组分、功能体基团和粘合剂。

[0042] 然后干燥固结的整体件,从该固结的整体件除去溶剂,得到蜂窝体基材。在一种实施方式中,在热空气烘箱中进行干燥加工。在另一种实施方式中,在微波烘箱中进行干燥加工。又在另一种实施方式中,在相对湿的烘箱中进行干燥加工。通过控制固结的整体件的干燥梯度,可避免固结的整体件的不均匀收缩。此外,控制干燥梯度可得到具有增加强度的蜂窝体基材110。在一些实施方式中,固结的整体件的外径(对应于图1所示的蜂窝体基材110的表皮116)可用蒸汽阻挡物如PTFE或纸张包裹。蒸汽阻挡物可降低在接近固结的整体件外径位置处的干燥梯度,该位置趋于以更快的速率干燥。如有需要,在多个加工温度设定点下,控制干燥速率来从固结的整体件除去约20%到约80-95%的挥发性溶剂。这种加工温度设定点低于功能体基团的分解温度或者变性温度。此外,在最小化零件收缩和应力直到除去大多数的溶剂(最高达约80-95%)所需的一定时期或停留时间内,这种加工温度设定点可不超过100℃。

[0043] 除去溶剂之后,可通过单体的聚合或者聚合物的交联(如有需要)来加工蜂窝体基材110以活化功能体基团,使得能从气流捕集CO₂。活化过程交联功能体基团的单个体。此外,取决于功能体基团的组分,还可通过暴露于聚合剂或交联剂来活化功能体基团。这种聚合剂或交联剂的示例包括,但不限于:双官能试剂例如二醛或二羧酸盐、酰胺、共聚物和适于功能体基团反应和形成交联和/或聚合系统的其它试剂。在一种实施方式中,通过将含聚合剂或交联剂的溶液或雾化雾引入蜂窝体基材110,来将聚合剂暴露于功能体基团。在另一种实施方式中,在干共混操作中,将聚合剂或交联剂添加至含粉末组分和粘合剂的混合物。在本实施方式中,在初始加工步骤中,聚合剂或交联剂与固结的整体件260的组分是不反应的。但是,当干燥固结的整体件时,升高的温度引发聚合剂或交联剂和功能体基团之间的反应。因此,可将活化过程结合进入从固结的整体件260除去溶剂的干燥过程。

[0044] 在用于形成蜂窝体基材110的制造方法的另一种实施方式中,将粉末组分、功能体基团和第一溶剂混合成淤浆。第一溶剂可以是有机溶剂如醇溶液,或者水。淤浆可以是高度液态的,鼓励粉末组分的单个颗粒和功能体基团之间的良好混合。此外,可向淤浆添加表面活性剂和分散剂,来帮助粉末组分中功能体基团的润湿能力。此外,可将聚合剂或交联剂添加至淤浆,来活化功能体基团。然后在干燥操作中加工淤浆,从淤浆的固体组分中蒸发第一溶剂。干燥操作导致粉末组分中的单个颗粒被功能体基团浸渍,并促进添加聚合剂和/或交联剂处的功能体基团的聚合和/或交联。这种干燥操作的示例包括,但不限于:引入至热空气烘箱、喷雾干燥过程或者蒸馏过程例如旋转蒸发仪。

[0045] 在润湿操作中,将浸渍的粉末组分的单独颗粒与粘合剂和第二溶剂共混,形成前体。类似于如上所述的第一溶剂,第二溶剂可以是有机溶剂或水。在研磨操作中混合前体,从而将粘合剂绕着浸渍的粉末组分的单独颗粒均匀分布,并提供后续的挤出加工中所需的流变学性能。可将额外的体基团添加至浸渍的单独颗粒。

[0046] 任选地,可匀化前体。匀化操作可包括通过挤出机加工前体来加工前体,直到前体具有所需的流变学性能。然后将前体挤出成蜂窝通道形状,并切割到所需长度,由此形成具有网状或近似网状形状的固结的整体件。固结的整体件包括溶剂、浸渍的粉末组分单独颗粒和粘合剂。

[0047] 然后,如上所述地干燥和活化固结的整体件,形成适于捕集CO₂的吸收结构100。

[0048] 在实施方式中,在水中溶解或稀释CO₂吸收有机材料,不管是具有功能胺或类似基团来吸收CO₂的聚合物前体、单体还是聚合物,不管是固体形式或是液体形式。聚合物趋于是离子的,但并非绝对是离子的。换句话说,聚合物可以是非离子的。可将额外的材料添加至该溶液来改善CO₂吸收化合物的分散能力和润湿能力,例如表面活性剂和分散剂,添加至高表面积支撑材料上,其通常是某些无机化合物例如硅胶、其它形式的二氧化硅如热解法二氧化硅(fumed silica)、沉淀二氧化硅等,和硅酸盐、过渡活化氧化铝。

[0049] 二氧化硅通常是无定形的,但硅酸盐可以是无定形的或晶体。氧化铝材料可以是氧化铝氢氧化物(alumina hydroxide)、羟基氧化铝(alumina oxyhydroxide)如勃姆石、过渡氧化铝等。

[0050] 独立地,将高表面积无机材料与有机粘合剂如纤维素或无机粘合剂或本技术领域所公知的作为粘合剂的其它化合物混合。

[0051] 在一种实施方式中,绿色的有机粘合剂是纤维素水胶体如甲基纤维素。高表面积无机氧化物与纤维素粘合剂混合。然后,将CO₂吸收有机水性溶液添加至该混合物,并研磨。这是批料材料。在足以确保均匀混合的时间之后,在挤出机中匀化该材料,并随后挤出多孔整体件。

[0052] 在实施方式中,没有在高温下煅烧或烧制挤出的基材。可在不大于120℃下干燥零件。可在小于100℃下干燥零件。

[0053] 还可在任意合适的基材上作为涂层进一步加工批料材料,包括整体件、自支撑网、螺旋卷绕和起皱或组装的结构。所述结构是形状要素(form factors)。虽然本工作使用适于吸收CO₂的聚合物,已设想了使用合适的聚合物或其它吸收剂,它可用来吸收其它气体例如硫化物化合物,含氮气体,或其它溶解的气体。吸收可包括形成化学键或者物理吸收。

[0054] 为了捕集CO₂的目的,本工作不受限于聚乙烯亚胺或其它胺或能与CO₂反应的其它

基团的分子量。换句话说,PEI可有各种分子量,可为直链或支化的,且可包括聚烯丙基胺和聚烷基胺的所有方面。

[0055] CO₂气体捕集可包括很多应用,包括设想的工业气体、天然气和生物气体。工业气体可以是废料产品流出物或来自工业过程的副产物。或者,工业气体可以是污染物,例如从天然气中除去CO₂。

[0056] 应理解,在各种温度和压力下加工根据本发明的吸收结构100的组分。但是,在所有实施方式中,根据本发明的吸收结构100的最大加工温度低于粉末组分的烧结温度。因此,吸收结构仍然是未烧结的,且相反通过粘合剂和贯穿粉末组分分散的功能体基团连接在一起。

[0057] 根据本发明的吸收结构100,从流经吸收结构100的气流中捕集CO₂。可通过吸收结构捕集的CO₂数量是有限的,且基于位于分隔壁120上的活化功能体基团的可用性。总体来说,蜂窝体基材110的表面积越大,位于分隔壁120上的功能体基团的量越大,且在任意一次中能捕集的CO₂的体积越大。实施中,例如通过加热等可将被吸收结构100捕集的CO₂从所述吸收结构100解吸,由此允许吸收结构再次捕集CO₂。

实施例

[0058] 参考下文的实施例,本文所述的用于成形吸收结构的方法将更加清楚。

[0059] 实施例1

[0060] 将从SASOL™SBa200 γ -氧化铝(SASOL,德克萨斯州休斯顿)形成的、表面积约为212m²/g的粉末组分批料研磨至平均粒度为22微米。将约500克的 γ -氧化铝和10重量%追加量(50克)的CULMINAL™(亚什兰公司(Ashland),肯塔基州亚什兰)甲基纤维素湍流混合(turbula-mixed)。

[0061] 基于干燥的共混混合物,追加10重量%(50克)的分子量为1800道尔顿的聚乙烯亚胺(PEI),并使用100-200克的批料水将聚乙烯亚胺充分混合成溶液。将溶液添加至干燥的共混混合物并研磨,形成前体。为了获得所需的前体稠度和质地,通常将60-65重量%追加量(约300克)的批料水添加至 γ -氧化铝和CULMINAL™甲基纤维素的干燥共混混合物。基于所需的前体稠度和质地,在需要时将剩余的批料水添加至前体。

[0062] 通过使前体通过柱塞式挤出机形成线状或绳索状结构,来匀化前体。匀化之后,挤出前体形成固结的整体件。评估了两种构造的固结的整体件。第一构造由在入口端含约800-900流动通道(或“孔道”)每平方英寸的固结的整体件组成,其中流动通道由厚度最小约为0.002-0.0035英寸的壁(或者称为“网”)限定。第二构造由在入口端含约150-200流动通道每平方英寸的固结的整体件组成,其中流动通道由厚度最小约为0.006-0.009英寸的壁限定。两种构造的固结的整体件都在40-70℃的设定温度下用炉子干燥,从而从固结的整体件蒸发水,固化和干燥蜂窝体基材。无需进一步聚合或交联步骤,蜂窝体基材就可用于吸收CO₂。

[0063] 测试两种构造的蜂窝体基材的CO₂吸收。在N₂中,将含150-200流动通道每平方英寸的样品在室温到110℃下脱气,停留时间为30分钟。仍然保持在N₂环境中,将样品冷却至27℃。以500毫升/分钟的速率引入含10%CO₂(余量气体为N₂)的气流。通过傅立叶变化红外(FTIR)光谱监控CO₂吸收。在饱和(导致约100%CO₂穿过)之后,用纯N₂将样品冲洗30分钟。然

后在N₂中加热样品,从样品解吸CO₂。也通过FTIR监控解吸。在两测试循环中,样品分别吸收和解吸3.2毫摩尔和2.7毫摩尔CO₂/g-PEI。

[0064] 对每平方英寸含800-900流动通道的样品接受与含150-200流动通道的样品相同的测试参数。在两测试循环中,含900流动通道每平方英寸样品吸收和解吸3.7和3.1毫摩尔CO₂/g-PEI。

[0065] 图2是氧化铝挤出物的光学照片,其具有400/6.5的整体件结构,49%孔隙率和130m²/g表面积。将整体件描述成“400/6.5”时,第一个数字是单位为孔道每平方英寸的孔道密度,第二个数字是单位为千分之一英寸或密耳的壁厚度。整体件直径为4英寸,长度为6英寸。

[0066] 实施例2

[0067] 将从SASOL™SBa200 γ-氧化铝形成的、表面积约为212m²/g的粉末组分批料研磨至平均粒度为22微米。将γ-氧化铝和表面积约为350-400m²/g且平均粒度为21微米的硅胶混合,比例为75重量% γ-氧化铝相对于25重量%硅胶。将γ-氧化铝和硅胶混合物10重量%追加量的CULMINAL™甲基纤维素干燥共混。

[0068] 将含批料水和10重量%追加量的分子量为1800道尔顿的PEI的溶液添加至干燥共混的混合物,形成前体。根据如上所述的参数加工前体,并挤出形成两种构造。第一构造由在入口端含约800-900流动通道每平方英寸的固结的整体件组成,其中流动通道由厚度最小约为0.002-0.0035英寸的壁限定。第二构造由在入口端含约150-200流动通道每平方英寸的固结的整体件组成,其中流动通道由厚度最小约为0.006-0.009英寸的壁限定。两种构造的固结的整体件都在40-70℃的设定温度下用炉子干燥,从而从固结的整体件蒸发水,固化和干燥蜂窝体基材。无需进一步聚合或交联步骤,蜂窝体基材就可用于吸收CO₂。

[0069] 测试两种构造的蜂窝体基材的CO₂吸收。在N₂中,在室温到110℃下对两样品进行脱气,停留时间为30分钟。仍然保持在N₂环境中,将样品冷却至27℃。以500毫升/分钟的速率引入含10%CO₂(余量气体为N₂)的气流。用FTIR监控CO₂吸收。在饱和(导致约100%CO₂穿过)之后,用纯N₂将样品冲洗30分钟。然后在N₂中加热样品,从样品解吸CO₂。也通过FTIR监控解吸。在两测试循环中,样品吸收和解吸5.1毫摩尔CO₂/g-PEI。

[0070] 实施例3

[0071] 将从SASOL™SBa200 γ-氧化铝形成的、表面积约为212m²/g的粉末组分批料研磨至平均粒度为22微米。将γ-氧化铝和表面积约为350-400m²/g且平均粒度为21微米的硅胶混合,比例为50重量% γ-氧化铝相对于50重量%硅胶。将γ-氧化铝和硅胶混合物10重量%追加量的CULMINAL™甲基纤维素干燥共混。

[0072] 将含批料水和10重量%追加量的分子量为1800道尔顿的PEI的溶液添加至干燥共混的混合物,形成前体。根据如上所述的参数加工前体,并挤出形成两种构造。第一构造由在入口端每平方英寸含约800-900流动通道的固结的整体件组成,其中通道由厚度最小约为0.002-0.0035英寸的壁限定。第二构造由在入口端每平方英寸含约150-200流动通道的固结的整体件组成,其中通道由厚度最小约为0.006-0.009英寸厚的壁限定。两种构造的固结的整体件都在40-70℃的设定温度下用炉子干燥,从而从固结的整体件蒸发水,固化和干燥蜂窝体基材。无需进一步聚合或交联步骤,蜂窝体基材就可用于吸收CO₂。

[0073] 测试两种构造的蜂窝体基材的CO₂吸收。在N₂中,在室温到110℃下对两样品进行脱

气,停留时间为30分钟。仍然保持在N₂环境中,将样品冷却至27℃。以500毫升/分钟的速率引入含10%CO₂(余量气体为N₂)的气流。用FTIR监控CO₂吸收。在饱和(导致约100%CO₂穿过)之后,用纯N₂将样品冲洗30分钟。然后在N₂中加热样品,从样品解吸CO₂。也通过FTIR监控解吸。在两测试循环中,样品吸收和解吸5.3毫摩尔CO₂/g-PEI。

[0074] 现在应理解,可利用吸收结构及其制备方法形成适用于从气流中除去CO₂的吸收结构。具体来说,吸收结构包括具有高表面积隔壁的蜂窝体基材。高表面积允许沿着隔壁设置大量的用于CO₂吸收的功能体基团,由此允许改善CO₂吸收容量。

[0075] 实施例4

[0076] 在实施方式中,将描述为宽孔硅胶的C型硅胶研磨至中值粒度为22微米的粒度分布。粒度可以是双模或多模的。向硅胶添加10重量%追加量的甲基纤维素,并干燥共混。向干燥共混的粉末追加平均分子量为600-800g/mol的54%的聚乙烯亚胺(PEI),并用水以1:1质量比例稀释。在持续搅拌陈化之后,将溶液添加至粉末,并用额外的水研磨至可挤出的稠度(如有需要)。然后,在挤出机中匀化材料。在匀化之后,将材料挤出为具有各种孔道几何形貌的多孔整体件、丸、珠和带,各种几何形貌,或者其它结构和形状因子。在<200℃, <110℃,或<70℃的温度下干燥挤出物。可在微波、电磁、热空气或相对湿的干燥器或用于干燥制品的其它烘箱中,干燥形成的制品。本实施例总体描述了聚合物和硅胶的组合物。

[0077] 虽然本实施例描述了C型硅胶,可使用其它类型的二氧化硅或氧化铝。可将不同类型的二氧化硅的组合混合在一起,或者在加工中产生这种组合。二氧化硅可与各种过渡氧化铝材料混合,包括勃姆石、无定形氧化铝、 α 、 γ -氧化铝,和其它多孔氧化铝物质。包括用来改善用于CO₂捕集的有机胺分散性的其它有机和无机添加剂,例如改善聚合物分散性的表面活性剂和分散剂,和改善水不溶性强度的可交联的聚合物。

[0078] 图3A和B是根据实施例4的制剂JJW进行8次测试循环之前(图3A)和之后(图4B)的600/3整体件结构的蜂窝体基材,其由共挤出的硅胶和PEI形成。从图3A和B可知,在用CO₂和蒸汽进行重复加热和冷却吸收/解吸循环中,结构仍然是完整的。整体件保持了它的机械完整性。尽管没有煅烧,但结构是稳定的,甚至在用CO₂和蒸汽进行多次吸收/解吸循环处理之时。在其他实施方式中,还可制备层叠件、螺旋物、丸、珠子和带,和适用于挤出的其它几何形貌和形状因子,包括足够小且具有适当形状的颗粒,从而支持作为流化床工作。此外,可通过拉制或纺丝或其它手段将批料材料制备成纤维,其可为短纤或长纤维。借助额外的加工例如包括可交联的有机粘合剂(尽管交联剂不是必需的),可将这种纤维纺丝成自支撑的网。

[0079] 实施例5

[0080] 将从阿尔法阿沙公司(Alfa Aesar)(马萨诸塞州瓦德希尔市)获得的500克C型二氧化硅宽孔硅胶与50克CULMINAL甲基纤维素混合。独立地,在持续搅拌下,用269克水稀释平均分子量为680g/mol的269克PEI。在几个小时和环境温度下,在连续混合下(例如在研磨机中)将PEI-水溶液添加至粉末。添加额外的水,从而获得适于挤出的塑料材料。在挤出机中匀化材料,以形成固结的批料材料;将该过程重复几次。然后,将材料挤出成最终制品并干燥。本实施例在表1中显示为“JJW”。

[0081] 实施例6

[0082] 将从阿尔法阿沙公司(Alfa Aesar)获得的500克C型二氧化硅大孔硅胶与50克

CULMINAL™甲基纤维素混合。独立地,将269克水与8克表面活性剂/分散剂山梨聚糖单油酸酯混合。在持续搅拌下,向溶液添加用269克水稀释平均分子量为680g/mol的269克PEI。在几个小时和环境温度下,在连续混合下(例如在研磨机中)将PEI-水溶液添加至粉末。添加额外的水,从而获得适于挤出的塑料材料。在挤出机中匀化材料,以形成固结的批料材料;将该过程重复几次。然后,将材料挤出成最终制品并干燥。本实施例在表1中显示为“JMV”。

[0083] 实施例7

[0084] 将500克从SASOL获得的 γ -氧化铝SBa-200与50克CULMINAL™甲基纤维素混合。独立地,在持续搅拌下,用269克水稀释平均分子量为680g/mol的269克PEI。在几个小时和环境温度下,在连续混合下(例如在研磨机中)将PEI-水溶液添加至粉末。添加额外的水,从而获得适于挤出的塑料材料。在挤出机中匀化材料,以形成固结的批料材料;将该过程重复几次。然后,将材料挤出成最终制品并干燥。实施例7类似于实施例1,但存在更多的聚合物,且聚合物具有更低的分子量。

[0085] 实施例8

[0086] 将500克从阿尔法阿沙公司(Alfa Aesar)获得的C型二氧化硅宽孔硅胶与50克CULMINAL™甲基纤维素混合。独立地,在持续搅拌下,用300克水稀释平均分子量为680g/mol的300克PEI。在几个小时和环境温度下,在连续混合下(例如在研磨机中)将PEI-水溶液添加至粉末。添加额外的水,从而获得适于挤出的塑料材料。在挤出机中匀化材料,以形成固结的批料材料;将该过程重复几次。然后,将材料挤出成最终制品并干燥。本实施例类似于实施例4,但存在更多的PEI(300克而不是269克)。

[0087] 实施例9

[0088] 将中值粒度都为22微米的300克从阿尔法阿沙公司(Alfa Aesar)获得的C型二氧化硅宽孔硅胶和200克从SASOL™获得的 γ -氧化铝SBa200与50克CULMINAL™甲基纤维素混合。独立地,在持续搅拌下,用269克水稀释平均分子量为680g/mol的269克PEI。在几个小时和环境温度下,在连续混合下(例如在研磨机中)将PEI-水溶液添加至粉末。添加额外的水,从而获得适于挤出的塑料材料。在挤出机中匀化材料,以形成固结的批料材料;将该过程重复几次。然后,将材料挤出成最终制品并干燥。实施例9类似于实施例2和3,但硅胶是无机氧化物的主要组分,二氧化铝是微量组分,且使用了更大量的更低分子量的PEI,而在实施例2中,在75%氧化铝/25%硅胶示例中使用了10%PEI。

[0089] 实施例10

[0090] 在另一实施例中,将500克从阿尔法阿沙公司(Alfa Aesar)(马萨诸塞州瓦德希尔市)获得的C型二氧化硅宽孔硅胶与50克CULMINAL™甲基纤维素混合。独立地,将8克表面活性剂和分散剂山梨聚糖单油酸酯(这表示为PEI百分数的3%),添加至269克水。在搅拌之后,将269克平均分子量为680g/mol的PEI稀释于表面活性剂-水溶液中。在几个小时和环境温度下,在连续混合下(例如在研磨机中)将PEI-水溶液添加至粉末。添加额外的水,从而获得适于挤出的塑料材料。在挤出机中匀化材料,以形成固结的批料材料;将该过程重复几次。然后,将材料挤出成最终制品并干燥。本实施例在表1中显示为“K GK”。K GK类似于J JW,但挤出的具有3%山梨聚糖单油酸酯(作为PEI量的百分数),来帮助促进PEI在硅胶上的分散,得到高的CO₂吸收容量。

[0091] 表1:

[0092]

样品	孔道密度 和网厚度	整体件 密度	CO ₂ 吸附		CO ₂ 脱附		捕集 效率
样品编号	孔道/英寸 ² 密耳	克/毫升	升 CO ₂ /升整体件	升 CO ₂ /整体件*	升 CO ₂ /升整体件	升 CO ₂ /整体件*	mmol CO ₂ /g-PEI
JMV-1	200/7	0.314	7.35	24.98	7.62	25.90	3.47
JMV-2	400/7	0.429	11.28	38.39	15.53	52.78	3.93
JMV-3	400/7	0.374	17.24	58.61	15.78	53.66	6.65
JJW1	200/7	0.474	10.28	34.87	11.34	38.55	3.16
JJW2-1	200/7	0.258	9.06	30.81	7.90	26.85	5.61
JJW3-1	400/7	0.361	15.22	51.73	13.87	47.16	6.33
JJW3-2	200/7	0.269	10.19	34.64	9.87	33.56	5.97
JJW3-AG-1 (蒸汽中陈化)	400/7	0.367	15.51	52.74	14.40	46.95	6.43
JJW4-1	400/7	0.352	18.39	62.53	17.36	59.02	7.58
KGK-1 (含山梨聚糖单油酸酯)	400/7	0.340	19.60	66.64	18.43	55.88	8.79

[0093] 表1显示了使用两种类型硅胶的组合物的CO₂吸收和解吸的体积(每升整体件和每全尺寸3.4升整体件)(*CO₂吸收和解吸体积测量为CO₂体积每3.4升整体件):使用购自阿尔法阿沙公司(Alfa Aesar)的宽孔硅胶的JJW(来自实施例5)和KGK(来自实施例10),和使用也购自阿尔法阿沙公司(Alfa Aesar)大孔硅胶的JMV(来自实施例6)。

[0094] 图4的图片显示了作为宽孔和大孔硅胶粉末时各种硅胶的孔径分布,和相关挤出物的孔径分布。宽孔硅胶具有大的孔径分布,而大孔硅胶具有朝着更小孔径的分布,如图4所示。JMV制剂是大孔制剂,而JJW制剂是宽孔制剂。本工作表明用共挤出的复合整体件可捕集大量体积的CO₂。所有的样品由支撑在高表面积C型硅胶的分子量为600g/mol的33%PEI组成。在实施方式中,更高孔道密度的整体件可比更低孔道密度整体件吸收和解吸更多的CO₂。表1表明孔道密度>0.2克/毫升或者大于0.3克/毫升是理想的,呈现非常高的CO₂吸收容量。此外,表1表明组合物中的单位为毫摩尔CO₂/g-PEI的捕集效率非常高,通常认为效率>4毫摩尔CO₂/g-PEI是优异的。在JJW3-AG-1中,将样品在110℃下的流动蒸汽中陈化24小时,但与JJW3-1相比没有显示退化。

[0095] 图4是Y轴上孔体积相对于X轴上孔径(A)的图片,显示了如上所述和表1所示的两种硅胶示例(JJW和JMV)的性能。图4的图片显示了作为粉末的各硅胶的孔径分布,和相关挤出物的孔径分布。

[0096] 实施例10

[0097] 为了测试样品的吸收和解吸,将样品置于管状反应器中,并使N₂气体流经蜂窝体。将温度升高到110℃,来对样品脱气,除去CO₂和气体吸收物。然后,将样品冷却至室温,其中以500毫升/分钟的速率将10%CO₂在N₂中的气体混合物引入至反应器,且测量的吸收的CO₂量见图5。CO₂的总克数作图表示测试中样品累积吸收的CO₂量。样品吸收直到饱和。吸收之后,向反应器鼓入CO₂并使N₂气体流动。虽然本文使用了术语“吸收(absorption)”,但该术语可与术语“吸附(adsorption)”互换使用。一旦除去气相CO₂,在流动N₂中,以3.1℃/分钟的升温速率,将温度升高到110℃。在110℃下,在冷却之前将样品在这些条件下仍然保持30分

钟。解吸时,收集数据并作图,见图6。

[0098] 测试根据上述实施例制备的蜂窝体的CO₂吸收和解吸。图5和6显示的示例表示如实施例5中所述的JJW制剂的吸收(图5)和解吸(图6)。虽然这些图显示了特定示例的吸收和解吸曲线,但这是一个代表性示例,且图5和6显示的图类似于氧化铝样品和其它样品的。

[0099] 图5和6是平衡作图,显示了典型的CO₂吸收和解吸。图5显示了共挤出的PEI-硅胶复合400/7蜂窝体的典型CO₂吸收。环境温度下,在10%CO₂/N₂中以500毫升/分钟的速率吸收CO₂直到饱和(100%CO₂穿过)。图6的图显示了共挤出的PEI-硅胶复合400/7蜂窝体的典型解吸。在3.1℃/分钟升温至110℃的温度下,在N₂中以500毫升/分钟的速率解吸CO₂。图5和6表明用共挤出的复合整体件可捕集大体积的CO₂。

[0100] 图7是图片,显示了来自基材实施方式的CO₂的低温(最高达80℃)解吸。在动力学限制的吸收和解吸过程中,在流动的N₂气体中解吸CO₂,流动速率为500毫升/分钟,显示图7所示的解吸。CO₂从吸收剂的早期解吸是这些实施方式的优势,在于它允许更快的循环时间。图7是图片,以Y轴上的再生CO₂%/温度,℃/CO₂流动速率,(毫升/分钟)/累积CO₂,饱和-毫升(其意味着CO₂的总体积)相对于X轴上的时间。所有的样品由支撑在高表面积C型硅胶的分子量为600g/mol的33%PEI组成。图7所示的数据没有相对于整体件体积标准化。

[0101] 图8是图片,以Y轴上的再生CO₂%/温度,℃/CO₂流动速率,(毫升/分钟)/累积的CO₂,饱和-毫升相对于X轴上的时间。在蒸汽(最高达110℃)中解吸时,进一步增加温度,剩余的CO₂快速从样品解吸。图8所示的数据没有相对于整体件体积标准化。本文所述的实施方式的优点在于在较低温度下的早期CO₂解吸,和在最高达110℃的快速后续CO₂解吸。图7显示了早期、低温解吸特征,其是本发明的一方面;优点是潜在更低的解吸成本和潜在的更有效的系统。图8显示当在蒸汽中加热样品时CO₂从样品的解吸,显示非常尖锐的解吸峰,表明解吸在5分钟之内完成。

[0102] 图9是图片,显示与X轴上时间相比较的Y轴上的累积CO₂吸收,单位为毫升/升。这个图片显示了蜂窝体几何形貌可怎样影响CO₂传质阻力和限制在3分钟之内吸收的CO₂的量。卷材更厚、更致密的整体件(例如300/14整体件)比卷材更薄的整体件(200/7整体件)吸收更少的CO₂,即使这些基材具有比200/7几何形貌中存在的更多的PEI。整体件密度很重要,且必需足够高以包含足够的聚合物(PEI)和支撑物,来提供足够的每单位体积CO₂吸收容量。但是,应通过不呈现传质阻力的更高的孔道密度和适当的卷材厚度来实现增加的密度。图9显示了孔道几何形貌的传质阻力的影响,动力学地限定在具体的时间量之内吸收的CO₂的量。这是因为孔道卷材(或者壁)太厚。该图还表明,当卷材足够薄时例如900孔道每平方英寸示例几何形貌中的3密耳和200孔道每平方英寸示例几何形貌中的7密耳,没有观察到或观察到很少对CO₂吸收的传质阻力。

[0103] 图10是图片,显示与X轴上时间相比较的Y轴上的累积CO₂解吸,单位为毫升/升。图10显示了更高的热质量对延迟CO₂解吸的影响,和在卷材更厚的更致密蜂窝体中需要更长的时间量来增加温度。如图10所示,200/7和900/3几何形貌更热,且CO₂比300/14或200/12更早解吸。200/7和900/3开始解吸的时间小于壁更厚的蜂窝体开始解吸CO₂所需时间的一半。此外,200/7和900/3示例比200/12或300/14几何形貌更快速的产生更高的温度。在预热步骤之后开始热分布,其中热质量抑制壁更厚的蜂窝体获得与壁更薄的接触器相同的初始温度。壁更厚几何形貌的热质量不足在蒸汽中的加热中一直持续。

[0104] 在实施方式中,为了最小化传质阻力和热质量,卷材厚度(web thickness)应<25密耳,<10密耳,或<8密耳。孔道密度应<5000cps, <2000cps, <1000cps, 或<600cps。此外,网络的孔隙率和组成网络的材料的开孔孔隙率应>30%, >40%, 或≥550%。

[0105] 在实施方式中,更高孔道密度的整体件可比更低孔道密度整体件吸收和解吸更多的CO₂。在实施方式中,几何形貌整体件密度(计为整体件的总本体体积)>0.2克/毫升是理想的,优选>0.3克/毫升,从而呈现非常高的CO₂吸收容量。此外,在实施方式中,组合物中的单位为毫摩尔CO₂/g-PEI的捕集效率非常高,通常认为效率>4毫摩尔CO₂/g-PEI是优异的。在JJW3-AG-1中,将样品在110℃下的流动蒸汽中陈化24小时,但与JJW3-1相比没有显示退化。KGK类似于JJW,但挤出的具有3%山梨聚糖单油酸酯(作为PEI量的百分数),来帮助促进PEI在硅胶上的分散,得到高的CO₂吸收容量。

[0106] 本工作的一个特别优势是它相对于基材的热质量提供高的吸收容量。通过加热吸收剂释放CO₂,来进行CO₂的解吸。因此,最小化接触器的热质量,同时优化热量的使用来有效地解吸CO₂是非常重要的。因此,接触器具有高CO₂吸收容量每单位体积每接触器和高吸收效率每摩尔吸收聚合物,是非常重要的。

[0107] 在实施方式中,这些示例表明了这两种特征。作为多孔整体件实施方式,本工作表明了高的CO₂吸收容量每单位体积的整体件,和高CO₂吸收效率每克的PEI。

[0108] 为了获得足够的CO₂容量,存在所需的最小形状因子密度每单位体积。即,接触器的量每单位体积必需满足最低标准。例如,最小容量应为例如15L、22L、30L、40L或更大(在实施方式中,对于为3.4L整体件的全尺寸整体件而言)。最小容量和含通道空间的整体件的几何体积的比例,将随不同尺寸的整体件而改变。

[0109] 图11是压汞孔率计测量,显示了Y轴上的侵入量(以毫升/克计)随X轴上孔径尺寸的变化。根据熟知的技术进行这些测量。图11表明具有相同量的聚合物即54%追加量的600道尔顿PEI,最终产品中的孔径分布受孔道几何形貌和二氧化硅组成影响。(a)是JMV, 200/7; (b)是JMV, 400/7; (c)是JJW, 200/7且(d)是JJW 600/3.5。在实施方式中,通过选择无定形的高表面积二氧化硅、它的粒度分布、PEI聚合物装载和孔道几何形貌来控制孔径分布是非常重要的。控制这些参数来影响孔径分布是本发明的一方面。例如, JMW组合物的图a和b具有两种不同的孔道几何形貌,但具有相同的卷材厚度,孔径分布重叠。但是,对于具有200/7几何形貌的JJW组合物(c),获得不同的孔径分布。又一次,在具有600/3.5几何形貌的(d)中,获得另一种孔径分布。因此,在速率限制或动力学限制条件下,控制这些参数是可能的,且可对于获得所需孔径分布来优化这些接触器中CO₂吸收/解吸的动力学是非常重要的。

[0110] 图12是显示孔径分布的图片。图12所示是薄卷材中不同孔道几何形貌的影响,具有两种不同的聚合物装载。图12显示了JJW制剂,其具有44%孔隙率,0.5毫升/克孔体积,是600/3.5构造,与为900/2.8构造的IWC制剂相比较。甚至具有不同的孔道密度和类似的网厚度,PEI装载不同也改变孔径分布。IWC具有21.4%的PEI聚合物,且JJW具有33%的PEI聚合物。(IWC与JJW相同,但具有更少的聚合物)。本图的点是显示聚合物装载对孔隙率的影响。

[0111] 图13是图片,显示了具有相同200/7几何形貌的JJW和IWC组合物的孔径分布。如图13所示, JJW组合物含33%PEI, IWC组合物含21.4%PEI(见表1)。JJW组合物具有52%孔隙率和0.7毫升/克孔体积。两种组合物都具有200/7几何形貌。如图所示,批料中的PEI增加了在

最终产品中形成的大孔(>500埃),改变介孔分布(<500埃)。使用聚合物和有机物对最终产品孔径分布的这种控制是相关的。

[0112] 应理解,本发明包括各种方面。

[0113] 在第一方面中,本发明提供用于CO₂捕集的吸收结构,其包括:蜂窝体基材,其具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道,其中所述蜂窝体基材包括固化的粉末组分和粘合剂;和功能体基团,该功能体基团分布在蜂窝体基材的分隔壁的整个粉末组分上,其中所述功能体基团设置在分隔壁之内和之上,从而当含CO₂的气流在流动通道中从入口端流动至出口端时,所述功能体基团通过与CO₂形成配位键来吸收CO₂,该配位键形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或另一种与CO₂的配位化合物或离子化合物。

[0114] 在第二方面中,本发明提供形成用于CO₂捕集的吸收结构的方法,其包括:将粉末组分和粘合剂干燥共混成混合物;将功能体基团和溶剂的溶液添加至所述混合物形成前体,其中所述功能体基团通过与CO₂形成配位键来吸收CO₂,该配位键形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或其它与CO₂的配位化合物或离子化合物;研磨所述前体;挤出所述前体来形成固结的整体件,其具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道;和从所述固结的整体件除去溶剂来形成蜂窝体基材。

[0115] 在第三方面中,本发明提供形成用于CO₂捕集的吸收结构的方法,其包括:形成淤浆,其包括粉末组分、功能体基团和第一溶剂;从所述淤浆除去第一溶剂来形成被所述功能体基团浸渍的粉末组分的单独颗粒,其中所述功能体基团通过与CO₂形成配位键来吸收CO₂,该配位键形成碳酸盐、碳酸氢盐、氨基甲酸盐,或其它与CO₂的配位化合物或离子化合物;共混前体,该前体包括所述浸渍的粉末组分的单独颗粒、粘合剂和第二溶剂;挤出前体来形成固结的整体件,其具有在轴向上从入口端延伸至出口端的多个分隔壁,由此形成多个流动通道;和从所述固结的整体件除去第二溶剂来形成蜂窝体基材。

[0116] 在第四方面中,本发明提供第一方面的吸收结构或者第二和第三方面的形成吸收结构的方法,其中所述粉末组分包括无机氧化物。

[0117] 在第五方面中,本发明提供第四方面,其中无机氧化物选自下组:非耐火氧化铝、无机分子硅酸盐、非晶体无定形二氧化硅、双层氢氧化物及其组合。

[0118] 在第六方面中,本发明提供第四方面,其中所述无机氧化物是沸石。

[0119] 在第七方面中,本发明提供第六方面,其中所述沸石选自下组:八面沸石,X-型,A-型, β -型,和MFI-型。

[0120] 在第八方面中,本发明提供第五方面,其中非耐火氧化铝选自下组:氧化铝三氢氧化物、勃姆石、 γ -氧化铝、 ρ -氧化铝和过渡氧化铝或活化氧化铝。

[0121] 在第九方面中,本发明提供第五方面,其中非晶体无定形二氧化硅选自下组:沉淀二氧化硅、硅胶和介孔二氧化硅。

[0122] 在第十方面中,本发明提供第一到第三方面中的任一方面,其中所述粉末组分是活性炭。

[0123] 在第十一方面中,本发明提供第一到第十方面中的任一方面,其中粉末组分的平均表面积大于50m²/g。

[0124] 在第十二方面中,本发明提供第一到第十一方面中的任一方面,其中粉末组分的

平均表面积大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0125] 在第十三方面中,本发明提供第一到第十二方面中的任一方面,其中粉末组分的平均表面积约为 $150\text{m}^2/\text{g}$ - $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0126] 在第十四方面中,本发明提供第一到第十三方面中的任一方面,其中粉末组分的平均孔径大于2纳米。

[0127] 在第十五方面中,本发明提供第一到第十四方面中的任一方面,其中粉末组分的平均孔径大于3纳米。

[0128] 在第十六方面中,本发明提供第一到第十五方面中的任一方面,其中粉末组分的平均孔径约为4-10纳米。

[0129] 在第十七方面中,本发明提供第一到第十五方面中的任一方面,其中蜂窝体基材的孔隙率约为20%-90%。

[0130] 在第十八方面中,本发明提供第一到第十七方面中的任一方面,其中所述功能体基团包括胺。

[0131] 在第十九方面中,本发明提供第一到第十八方面中的任一方面,其中所述胺选自下组聚乙烯亚胺、聚酰胺基胺和聚乙烯基胺。

[0132] 在第二十方面中,本发明提供第一到第十九方面中的任一方面,其中所述粘合剂包括有机聚合物或无机聚合物。

[0133] 在第二十一方面中,本发明提供第二十方面,其中所述粘合剂包括甲基纤维素。

[0134] 在第二十二方面中,本发明提供第一到第二十一方面中的任一方面,其中所述蜂窝体基材没有烧结。

[0135] 在第二十三方面中,本发明提供第二到第二十二方面中的任一方面,其中所述混合物还包括聚合剂和/或交联剂,当在升高的温度下热活化时,聚合剂聚合所述功能体基团和/或交联剂交联所述功能体基团。

[0136] 在第二十四方面中,本发明提供第二到第二十三方面中的任一方面,其中还包括通过将聚合剂和/或交联剂引入蜂窝体基材来活化功能体基团。

[0137] 在第二十五方面中,本发明提供第二到第二十四方面中的任一方面,其中通过加热所述固结的整体件以蒸发溶剂,来从所述固结的整体件除去溶剂。

[0138] 在第二十六方面中,本发明提供第二到第二十五方面中的任一方面,其中当将所述固结的整体件加工成蜂窝体基材时,将加工温度保持低于功能体基团的分解温度。

[0139] 在第二十七方面中,本发明提供第三到第二十六方面中的任一方面,其中用喷雾干燥过程从所述淤浆除去第一溶剂。

[0140] 在第二十八方面中,本发明提供第三到第二十七方面中的任一方面,其中用蒸馏过程从所述淤浆除去第一溶剂。

[0141] 应注意,本文可用词语“基本上”和“约”表示可由任何定量比较、数值、测量或其它表示方法造成的内在不确定性。在本文中,还使用这些术语表示数量的表示值可以与所述的参比值有一定的偏离程度,但是不会导致审议的主题的基本功能改变。

[0142] 虽然本文已经显示和描述了特定的实施方式,但是应理解的是,可以进行各种其他变化或改进,而不会背离所要求保护的目標对象的精神和范围。此外,尽管本文描述了要求保护的主体内容的各方面,这些方面无需结合使用。因此,所附权利要求旨在覆盖要求

保护的主体内容范围内的所有这些改变和改进。

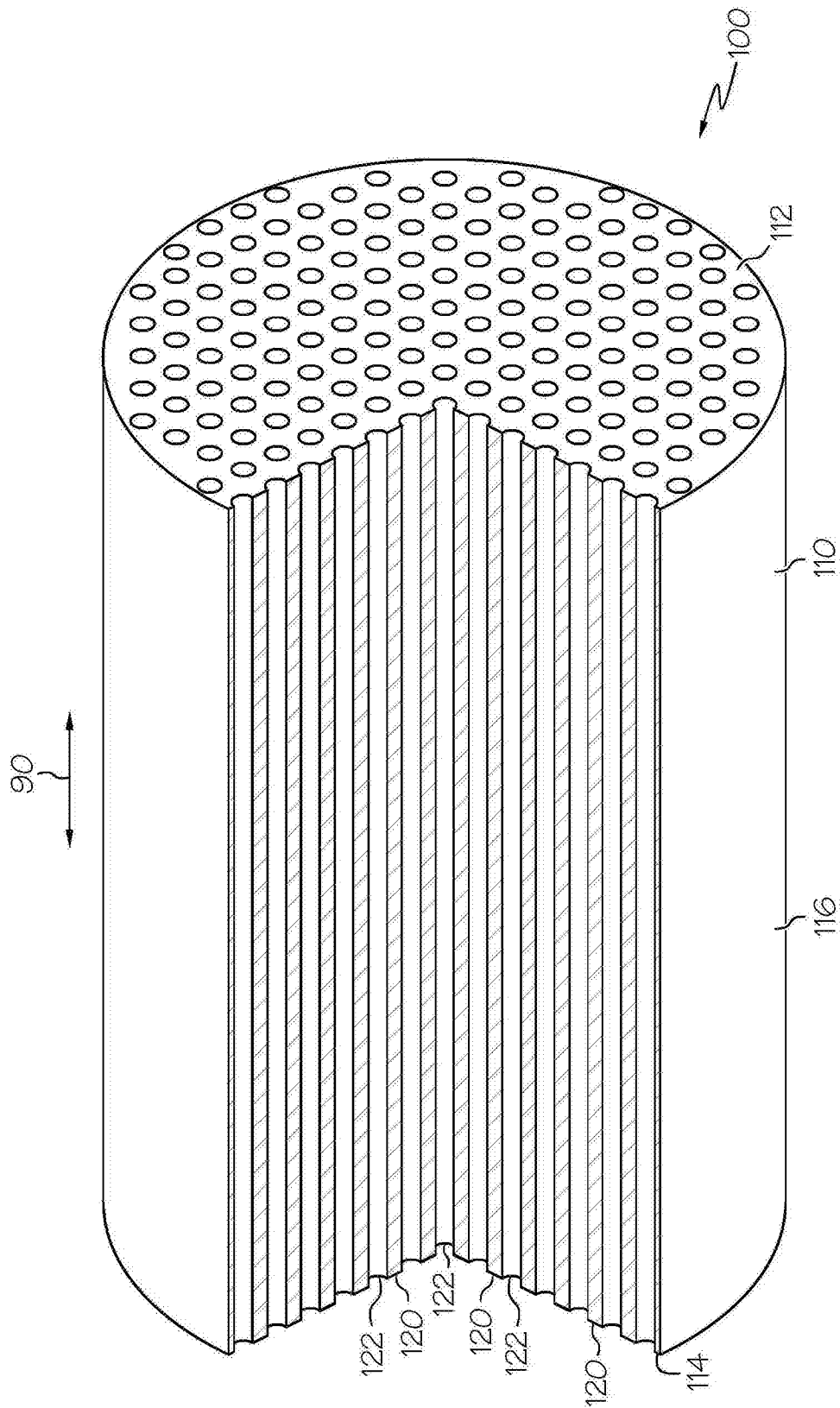


图1

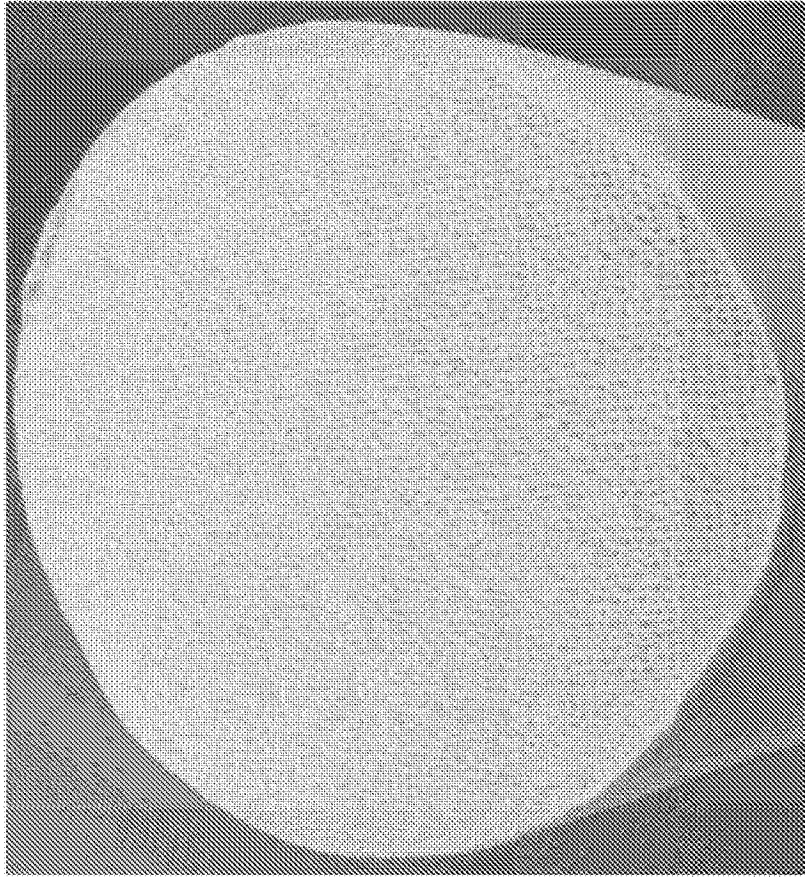


图2

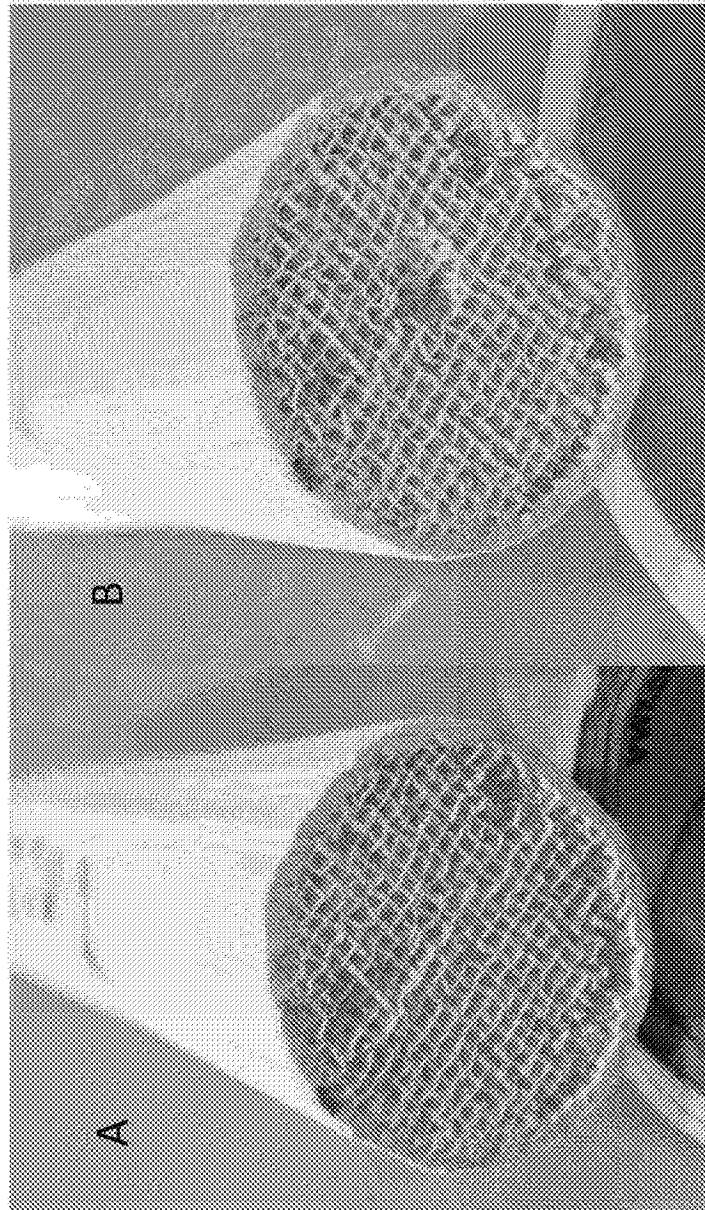


图3

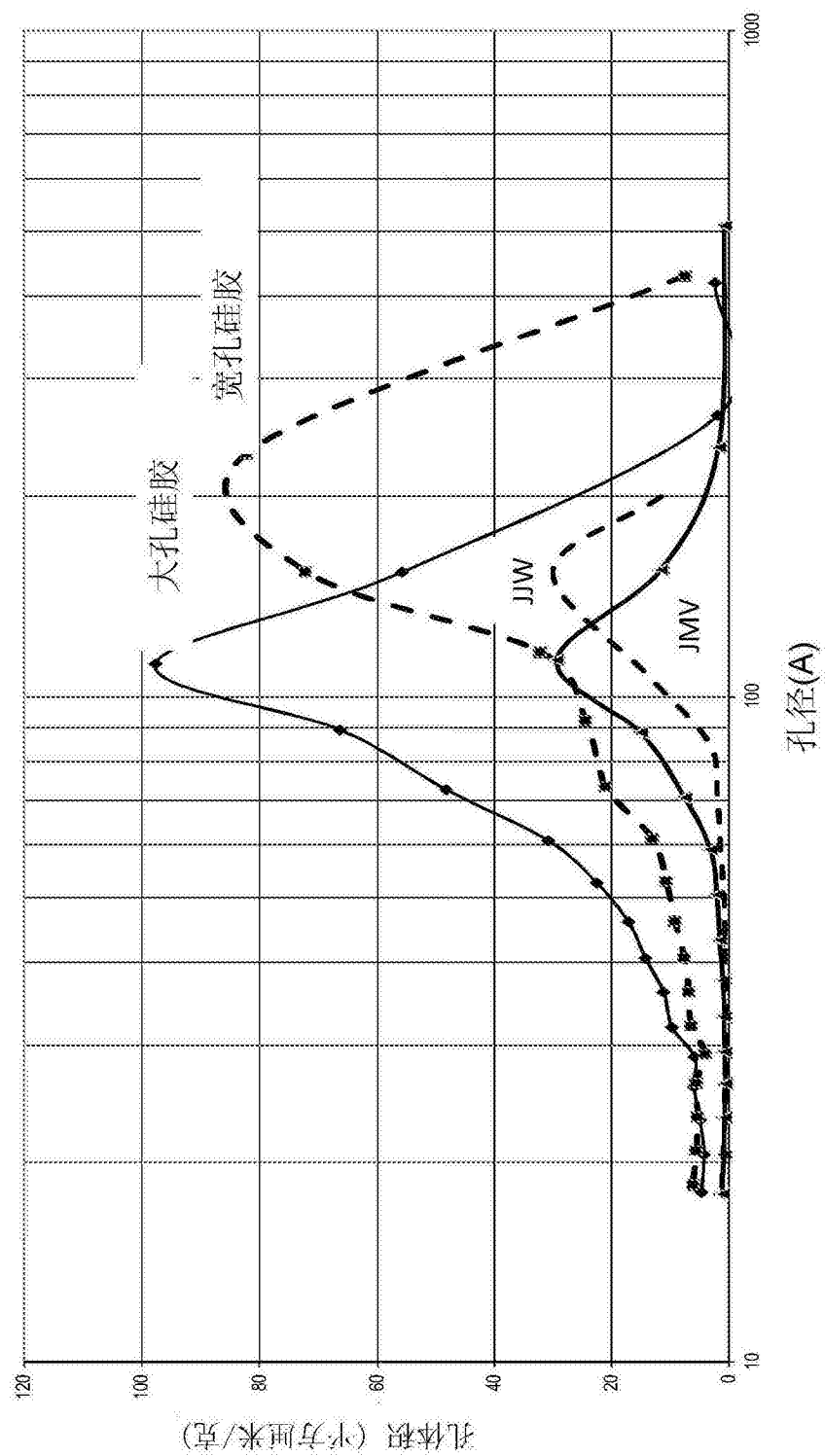


图4

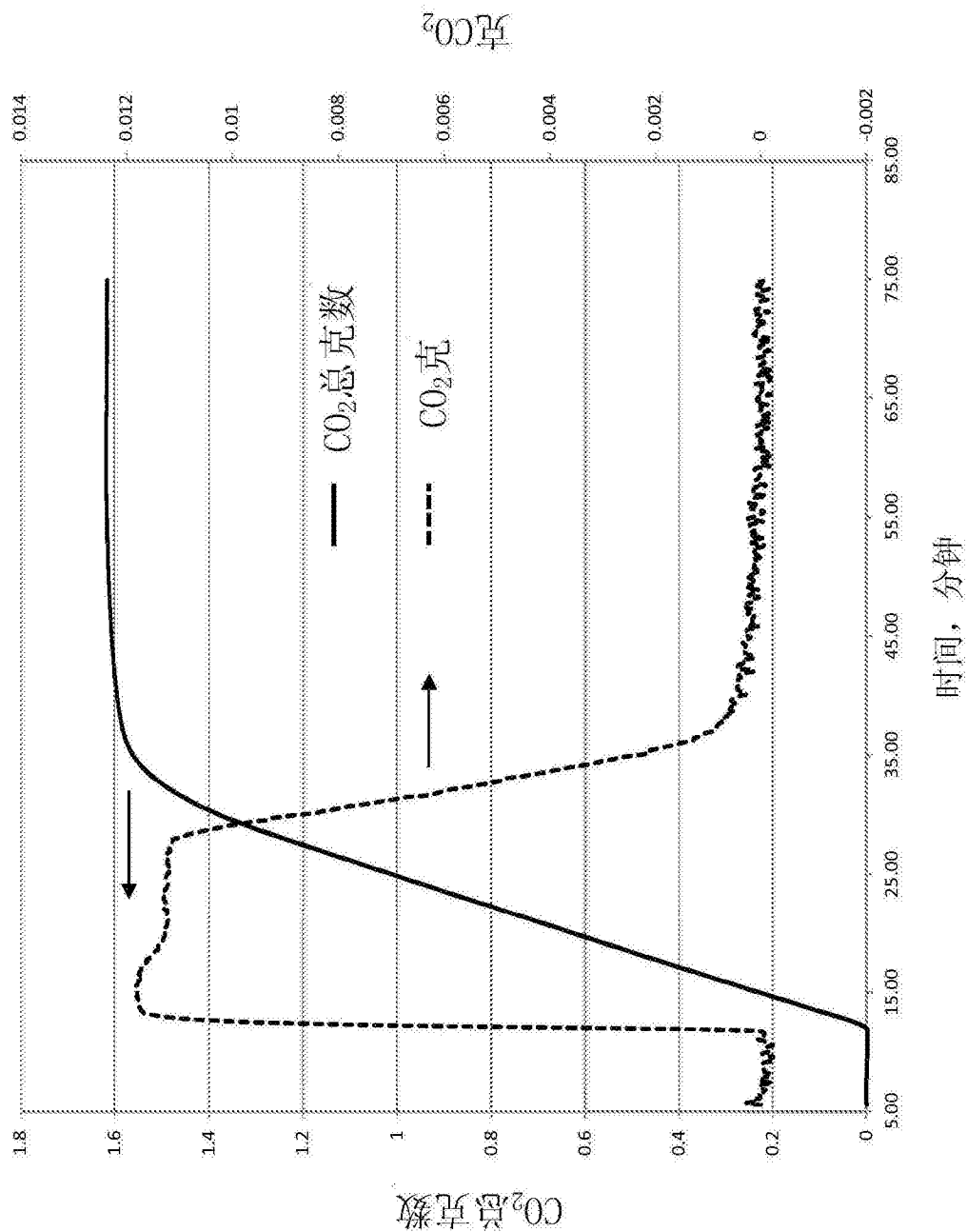


图5

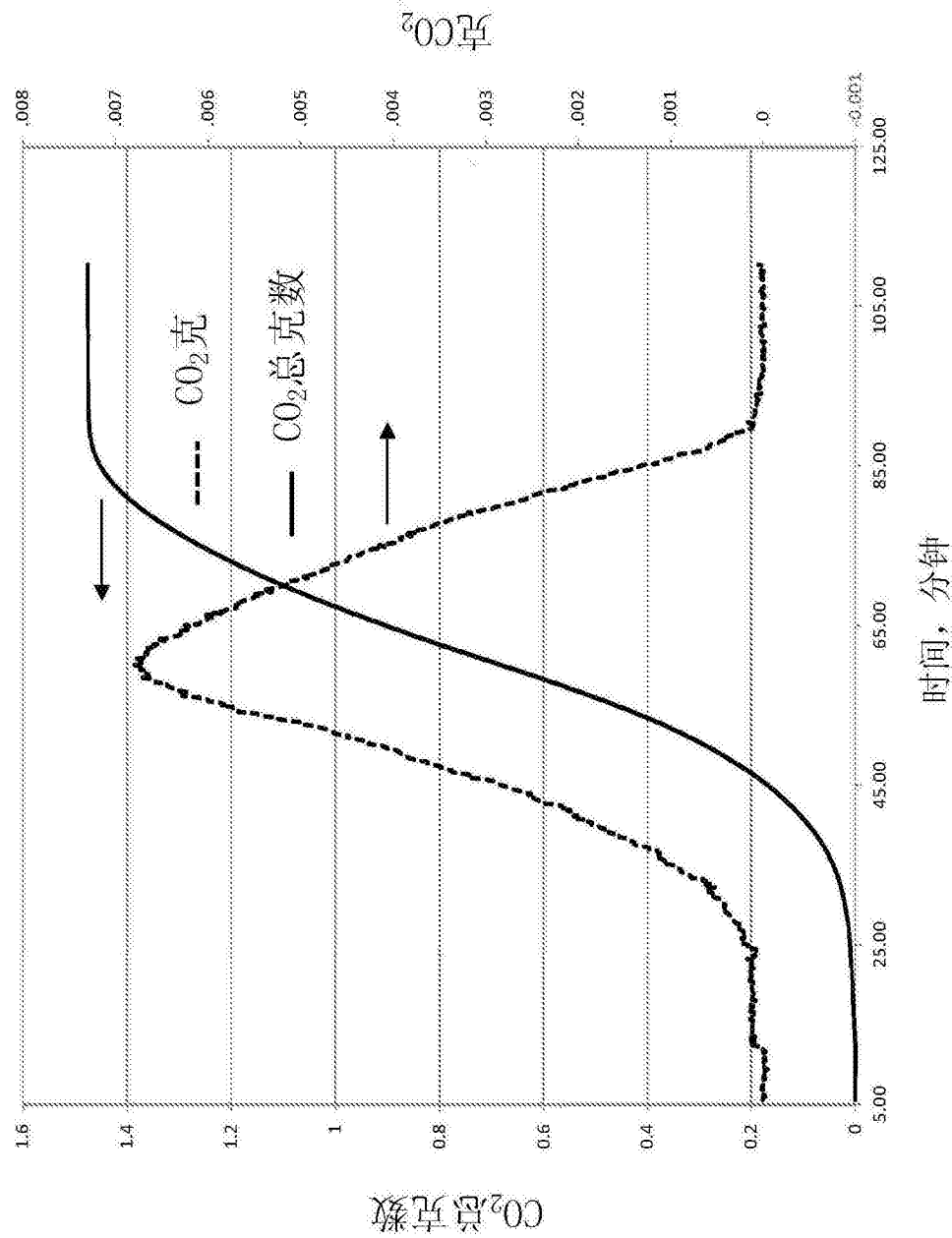


图6

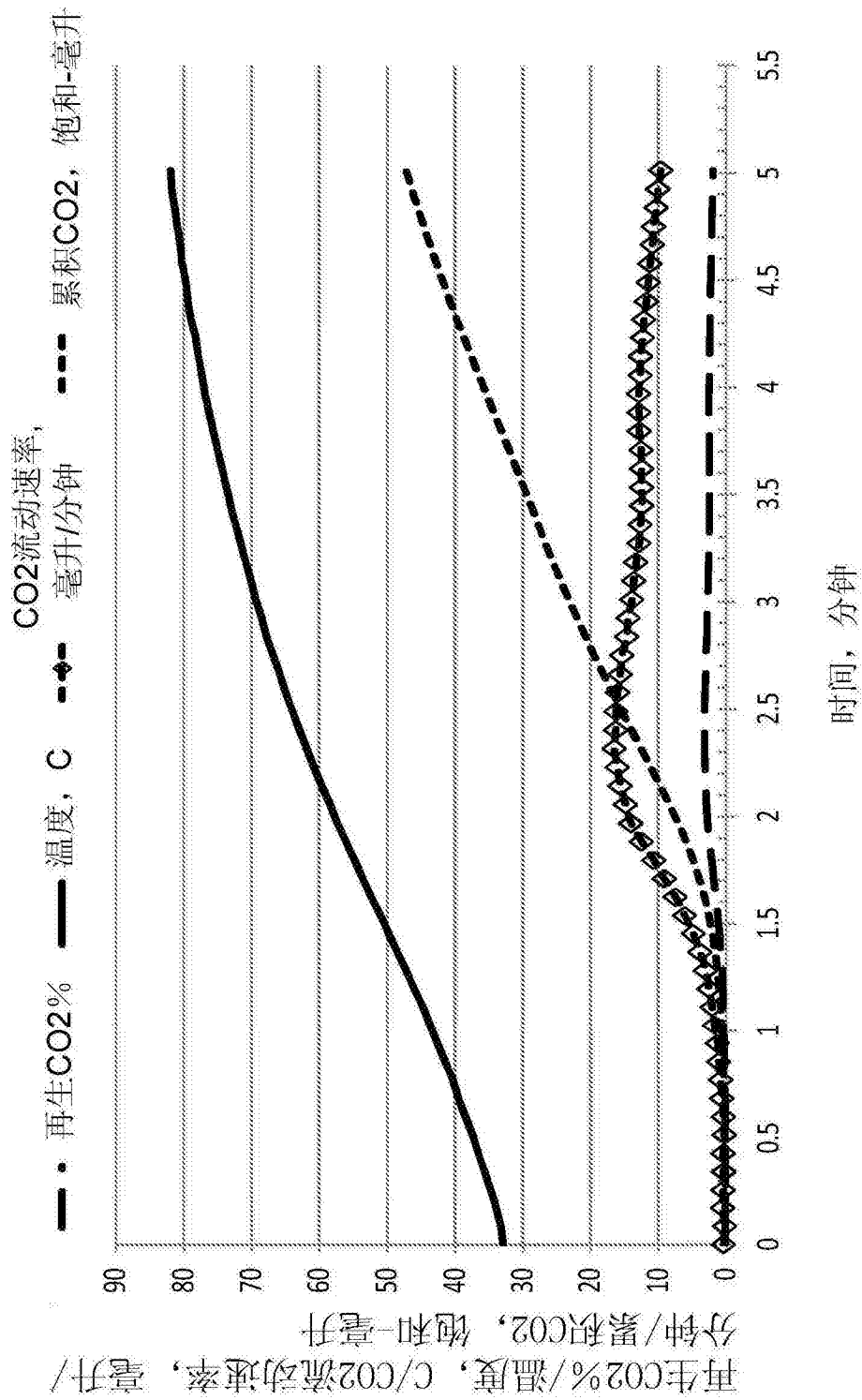


图7

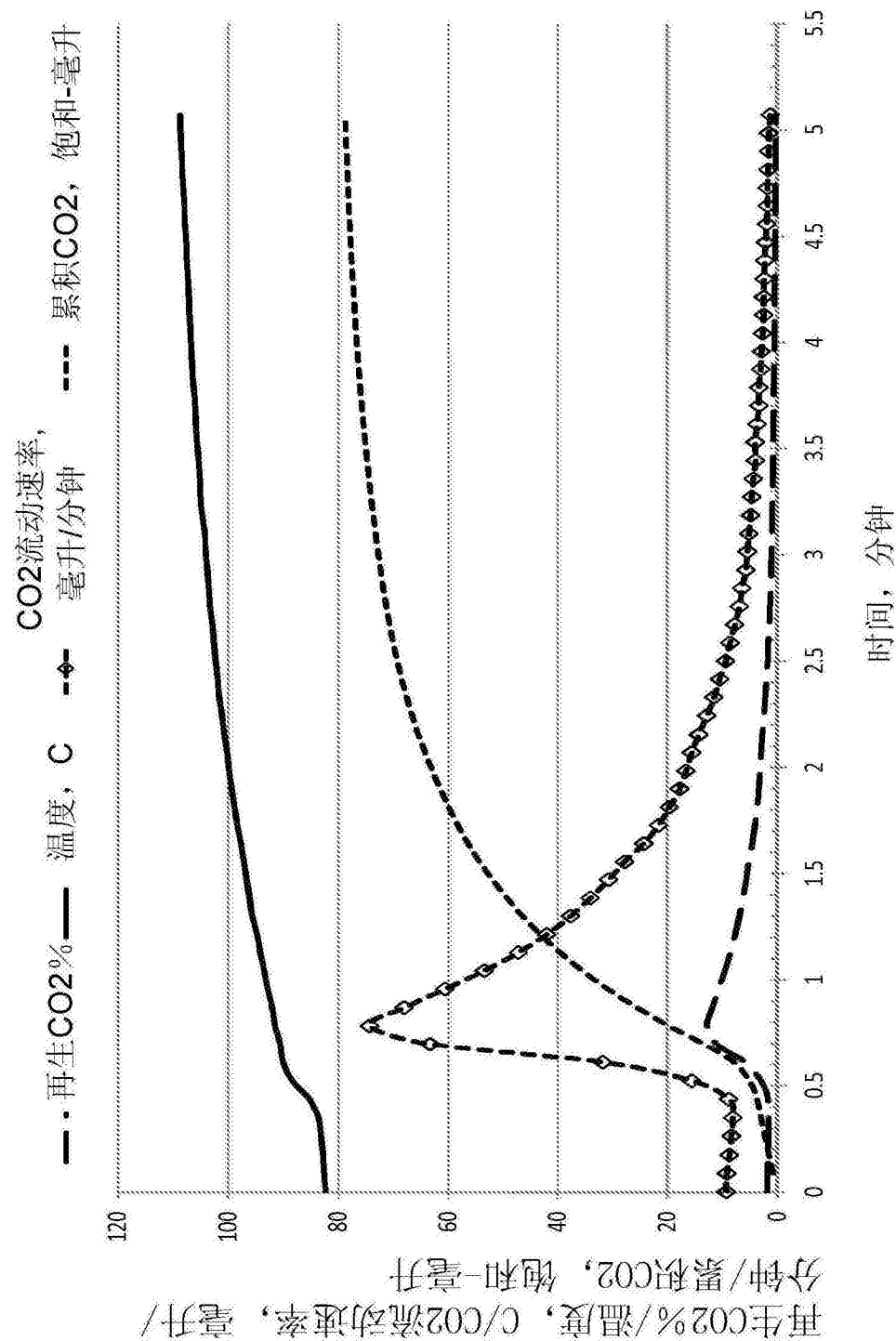


图8

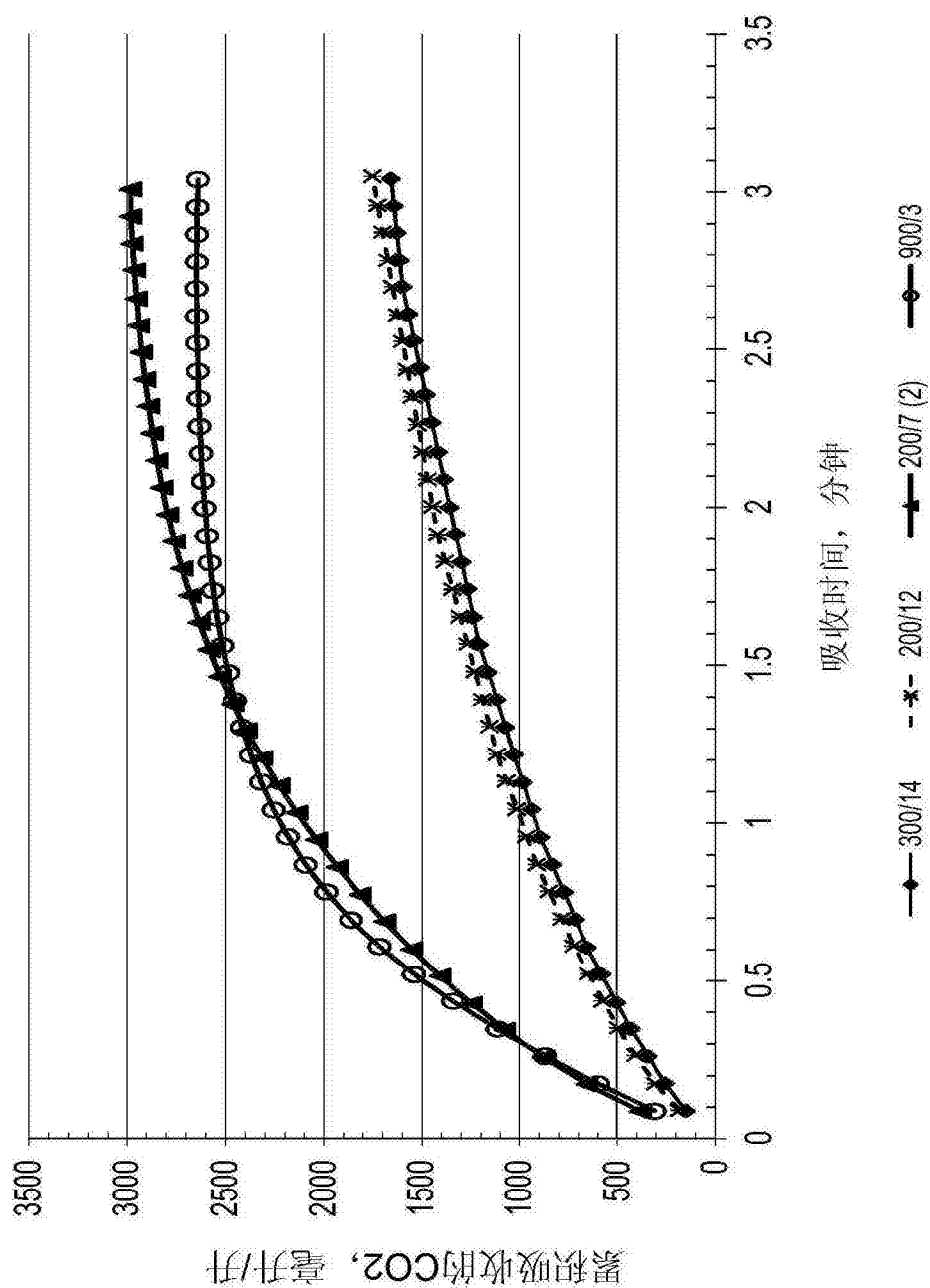


图9

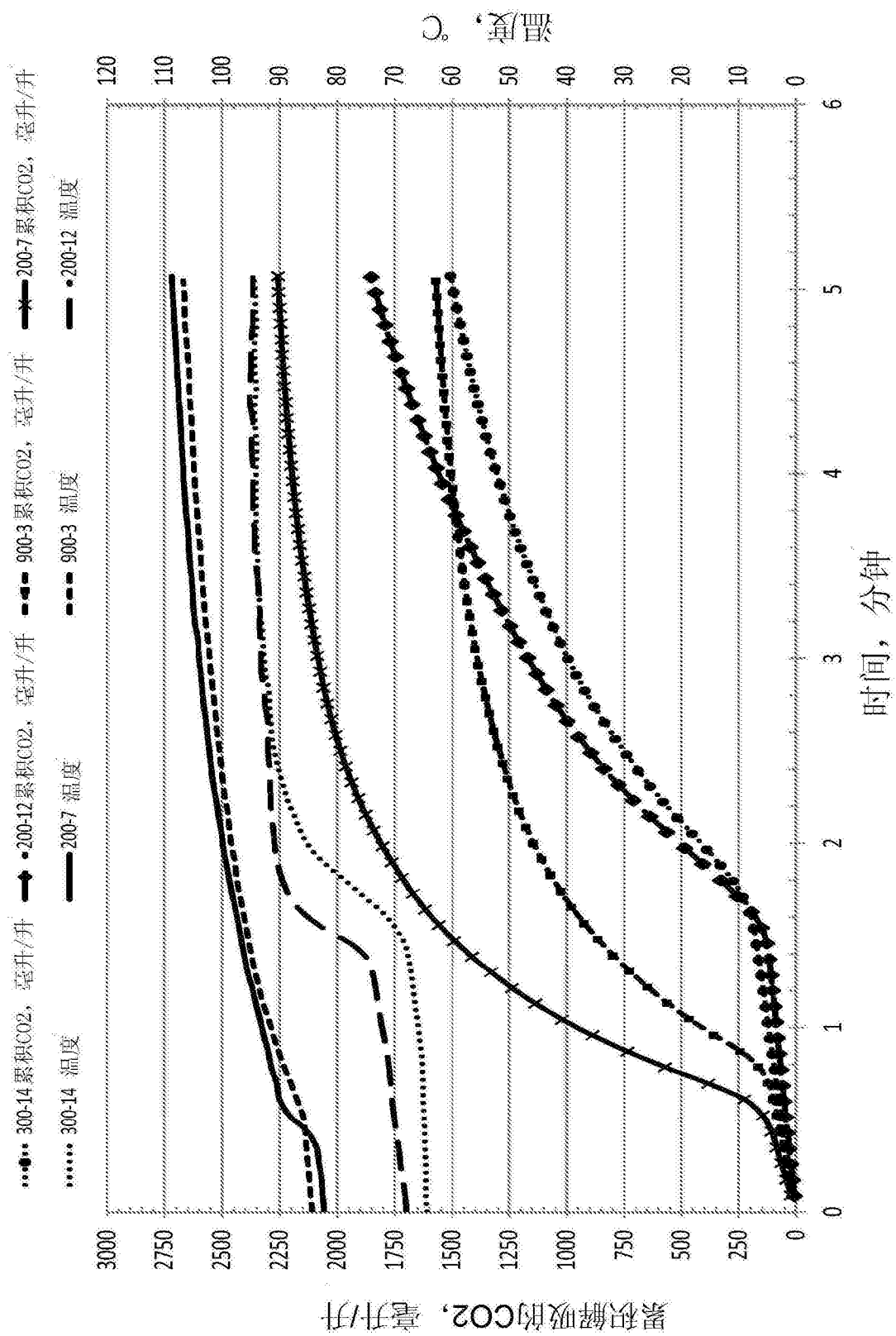


图10

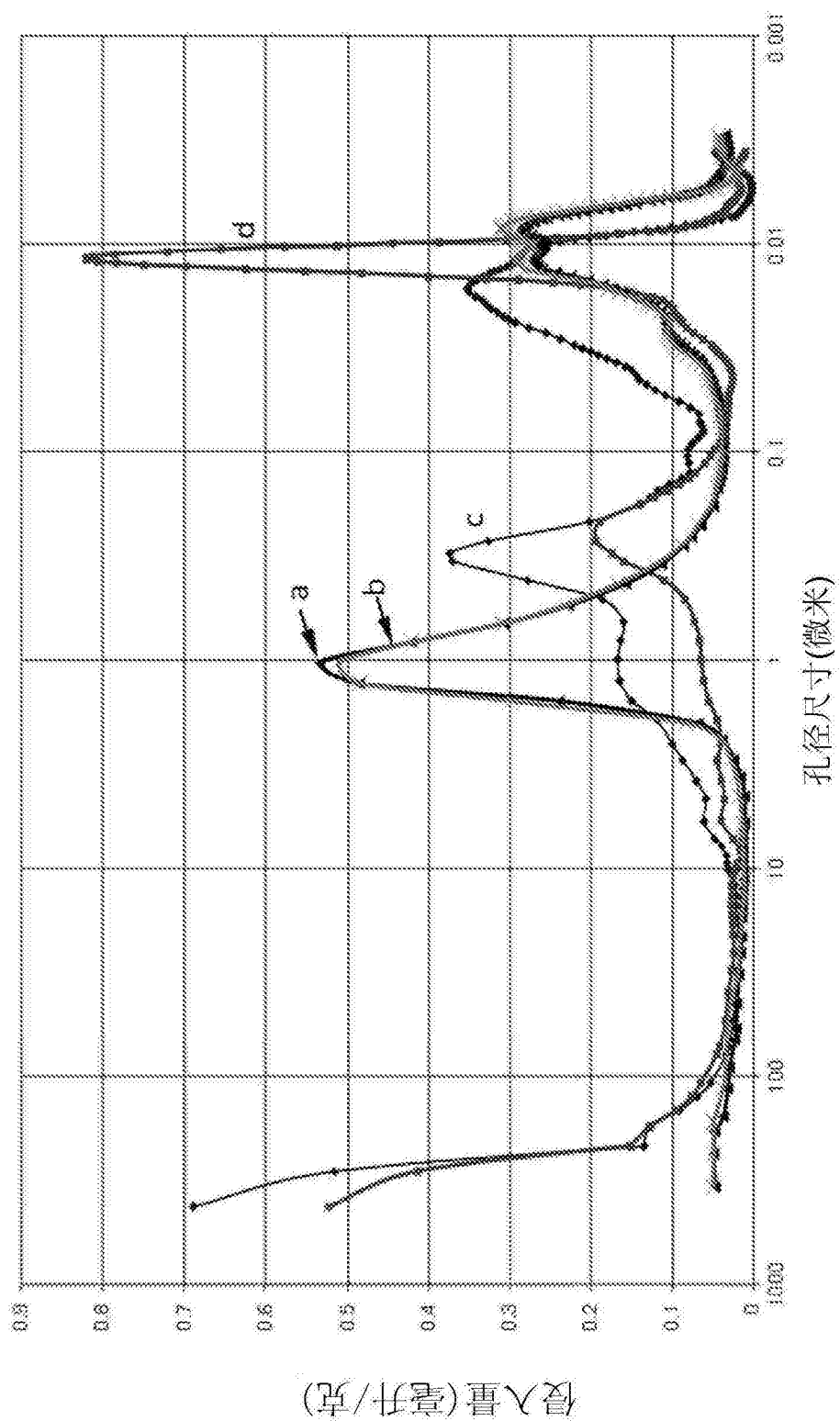


图11

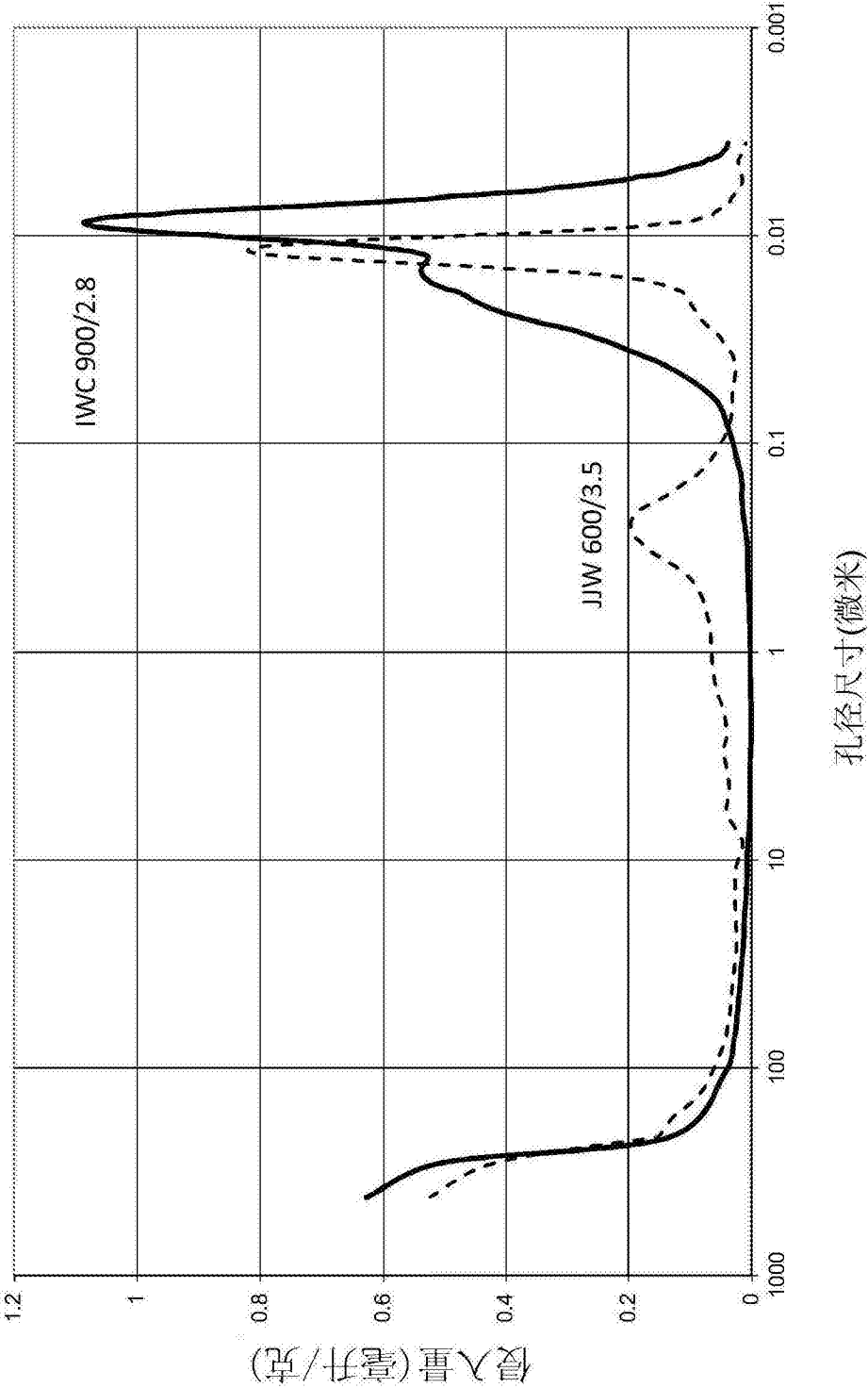


图12

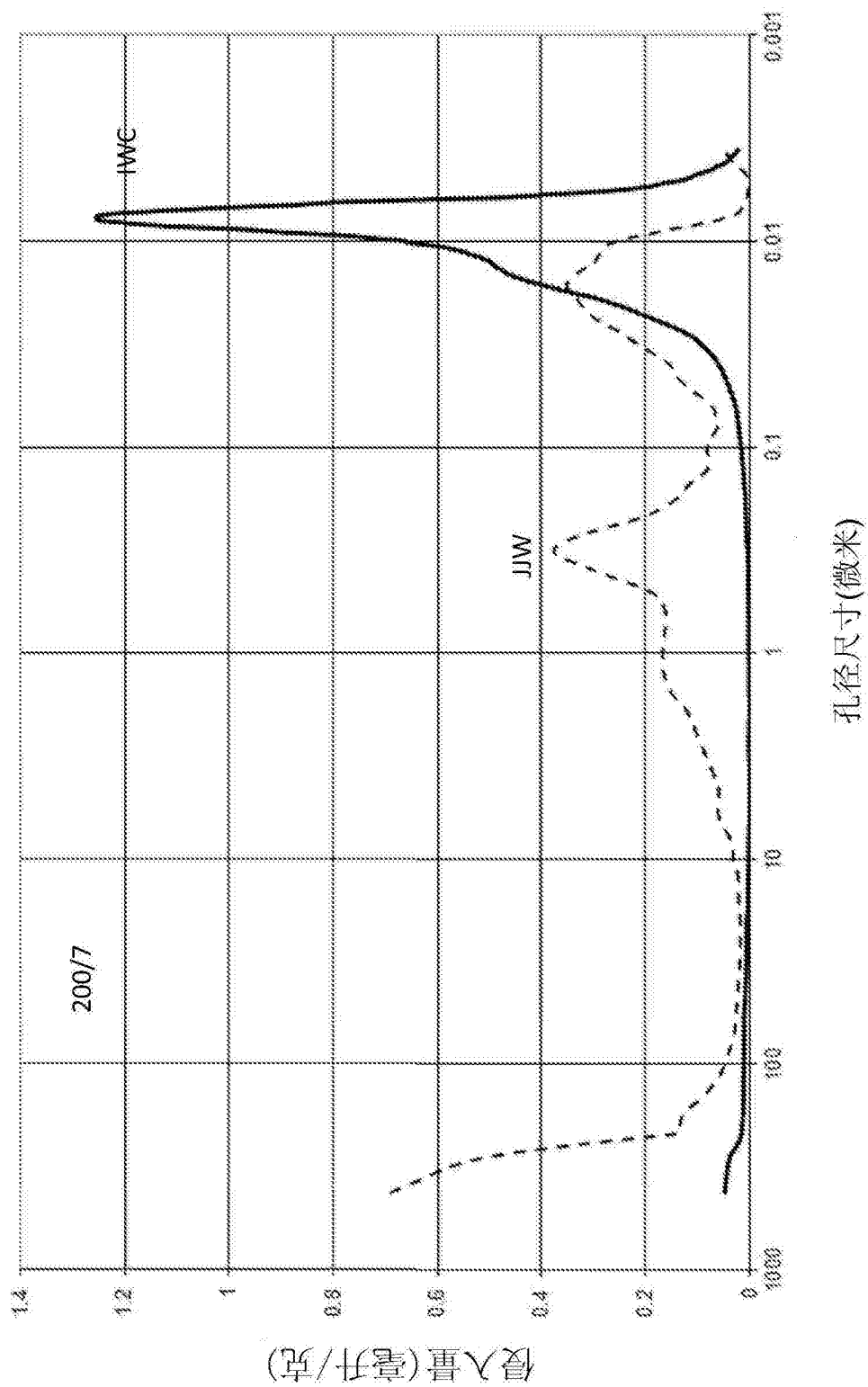


图13