



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101804327 A

(43) 申请公布日 2010.08.18

(21) 申请号 201010139538.2

(22) 申请日 2010.04.02

(71) 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

(72) 发明人 淳远 韩坤坤 马丽 朱建华

蒋平

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 黄嘉栋

(51) Int. Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

B01D 53/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种成型的二氧化碳吸附材料及其制法

(57) 摘要

一种成型的二氧化碳吸附材料,它是利用棉纤维为载体,原位合成出介孔分子筛-棉纤维复合材料,再涂布有机胺形成的有机胺-介孔分子筛-棉纤维成型的复合材料。本发明的有机胺-介孔分子筛-棉纤维成型的复合材料,棉纤维相互之间存在较大空隙,这些分散在棉纤维上的介孔分子筛不会被挤压在一起导致二氧化碳不容易扩散进入内部颗粒,因而能够有效地进行二氧化碳吸附。本发明的有机胺-介孔分子筛-棉纤维复合材料的成型的二氧化碳吸附材料具有高效率、高稳定性的特点。本发明公开了其制法。

1. 一种成型的二氧化碳吸附材料,其特征在于:它是利用棉纤维为载体,原位合成出介孔分子筛-棉纤维复合材料,再涂布有机胺形成的有机胺-介孔分子筛-棉纤维成型的复合材料。

2. 根据权利要求1所述的二氧化碳吸附材料,其特征是:所述的棉纤维来源于棉花脱脂后形成的纤维状材料,它与介孔分子筛的模板剂用量比为1:1-10:1。

3. 根据权利要求1所述的二氧化碳吸附材料,其特征是:所述的介孔分子筛是具有六方相或立方相的介孔分子筛,全硅或者至少含有硅组分,且都含有合成时所使用的相应模板剂胶束。

4. 根据权利要求1所述的二氧化碳吸附材料,其特征是:所述的有机胺是四乙烯五胺。

5. 一种制备权利要求1所述的二氧化碳吸附材料的方法,其特征是由如下步骤组成:

a. 加入合成介孔分子筛所需的正硅酸乙酯、模板剂十六烷基三甲基溴化铵、P65或P123以及水、酸或碱,在40℃搅拌混合形成澄清溶液,加入脱脂棉以吸收反应液,然后在20-100℃下反应24-72小时,洗涤、抽滤,室温下晾干形成介孔分子筛-棉纤维复合材料;

b. 配置有机胺-乙醇溶液,按固体-乙醇重量比1:50加入步骤a制备的复合材料,于80℃下回流2小时,再蒸发除去溶剂制得有机胺-介孔分子筛-棉纤维成型的二氧化碳吸附材料。

一种成型的二氧化碳吸附材料及其制法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可以吸附二氧化碳的成型材料,具体地说是一种高效吸附二氧化碳的有机胺-介孔分子筛-棉纤维复合材料。

背景技术

[0002] 随着近代工业发展,“温室效应”日趋严重,对人类生存环境造成了严重危害,其罪魁祸首是过量排放的二氧化碳。二氧化碳的过量存在也会影响人们的正常生活。研究表明,二氧化碳含量上升到 2% 时,人就会感到心跳加快,昏昏欲睡,二氧化碳含量上升到 3% 时,人就可能中毒身亡。在密闭空间生存系统中,如潜艇舱、载人航天器、歌舞厅等,由于人正常的呼吸会不断产生二氧化碳,二氧化碳的危害尤为突出。这些封闭系统涉及到国防、民计民生等各个方面,去除多余的二氧化碳以降低二氧化碳浓度具有重要的意义。

[0003] 由于人员呼吸会源源不断生成二氧化碳,采用化学试剂处理密闭系统中二氧化碳存在“一次性”问题而受到限制,因此必须通过可逆吸附-脱附过程控制密闭体系里的二氧化碳含量。现有的吸附材料多使用如乙醇胺,二乙醇胺和甲基二乙醇胺等胺或者醇胺或者负载于多孔载体上形成的复合材料。相对液态的纯胺,固载化后的复合材料操作更为方便。在这些材料中,合成沸石在高压下优先吸附二氧化碳,其重量比可达到 35%。但是沸石对于二氧化碳的吸附过强,不适合进行反复循环吸附脱附;并且由于微孔的限制,吸附时气阻太大,会造成显著压降而成为技术“瓶颈”,同时微孔造成的扩散效应也不适用于一些需要快速吸附过程,如楼层通风系统净化空气。

[0004] 相反,由于孔径较大,介孔分子筛上二氧化碳的吸附没有气阻的限制,因此近年来众多学者投入到介孔分子筛上二氧化碳的吸附研究。介孔分子筛材料是以表面活性剂为模板剂,通过有机物和无机物之间的自组装而生成的无机多孔材料,使用前一般需要通过焙烧或溶剂抽提过程除掉合成原粉中的表面活性剂。介孔分子筛最初用作二氧化碳吸附材料需要先除去模板剂,再引入有机胺来实现。如美国科研人员在合成出孔径为 21nm 的 SBA-15 上,通过 500°C 高温焙烧除去孔道里的模板剂胶束以后,再浸渍 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷得到复合材料,可以吸附 2% 的二氧化碳。日本科研人员用氯硅烷在脱除了模板的介孔硅分子筛 SBA-15 和 MCM-41 上引入氨基制得二氧化碳吸附材料。美国宋春山研究组将聚乙烯亚胺引入高温焙烧除去孔道里的模板剂胶束以后的 MCM-41 制得复合材料,其在 75°C 时二氧化碳的吸附能力达到 13.3% (wt)。国内专利 [200610085356.5] 利用介孔分子筛中模板剂胶束在孔道里的丝状分布以及和硅壁之间的亚纳米间隙,将有机胺涂布或高度分散在胶束和孔壁上,形成有机胺-介孔复合材料,在气流中能够高效率地拦截二氧化碳,最高可达到 210mg/g。

[0005] 但是目前这些介孔分子筛吸附材料均为粉状,在二氧化碳吸附过程中,特别是针对气流状态下的吸附使用很不方便,容易在吸附过程中流失,并且可能产生很大的气阻,影响吸附效率。若采用传统挤压成型技术进行处理,则一方面由于粘接剂的加入会影响介孔分子筛孔道性能,另一方面这样成型的材料颗粒间结合紧密,不利于气体在颗粒内部的扩

散吸附过程。因此有待采用新的成型手段,既能防止分子筛颗粒的流失,又能让介孔分子筛与气流充分接触,以促使对二氧化碳的有效吸附。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种高效吸附二氧化碳的成型材料,即有机胺-介孔分子筛-棉纤维复合材料,该复合材料以脱脂棉为支撑,先原位合成出介孔分子筛-棉纤维复合材料,再将有机胺涂布或高度分散在介孔分子筛的胶束和孔壁上,最终形成在气流中具有高拦截效率的新型成型吸附材料。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0008] 一种成型的二氧化碳吸附材料,其特征在于:它是利用棉纤维为载体,原位合成出介孔分子筛-棉纤维复合材料,再涂布有机胺形成的有机胺-介孔分子筛-棉纤维成型的复合材料。

[0009] 上述的二氧化碳吸附材料,所述的棉纤维来源于棉花脱脂后形成的纤维状材料,如医用脱脂棉,它与介孔分子筛的模板剂用量比为1:1-10:1。

[0010] 上述的二氧化碳吸附材料,所述的介孔分子筛是具有六方相(p6mm)或立方相(Ia3d, Im3m)的介孔分子筛,全硅或者至少含有硅组分,且都含有合成时所使用的相应模板剂胶束。

[0011] 上述的二氧化碳吸附材料,所述的有机胺优选的是四乙烯五胺。

[0012] 一种制备上述二氧化碳吸附材料的方法,包括介孔分子筛在棉纤维上的原位合成,浸渍途径镀饰有机胺等工序,具体包括如下步骤:

[0013] a) 按一定比例加入合成介孔分子筛(如SBA-15、MCM-41等)所需的硅源(正硅酸乙酯)、模板剂(十六烷基三甲基溴化铵、P65或P123等)、水、酸或碱等,在一定温度下(如40℃)搅拌混合形成澄清溶液,加入一定量脱脂棉以吸收反应液,然后在20-100℃下反应24-72小时,洗涤、抽滤,室温下晾干形成介孔分子筛-棉纤维复合材料;

[0014] b) 配置有机胺-乙醇溶液,按固体(介孔分子筛-棉纤维复合材料)-乙醇重量比1:50加入步骤a制备的复合材料,于80℃下回流2小时,再蒸发除去溶剂制得有机胺-介孔分子筛-棉纤维成型的二氧化碳吸附材料。

[0015] 在介孔分子筛-棉纤维复合材料的原位合成中,酸度和温度的控制对复合材料的合成具有重要影响。强酸条件下过高的温度会导致棉花的水解而不能有效成型,但是温度太低部分介孔材料不能形成良好的孔道结构,影响了材料的二氧化碳吸附性能。此外脱脂棉的用量对形成材料中介孔分子筛的分布也有较大影响,脱脂棉用量太少会导致部分介孔分子筛形成于棉纤维外,不能被棉纤维有效地束缚。

[0016] 为检测本发明所述成型复合材料对于CO₂的吸附效果,本发明采用气相色谱方法测量了成型介孔复合新材料对于CO₂的吸附量,过程简述如下:

[0017] 取75mg有机胺-介孔分子筛-棉纤维原位成型复合材料放入U型石英管中,在30mL/min的N₂气流中100℃活化2h。注入CO₂前确认样品在100℃没有脱附物质放出。样品降至75℃后注入过量CO₂静态吸附2.5h后,降至室温,H₂吹扫约2h后,从室温程序升温至100℃并用气相色谱“在线”检测脱附的二氧化碳。通过“外标法”定量检测脱附的二氧化碳来测量样品的二氧化碳吸附量。

[0018] 本发明通过原位合成的途径制备介孔分子筛-棉纤维成型复合材料,利用脱脂棉具有良好的吸水性能,将介孔分子筛的合成从大量的液相合成体系转移到棉纤维的微环境中,因而能够有效地在棉纤维表面形成介孔材料,从而达到成型的目的。复合材料完全呈现脱脂棉的形貌(见图1)。不同于其他一些成型技术(如挤条成型)形成的是一种板块状颗粒,棉纤维相互之间存在较大空隙,这些分散在棉纤维上的介孔分子筛不会被挤压在一起导致二氧化碳不容易扩散进入内部颗粒,因而能够有效地进行二氧化碳吸附。本发明的有机胺-介孔分子筛-棉纤维复合材料的成型的二氧化碳吸附材料具有高效率、高稳定性的特点,在室温-75℃的二氧化碳的吸附量若以单位吸附剂总量来计,与同样条件合成的有机胺-介孔分子筛粉状复合材料相差不大,但若换算到单位有机胺-介孔分子筛上的吸附结果,则要远远高于未成型的粉状样品。本发明形成的有机胺-介孔分子筛-棉纤维复合材料中棉纤维还可以有效地协助介孔分子筛分散有机胺,克服粉状有机胺-介孔复合材料中有机胺含量较大时样品变得粘稠的弱点,有利于材料的储存和回收。

附图说明

[0019] 图1为本发明中以棉纤维为载体,在表面原位合成介孔分子筛,再进一步修饰有机胺形成棉纤维外貌的成型二氧化碳吸附材料的制备工艺示意图。

[0020] 图2a为本发明的有机胺-介孔分子筛-棉纤维成型的二氧化碳吸附材料的实物照片;图2b为有机胺-介孔材料的实物照片。

具体实施方式

[0021] 以下通过实施例和比较例进一步说明本发明。

[0022] 实施例1

[0023] 室温下,将2g P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)溶解在60g 2mol/L的HCl和15g水的溶液里,40℃下边搅拌边缓慢加入4.25g正硅酸四乙酯,搅拌两分钟,加入8g棉花,40℃下静置48h。冷却、洗涤室温晾干,得到成型的介孔分子筛-棉纤维复合材料,简称为S1/C。取0.2g S1/C样品加入到0.2g四乙烯五胺的10g乙醇溶液中,在80℃搅拌回流2h后,80℃蒸干得到负载50%(wt)胺的样品。同理制备不同四乙烯五胺负载量的样品。所得样品记作S1/C-X,X表示四乙烯五胺在样品中的重量百分比含量。所得到的样品经气相色谱法进行 CO_2 吸附的测量,其吸附量数据列在表1中。

[0024] 比较例1

[0025] 与实施例1同样步骤但不加入脱脂棉合成介孔材料,得到白色粉末,然后在同样条件下负载50%(wt)的四乙烯五胺,所得样品记作S1-50。按实施例1同样条件进行 CO_2 吸附性能评价,测试结果列于表1中。

[0026] 表1四乙烯五胺S1/C和S1复合材料 CO_2 吸附数据

	样品	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{总}}$ (mg/g)	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{分子筛+TEPA}}$ (mg/g)
[0027]	S1-50	92	92
	S1/C-20	25	82
	S1/C-50	84	145

[0028] 另外样品可以反复使用,具有稳定的循环吸附量。表 2 为 S1/C-50 样品的循环吸附量。

[0029] 表 2S1/C 复合材料循环使用的吸附数据

	次数	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{总}}$ (mg/g)	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{分子筛+TEPA}}$ (mg/g)
[0030]	1	84	142
	2	83	139
	3	81	134

[0031] 实施例 2

[0032] 室温下,将 2g P123 溶解在 60g 2mol/L 的 HCl 和 15g 水的溶液里,40°C 下边搅拌边缓慢加入 4.25g 正硅酸四乙酯,搅拌两分钟,加入 8g 棉花,40°C 下静置 24h,然后 60°C 静置 24h。冷却、洗涤室温晾干,得到成型的介孔分子筛-棉纤维复合材料,简称为 S2/C。取 0.2g S2/C 样品加入到 0.2g 四乙烯五胺的 10g 乙醇溶液中,在 80°C 搅拌回流 2h 后,80°C 蒸干得到负载 50% (wt) 胺的样品。同理制备不同四乙烯五胺负载量的样品。所得样品记作 S2/C-X, X 表示四乙烯五胺在样品中的重量百分比含量。所得到的样品经气相色谱法进行 CO₂ 吸附的测量,其吸附量数据列在表 3 中。

[0033] 比较例 2

[0034] 与实施例 2 同样步骤但不加入脱脂棉合成介孔材料,得到白色粉末,然后在同样条件下负载 50% (wt) 的四乙烯五胺,所得样品记作 S2-50。按实施例 2 同样条件进行 CO₂ 吸附性能评价,测试结果列于表 3 中。

[0035] 表 3 四乙烯五胺 S2/C 和 S2 复合材料 CO₂ 吸附数据

	样品	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{总}}$ (mg/g)	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{分子筛+TEPA}}$ (mg/g)
[0036]	S2-50	94	94
	S2/C-20	30	90
	S2/C-50	93	150

[0037] 实施例 3

[0038] 室温下,将 2g P123 溶解在 60g 2mol/L 的 HCl 和 15g 水的溶液里,40°C 下边搅拌边缓慢加入 4.25g 正硅酸四乙酯,搅拌两分钟,加入 9g 棉花,40°C 下静置 24h,然后 80°C (或

者 100℃) 静置 24h。冷却、洗涤室温晾干, 得到介孔分子筛 - 棉纤维复合材料, 简称为 S3/C(S4/C)。发现在这两个条件下, 棉纤维已经水解, 样品外观呈现粉状, 没有被有效地成型。

[0039] 实施例 4

[0040] 烧杯 1 中放入 1.5g P123, 搅拌下溶解于 75g 蒸馏水中, 形成模板剂溶液; 烧杯 2 中放入 7.5g 正硅酸四乙酯 (TEOS), 再加入 7.5g pH = 1 的稀盐酸溶液, 搅拌 1-2h 形成透明溶液。将烧杯 2 中溶液迅速加入到烧杯 1 中, 在 40℃ 下搅拌 15min, 加入 5.25g、9g 或 15g 棉花, 静置 24h, 然后在 100℃ 静置 24h。冷却、洗涤室温晾干, 得到成型的介孔分子筛 - 棉纤维复合材料, 简称为 S5/C(n) (n 表示棉花与模板剂用量比)。取 0.2g S5/C(n) 样品加入到 0.2g 四乙烯五胺的 10g 乙醇溶液中, 在 80℃ 搅拌回流 2h 后, 80℃ 蒸干得到负载 50% (wt) 胺的样品, 记作 S5/C(n)-50。所得到的样品经气相色谱法进行 CO₂ 吸附的测量, 其吸附量数据列在表 4 中。

[0041] 比较例 3

[0042] 与实施例 4 同样步骤但不加入脱脂棉合成介孔材料, 得到白色粉末, 然后在同样条件下负载 50% (wt) 的四乙烯五胺, 所得样品记作 S5-50。按实施例 4 同样条件进行 CO₂ 吸附性能评价, 测试结果列于表 4 中。

[0043] 表 4 四乙烯五胺 S5/C(n) 和 S5 复合材料 CO₂ 吸附数据

样品	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{总}} (\text{mg/g})^*$	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{分子筛+TEPA}} (\text{mg/g})^*$
S5-50	52	52
[0044] S5/C(3.5)-50	54	81
S5/C(6)-50	54	90
S5/C(10)-50	48	88

[0045] * : 这些数据都是室温下吸附二氧化碳的结果

[0046] 实施例 5

[0047] 室温下, 将 2g P65 (E₀₂₀P₀₃₀E₀₂₀) 溶解在 60g 2Mol/L 的 HCl 和 15g 水的溶液里, 60℃ 下边搅拌边缓慢加入 4.25g 正硅酸四乙酯, 搅拌五分钟, 加入 8g 棉花, 60℃ 静置 24h。冷却、洗涤室温晾干, 得到成型的介孔分子筛 - 棉纤维复合材料, 简称为 S6/C。取 0.2g S6/C 样品加入到 0.2g 四乙烯五胺的 10g 乙醇溶液中, 在 80℃ 搅拌回流 2h 后, 80℃ 蒸干得到负载 50% (wt) 胺的样品。同理制备不同四乙烯五胺负载量的样品。所得样品记作 S6/C-X, X 表示四乙烯五胺在样品中的重量百分比含量。所得到的样品经气相色谱法进行 CO₂ 吸附的测量, 其吸附量数据列在表 5 中。

[0048] 比较例 4

[0049] 与实施例 5 同样步骤但不加入脱脂棉合成介孔材料, 得到白色粉末, 然后在同样条件下负载 50% (wt) 的四乙烯五胺, 所得样品记作 S6-50。按实施例 5 同样条件进行 CO₂ 吸附性能评价, 测试结果列于表 5 中。

[0050] 表 5 四乙烯五胺 S6/C 和 S6 复合材料 CO₂ 吸附数据

	样品	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{总}}$ (mg/g)	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{分子筛+TEPA}}$ (mg/g)
[0051]	S6-50	88	88
	S6/C-20	31	112
	S6/C-50	85	156

[0052] 实施例 6

[0053] 取 1g CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)加入到 42g 蒸馏水和 21g 浓盐酸(37%)中,室温搅拌溶解,边搅拌边缓慢滴加 4.76g 正硅酸四乙酯,搅拌 2 分钟,加入 5-8g 棉花,室温放置 24h,洗涤,室温晾干,得到成型的介孔分子筛-棉纤维复合材料,简称为 M1/C(n) (n 表示棉花与模板剂用量比)。取 0.2g M1/C(n) 样品加入到 0.2g 四乙烯五胺的 10g 乙醇溶液中,在 80°C 搅拌回流 2h 后,80°C 蒸干得到负载 50% (wt) 胺的样品,记作 M1/C(n)-50。所得到的样品经气相色谱分析,其吸附量数据列在表 6 中。

[0054] 比较例 5

[0055] 与实施例 6 同样步骤但不加入脱脂棉合成介孔材料,得到白色粉末,然后在同样条件下负载 50% (wt) 的四乙烯五胺,所得样品记作 M1-50。按实施例 6 同样条件进行 CO₂ 吸附性能评价,测试结果列于表 6 中。

[0056] 表 6 四乙烯五胺 M1/C(n) (或 M1) 复合材料 CO₂ 吸附数据

[0057]

样品	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{总}}$ (mg/g)	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{分子筛+TEPA}}$ (mg/g)
M1-50	105	105
M1/C(5)-50	93	160
M1/C(6)-50	95	170
M1/C(7)-50	106	191
M1/C(8)-50	80	145

[0058] 实施例 7

[0059] 烧杯 1 中取 1g NaOH 溶于 45g 蒸馏水,加入 3g 硅胶(层析用,试剂级,300-400 目,青岛海洋化工厂分厂生产),60°C 搅拌溶解。烧杯 2 中加入 4.5g CTAB 在 40°C 搅拌下溶于 25g 蒸馏水。往烧杯 1 中加入 5g 棉花,并将烧杯 2 中溶液缓慢倒入烧杯 1,滴加 6g 2mol/L 盐酸调节 pH,100°C 放置 72h,洗涤,室温晾干,得到部分成型的介孔分子筛-棉纤维复合材料,简称为 M2/C(n) (n 表示棉花与模板剂用量比)。取 0.2g M2/C 样品加入到 0.2g 四乙烯五胺的 10g 乙醇溶液中,在 80°C 搅拌回流 2h 后,80°C 蒸干得到负载 50% (wt) 胺的样品,记作 M2/C(n)-50。所得到的样品经气相色谱法进行 CO₂ 吸附的测量,其吸附量数据列在表 7 中。

[0060] 比较例 6

[0061] 与实施例 7 同样步骤但不加入脱脂棉合成介孔材料,得到白色粉末,然后在同样

条件下负载 50% (wt) 的四乙烯五胺, 所得样品记作 M2-50。按实施例 7 同样条件进行 CO₂ 吸附性能评价, 测试结果列于表 7 中。

[0062] 表 7 M2/C-X 和 M2-X 复合材料 CO₂ 吸附数据

	样品	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{总}}$ (mg/g)	$m_{\text{CO}_2}/m_{\text{分子筛+TEPA}}$ (mg/g)
[0063]	M2-50	210	210
	M2/C(1.1)-50	93	130

[0064] 比较例 7

[0065] 取 0.2g 脱脂棉花加入到 0.2g 四乙烯五胺的 10g 乙醇溶液中, 在 80℃ 搅拌回流 2h 后, 在 80℃ 蒸干得到负载四乙烯五胺的样品。所得样品中四乙烯五胺在样品中的重量百分比含量为 50% (wt), 经气相色谱方法进行 CO₂ 吸附的测量, CO₂ 吸附量仅为 5mg/g。

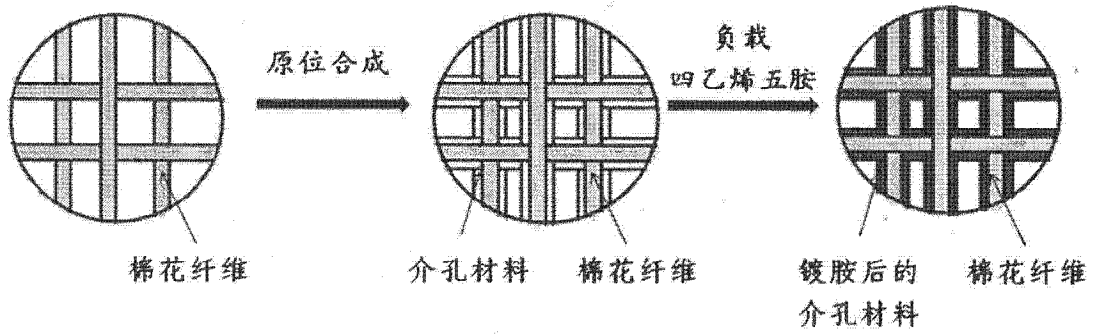


图 1

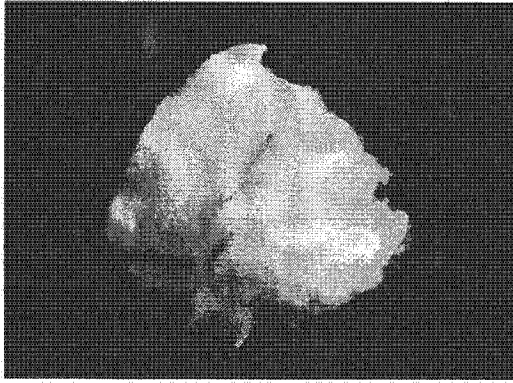


图 2a

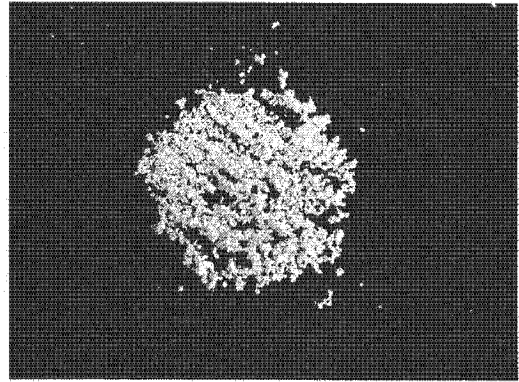


图 2b