



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108472624 B

(45) 授权公告日 2022.03.18

(21) 申请号 201680072897.6

(22) 申请日 2016.12.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108472624 A

(43) 申请公布日 2018.08.31

(30) 优先权数据
62/269,647 2015.12.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.12

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/066835 2016.12.15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/106448 EN 2017.06.22

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 M·S·文德兰德 B·A·贝耶尔曼

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 李勇 吕小羽

(51) Int.Cl.
B01J 20/10 (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104781652 A, 2015.07.15
CN 104797959 A, 2015.07.22

审查员 孙丹

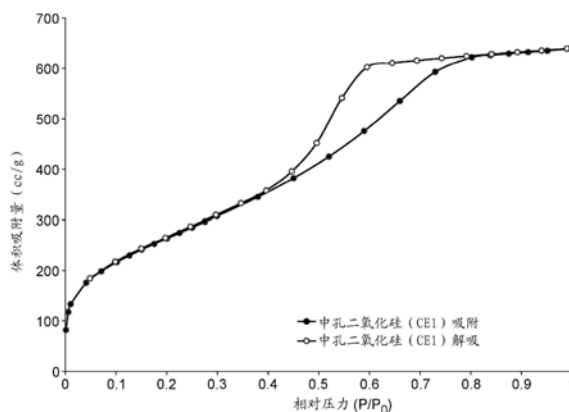
权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

用于含氮化合物的含金属吸附剂

(57) 摘要

本发明提供了含金属吸附剂材料,提供了制备含金属吸附剂材料的方法,使用含金属吸附剂材料的方法以及由于在含金属吸附剂材料上吸附碱性含氮化合物而得到的含金属络合物的复合材料。通过将二价金属掺入前体材料中来制备吸附剂材料,该前体材料通过用硅烷或二硅氮烷表面处理剂处理具有中孔的多孔硅质材料而形成。含金属吸附剂材料可用于捕获具有不大于150克/摩尔的分子量的碱性含氮化合物。



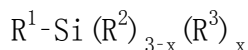
1. 一种用于碱性含氮化合物的含金属吸附剂,所述含金属吸附剂包含:

a) 前体,所述前体包括混合物的反应产物,所述混合物包含

1) 具有中孔的多孔硅质材料;以及

2) 表面处理剂,其量在0.1至4.5毫摩尔/克所述多孔硅质材料的范围内,所述表面处理剂包含

(a) 式 (I) 的硅烷



(I)

其中

R^1 为烃或氟代烃基团;

R^2 为可水解基团;

R^3 为不可水解基团;

x 为等于0、1或2的整数;或

(b) 式 (II) 的二硅氮烷



(II)

其中每个 R^4 为烃基团;或

(c) 所述式 (I) 的硅烷和所述式 (II) 的二硅氮烷的混合物;以及

b) 掺入所述前体中的二价锌金属,其量基于所述吸附剂的总重量计等于至少10重量%,

其中所述含金属吸附剂吸附碱性含氮化合物,所述碱性含氮化合物选自氨、肼化合物、胺化合物、饱和含氮杂环化合物以及不饱和含氮杂环化合物。

2. 根据权利要求1所述的含金属吸附剂,其中所述多孔硅质材料具有孔,并且其中至少50体积%的所述孔为中孔。

3. 根据权利要求1所述的含金属吸附剂,其中掺入所述前体中的二价锌金属的量在基于所述吸附剂的总重量计10重量%至50重量%的范围内。

4. 根据权利要求1所述的含金属吸附剂,其中掺入所述前体中的所述二价锌金属的量在基于所述吸附剂的总重量计15重量%至50重量%的范围内。

5. 根据权利要求1所述的含金属吸附剂,其中所述吸附剂还包含掺入所述前体中的酸碱指示剂。

6. 一种复合物,包含根据权利要求1至5中任一项所述的含金属吸附剂,其中所述二价锌金属与所述至少一种碱性含氮化合物络合,所述碱性含氮化合物选自氨、肼化合物、胺化合物、饱和含氮杂环化合物以及不饱和含氮杂环化合物。

7. 根据权利要求6所述的复合物,其中所述多孔硅质材料具有孔,并且其中至少50体积%的所述孔为中孔。

8. 根据权利要求6所述的复合物,其中所述复合物还包含不呈所述金属络合物的形式的二价锌金属。

9. 根据权利要求6所述的复合物,其中所述二价锌金属的总量在基于所述复合物的总重量计10重量%至50重量%的范围内。

10. 根据权利要求6所述的复合物,其中所述碱性含氮化合物具有不大于150克/摩尔的分子量。

11. 根据权利要求6所述的复合物,其中所述碱性含氮化合物为氨、肼化合物、胺化合物或含氮杂环化合物。

12. 一种捕获碱性含氮化合物的方法,所述方法包括:

a) 提供根据权利要求1至5中任一项所述的含金属吸附剂;以及

b) 将所述含金属吸附剂暴露于碱性含氮化合物以形成含金属络合物的复合物,其中所述含氮化合物选自氨、肼化合物、胺化合物、饱和含氮杂环化合物以及不饱和含氮杂环化合物。

用于含氮化合物的含金属吸附剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2015年12月18日提交的美国临时专利申请No.62/269647的权益,该临时专利申请的公开内容全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本文描述了含金属吸附剂材料、制备含金属吸附剂材料的方法、在含金属吸附剂材料上吸附碱性含氮化合物的方法、以及由于在含金属吸附剂材料上吸附碱性含氮化合物而得到的复合材料。

背景技术

[0004] 氨是常用的化学物质并且存在于许多不同的环境中。例如,在其中无水氨用作肥料或其中存在动物排泄物但可能通风不足的农场里,或在使用含氨清洁剂的办公室和房屋中,氨在多种制造位点处存在以用于广泛范围的化学反应。

[0005] 氨蒸气可造成显著的健康风险。例如,在美国,OSHA已经为氨蒸气设定25份每百万的八小时暴露限值,并且NIOSH最近将IDLH(即刻威胁生命和健康)的水平从500份每百万降低至300份每百万。即,暴露于浓度大于300ppm的氨蒸气30分钟可导致死亡或对健康不可逆的损害。

[0006] 因为患病率和氨的潜在健康风险这两者,已经开发出各种呼吸产品以降低对这种化合物的暴露以及对其他挥发性含氮化合物诸如胺类的暴露。这些呼吸产品通常包含吸附剂,所述吸附剂可捕获氨或挥发性胺类,从而将它们从空气中去除。活性炭是最常用的吸附剂。活性炭是微孔的并且是通过物理吸附机制用于多种化合物诸如挥发性有机化合物(VOC)的良好吸附剂。物理吸附的化合物被吸附但不与活性炭的表面发生化学反应。

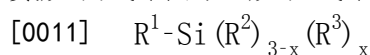
[0007] 不像许多挥发性有机化合物那样,氨和挥发性胺类通常没有通过物理吸附被有效地捕获。相反,氨和挥发性胺类通常通过化学吸附被更有效地捕获,其中化合物与吸附剂本身或者与浸渍到吸附剂中的化合物发生化学反应。已作出很多努力来用各种可与氨和挥发性胺类发生反应的材料浸渍活性炭。例如,已用各种无机酸诸如硫酸和磷酸浸渍活性炭。这些浸渍的无机酸的高腐蚀性使得难以制造这些吸附剂。常用金属盐诸如金属氯化物或金属乙酸盐替代这些酸性浸渍物。用金属盐浸渍的活性炭的容量可与用无机酸浸渍的活性炭相当。

[0008] 硅质材料已经用二价金属处理并且已经用于例如脱硫(参见Song等人的先进材料研究第926-930期第4322-4225页(2014年)(Advanced Materials Research,Vols.926-930,4322-4225(2014))中的文章),以从工业废水中回收氨(参见Yang等人膜第4期第40-54页(2014年)(Membranes,4,40-54(2014))中的文章),并与沸石材料结合以捕集和去除不需要的气体如氨、环氧乙烷、甲醛和一氧化二氮(参见美国专利7,559,981B2(Friday等人))。

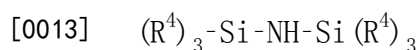
发明内容

[0009] 本文提供含金属吸附剂材料,其可吸附碱性含氮化合物(特别是在使用条件下易挥发的那些化合物)。更具体地,含金属吸附剂材料包括a)前体,其是用表面处理剂处理的多孔硅质材料,和b)掺入硅质前体材料中的二价金属。当含金属吸附剂材料吸附碱性含氮化合物时,在吸附剂材料内形成金属络合物。也就是说,含金属吸附剂材料和碱性含氮化合物的反应产物是含有金属络合物的复合材料。还提供了使用含金属吸附剂材料来捕获碱性含氮化合物的方法。

[0010] 在第一方面,提供了一种含金属吸附剂。含金属吸附剂包含a)前体和b)掺入前体中的二价金属,其量基于吸附剂的总重量计等于至少1重量%。该前体包括含有1)多孔硅质材料和2)表面处理剂的混合物的反应产物。多孔硅质材料具有中孔。表面处理剂以0.1至4.5毫摩尔/克多孔硅质材料的范围内的量加入。表面处理剂为式(I)的硅烷、式(II)的二硅氮烷或式(I)的硅烷和式(II)的二硅氮烷的混合物。



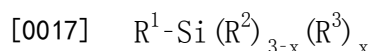
[0012] (I)



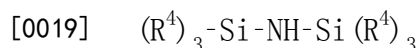
[0014] (II)

[0015] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。在式(II)中,每个 R^4 是烃基。

[0016] 在第二方面,提供了一种复合材料。该复合材料包含a)前体和b)掺入前体中的金属络合物,该金属络合物包括1)二价金属和2)至少一种碱性含氮化合物的反应产物。该前体包括含有1)多孔硅质材料和2)表面处理剂的混合物的反应产物。多孔硅质材料具有中孔。表面处理剂以0.1至4.5毫摩尔表面处理剂/克多孔硅质材料的范围内的量加入。表面处理剂为式(I)的硅烷、式(II)的二硅氮烷或式(I)的硅烷和式(II)的二硅氮烷的混合物。



[0018] (I)

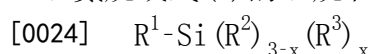


[0020] (II)

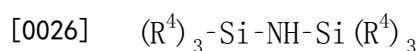
[0021] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。在式(II)中,每个 R^4 是烃基。

[0022] 在第三方面,提供了一种捕获碱性含氮化合物的方法。该方法包括提供如以上第一方面中所述的含金属吸附剂。该方法还包括将含金属吸附剂暴露于碱性含氮化合物以形成含金属络合物的复合物。

[0023] 在第四方面,提供了一种制备含金属吸附剂的方法。该方法包括提供具有中孔的多孔硅质材料。该方法还包括用表面处理剂处理多孔硅质材料以形成前体,其中处理包括加入0.1至4.5毫摩尔表面处理剂/克多孔硅质材料。表面处理剂为式(I)的硅烷、式(II)的二硅氮烷或式(I)的硅烷和式(II)的二硅氮烷的混合物。



[0025] (I)



[0027] (II)

[0028] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。在式(II)中,每个 R^4 是烃基。该方法还进一步包括将二价金属以基于吸附剂的总重量计等于至少1重量%的量掺入前体中。

附图说明

[0029] 图1是示例性多孔硅质材料在77°K和高达 0.98 ± 0.01 的相对压力下氮吸附和解吸等温线的图。

[0030] 图2是示出对于示例性多孔硅质材料通过非局部密度泛函理论计算的累积孔体积和孔径分布的图。

具体实施方式

[0031] 本文提供了含金属吸附剂材料,提供了制备含金属吸附剂材料的方法,使用含金属吸附剂材料的方法以及由于在含金属吸附剂材料上吸附碱性含氮化合物而得到的含金属络合物的复合材料。吸附剂材料通过将二价金属掺入通过用硅烷和/或二硅氮烷表面处理剂处理多孔硅质材料而形成的前体材料中来制备。多孔硅质材料具有中孔。含金属吸附剂材料可用于捕获碱性含氮化合物,诸如具有不大于150克/摩尔的分子量的那些。该捕获导致形成含有掺入的金属络合物的复合材料。

[0032] 术语“一个”、“一种”和“该”、“所述”可互换使用,其中“至少一个(种)”意指一个(种)或多个(种)所述要素。

[0033] 术语“和/或”是指任一者或两者。例如,“A和/或B”是指仅A、仅B、或A和B两者。

[0034] 术语“吸附着”以及诸如“吸附”、“被吸附”以及“吸着”的类似词语是指通过吸附、吸收或两者将第一物质(例如气体,诸如挥发性胺化合物)加入到第二物质(例如多孔材料)。同样,术语“吸附剂”是指通过吸附、吸收或两者吸附第一物质的第二物质。

[0035] 多孔材料诸如多孔硅质材料和多孔吸附剂材料可基于其孔的大小来表征。术语“微孔”是指直径小于2纳米的孔。术语“中孔”是指直径在2至50纳米范围内的孔。术语“大孔”是指直径大于50纳米的孔。多孔材料的孔隙率可由低温条件(例如77°K下的液氮)下多孔材料吸附惰性气体(诸如氮气或氩气)的吸附等温线来确定。吸附等温线通常通过在约 10^{-6} 至约 0.98 ± 0.01 范围内的多种相对压力下测量多孔材料所吸附的惰性气体诸如氮气或氩气的量而获得。然后采用各种方法分析等温线,诸如采用BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算比表面积,以及诸如采用密度泛函理论(DFT)表征孔隙率和孔径分布。

[0036] 术语“表面积”是指材料表面(包括可触及的孔的内表面在内)的总面积。表面积通常由通过测量在相对压力范围内在低温条件(即,77°K)下吸附于材料表面上的惰性气体(诸如氮气或氩气)的量所获得的吸附等温线来计算。术语“BET比表面积”是每克材料的表面积,通常采用BET法在0.05至0.3的相对压力范围内由惰性气体的吸附等温线数据计算得出。

[0037] 术语“二价金属”是指具有+2的氧化态的金属。二价金属通常来自IUPAC元素周期表的第2族或第6族至第12族。为避免混淆,第2族具有铍作为其最轻成员,第6族具有铬作为其最轻成员,第7族具有锰作为其最轻成员,第8族具有铁作为其最轻成员,第9族具有钴作

为其最轻成员,第10族具有镍作为其最轻成员,第11族具有铜作为其最轻成员,并且第12族具有锌作为其最轻成员。二价金属可以为金属盐、金属络合物、金属氧化物等的形式。

[0038] 术语“前体”和“前体材料”可互换使用。

[0039] 术语“吸附剂材料”、“吸附剂”、“含金属吸附剂材料”和“含金属吸附剂”可互换使用。

[0040] 术语“硅质材料”和“多孔硅质材料”可互换使用。

[0041] 术语“烷基”是指作为烷烃基团的一价基团。烷基基团可具有1至20个碳原子并可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。当烷基为直链时,其可具有1至20个碳原子。当烷基为支链的或环状的时,其可具有3至20个碳原子。烷基可具有至少1个碳原子、至少2个碳原子、至少3个碳原子、或至少4个碳原子。烷基可具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多16个碳原子、至多12个碳原子、至多10个碳原子、至多8个碳原子、或至多6个碳原子。

[0042] 术语“亚烷基”是指为烷烃的基团的二价基团。亚烷基可具有1至20个碳原子并且可以是直链、支链、环状或它们的组合。当亚烷基为直链时,其可具有1至20个碳原子。当亚烷基为支链或环状时,其可具有3至20个碳原子。亚烷基可具有至少1个碳原子、至少2个碳原子、至少3个碳原子、或至少4个碳原子。亚烷基可具有至多20个碳原子、至多18个碳原子、至多16个碳原子、至多12个碳原子、至多10个碳原子、至多8个碳原子、或至多6个碳原子。

[0043] 术语“烷氧基”是指具有直接键合到烷基基团的氧基基团的一价基团。换句话说,烷氧基是式-OR的基团,其中R是烷基。包含在烷氧基中的烷基的碳原子数与上述相同。

[0044] 术语“芳基”是指作为芳族碳环化合物的基团的一价基团。芳基基团具有至少一个芳族碳环并可具有1至5个连接至或耦合至芳族碳环的任选的环。所述另外的环可为芳族的、脂族的、或它们的组合。芳基可具有5至20个碳原子、6至20个碳原子、6至16个碳原子、6至12个碳原子、或6至10个碳原子。

[0045] 术语“亚芳基”是指作为芳族碳环化合物的基团的二价基团。亚芳基具有至少一个芳族碳环并且可具有1至5个连接至或耦合至芳族碳环的任选的环。另外的环可以是芳香族的、脂族的或它们的组合。亚芳基可具有5至20个碳原子、6至20个碳原子、6至16个碳原子、6至12个碳原子、或6至10个碳原子。

[0046] 术语“芳氧基”是指式- OAr 的一价基团,其中Ar是如上定义的芳基。

[0047] 术语“芳烷基”是指被芳基取代的烷基。烷基和芳基与上述相同。芳烷基可由式- $\text{R}^{\text{a}}\text{-Ar}$ 表示,其中 R^{a} 是如上所述的亚烷基并且Ar是如上所述的芳基。

[0048] 术语“烷芳基”是指被烷基取代的芳基。芳基和烷基与上述相同。烷芳基可以由式- $\text{Ar}^1\text{-R}$ 表示,其中 Ar^1 是如上所述的亚芳基并且R是如上所述的烷基。

[0049] 术语“芳烷氧基”是指式- $\text{O-R}^{\text{a}}\text{-Ar}$ 的基团,其中 R^{a} 是如上所述的亚烷基并且Ar是如上所述的芳基。

[0050] 术语“烷芳氧基”是指式- $\text{O-Ar}^1\text{-R}$ 的基团,其中 Ar^1 是如上所述的亚芳基并且R是如上所述的烷基。

[0051] 术语“酰氧基”是指式- O(CO)R^{b} 的一价基团,其中 R^{b} 是烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。烷基、芳基、烷芳基和芳烷基与上述相同。

[0052] 术语“卤素”是指卤素原子,诸如氟、溴、碘或氯。如果作为反应性甲硅烷基的一部分,则卤素基团通常是氯。

[0053] 术语“可水解基团”是指可在大气压条件下与水反应的基团。可水解基团通常在其反应时转化为羟基。羟基基团常常经历进一步的反应。典型的可水解基团包括但不限于烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、烷芳氧基、酰氧基或卤素。如本文所用,该术语通常用来指键合到甲硅烷基基团中的硅原子的一个或多个基团。烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、烷芳氧基、酰氧基和卤素基团与上述相同。

[0054] 术语“不可水解基团”是指在大气压条件下不能与水反应的基团。典型的不可水解基团包括但不限于氢、烷基、芳基、烷芳基和芳烷基。如本文所用,该术语通常用来指键合至甲硅烷基基团中的硅原子的一个或多个基团。烷基、芳基、烷芳基和芳烷基与上述相同。

[0055] 术语“室温”是指在20℃至30℃范围内或在20℃至25℃范围内的温度。

[0056] 在一个方面,提供了一种含金属吸附剂。在另一方面,提供了一种制备含金属吸附剂的方法。含金属吸附剂包含a) 前体和b) 掺入前体中的二价金属,其量基于吸附剂的总重量计等于至少1重量%。前体通过用表面处理剂处理具有中孔的多孔硅质材料而形成。表面处理剂包括硅烷、二硅氮烷或它们的混合物。

[0057] 具有中孔的任何多孔硅质材料可与表面处理剂反应以形成前体。术语“前体”和“前体材料”可互换使用。多孔硅质材料具有中孔(即,硅质材料是中孔的),其是直径在2纳米至50纳米范围内的孔。多孔硅质材料内的所有孔的平均孔径通常在中孔尺寸范围内(即,平均孔径在2纳米至50纳米范围内)。平均孔径通常在2纳米至40纳米、2纳米至30纳米、2纳米至20纳米、或2纳米至10纳米范围内。在下面的实施例部分中描述了用于计算平均孔径的方法。

[0058] 通常,多孔硅质材料的总孔体积的至少50体积%可归因于中孔。在一些实施方案中,多孔硅质材料的总孔体积的至少55体积%、至少60体积%、至少65体积%、至少70体积%、至少75体积%、至少80体积%、至少85体积%、或至少90体积%归因于中孔。下面的实施例部分描述了用于计算体积百分比的方法。

[0059] 多孔硅质材料的总孔体积通常为至少0.5cm³/g、至少0.6cm³/g、至少0.7cm³/g、至少0.8cm³/g、或至少0.9cm³/g。孔体积可以是例如至多1.5cm³/g或更高、至多1.4cm³/g、至多1.3cm³/g、至多1.2cm³/g、至多1.1cm³/g、或至多1.0cm³/g。

[0060] 多孔硅质材料的比表面积通常为至少50m²/g、至少100m²/g、至少200m²/g或至少300m²/g。比表面积可为至多1000m²/g或更高、至多900m²/g、至多800m²/g、至多700m²/g、至多600m²/g、或至多500m²/g。

[0061] 一些示例性的多孔(例如中孔)硅质材料可使用与H.Böttcher等人在先进材料的第11卷第2期第138-141页(1999年)的文章中描述的相似的方法形成。更具体地,可使用溶胶凝胶技术来形成多孔硅质材料。四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷或它们的混合物可在有机溶剂存在下水解。当溶胶形成时,一些有机溶剂可陷入溶胶内。随后可通过干燥溶胶来去除有机溶剂,导致形成具有预先存在有机溶剂的孔的凝胶(例如干凝胶)。

[0062] 用于制备凝胶的合适的四烷氧基硅烷和三烷氧基硅烷通常具有式(III)。

[0063] $(R^5)_ySi(R^6)_{4-y}$

[0064] (III)

[0065] 式(III)中,R⁵是烷基或氢;并且R⁶是烷氧基或卤素基团。以上描述了合适的烷基、烷氧基和卤素基团。变量y是等于0或1的整数。

[0066] 在式 (III) 的一些实施方案中, R^5 是烷基, R^6 是烷氧基或氯, 且变量 y 等于 1。 R^5 烷基和 R^6 烷氧基通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子、或 1 至 3 个碳原子。例如, 式 (III) 化合物可以是, 三烷氧基 (烷基) 硅烷, 诸如三甲氧基 (甲基) 硅烷、三乙氧基 (甲基) 硅烷、三乙氧基 (乙基) 硅烷、三乙氧基 (正丙基) 硅烷、三乙氧基 (异-丁基) 硅烷、三丙氧基 (甲基) 硅烷、异辛基三乙氧基硅烷、三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、或三氯甲基硅烷。

[0067] 在其它实施方案中, R^6 是烷氧基或氯, 并且 y 等于 0 (即, 不存在 R^5 基团)。 R^6 烷氧基通常具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子、或 1 至 3 个碳原子。例如, 式 (III) 的化合物可以是四烷氧基硅烷, 诸如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、或四氯化硅。

[0068] 式 (III) 的化合物最初与有机溶剂混合。通常选择有机溶剂以与式 (III) 的化合物混溶 (即溶解) 并且通过干燥容易地从溶胶中去除。示例性的有机溶剂包括但不限于低级链烷醇的醇 (例如乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇、甲氧基丙醇和 2-乙基醇), 酮 (例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮和甲基正丁基酮), 酯 (例如乙酸丁酯、乙酸 2-乙氧基乙酯和乙酸 2-乙基己酯), 以及醚 (例如四氢呋喃、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、乙二醇二丁基醚、丙二醇单甲基醚、二甘醇单丁基醚、二甘醇二丁基醚、二丙二醇单乙基醚和二丙二醇单丁基醚)。

[0069] 式 (III) 化合物和有机溶剂的混合物通常具有调节至 2 至 4 范围内的 pH 值。虽然可使用任何合适的酸, 但酸通常是无机酸, 诸如例如盐酸、硝酸、磷酸或硫酸。在调节混合物的 pH 值之前, 通常用水稀释酸。

[0070] 包含在混合物 (例如, 式 (III) 化合物、稀酸和有机溶剂的混合物) 中的有机溶剂的量可影响所形成的多孔硅质材料的孔体积。也就是说, 混合物中较大体积的有机溶剂倾向于导致多孔硅质材料中较高的孔体积。该混合物通常包含至少 20 体积% 的有机溶剂。在一些实施方案中, 有机溶剂的量为混合物的至少 30 体积%、至少 40 体积%、或至少 50 体积%。上限通常为 90 体积%。如果体积% 较高, 则形成的多孔硅质材料的量可能不期望地较低。混合物中有机溶剂的体积% 可为至多 85 体积%、至多 80 体积%、至多 75 体积%、至多 70 体积%、至多 65 体积%、至多 60 体积%、或至多 55 体积%。

[0071] 在将混合物老化数小时后, 将 pH 增加至 7 或更高。可使用任何合适的碱 (例如稀释的氢氧化铵或可溶于混合物中的胺)。碱的加入导致式 (III) 化合物的水解和凝胶的形成。即, 形成通过 -O-Si-O- 键连接在一起的三维网络。凝胶通常在加入碱的几分钟内形成。可收集得到的凝胶 (例如通过过滤)。

[0072] 然后干燥凝胶以去除凝胶中的有机溶剂。典型地, 选择干燥温度以有效去除有机溶剂。去除有机溶剂导致硅质材料内的孔。通常选择干燥温度高于有机溶剂的沸点。在一些实施方案中, 干燥温度选择为比有机溶剂的沸点高至少 10℃、高至少 20℃、或高至少 30℃。通常, 将干燥温度设定在第一温度以去除大部分有机溶剂, 然后在第二较高温度下去除任何残留的水。任一步骤的干燥温度可以是例如至多 150℃、至多 140℃、至多 130℃、至多 120℃、至多 110℃、或至多 100℃。

[0073] 其它示例性多孔硅质材料可通过将金属硅酸盐水溶液 (例如硅酸钠水溶液) 与酸 (例如硫酸) 混合、沉淀钠盐、使混合物达到碱性 pH, 并且老化足够长的时间以在致孔剂 (例如有机溶剂) 存在下形成凝胶来形成。例如在美国专利 7,559,981 B2 (Friday 等人) 中进一步描述了该制备方法。

[0074] 多孔硅质材料的另一个示例可由胶体二氧化硅溶胶制备,诸如平均粒度在2纳米至50纳米范围内的那些。溶胶可以是酸或碱稳定的。这种二氧化硅可从纳尔科公司(美国伊利诺斯州内珀维尔)(Nalco Company (Naperville, IL, USA))商购获得,并且包括例如NALCO 2326和NALCO 2327。通过加入酸或碱可将溶胶的pH调节至5至8范围内。该pH调节导致二氧化硅颗粒的去稳定化和随后的聚集。可收集并干燥聚集的二氧化硅颗粒。

[0075] 各种类型的中孔硅质材料可商购获得。一些硅质材料具有规则的中孔排列。示例包括涉及由美孚石油公司(Mobil Oil Corporation)的研究人员开发的硅质材料的MCM-41(即,物质No.41的移动组合物)和MCM-48(即,物质No.48的移动组合物)。另一个示例是SBA-15(即Santa Barbara Amorphous No.15),其是指由圣巴巴拉市加利福尼亚大学(the University of California, Santa Barbara)的研究人员开发的硅质材料。另一个示例是M41S,它是指由埃克森美孚(ExxonMobil)研究人员开发的硅质材料。至少MCM-41和SBA-15可从西格玛奥德里奇(圣路易斯,密苏里州,美国)(Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, USA))获得。

[0076] 其它多孔硅质材料(例如硅胶)可例如以商品名DAVISIL购自WR格雷斯公司(哥伦比亚市,马里兰州,美国)(W.R. Grace and Company (Columbia, MD, USA))。多孔硅质材料可得自,例如具有6纳米(DAVISIL LC60A)、15纳米(DAVISIL LC150A)、25纳米(DAVISIL LC250A)和50纳米(DAVISIL LC500A)的平均孔径。还有其它多孔硅质材料包括硅胶,该硅胶可以商品名LICHROPREP商购自物料收获有限公司(英国剑桥)(Material Harvest Limited (Cambridge, England)), SiliCycle公司(加拿大魁北克市)(SiliCycle Inc. (Quebec City, Canada))以及默克密理博(德国达姆施塔特)(EMD Millipore (Darmstadt, Germany))。

[0077] 在一些实施方案中,可在与表面处理剂反应以形成前体材料之前将酸碱指示剂加入到多孔硅质材料中。也就是说,后来形成的前体材料和吸附剂两者都可包含酸碱指示剂。酸碱比色指示剂是一种化合物(通常为有机染料),当其从酸性形式转变为碱性形式时,它会改变颜色。通常选择酸碱比色指示剂以具有小于将吸附在吸附剂材料上的含氮化合物的 pK_b 的 pK_b 。也就是说,酸碱比色指示剂经过选择,以在已经达到或快要达到用于吸附含氮化合物的吸附剂的全部或大部分容量时从第一颜色变为第二颜色。如本文所用,术语“快要达到”是指已经达到容量的至少60%或更多(即,至少60%或更多的可用吸附位点已经用于含氮化合物的吸附)。例如,至少70%、至少80%、至少90%或至少95%的吸附位点已经用于含氮化合物的吸附。

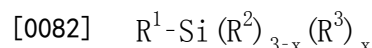
[0078] 知道待吸附的含氮化合物的 pK_b ,本领域技术人员可容易地选择具有较低 pK_b 值的酸碱比色指示剂。在一些应用中,含氮化合物的 pK_b 值与酸碱比色指示剂的 pK_b 之间的差值为至少1、至少2、至少3、或至少4。酸碱比色指示剂的 pK_b 通常在3至10范围内。

[0079] 示例性酸碱比色指示剂包括但不限于甲基红、溴二甲苯酚蓝、副品红、柯衣定、百里酚蓝、甲基黄、溴苯基蓝、刚果红、甲基橙、溴甲酚绿、石蕊精、溴甲酚紫、溴百里酚蓝、酚红、中性红、萘酚酞、甲酚红、酚酞以及百里酚酞。

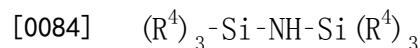
[0080] 可使用任何合适的方法将酸碱比色指示剂加入到多孔硅质材料中。在一些实施方案中,将多孔硅质材料浸泡在酸碱比色指示剂的溶液中至少10分钟、至少20分钟、至少30分钟、至少1小时、至少2小时、至少4小时、或至少8小时。通常,浸泡溶液包含约1毫克酸碱指示

剂/克多孔硅质材料。

[0081] 使多孔硅质材料与表面处理剂反应。表面处理剂为式 (I) 的硅烷、式 (II) 的二硅氮烷或式 (I) 的硅烷和式 (II) 的二硅氮烷的混合物。



[0083] (I)



[0085] (II)

[0086] 在式 (I) 中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团, 并且 x 是等于 0、1 或 2 的整数。在式 (II) 中, 每个 R^4 是烃基。表面处理剂通常是一种或多种式 (I) 化合物、一种或多种式 (II) 化合物、或者一种或多种式 (I) 化合物加上一种或多种式 (II) 化合物的混合物。至少在一些实施方案中, 如果使用多于一种表面处理剂, 则多种表面处理剂通常具有式 (I)。

[0087] 式 (I) 中的基团 R^1 是烃或氟代烃基团。该基团通常提供或增强通过使式 (I) 化合物与多孔硅质材料反应形成的前体表面的疏水特性。如本文所用, 术语“烃”是指仅包含碳原子和氢原子的基团。如本文所用, 术语“氟代烃”是指其中烃基的至少一个氢原子已被氟原子取代的基团。烃基或氟代烃基可以是饱和的、部分不饱和的或不饱和的 (例如芳族的)。合适的烃基是一价的并且包括例如烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。合适的氟代烃基是一价的并且包括例如氟代烷基 (即被一个或多个氟基团取代的烷基)、氟代芳基 (即被一个或多个氟基团取代的芳基)、氟代芳烷基 (即被一个或多个氟基团取代的芳烷基) 和氟代烷芳基 (即被一个或多个氟基团取代的烷芳基)。在许多实施方案中, R^1 为烷基、氟代烷基、芳基、氟代芳基、芳烷基、氟代芳烷基、烷芳基或氟代烷芳基。在大多数实施方案中, 烃或氟代烃基团不与多孔硅质材料的表面、与二价金属或与含氮化合物反应。

[0088] 式 (I) 中的基团 R^2 是可水解基团。可水解基团是表面处理剂与多孔硅质材料 (例如, 与多孔硅质材料的表面上的羟基) 的反应位点。当可水解基团与多孔硅质材料的表面反应时, 形成将表面处理剂附着到多孔硅质材料的 -O-Si-O- 键。可水解基团可以是烷氧基、芳氧基、烷芳氧基、芳烷氧基、酰氧基或卤素。这些基团与上文所述相同。在很多实施方案中, R^2 是烷氧基或卤素。

[0089] 式 (I) 中的基团 R^3 是不可水解的基团。典型的不可水解基团包括但不限于氢、烷基、芳基、烷芳基和芳烷基。这些基团与上文所述相同。在许多实施方案中, R^3 是氢、烷基或不存在 (x 等于 0)。

[0090] 在式 (I) 的一些实施方案中, R^1 是烷基、氟代烷基、芳基、氟代芳基、芳烷基、氟代芳烷基、烷芳基或氟代烷芳基; 每个 R^2 是烷氧基或卤素; 并且 x 等于 0 (R^3 不存在)。通常, 烷氧基 R^2 基团具有 1 至 10 个碳原子、1 至 6 个碳原子、1 至 4 个碳原子、或 1 至 3 个碳原子, 并且卤素 R^2 基团为氯。示例包括但不限于三甲氧基 (甲基) 硅烷、三甲氧基 (3,3,3-三氟丙基) 硅烷、三甲氧基 (丙基) 硅烷、三甲氧基 (异丁基) 硅烷、三乙氧基 (甲基) 硅烷、三乙氧基 (乙基) 硅烷、三甲氧基 (苯基) 硅烷、三丙氧基 (甲基) 硅烷、三甲氧基 (2-苯乙基) 硅烷、三乙氧基 (环戊基) 硅烷、三甲氧基 (异辛基) 硅烷、三乙氧基 (五氟苯基) 硅烷、三乙氧基 (苯基) 硅烷、三乙氧基 (对甲苯基) 硅烷、三乙氧基 (1H,1H,2H,2H-全氟辛基) 硅烷、三乙氧基 (十二烷基) 硅烷、三甲氧基 (十六烷基) 硅烷和三乙氧基 (正十八烷基) 硅烷、甲基氯硅烷、乙基三氯硅烷、丁基三氯硅

烷、三氯(辛基)硅烷和三氯苯基硅烷。

[0091] 在式(I)的其它实施方案中, R^1 是烷基、氟代烷基、芳基、氟代芳基、芳烷基、氟代芳烷基、烷芳基或氟代烷芳基;每个 R^2 是烷氧基或卤素;每个 R^3 独立地为氢或烷基;并且x等于1或2。通常,烷氧基 R^2 基团具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子、或1至3个碳原子,并且卤素 R^2 基团为氯。另外,烷基 R^3 基团通常具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子或1至3个碳原子。

[0092] 其中 R^1 为烷基或芳基, R^2 为卤素或烷氧基且每个 R^3 独立地为氢或甲基的式(I)的示例包括但不限于二氯甲基硅烷、氯二甲基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、二乙氧基(甲基)苯基硅烷、二甲氧基(甲基)辛基硅烷和氯苯基硅烷。

[0093] 式(II)的表面处理剂可用于代替式(I)的表面处理剂或与其组合。在式(II)中,每个 R^4 基团是烃基。合适的烃基是一价的并且包括例如烷基、芳基、芳烷基和烷芳基。这些基团与上文所述相同。

[0094] 在式(II)的表面处理剂的许多实施方案中,每个 R^4 基团是烷基。在一些具体的实施方案中,每个 R^4 基团具有1至10个碳原子、1至6个碳原子、1至4个碳原子、或1至3个碳原子。例如,式(II)的化合物是六甲基硅氮烷,其中 R^4 是甲基。

[0095] 在许多实施方案中,所使用的唯一表面处理剂是式(I)和/或式(II)的那些。不存在缺乏疏水基团诸如式(I)中的 R^1 和式(II)中的 R^4 的表面处理剂。也就是说,不存在使用表面处理剂,其用亲水基团或反应性官能团替代 R^1 或 R^4 ,诸如被伯氨基取代的烷基。

[0096] 可使用任何已知的方法将表面处理剂加入到多孔硅质材料中。在一些方法中,将多孔硅质材料分散在水性溶液中。将表面处理剂溶于可与水混溶的有机溶剂中,然后缓慢加入到分散体中。表面处理剂与多孔硅质材料的反应可在酸性条件下(诸如在1至5的pH范围内)或在碱性条件下(诸如在9至12的pH范围内)完成。表面处理剂的水解允许与多孔硅质材料表面上的羟基反应。该反应导致在多孔硅质材料的表面和表面处理剂之间形成-O-Si-O-键。即,表面处理剂共价结合到多孔硅质材料的表面。被称为前体材料的所得材料倾向于具有比与表面处理剂反应之前的多孔硅质材料更疏水的表面。换句话说,通常加入表面处理剂以赋予疏水特性或增强前体的疏水特性。

[0097] 典型地,表面处理剂通常以0.1至4.5毫摩尔/克多孔硅质材料的范围内的量加入。如果表面处理剂的量小于0.1毫摩尔/克多孔硅质材料,则前体可能不具有足够的疏水性。疏水性倾向于增加吸附剂材料吸附碱性含氮化合物的能力。在一些实施方案中,表面处理剂的量以等于至少0.2毫摩尔/克、至少0.3毫摩尔/克、至少0.5毫摩尔/克或至少1毫摩尔/克多孔硅质材料的量加入。通常选择表面处理剂的量(例如,表面处理剂减去缩合反应中放出的基团)以向多孔硅质材料的表面提供不多于单层。当加入多于单层的表面处理剂时,吸附剂材料吸附碱性含氮化合物的能力倾向于降低。在一些实施方案中,加入的表面处理剂的量可为至多4.5毫摩尔/克、至多4.0毫摩尔/克、至多3.5毫摩尔/克、至多3.0毫摩尔/克、至多2.5毫摩尔/克、或至多2毫摩尔/克多孔硅质材料。

[0098] 形成前体材料的反应可在室温下或在升高的温度下(即,在高于室温的温度下)发生。在一些实施方案中,反应温度为至少30℃、至少40℃、至少50℃、至少60℃、或至少70℃。温度通常选择为使得混合物中包含的水和有机溶剂在反应期间不会通过沸腾而被去除。反应时间可持续足以形成前体材料的任何时间。在一些实施方案中,将反应温度保持在75℃

至多24小时、至多20小时、至多16小时、至多8小时、至多4小时、至多2小时、或至多1小时。

[0099] 在形成前体之后,将二价金属掺入前体中以形成含金属吸附剂材料。二价金属通常通过用金属盐处理前体来掺入。可使用任何已知的用于将二价金属加入到前体中的方法。在许多实施方案中,在去除表面改性过程(即,使表面处理剂与多孔硅质材料反应的过程)期间存在的有机溶剂和/或水之前,将金属盐或金属盐溶液(例如,溶解在水中的金属盐)加入到前体中。通常将该混合物搅拌数小时以允许足够的时间将二价金属浸渍到前体中。金属盐与前体材料的混合时间通常为至多1小时、至多2小时、至多4小时、至多8小时、至多16小时、至多24小时、或至多48小时。混合温度可以是室温或更高。然后可通过过滤将所得吸附剂材料与有机溶剂和/或水分离。吸附剂可在足以去除任何剩余的水和/或有机溶剂的温度下干燥。例如,吸附剂可在80℃至150℃范围内的温度下干燥。

[0100] 掺入前体材料中的金属盐含有作为二价金属(即具有+2氧化态的金属)的阳离子和一种或多种平衡电荷的阴离子。合适的金属离子(二价金属)通常来自周期表的第2族或第6族至第12族。示例性二价金属包括但不限于铬、镍、钴、铜、锌、锰、镉、铁、镁、钙、钡或它们的混合物。在许多实施方案中,二价金属为第6族至第12族,诸如例如铬、镍、钴、铜、锌、铁或它们的混合物。在一些具体实施方案中,二价金属为铜、钴、锌或镍。在一些甚至更具体的实施方案中,二价金属为锌或铜。

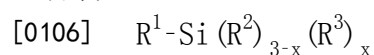
[0101] 金属盐通常选自可溶于水和/或可与水混溶的有机溶剂的那些盐。金属盐的阴离子通常为卤离子(例如,氯离子)、硝酸根、硫酸根、羧酸根(例如,乙酸根、甲酸根以及丙酸根)、或卤素取代的羧酸根(例如,氯代乙酸根、二氯乙酸根以及氯取代的丙酸根)。在许多实施方案中,阴离子是氯离子、乙酸根或硝酸根。

[0102] 特定的金属盐的示例包括但不限于乙酸锌、乙酸铜、乙酸镍、乙酸钴、乙酸铁、乙酸锰、乙酸铬、乙酸镉、甲酸锌、甲酸铜、甲酸镍、甲酸钴、甲酸铁、甲酸锰、甲酸镉、丙酸锌、丙酸铜、丙酸镍、丙酸钴、丙酸铁、丙酸锰、丙酸镉、氯代乙酸锌、氯代乙酸铜、氯代乙酸镍、氯代乙酸钴、氯代乙酸铁、氯代乙酸锰、氯代乙酸镉、二氯乙酸锌、二氯乙酸铜、二氯乙酸镍、二氯乙酸钴、二氯乙酸铁、二氯乙酸锰、二氯乙酸镉、氯化锌、氯化铜、氯化镍、氯化钴、氯化铁、氯化锰、氯化镉、氯化铬、氯化镁、硫酸锌、硫酸铜、硫酸镍、硫酸钴、硫酸铁、硫酸锰、硫酸镉、硝酸锌、硝酸铜、硝酸镍、硝酸钴、硝酸铁等。

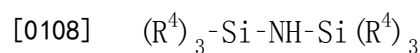
[0103] 加入到前体中的二价金属的量通常为基于吸附剂材料的重量计至少1重量%。如果该量低于1重量%,则所得吸附剂材料可具有用于吸附含氮化合物的不期望的低容量。二价金属的量可为基于吸附剂材料的重量计至少2重量%、至少3重量%、至少4重量%、或至少5重量%。二价金属可以至多50重量%的量包含。如果该量大于约50重量%,则所得吸附剂材料可具有用于吸附含氮化合物的不期望的低容量。例如,该量可为基于吸附剂材料的重量计至多45重量%、至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%、至多25重量%、或至多20重量%。例如,该量通常在基于吸附剂材料的重量计1重量%至50重量%、1重量%至40重量%、1重量%至30重量%、1重量%至20重量%、5重量%至50重量%、5重量%至40重量%、5重量%至30重量%、5重量%至25重量%、5重量%至20重量%、10重量%至50重量%、10重量%至40重量%、10重量%至30重量%、10重量%至25重量%、10重量%至20重量%、15重量%至50重量%、15重量%至40重量%、15重量%至30重量%、或15重量%至25重量%的范围内。

[0104] 在一些实施方案中,诸如在含锌、含钴、含镍以及含镁吸附剂材料的情况下,二价金属可作为离子物质存在。对于为离子的二价金属,当使用x射线衍射分析含金属吸附剂材料时,通常不能检测到包含金属物质的结晶相。在其它实施方案中,诸如在含铜吸附剂材料的情况下,二价金属可作为氧化物存在。对于金属氧化物,当使用x射线衍射分析含金属吸附剂材料时,可检测到结晶相。

[0105] 除了提供吸附剂(即含金属吸附剂)之外,如上所述提供了制备含金属吸附剂的方法。更具体地,该方法包括提供具有中孔的多孔硅质材料。该方法还包括用表面处理剂处理多孔硅质材料以形成前体,其中处理包括加入0.1至4.5毫摩尔表面处理剂/克多孔硅质材料。表面处理剂为式(I)的硅烷、式(II)的二硅氮烷或式(I)的硅烷和式(II)的二硅氮烷的混合物。



[0107] (I)



[0109] (II)

[0110] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。在式(II)中,每个 R^4 是烃基。该方法还进一步包括将二价金属以基于吸附剂的总重量计等于至少1重量%的量掺入前体中以形成含金属吸附剂。

[0111] 含金属吸附剂材料可用于捕获碱性含氮化合物的蒸气。因此,在另一方面,提供了一种捕获式Q的碱性含氮化合物的方法。该方法包括提供如上所述的含金属吸附剂,然后将含金属吸附剂暴露于碱性含氮化合物的蒸气。形成金属络合物。该金属络合物包括如上定义的二价金属与至少一种式Q的含氮化合物的反应产物。

[0112] 与二价金属反应以形成金属络合物的式Q的碱性含氮化合物可归类为路易斯碱、布朗斯特-劳瑞碱,或两者。合适的碱性含氮化合物常常具有低分子量(例如,不大于150克/摩尔)。即,碱性含氮化合物可在室温下或接近室温时是挥发性的,或者可在使用条件下是挥发性的。碱性含氮化合物的示例包括但不限于氨、胍化合物、胺化合物(例如烷基胺、二烷基胺、三烷基胺、链烷醇胺、亚烷基二胺、芳胺)和含氮杂环(饱和的和不饱和的)化合物。特定的碱性含氮化合物包括例如氨、胍、甲基胍、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、二丙胺、三丙胺、异丙胺、二异丙胺、三异丙胺、乙醇胺、环己胺、吗啉、吡啶、苄胺、苯胍、乙二胺和1,3-丙二胺。

[0113] 在暴露于碱性含氮化合物的蒸气后,将含金属吸附剂材料转化为含金属络合物的复合材料。也就是说,另一方面,提供了一种形成含金属络合物的复合材料的方法。含金属络合物的复合材料是含金属吸附剂材料和式Q的碱性含氮化合物的反应产物。另选地,可认为含金属络合物的复合材料含有a)前体材料和b)掺入前体材料中的金属络合物。金属络合物包括二价金属和至少一种式Q的碱性含氮化合物的反应产物。

[0114] 在含金属络合物的复合材料的许多实施方案中,掺入前体材料中的二价金属仍然未被转化为金属络合物。换句话说,吸附剂材料中仅有一些二价金属与碱性含氮化合物反应形成金属络合物。含金属络合物的复合材料包括未与碱性含氮化合物络合的二价金属和与至少一种碱性含氮化合物络合的二价金属的混合物。二价金属(无论其是否与碱性含氮化合物络合)在复合材料中的总量为基于复合材料的总重量计至少1重量%。

[0115] 二价金属在复合材料中的总量可为基于复合材料的总重量计至少2重量%、至少3重量%、至少4重量%、或至少5重量%。总二价金属可以至多50重量%的量包含。例如,该量可为基于复合材料的总重量计至多45重量%、至多40重量%、至多35重量%、至多30重量%、至多25重量%或至多20重量%。例如,该量通常在基于复合材料的总重量计1重量%至50重量%、1重量%至40重量%、1重量%至30重量%、1重量%至20重量%、5重量%至50重量%、5重量%至40重量%、5重量%至30重量%、5重量%至25重量%、5重量%至20重量%、10重量%至50重量%、10重量%至40重量%、10重量%至30重量%、10重量%至25重量%、10重量%至20重量%、15重量%至50重量%、15重量%至40重量%、15重量%至30重量%、或15重量%至25重量%的范围内。

[0116] 复合材料中全部二价金属的任何部分都可以是金属络合物的形式。例如,至少1重量%、至少5重量%、至少10重量%、或至少20重量%并且至多100重量%、至多90重量%、至多80重量%、至多70重量%、至多60重量%、或至多50重量%全部二价金属可作为复合物中的金属络合物存在。

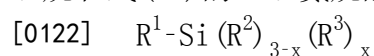
[0117] 由含金属吸附剂材料吸附(例如,络合)的碱性含氮化合物的最大量与掺入吸附剂材料中的二价金属的量相关。所吸附的碱性含氮化合物的最大量通常为至少1.5毫摩尔/克含金属吸附剂材料(即,1.5毫摩尔所吸附的碱性含氮化合物/克含金属吸附剂材料)并且可为至多10毫摩尔/克或甚至更高。在许多实施方案中,所吸附的最大量为至少2毫摩尔/克、至少2.5毫摩尔/克、或至少3毫摩尔/克。所吸附的量可为例如至多9毫摩尔/克、至多8毫摩尔/克、至多7毫摩尔/克、至多6毫摩尔/克、或至多5毫摩尔/克。

[0118] 吸附剂材料的孔隙率(主要受用于形成前体的多孔硅质材料的孔隙率控制)也影响含金属吸附剂材料用于吸附碱性含氮化合物的能力。通常,具有更高孔隙率的吸附剂材料对官能团位点具有更大的可触及性。较高孔隙率吸附剂材料,可能是由于吸附剂材料中中孔和/或微孔的存在,通常导致二价金属的较高掺入。二价金属的较高掺入(至少高达集簇和/或分层发生的点)导致可用于碱性含氮化合物的吸附的更多配位位点。吸附剂材料的孔隙率和BET比表面积可通过选择多孔硅质材料或用于制备多孔硅质材料的方法来改变。

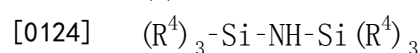
[0119] 在一些实施方案中,当暴露于碱性含氮化合物时发生颜色变化。例如,当二价金属是铜或镍时和/或当吸收剂中含有酸碱指示剂染料时,会发生这种颜色变化。含铜的吸附剂可从深灰色变成蓝绿色,并且镍可从棕褐色变成橄榄绿色。当达到或接近达到吸附剂的吸附容量时,含有酸碱指示剂染料的吸附剂也可改变颜色。

[0120] 提供了各种实施方案,其为含金属吸附剂材料、制备含金属络合物的吸附剂材料的方法、在吸附剂材料上捕获碱性含氮化合物的方法以及含金属络合物的复合材料。

[0121] 实施方案1A是含金属吸附剂。含金属吸附剂包含a) 前体和b) 掺入前体中的二价金属,其量基于吸附剂的总重量计等于至少1重量%。该前体包括含有1) 多孔硅质材料和2) 表面处理剂的混合物的反应产物。多孔硅质材料具有中孔。表面处理剂以0.1至4.5毫摩尔/克多孔硅质材料范围内的量加入。表面处理剂为式(I)的硅烷、式(II)的二硅氮烷或式(I)的硅烷和式(II)的二硅氮烷的混合物。



[0123] (I)



[0125] (II)

[0126] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。在式(II)中,每个 R^4 是烃基。

[0127] 实施方案2A为根据实施方案1A所述的含金属吸附剂,其中掺入前体中的二价金属的量在基于吸附剂的总重量计1重量%至50重量%的范围内。

[0128] 实施方案3A为根据实施方案1A或2A所述的含金属吸附剂,其中掺入前体中的二价金属的量在基于吸附剂的总重量计5重量%至50重量%的范围内。

[0129] 实施方案4A为根据实施方案1A至3A中任一项所述的含金属吸附剂,其中二价金属来自IUPAC元素周期表的第2族金属或第6族至第12族金属。

[0130] 实施方案5A为根据实施方案1A至4A中任一项所述的含金属吸附剂,其中二价金属为二价锌或铜。

[0131] 实施方案6A为根据实施方案1A至5A中任一项所述的含金属吸附剂,其中吸附剂还包含掺入前体中的酸碱指示剂。

[0132] 实施方案7A为根据实施方案1A至6A中任一项所述的含金属吸附剂,其中多孔硅质材料具有等于至少 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

[0133] 实施方案8A为根据实施方案1A至7A所述的含金属吸附剂,其中多孔硅质材料的孔体积在 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 范围内。

[0134] 实施方案9A为根据实施方案1A至8A中任一项所述的含金属吸附剂,其中多孔硅质材料的BET比表面积为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0135] 实施方案10A为根据实施方案1A至9A中任一项所述的含金属吸附剂,其中多孔硅质材料的BET比表面积在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内。

[0136] 实施方案11A为根据实施方案1A至10A中任一项所述的含金属吸附剂,其中多孔硅质材料通过在有机溶剂存在下水解四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、或它们的混合物而形成。

[0137] 实施方案12A为根据实施方案11A所述的含金属吸附剂,其中四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、或它们的混合物具有式(III)。

[0138] $(R^5)_y\text{Si}(R^6)_{4-y}$

[0139] (III)

[0140] 式(III)中, R^5 是烷基或氢;并且 R^6 是烷氧基或卤素基团。变量y是等于0或1的整数。

[0141] 实施方案13A为根据实施方案1A至12A中任一项所述的含金属吸附剂,其中表面处理剂具有式(I)。

[0142] $R^1\text{-Si}(R^2)_{3-x}(R^3)_x$

[0143] (I)

[0144] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。

[0145] 实施方案14A为根据实施方案13A所述的含金属吸附剂,其中 R^1 是烷基、氟代烷基、芳基、氟代芳基、芳烷基和氟代芳烷基、烷芳基或氟代烷芳基。

[0146] 实施方案15A为根据实施方案13A或14A所述的含金属吸附剂,其中 R^2 是烷氧基、芳氧基、烷芳氧基、芳烷氧基、酰氧基或卤素。

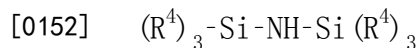
[0147] 实施方案16A为根据实施方案15A所述的含金属吸附剂,其中 R^2 为烷氧基或卤素。

[0148] 实施方案17A为根据实施方案16A所述的含金属吸附剂,其中 R^2 为甲氧基、乙氧基、丙氧基、或卤素。

[0149] 实施方案18A为根据实施方案13A至16A中任一项所述的含金属吸附剂,其中 R^3 为氢、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

[0150] 实施方案19A为根据实施方案18A所述的含金属吸附剂,其中 R^3 为氢或烷基。

[0151] 实施方案20A为根据实施方案1A至12A中任一项所述的含金属吸附剂,其中表面处理剂具有式(II)。



[0153] (II)

[0154] 在式(II)中, R^4 是烃基。

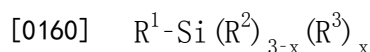
[0155] 实施方案21A为根据实施方案20A所述的含金属吸附剂,其中 R^4 为烷基。

[0156] 实施方案22A为根据实施方案21A所述的含金属吸附剂,其中 R^4 为甲基。

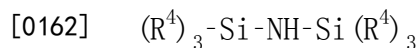
[0157] 实施方案23A为根据实施方案1A至22A中任一项所述的含金属吸附剂,其中多孔硅质材料具有孔,并且其中至少50体积%的孔为中孔。

[0158] 实施方案24A为根据实施方案23A所述的含金属吸附剂,其中多孔硅质材料中的孔的至少60体积%、至少70体积%、至少80体积%、或至少90体积%为中孔。

[0159] 实施方案1B为一种制备含金属吸附剂的方法。该方法包括提供具有中孔的多孔硅质材料。该方法还包括用表面处理剂处理多孔硅质材料以形成前体,其中处理包括加入0.1至4.5毫摩尔表面处理剂/克多孔硅质材料。表面处理剂为式(I)的硅烷、式(II)的二硅氮烷或式(I)的硅烷和式(II)的二硅氮烷的混合物。



[0161] (I)



[0163] (II)

[0164] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。在式(II)中,每个 R^4 是烃基。该方法还进一步包括将二价金属以基于吸附剂的总重量计等于至少1重量%的量掺入前体中。

[0165] 实施方案2B为根据实施方案1B所述的方法,其中掺入包括加入基于吸附剂的总重量计1重量%至50重量%的二价金属。

[0166] 实施方案3B为根据实施方案1B或2B所述的方法,其中掺入包括加入基于吸附剂的总重量计5重量%至50重量%的二价金属。

[0167] 实施方案4B为根据实施方案1B至3B中任一项所述的方法,其中二价金属来自IUPAC元素周期表的第2族金属或第6族至第12族金属。

[0168] 实施方案5B为根据实施方案1B至4B中任一项所述的方法,其中二价金属为二价锌或铜。

[0169] 实施方案6B为根据实施方案1B至5B中任一项所述的方法,其中该方法还包括将酸碱指示剂掺入前体中。

[0170] 实施方案7B为根据实施方案1B至6B中任一项所述的方法,其中多孔硅质材料具有等于至少 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

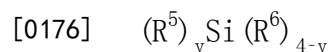
[0171] 实施方案8B为根据实施方案1B至7B所述的方法,其中多孔硅质材料的孔体积在 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。

[0172] 实施方案9B为根据实施方案1B至8B中任一项所述的方法,其中多孔硅质材料的BET比表面积为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0173] 实施方案10B为根据实施方案1B至9B中任一项所述的方法,其中多孔硅质材料的BET比表面积在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内。

[0174] 实施方案11B为根据实施方案1B至10B中任一项所述的方法,其中多孔硅质材料通过在有机溶剂存在下水解四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、或它们的混合物而形成。

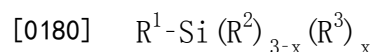
[0175] 实施方案12B为根据实施方案11B所述的方法,其中四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、或它们的混合物具有式(III)。



[0177] (III)

[0178] 式(III)中, R^5 是烷基或氢;并且 R^6 是烷氧基或卤素基团。变量y是等于0或1的整数。

[0179] 实施方案13B为根据实施方案1B至12B中任一项所述的方法,其中表面处理剂具有式(I)。



[0181] (I)

[0182] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。

[0183] 实施方案14B为根据实施方案13B所述的方法,其中 R^1 是烷基、氟代烷基、芳基、氟代芳基、芳烷基、氟代芳烷基、烷芳基或氟代烷芳基。

[0184] 实施方案15B为根据实施方案13B或14B所述的方法,其中 R^2 是烷氧基、芳氧基、烷芳氧基、芳烷氧基、酰氧基或卤素。

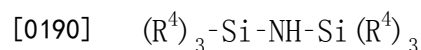
[0185] 实施方案16B为根据实施方案15B所述的方法,其中 R^2 为烷氧基或卤素。

[0186] 实施方案17B为根据实施方案16B所述的方法,其中 R^2 为甲氧基、乙氧基、丙氧基、或卤素。

[0187] 实施方案18B为根据实施方案13B至16B中任一项所述的方法,其中 R^3 为氢、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

[0188] 实施方案19B为根据实施方案18B所述的方法,其中 R^3 为氢或烷基。

[0189] 实施方案20B为根据实施方案1B至12B中任一项所述的方法,其中表面处理剂具有式(II)。



[0191] (II)

[0192] 在式(II)中, R^4 是烃基。

[0193] 实施方案21B为根据实施方案20B所述的方法,其中 R^4 为烷基。

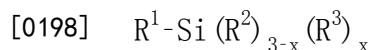
[0194] 实施方案22B为根据实施方案21B所述的方法,其中 R^4 为甲基。

[0195] 实施方案23B为根据实施方案1B至22B中任一种所述的方法,其中多孔硅质材料具有孔,并且其中至少50体积%的孔为中孔。

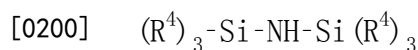
[0196] 实施方案24B为根据实施方案23B所述的方法,其中多孔硅质材料中的孔的至少60

体积%、至少70体积%、至少80体积%、或至少90体积%为中孔。

[0197] 实施方案1C为一种复合材料。该复合材料包含a) 前体和b) 掺入前体中的金属络合物,该金属络合物包括1) 二价金属和2) 至少一种碱性含氮化合物的反应产物。该前体包括含有1) 多孔硅质材料和2) 表面处理剂的混合物的反应产物。多孔硅质材料具有中孔。表面处理剂以0.1至4.5毫摩尔表面处理剂/克多孔硅质材料范围内的量加入。表面处理剂为式(I)的硅烷、式(II)的二硅氮烷或式(I)的硅烷和式(II)的二硅氮烷的混合物。



[0199] (I)



[0201] (II)

[0202] 在式(I)中, R^1 是烃或氟代烃基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团,并且x是等于0、1或2的整数。在式(II)中,每个 R^4 是烃基。

[0203] 实施方案2C为根据实施方案1C所述的复合物,其中该复合物还包含不呈金属络合物的形式的二价金属。

[0204] 实施方案3C为根据实施方案1C或2C所述的复合物,其中二价金属的总量在基于复合物的总重量计1重量%至50重量%的范围内。

[0205] 实施方案4C为根据实施方案1C至3C中任一项所述的复合物,其中二价金属的总量在基于吸附剂的总重量计5重量%至50重量%的范围内。

[0206] 实施方案5C根据实施方案1C至4C中任一项所述的复合物,其中碱性含氮化合物具有不大于150克/摩尔的分子量。

[0207] 实施方案6C为根据实施方案1C至5C中任一项所述的复合物,其中碱性含氮化合物为氨、胍化合物、胺化合物、或含氮杂环化合物。

[0208] 实施方案7C为根据实施方案1C至6C中任一项所述的复合物,其中二价金属来自IUPAC元素周期表的第2族金属或第6族至第12族金属。

[0209] 实施方案8C为根据实施方案1C至7C中任一项所述的复合物,其中二价金属为二价锌或铜。

[0210] 实施方案9C为根据实施方案1C至8C中任一项所述的复合物,其中复合物还包含酸碱指示剂。

[0211] 实施方案10C为根据实施方案1C至9C中任一项所述的复合物,其中多孔硅质材料具有等于至少 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

[0212] 实施方案11C为根据实施方案1C至10C中任一项的复合物,其中多孔硅质材料的孔体积在 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的范围内。

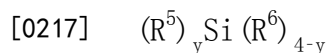
[0213] 实施方案12C为根据实施方案1C至11C中一项所述的复合物,其中多孔硅质材料的BET比表面积为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0214] 实施方案13C为根据实施方案1C至12C中任一项所述的复合物,其中多孔硅质材料的BET比表面积在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内。

[0215] 实施方案14C为根据实施方案1C至13C中任一项所述的复合物,其中多孔硅质材料通过在有机溶剂存在下水解四烷氧基硅烷、三烷氧基硅烷、或它们的混合物而形成。

[0216] 实施方案15C为根据实施方案14C所述的复合物,其中四烷氧基硅烷、三烷氧基硅

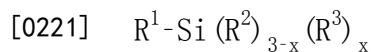
烷、或它们的混合物具有式 (III)。



[0218] (III)

[0219] 式 (III) 中, R^5 是烷基或氢; 并且 R^6 是烷氧基或卤素基团。变量 y 是等于 0 或 1 的整数。

[0220] 实施方案 16C 为根据实施方案 1C 至 15C 中任一项所述的复合物, 其中表面处理剂具有式 (I)。



[0222] (I)

[0223] 在式 (I) 中, R^1 是烃或氟代烷基, R^2 是可水解基团, R^3 是不可水解基团, 并且 x 是等于 0、1 或 2 的整数。

[0224] 实施方案 17C 为根据实施方案 16C 所述的复合物, 其中 R^1 是烷基、氟代烷基、芳基、氟代芳基、芳烷基、氟代芳烷基、烷芳基或氟代烷芳基。

[0225] 实施方案 18C 为根据实施方案 16C 或 17C 所述的复合物, 其中 R^2 是烷氧基、芳氧基、烷芳氧基、芳烷基氧基、酰氧基或卤素。

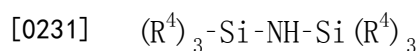
[0226] 实施方案 19C 为根据实施方案 18C 所述的复合物, 其中 R^2 为烷氧基或卤素。

[0227] 实施方案 20C 为根据实施方案 19C 所述的复合物, 其中 R^2 为甲氧基、乙氧基、丙氧基、或卤素。

[0228] 实施方案 21C 为根据实施方案 16C 至 19C 中任一项所述的复合物, 其中 R^3 为氢、烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。

[0229] 实施方案 22C 为根据实施方案 21C 所述的复合物, 其中 R^3 为氢或烷基。

[0230] 实施方案 23C 为根据实施方案 1C 至 15C 中任一项所述的复合物, 其中表面处理剂具有式 (II)。



[0232] (II)

[0233] 在式 (II) 中, R^4 是烷基。

[0234] 实施方案 24C 为根据实施方案 23C 所述的复合物, 其中 R^4 是烷基。

[0235] 实施方案 25C 为根据实施方案 24C 所述的复合物, 其中 R^4 是甲基。

[0236] 实施方案 26C 为根据实施方案 1C 至 25C 中任一项所述的复合物, 其中多孔硅质材料具有孔, 并且其中至少 50 体积% 的孔是中孔。

[0237] 实施方案 27C 为根据实施方案 26C 所述的复合物, 其中多孔硅质材料中的孔的至少 60 体积%、至少 70 体积%、至少 80 体积%、或至少 90 体积% 为中孔。

[0238] 实施方案 1D 为一种捕获碱性含氮化合物的方法。该方法包括提供根据实施方案 1A 至 24A 中任一项所述的含金属吸附剂。该方法还包括将含金属吸附剂暴露于碱性含氮化合物以形成含金属络合物的复合物。

[0239] 实施例

[0240] 表 1: 材料列表

[0241]

化学名称	化学品供应商
原硅酸四乙酯 (TEOS)	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
氯化氢, HCl (1N)	美国宾夕法尼亚州森特瓦利的杰帝贝柯公司 (JT Baker, Center Valley, PA)
乙醇 (EtOH)	德国达姆施塔德的 EMD 米利波尔公司 (EMD Millipore, Darmstadt, Germany)
氢氧化铵 (28 重量%, H ₂ O)	德国达姆施塔德的 EMD 米利波尔公司 (EMD Millipore, Darmstadt, Germany)
三甲氧基苯基硅烷 (TMPS)	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
异辛基三甲氧基硅烷 (IOS)	宾夕法尼亚州莫里斯威尔的盖尔利斯特公司 (Gelest, Morrisville, PA)
六甲基二硅氮烷 (HMDS)	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
DAVISIL LC35A	马里兰州哥伦比亚市 W. R. 格雷公司 (W. R. Grace and Company, Columbia, MD)
DAVASIL LC250A	马里兰州哥伦比亚市 W. R. 格雷公司 (W. R. Grace and

[0242]

	Company, Columbia, MD)
氯化锌(II) (ZnCl ₂), 无水, 99.99%	美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
氯化镍(II) (NiCl ₂), 无水, 98%	美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
氯化铜(II) (CuCl ₂), 无水, 98%	美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
溴二甲苯酚蓝	美国威斯康星州密尔沃基的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI)
甲基红, ACS	美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA)

[0243] 氮容量测试

[0244] 使用简单的定制构建的流通递送体系将已知浓度的氨递送至样品进行测量。递送体系自始至终使用不锈钢管。将氨递送至来自在氮加压的气体钢筒(明尼苏达州圣保罗的氧气服务公司 (Oxygen Service Company, St. Paul, MN)) 中的干燥 1% (10,000ppm) 的经认证的氨的体系。利用一系列数码质量流量控制器(可以商品名 DFC26 购自美国纽约州奥尔治堡的奥尔堡公司 (Aalborg, Orangeburg, NY)), 用附加的氮气进一步稀释氨气/氮气流, 从而将 1000ppm 氨气流以 50mL/min 的流速递送至试管。通过将 Gilibrator-2 一次风量校准器 (Gilibrator-2 Primary Airflow Calibrator) (美国佛罗里达州圣彼得堡市的醒思达公司 (Sensidyne, St. Petersburg, FL)) 置于各数字质量流量控制器的输出端处, 来校准控制器。用 Gilibrator 流量计测量来自用于生成校准曲线的各流量控制器的一系列流量。利用这些校准曲线, 将质量流量控制器设定为以所需的气体流速递送所需浓度的氨。

[0245] 通过将合成的样品的粉末状颗粒加入到配衡的试管(内径 7mm) 中直到管中的床深度在夯实后为 0.5cm, 来确定氨的去除能力。然后通过对试管中的样品称重来确定样品的质量。然后将试管与系统串联连接, 使 1000ppm 的氨气流流动通过样品。将试管的下游侧与管连接, 通向气相色谱仪 (SRI 8610C, 美国加利福尼亚州托伦斯市的 SRI 仪器公司 (SRI Instruments, Torrance, CA))。氨气流开始经过试验样品时, 启动计时器。然后 SRI 气相色谱

仪定期对气流进行采样,并使样品经过6'×1/8"×0.085"AT steel Alltech Chromosorb 103 80/100column(伊利诺斯州班诺克本的格雷戴维森探索科技公司旗下的奥泰联合公司(Alltech Associates, Grace Davidson Discovery Sciences, Bannockburn, IL))。该气相色谱仪配备有带10.6eV灯的光致电离检测器,以检测流出物中的氨。据观察,在如下情况下发现氨蒸气的检测结果良好:气相色谱仪对气流采样20秒,使样品流经色谱柱280秒,然后用60秒时间冲出样品,再抽吸下一个样品进行分析。

[0246] 在测试之前,使用在氮气加压的气体钢筒(明尼苏达州圣保罗的氧气服务公司(Oxygen Services Company, St. Paul, MN))中的经认证的57ppm氨气来校准气相色谱仪软件。用该流出物所生成的信号将软件设定为50ppm氨。氨蒸气测试的终点并且因此使用寿命被定义为经过共聚物的床的氨气流出物在PID检测器上产生的信号超过按50ppm校准的信号所对应的时间点。各测试材料的性能被报告为在观察到50ppm突破之前执行上述测试的分钟数。此外,使用50ppm突破之前的突破曲线图的曲线下面积,结合此固定体积测试中所用的测试材料的已知质量,使用最小二乘方程的总和计算每种测试材料的毫摩尔/克容量。

[0247] 气体吸附分析

[0248] 使用Quantachrome Autosorb iQ自动表面积和孔径分析仪使用超高纯度氮的吸附物进行孔隙率和气体吸附实验。ASiQWin软件用于数据采集和分析。以下方法用于表征示例材料内的孔隙率和表面积。在样品管中,将150-300毫克材料在室温下在<7mTorr的超高真空下脱气以去除残余溶剂和其它吸附物,并进行泄漏测试以确保泄漏速率慢于2mTorr/min。材料的脱气程序在室温下超过24小时。在77°K下的氮吸附等温线是在其中程序化容限和平衡设置的相对压力(p/p°) 在 p/p° 从0.001到0.995之间的吸附和0.995回到0.05之间的解吸范围内获得的。用氮气进行空隙体积测量,两者均在环境温度和77°K下进行。采用多点Brunauer-Emmett-Teller (BET) 分析,由氮气吸附数据计算BET比表面积(SA_{BET})。平均孔径和总孔体积(孔径通常高达约200nm-300nm)通过最后吸附点在 p/p° 等于约0.995的等温线中计算。密度泛函理论(DFT)用于孔径分布分析。

[0249] 孔径分布可描述为如图2所示。该图显示了两个曲线图。第一个曲线图是累积孔体积,并且第二个曲线图是累积孔体积的导数。在这两个曲线图中,x轴都是孔的直径。

[0250] 为了计算落入中孔尺寸区域(直径在2纳米至50纳米范围内)的孔的体积百分比,使用累积孔体积曲线图。首先,确定最大累积孔体积(Max CPV)。这对应于在上部孔径处曲线图偏离的位置。接下来,确定尺寸小于或等于2纳米的孔(2nm处的CPV)和尺寸小于或等于50纳米的孔的累积孔体积。然后使用以下等式计算中孔范围内的百分比孔体积。

[0251] $100[(50\text{nm处的CPV}) - (2\text{nm处的CPV})] \div (\text{最大CPV}) = \text{中孔体积百分比}$

[0252] 为了计算平均孔径,确定最大孔体积(Max CPV),然后除以2。这对应于最大孔体积的50%(最大CPV的50%)。根据累积孔体积曲线图确定与50%最大CPV相关的孔径。

[0253] 为了计算孔径分布,使用累积孔体积相对于孔径的导数。孔径分布是与高于基线的那部分导数曲线相关的尺寸范围。

[0254] 比较例1-4和实施例1-5

[0255] 以下程序用于合成多孔硅质材料,其为比较例1(CE 1)。术语“多孔二氧化硅”、“多孔硅质材料”、“硅质材料”和“二氧化硅”可互换使用。CE 1的硅质材料用作许多本文所包含的实施例和其它比较例的基础材料。在装有磁力搅拌棒的1.0L瓶中,混合360mL乙醇

(EtOH)、180mL原硅酸四乙酯(TEOS)和30mL 0.01M HCl水溶液。将该混合物在室温下搅拌18小时。向混合物中加入5mL用45mL去离子水稀释的氢氧化铵以使混合物的pH高于7。几分钟内形成的凝胶。将该凝胶在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。通过氮吸附测定,该多孔二氧化硅的 SA_{BET} (即BET比表面积)为 $970\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为4.1nm,总孔体积为 $0.99\text{cm}^3/\text{g}$ 。没有进一步的化学改性,多孔二氧化硅用研钵和研杵研磨以形成粉末状材料,即CE 1。测试粉末状样品的氮容量。测定直至氮突破的分钟数和每克样品吸附的毫摩尔氮的计算容量(在50ppm氮突破时)。结果如表3所示。

[0256] 图1是多孔硅质材料CE 1在77°K和高达 0.98 ± 0.01 的相对压力时的氮吸附和解吸等温线的图。样品的吸附等温线表明在低于0.1的相对压力下存在相当大的吸附,这表明存在微孔。在0.1和约0.95之间的相对压力下吸附逐渐增加。这种增加表明存在广泛尺寸分布的中孔。另外,与氮吸附等温线相比,氮解吸等温线中的滞后是中孔存在的进一步指示。图2是示出多孔二氧化硅吸附剂材料CE 1的累积孔体积和孔径分布的图。图2的孔径是通过非局域密度泛函理论计算的。孔的直径在2.3nm至10nm的范围内,表明存在中孔。中孔尺寸范围内的孔的体积百分比接近100%。

[0257] 使用与CE 1中所述相同的多孔二氧化硅来制备比较例2-4和实施例1-5,其中使用各种量的表面处理剂(异辛基三甲氧基硅烷(IOS))和/或掺入(即浸渍)二价金属盐(氯化锌(II)(ZnCl_2))进行附加处理。表2示出了浸渍浴中 ZnCl_2 的摩尔浓度和用于制备比较例1-4和实施例1-5的IOS的量(以毫摩尔硅烷/克二氧化硅为单位,以及 μ 摩尔硅烷/表面积(m^2)二氧化硅为单位)。下面进一步描述比较例2-4和实施例1-5的制备。

[0258] 表2:用于制备比较例1-4和实施例1-5的条件总结。

样品	制备过程中的 ZnCl_2 浓度	IOS 浓度 (mmol 硅烷 /g 二氧化硅)	二氧化硅表面 积 (m^2/g)	IOS 浓度 (μmol 硅 烷/ m^2 二氧化硅)
CE 1	0	0	970	0
CE 2	0	1.82	970	1.86
CE 3	6 M	0	970	0
[0259] Ex 1	6 M	0.46	970	0.47
Ex 2	6 M	1.11	970	1.16
Ex 3	6 M	1.82	970	1.86
Ex 4	6 M	2.79	970	2.79
Ex 5	6 M	3.65	970	3.72
CE 4	6 M	4.56	970	4.65

[0260] 比较例2通过用硅烷表面处理剂IOS处理多孔二氧化硅(CE1)来制备。更具体地,将3.0克多孔二氧化硅(CE1)悬浮在25mL去离子水中。单独地,通过将0.32克IOS溶于5mL乙醇中来制备IOS的乙醇溶液。将乙醇IOS溶液加入到含有CE 1的多孔二氧化硅的含水悬浮液中。向该混合物中加入0.2mL氢氧化铵。将该混合物在75℃下搅拌16小时。通过滤纸过滤分离所得物质,无需额外冲洗,并在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。干燥后,获得粉末状样品并测试氮容量。测定直至氮突破的分钟数和每克样品吸附的毫摩尔氮的计算容量(在50ppm氮突破时)。结果如表3所示。

[0261] 使用以下程序用金属盐浸渍剂但不使用硅烷表面处理剂来制备比较例3。在100mL玻璃瓶中,将40.8克 ZnCl_2 溶于50mL去离子水中。向该溶液中加入5.0克多孔二氧化硅(参考上面的CE1)。将混合物在室温下搅拌过夜。通过真空过滤分离固体,并在90℃的溶剂烘箱中

干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。干燥后,获得粉末状样品。如上所述,使用氨容量测试评估样品。测定直至氨突破的分钟数和每克样品吸附的毫摩尔氨的计算容量(在50ppm氨突破时)。结果如表3所示。

[0262] 实施例1-5和比较例4通过首先用不同浓度的IOS的乙醇溶液处理多孔二氧化硅的含水悬浮液(参考上文的CE1),然后加入 ZnCl_2 来制备。更具体地,在六个独立的100mL瓶中,将3.0克多孔硅质材料悬浮在25mL去离子水中。单独地,通过分别将0.32克、0.80克、1.28克、1.92克、2.56克、或3.20克IOS溶于5mL乙醇中用于实施例1-5和比较例4来制备IOS的乙醇溶液。将乙醇IOS溶液加入含有多孔硅质材料的每种含水悬浮液中。向每种混合物中加入0.2mL氢氧化铵。将每种混合物在75℃下搅拌16小时。向每种混合物中迅速加入24.5克 ZnCl_2 ,然后在室温下搅拌24小时。通过滤纸过滤分离所得物质,无需额外冲洗,并在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。干燥后,获得粉末状样品。如上所述,使用氨容量测试评估每个粉末状样品。测定直至氨突破的分钟数和每克样品吸附的毫摩尔氨的计算容量(在50ppm氨突破时)。结果如表3所示。

[0263] 表3:比较例1-4和实施例1-5的氨过滤性能。

[0264]	样品	直至 50ppm 氨突破的分钟	氨容量 (mmol 氨/g 样品)
	CE 1	10.0	0.33
	CE 2	15.0	0.65
	CE 3	76.7	1.31
	Ex 1	174.7	2.52
	Ex 2	246.5	4.94
	Ex 3	322.3	4.30
	Ex 4	142.7	2.84
	Ex 5	148.5	2.64
	CE 4	59.0	1.40

[0265] 通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测量样品CE 1、CE 3和Ex 1的锌浓度。这些样品中的锌相对于总吸附剂材料的重量百分比对于CE 1、CE 3和Ex 1分别为0.0重量%、16.7重量%、和16.7重量%。

[0266] 实施例6-7

[0267] 通过首先分别用三甲氧基苯基硅烷(TMPS)和六甲基二硅氮烷(HMDS)的乙醇溶液处理上述多孔二氧化硅(CE 1)的含水悬浮液来制备实施例6和7。然后将每种样品用 ZnCl_2 浸渍。

[0268] 以下程序用于制备实施例6。在100mL瓶中,将3.0克多孔二氧化硅悬浮在25mL去离子水中。单独地,通过将0.27克TMPS溶解于5mL乙醇中来制备TMPS的乙醇溶液。将TMPS乙醇溶液加入到含有多孔二氧化硅的含水悬浮液中。向该混合物中加入0.2mL氢氧化铵。将该混合物在75℃下搅拌16小时。向该混合物中迅速加入24.5克 ZnCl_2 ,然后在室温下搅拌24小时。通过过滤分离固体,并在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。

[0269] 以下程序用于制备实施例7。在100mL瓶中,将3.0克多孔二氧化硅(CE 1)悬浮在25mL去离子水中。单独地,通过将0.11克HMDS溶解于5mL乙醇中来制备HMDS的乙醇溶液。将HMDS乙醇溶液加入到含有多孔二氧化硅的含水悬浮液中。向该混合物中加入0.2mL氢氧化铵。将该混合物在75℃下搅拌16小时。向该混合物中迅速加入24.5克 ZnCl_2 ,并且在室温下

搅拌24小时。通过真空过滤分离固体,并在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。

[0270] 用于制备实施例6和实施例7的 ZnCl_2 的浓度、表面处理剂的类型和表面处理剂的量(以毫摩尔硅烷/克二氧化硅为单位,并且以 μmol 硅烷/表面积(m^2)二氧化硅为单位计)示于表4中。

[0271] 使用上述氨容量测试评估实施例6和7的粉末状样品。测定直至氨突破的分钟数和每克样品吸附的毫摩尔氨的计算容量(在50ppm氨突破时)。结果如表5所示。

[0272] 表4:用于制备实施例6-7的条件总结。

[0273]	实施例	制备过程中的 ZnCl_2 浓度	表面处理剂	表面处理剂浓度 (mmol/g 二氧化硅)	二氧化硅表面积 (m^2/g)	表面处理剂浓度 (μmol 硅烷/ m^2 二氧化硅)
	Ex 6	6 M	TMPS	0.46	970	0.47
	Ex 7	6M	HMDS	0.46	970	0.47

[0274] 表5:实施例6-7的氨过滤性能

[0275]	实施例	直至 50ppm 氨突破的分钟	氨容量 (mmol 氨/ g 吸附剂)
	Ex 6	185.5	3.03
	Ex 7	163.7	3.33

[0276] 实施例8-9

[0277] 实施例8和9通过首先用IOS的乙醇溶液处理上述多孔二氧化硅(CE 1)的含水悬浮液来制备。然后分别用1.0M和10.0M的浓度的 ZnCl_2 浸渍样品。

[0278] 以下程序用于制备实施例8。在100mL瓶中,将3.0克多孔二氧化硅悬浮在25mL去离子水中。单独地,通过将0.32克IOS溶于5mL乙醇制备IOS的乙醇溶液。将IOS乙醇溶液加入到含有多孔二氧化硅的含水悬浮液中。向该混合物中加入0.2mL氢氧化铵。将该混合物在75℃下搅拌16小时。向该混合物中加入4.1克 ZnCl_2 ,并且在室温下搅拌所得混合物24小时。通过真空过滤分离固体,并在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。

[0279] 以下程序用于制备实施例9。在100mL瓶中,将3.0克多孔二氧化硅悬浮在25mL去离子水中。单独地,通过将0.32克IOS溶于5mL乙醇制备IOS的乙醇溶液。将IOS乙醇溶液加入到含有多孔二氧化硅的含水悬浮液中。向该混合物中加入0.2mL氢氧化铵。将该混合物在75℃下搅拌16小时。向该混合物中迅速加入40.8克 ZnCl_2 ,然后在室温下搅拌24小时。通过真空过滤分离固体,并在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。

[0280] 用于制备实施例8和实施例9的 ZnCl_2 的浓度、表面处理剂的类型和表面处理剂的量(以毫摩尔硅烷/克二氧化硅为单位,并且以 μmol 硅烷/表面积(m^2)二氧化硅为单位计)示于表6中。

[0281] 使用上述氨容量测试评估实施例8和9的粉末状样品。测定直至氨突破的分钟数和每克样品吸附的毫摩尔氨的计算容量(在50ppm氨突破时)。结果如表7所示。

[0282] 表6:用于制备实施例8-9的条件总结。

[0283]

实施例	制备过程中的 ZnCl ₂ 浓度	表面处 理剂	表面处理剂浓 度 (mmol/g 二 氧化硅)	二氧化硅表面 积 (m ² /g)	IOS 浓度(μmol 硅烷 /m ² 二氧化硅)
Ex 8	1M	IOS	0.46	970	0.47
Ex 9	10M	IOS	0.46	970	0.47

[0284] 表7:实施例8-9的氨过滤性能

[0285]

实施例	直至 50ppm 氨突破的分钟	氨容量 (mmol 氨/g 吸附剂)
Ex 8	148	2.21
Ex 9	211	3.37

[0286] 实施例10-11

[0287] 实施例10和11分别用甲基红和溴二甲苯酚蓝浸渍。以下程序用于制备实施例10和11。

[0288] 在100mL瓶中,将30mg染料加入到25mL去离子水中。将每种溶液通过0.45μm注射器过滤器过滤,并将3g多孔二氧化硅(CE1)加入到H₂O染料中。通过将1.28克IOS溶解在5mL乙醇而单独制备IOS的乙醇溶液。将IOS乙醇溶液加入到含有多孔二氧化硅的含水悬浮液中。向该混合物中加入0.2mL氢氧化铵。将该混合物在75℃下搅拌16小时。向该混合物加入40.8克的ZnCl₂。在室温下搅拌该混合物24小时。通过真空过滤分离固体,并在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时,然后在130℃下干燥2小时。

[0289] 实施例10和11的染料浸渍材料显示合成时的可见颜色。将少量(约0.1克)的每种染料浸渍材料散布在蜡纸上并施加一滴氨水。如表8所示,两种材料的颜色都有可见的变化。

[0290] 表8:实施例10-11的染料浸渍剂和颜色。

[0291]

实施例	染料	合成时的颜色	氨引入后的颜色
Ex 10	甲基红	粉色	白色
Ex 11	溴二甲苯酚蓝	橙色	蓝色

[0292] 比较例5-6和实施例12-13

[0293] 用疏水硅烷(IOS)处理平均孔径为3.4nm和25nm的两种市售多孔二氧化硅样品并用ZnCl₂浸渍。这些多孔二氧化硅样品以商品名DAVISIL LC35A和Davisil LC250A得自WR格雷斯公司。DAVISIL LC35A的技术数据表表明,其表面积为700m²/g,并且平均孔径为3.5nm。DAVISIL LC250A的技术数据表表明,其表面积为285m²/g,并且平均孔径为25nm。

[0294] 除了所使用的多孔二氧化硅分别是DAVISIL LC35A和DAVISIL LC250A外,CE 5和CE 6以与CE 3相同的方式制备(即,不加入任何硅烷)。实施例12和实施例13遵循与实施例1相同的程序,除了所使用的多孔二氧化硅是DAVISIL LC35A和DAVISIL LC250A,并且如技术数据表所述,硅烷的量随着颗粒的表面积缩放。

[0295] 用于制备比较例5-6和实施例12-13的多孔二氧化硅、ZnCl₂的浓度、表面处理剂的类型和表面处理剂的量(以毫摩尔硅烷/克二氧化硅为单位,并且以μmol硅烷/表面积(m²)二氧化硅为单位计)示于表9中。

[0296] 使用上述氨容量测试评估比较例5-6和实施例12-13的粉末状样品。测定直至氨突破的分钟数和每克样品吸附的毫摩尔氨的计算容量(在50ppm氨突破时)。结果在表10中示

出。

[0297] 表9:用于制备比较例5-6和实施例12-13的条件总结。

实施 例	多孔二氧化硅	制备过程中的 ZnCl ₂ 浓度	表面 处理 剂	表面处理剂浓度 (mmol/g 二氧化硅)	二氧化硅 表面积 (m ² /g)	表面化学浓度 (μmol/m ² 二氧化硅)
[0298] CE 5	DAVISIL C35A	6 M	无	0	700	0
CE 6	DAVISIL LC250A	6 M	无	0	285	0
Ex 12	DAVISIL LC35A	6 M	IOS	0.32	700	0.47
Ex 13	DAVISIL LC250A	6 M	IOS	0.13	285	0.47

[0299] 表10:比较例5-6和实施例12-13的氨过滤性能。

实施例	直至 50ppm 氨突破的分钟	氨容量 (mmol 氨/g 样品)
[0300] CE 5	147.0	2.37
CE 6	184.0	3.08
Ex 12	179.3	2.75
Ex 13	202.3	3.80

[0301] 实施例14-16

[0302] 通过首先用不同浓度的异辛基三甲氧基硅烷 (IOS) 的乙醇溶液处理上述多孔二氧化硅 (CE 1) 的含水悬浮液, 然后加入二价金属氯化物来制备实施例14-16。

[0303] 在三个独立的100mL瓶中, 将3.0克多孔二氧化硅悬浮在25mL去离子水中。单独地, 通过将0.32克IOS溶解在5mL乙醇中制备IOS的乙醇溶液。将乙醇IOS溶液加入到含有多孔二氧化硅的每种含水悬浮液中。向每种混合物中加入0.2mL氢氧化铵。将该混合物在75℃下搅拌16小时。向各混合物中分别加入CuCl₂ (24.5g)、MgCl₂ (17.3g)、或和NiCl₂ (23.6g) 以形成实施例14-16。然后将各混合物在室温下搅拌24小时。通过滤纸过滤分离所得物质, 无需额外冲洗, 并在90℃的溶剂烘箱中干燥1小时, 然后在130℃下干燥2小时。干燥后, 获得粉末状样品。表11中示出了实施例14-16的制备条件。

[0304] 使用上述氨容量测试评估实施例14-16的粉末状样品。测定直至氨突破的分钟数和每克样品吸附的毫摩尔氨的计算容量(在50ppm氨突破时)。结果如表12所示。

[0305] 表11:用于制备实施例14-16的条件总结。

实施 例	金属 盐	表面处理剂浓度 (mmol/g 二氧化硅)	二氧化硅表面积 (m ² /g)	IOS 浓度(μmol 硅烷/m ² 二氧化硅)
[0306] Ex 14	6 M CuCl ₂	0.46	970	0.47
Ex 15	6 M MgCl ₂	0.46	970	0.47
Ex 16	6 M NiCl ₂	0.46	970	0.47

[0307] 表12:实施例14-16的氨过滤性能

[0308]

实施例	直至50ppm氨突破的分钟	氨容量(毫摩尔/克)
Ex 14	41.3	1.18
Ex 15	40.7	0.83
Ex 16	58.0	1.29

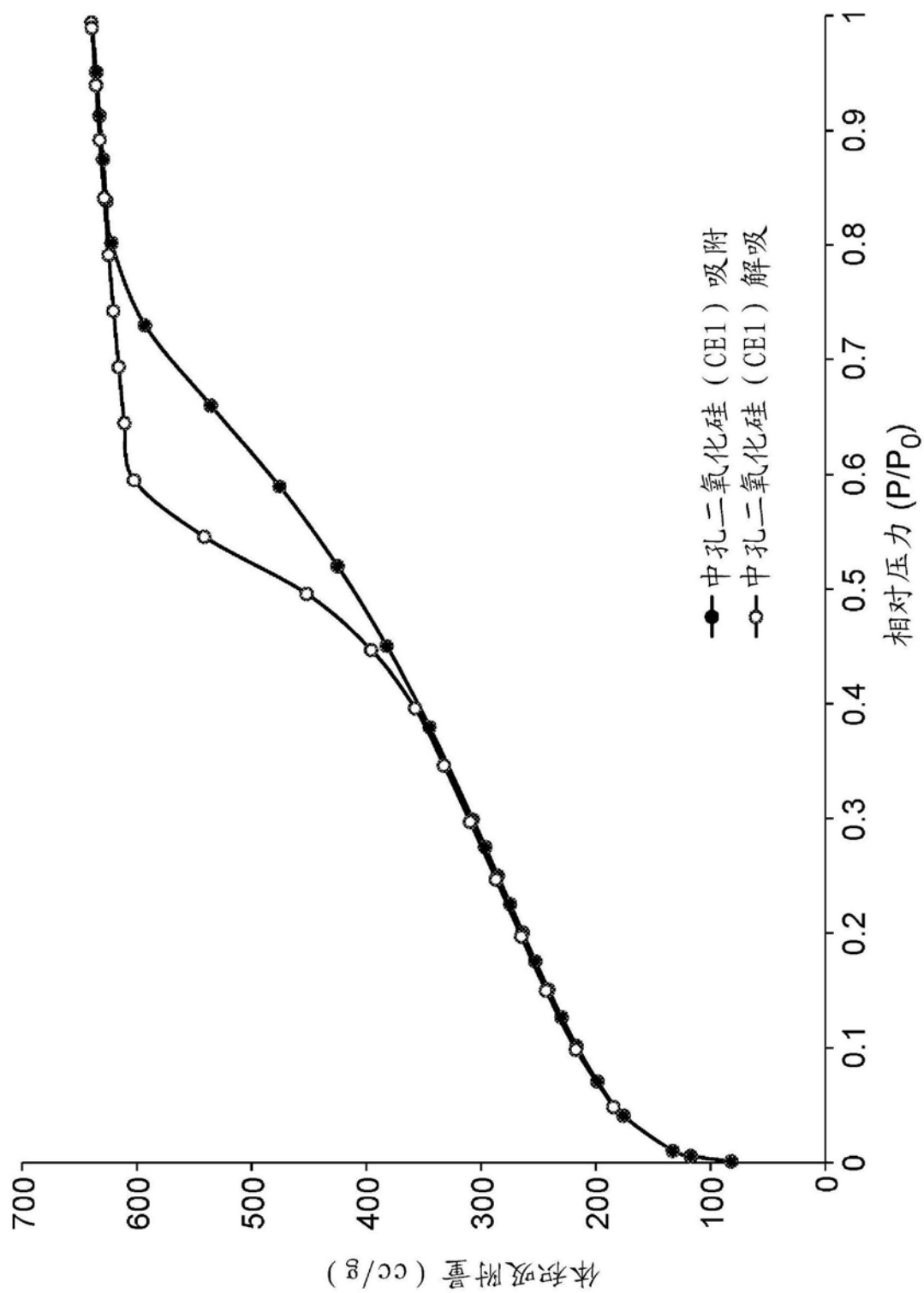


图1

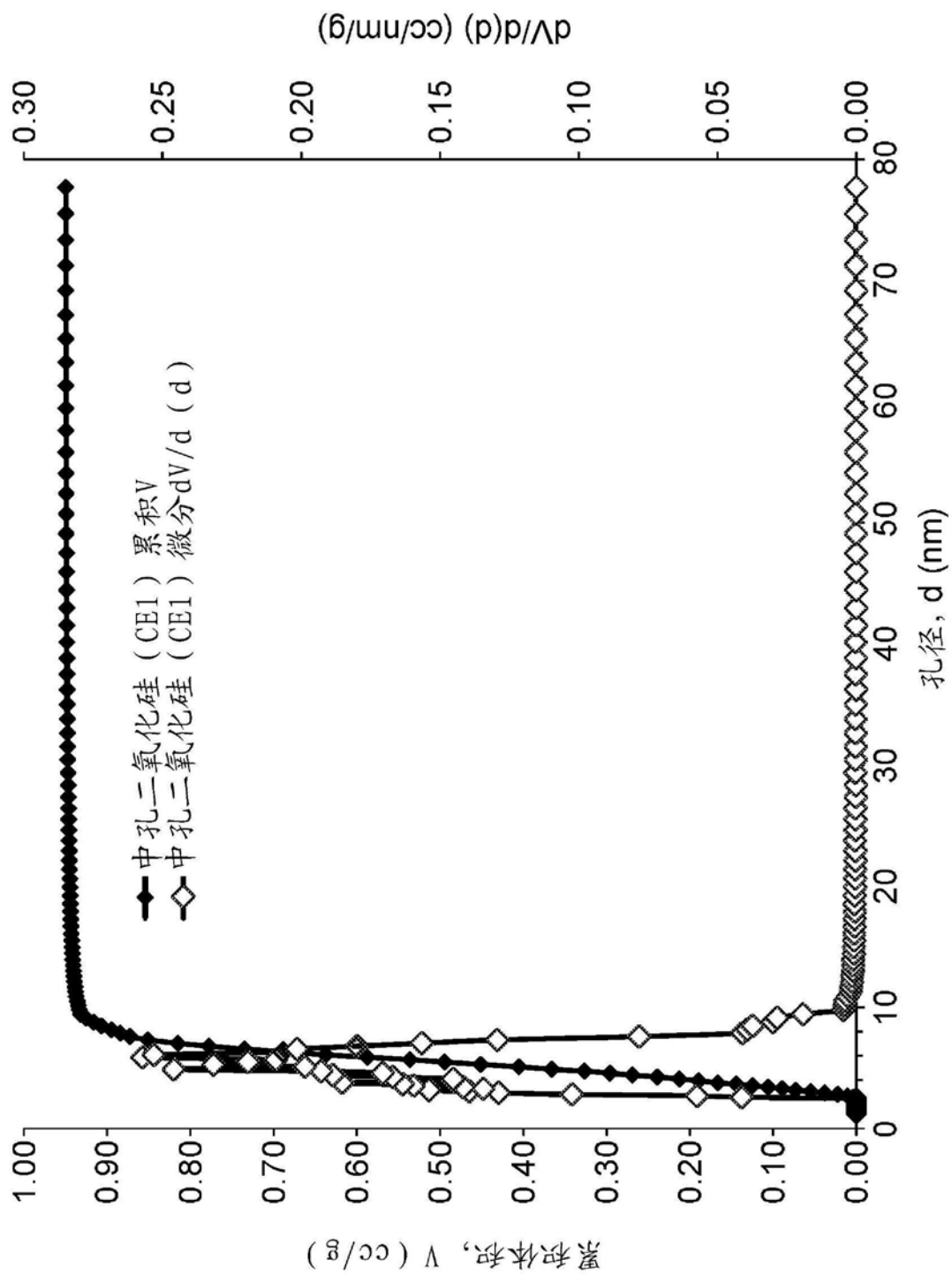


图2