



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115193415 A

(43) 申请公布日 2022. 10. 18

(21) 申请号 202210347689.X

(22) 申请日 2022.04.01

(30) 优先权数据

63/170008 2021.04.02 US

17/688508 2022.03.07 US

(71) 申请人 帕洛阿尔托研究中心公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 S·梅克勒 M·钦塔帕里

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 徐厚才 林毅斌

(51) Int.Cl.

B01J 20/26 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

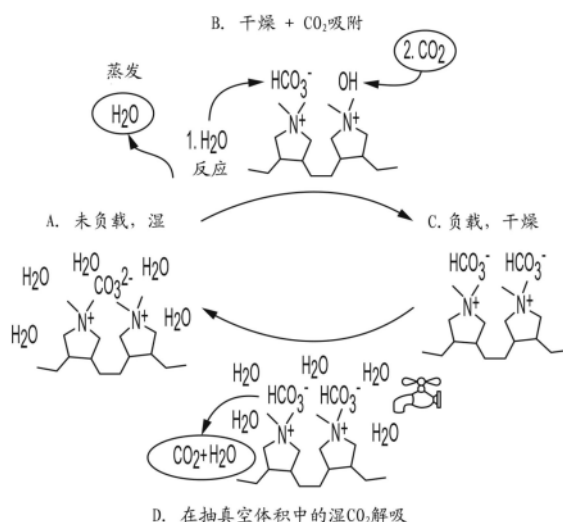
权利要求书3页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

具有增强的容量和动力学的水分波动CO₂吸附剂

(57) 摘要

本发明题为“具有增强的容量和动力学的水分波动CO₂吸附剂”。本发明提供了一种物质组合,该物质组合具有多孔交联聚合物网、交联聚合物网中的季铵离子以及交联聚合物网中的至少一个抗衡离子,该至少一个抗衡离子是氢氧根或在与水反应时能够形成氢氧根的抗衡离子中的至少一种。一种产生多孔材料的方法包括在氢氧根或在与水反应时能够形成氢氧根的抗衡离子中的至少一种的存在下使用受控聚合和离子交换使含有季铵的化合物和交联剂聚合。一种捕获CO₂的方法包括在环境中采用在多孔交联聚合物网中包含季铵离子的吸附剂以吸附CO₂。



1. 一种物质组合物,所述物质组合物包含:
多孔交联聚合物网;
所述交联聚合物网中的季铵离子;以及
所述交联聚合物网中的至少一个抗衡离子,所述至少一个抗衡离子是氢氧根或在与水反应时能够形成氢氧根的抗衡离子中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述交联聚合物网中能够形成氢氧根的所述至少一个抗衡离子是碳酸氢根、碳酸根、磷酸根、磷酸氢根或磷酸二氢根中的一种。
3. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述多孔交联聚合物网包括来自受控自由基聚合的残留化学部分。
4. 根据权利要求3所述的物质组合物,其中来自受控自由基聚合的所述残留化学部分由以下中的至少一种形成:氮氧化物、链转移剂、硫醇、TEMPO-OH、来源于烷氧基胺的分解的氮氧化物物质、4-羟基-TEMPO、TEMPO衍生物、TIPNO、TIPNO衍生物、氯苄基-TIPNO、SG1、SG1、硫代羰基硫化合物、黄原酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代酯、二硫代氨基甲酸酯、二硫代苯甲酸酯、用于ATRP中的金属催化剂、铜和铁。
5. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述多孔交联聚合物网包括至少一种附加单体的残基。
6. 根据权利要求5所述的物质组合物,其中所述至少一种附加单体的残基由以下中的至少一种形成:苯乙烯、苯乙烯化合物、n-乙基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯、氯乙烯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、乙烯、丙烯、二甲基硅氧烷、氟化乙烯基、丙烯酸或甲基丙烯酸化合物、甲基丙烯酸六异氟异丙酯、丙烯酸六异氟异丙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯和甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-十七氟癸酯。
7. 根据权利要求5所述的物质组合物,其中所述至少一种附加单体的所述残基包含含有氟化基团或脂族基团中的至少一种的疏水性单体。
8. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述季铵离子包含由以下物质的聚合产生的部分:二烯丙基二甲基铵、三甲基铵离子、2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵、2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵、3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基铵、(3-丙烯酰胺丙基)三甲基铵或三甲基铵官能单体。
9. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述物质组合物包含交联剂。
10. 根据权利要求9所述的物质组合物,其中所述交联剂是选自以下物质组成的组的交联剂:二乙烯基苯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、包括甲基、乙基丙基、异丙基、三、四、五或六丙烯酸根以及甲基丙烯酸根的基团、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二季戊四醇五-/六-丙烯酸酯、三甲基丙烯酰金刚烷、二季戊四醇、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、亚苯基二甲基丙烯酸酯、亚苯基二丙烯酸酯和全氟己二醇二丙烯酸酯。
11. 根据权利要求9所述的物质组合物,其中所述交联剂是疏水的并且含有氟化基团或脂族基团中的至少一种。
12. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述交联聚合物网包括气凝胶。
13. 根据权利要求12所述的物质组合物,其中所述吸附剂的所述气凝胶可以包括粉末、结构化整料、自支撑结构中的一种或者包括单独的结构材料。

14. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述物质组合物具有大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或大于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

15. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述物质组合物具有介于 2nm 与 50nm 之间的平均孔径。

16. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中所述物质组合物中的所述季铵基团的质量分数具有介于 5% 与 90% 之间、介于 20% 与 70% 之间、介于 50% 与 70% 之间、或介于 50% 与 90% 之间的范围。

17. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中至少 80% 的所述季铵离子直接连接到至少一个其它季铵离子。

18. 根据权利要求1所述的物质组合物,其中当所述单体处于氯离子交换形式时,所述交联聚合物网中的所述季铵离子来源于具有低于 200g/mol 的分子量的单体。

19. 一种产生多孔材料的方法,所述方法包括:

使用受控聚合使含有季铵的化合物和交联剂聚合;以及

在氢氧根或在与水反应时能够形成氢氧根的抗衡离子中的至少一种的存在下进行离子交换。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述交联聚合物网中能够与水反应以产生氢氧根的所述抗衡离子是碳酸氢根、碳酸根、磷酸根、磷酸氢根或磷酸二氢根中的一种。

21. 根据权利要求19所述的方法,其中所述交联剂含有季铵基团。

22. 根据权利要求19所述的方法,其中所述化合物含有至少一种附加单体的残基。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述至少一种附加单体的所述残基包括以下中的至少一种:苯乙烯、苯乙烯化合物、 n -乙基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯、氯乙烯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、乙烯、丙烯、二甲基硅氧烷、氟化合物、甲基丙烯酸六异氟异丙酯、丙烯酸六异氟异丙酯、甲基丙烯酸 $2,2,2$ -三氟乙酯、丙烯酸 $2,2,2$ -三氟乙酯和甲基丙烯酸 $1\text{H},1\text{H},2\text{H},2\text{H}$ -十七氟癸酯。

24. 根据权利要求19所述的方法,其中所述受控聚合包括以下中的一种:稳定游离自由基聚合(SFRP)、原子转移自由基聚合、氮氧化物介导的聚合、可逆加成-断裂链转移聚合和顺序聚合。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中所述SFRP过程包括将所述含季铵的单体、交联剂和任选的其它单体溶解在溶剂中以与引发剂、氮氧化物介体和任选的还原剂一起形成前体溶液。

26. 根据权利要求24所述的方法,其中所述受控聚合包括添加丙酮醇、过氧化二异丙苯或叔丁基过氧化物中的一种或多种。

27. 根据权利要求19所述的方法,所述方法还包括首先使所述含季铵的单体一起反应以形成含季铵的低聚物,并且然后使所述交联剂和任何附加单体反应以形成含有含季铵的低聚物残基的聚合物凝胶。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述含季铵的低聚物残基长度介于2个与10个含季铵的单体单元之间。

29. 一种捕获 CO_2 的方法,所述方法包括在环境中采用在多孔交联聚合物网中包含季铵离子的吸附剂以吸附 CO_2 。

30. 根据权利要求29所述的方法, 其中吸附在环境条件中的一个环境条件下或者在主动去除水的情况下发生。

31. 根据权利要求29所述的方法, 所述方法还包括从所述吸附剂解吸 CO_2 , 其中解吸通过添加水蒸气、添加烟雾、添加水雾或添加液态水中的一种而发生。

32. 根据权利要求30所述的方法, 其中解吸在比吸附更高的主动控制的温度下发生。

具有增强的容量和动力学的水分波动CO₂吸附剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2021年4月2日提交的美国临时申请号63/170,008的优先权和权益，该申请全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本公开涉及水分波动吸附剂，更具体地涉及具有高表面积和改善的孔特征的水分波动吸附剂。

背景技术

[0004] 由于100-1000美元/吨CO₂范围内的高成本，以及170-570kJ/mol CO₂的高能耗，现有的直接空气二氧化碳 (CO₂) 捕获过程具有有限的吸附。这对应于第二法律效率，即系统的实际捕获能量与最低可能捕获能量的比较，在4-12%的范围内。一种类型的直接空气捕获涉及使用温度波动吸附 (TSA) 过程，通常使用液体或固体化学吸附剂或物理吸附剂。

[0005] 这些过程具有若干基本限制，所述若干基本限制限制了第二法律效率和在稀释环境浓度下捕获CO₂的过程成本。在400ppm下选择性摄入CO₂所需的吸附的高热量，大于60kJ/mol CO₂，需要大的温度波动。寄生敏感热负荷使大的温度波动无效。由于CO₂和水之间的竞争性吸附而产生附加的限制。中性胺吸附剂也遭受氧化降解。

[0006] 水分波动吸附代表一种用于直接空气捕获 (DAC) 的方法，该方法克服了TSA的限制。MSA通常采用具有季铵 (qAm) 的固体吸附剂。季铵也可以被称为季胺。与具有无阻碍胺的TSA吸附剂相比，MSA吸附剂在更低温度下操作，并且MSA qAm吸附剂具有更长的寿命和更好的抗氧化性。然而，商业MSA吸附剂具有小于1m²/g的小比表面积，其导致缓慢的质量转移动力学。这些吸附剂具有埋在远离聚合物-空气界面的地方的qAm基团，从而导致低容量利用率。具有改善的孔特征的MSA吸附剂可以显示更快的循环时间和更高的可达容量，但是没有方法可以以大规模合成这些。

发明内容

[0007] 根据这里说明的方面，提供了一种物质组合物，该物质组合物具有多孔交联聚合物网、交联聚合物网中的季铵离子以及交联聚合物网中的至少一个抗衡离子，该至少一个抗衡离子是氢氧根或在与水反应时能够形成氢氧根的抗衡离子中的至少一种。

[0008] 根据这里说明的方面，提供了一种产生多孔材料的方法，该方法包括在氢氧根或在与水反应时能够形成氢氧根的抗衡离子中的至少一种的存在下使用受控聚合和离子交换使含有季铵的化合物和交联剂聚合。

[0009] 根据这里说明的方面，提供了一种捕获CO₂的方法，该方法包括在环境中采用在多孔交联聚合物网中包含季铵离子的吸附剂以吸附CO₂。

附图说明

- [0010] 图1示出了水分波动吸附过程的图。
- [0011] 图2示出了MSA气凝胶的图形表示。
- [0012] 图3示出了稳定游离自由基聚合过程的流程图。
- [0013] 图4示出了形成MSA气凝胶的过程的变型的流程图。

具体实施方式

[0014] 由于在CO₂捕获容量方面的关键使能技术进步,这里的实施方案与现有水分波动吸附(MSA)吸附剂相比具有创新的性能。终生CO₂捕获容量是驱动MSA系统性能的能力、循环速率和寿命的复合因素。由于表面积的大量增加,实施方案的MSA吸附剂的结构固有地减少了质量转移障碍。中孔尺寸允许快速气体传输。实施方案的MSA吸附剂具有比通过合成后改性产生的其它qAm(季铵)吸附剂更好的降解抗性。实施方案具有共价整合到聚合物主链中的qAm基团。

[0015] 实施方案的新颖性来自所采用的受控聚合合成方法。气凝胶的受控聚合允许对碳捕获最佳的结构特征,包括高表面积、小孔壁和中等孔隙。另外,可以有意地设计聚合物凝胶中不同单体残基的布置,从而允许活性qAm基团以嵌段的形式被放置在一起;因为两个qAm基团需要紧靠以解吸CO₂,所有这种布置改善了容量。qAm基团的间距也可以通过使qAm的链段以选定比率与共聚单体或交联剂预先聚合来调节,以实现具有受控的qAm基团平均间隔的嵌段。这种布置还改善了容量,特别是在不同的环境吸附和解吸条件下。

[0016] 实施方案涵盖使用PARC气凝胶合成技术产生的新型气凝胶吸附剂、制备气凝胶吸附剂的方法以及利用气凝胶吸附剂的碳捕获模块/系统。一个实施方案是一种捕获CO₂的方法,所述方法包括在环境中采用在多孔交联聚合物网中包含季铵离子的吸附剂以吸附CO₂。吸附可以在环境条件中的一个环境条件下或者在主动去除水或水蒸气的情况下发生。实施方案可以包括从所述吸附剂解吸CO₂,其中解吸通过添加水蒸气、添加烟雾、添加水雾或添加液态水中的一种而发生。此外,解吸可以在比吸附更高的主动控制的温度下发生。过程中使用的吸附剂可以通过本申请中的材料描述来进一步指定。

[0017] 图1示出了一般MSA过程的图。在A处,过程以未负载的湿吸附剂开始。随着吸附剂干燥,和H₂O蒸发,吸附剂在B处吸附CO₂,其作为碳酸氢根稳定化。一旦吸附剂干燥并且在C处变成负载,则该过程通常将吸附剂转移到排空的体积。然后吸附剂变湿并且CO₂在D处从吸附剂解吸。

[0018] 更详细地,在使用qAm基团的MSA过程中,与两个qAm基团结合的碳酸根离子(CO₃²⁻)通过吸附的水来稳定化。CO₂吸附随着吸附剂在环境条件下自发干燥而发生,诸如在20℃下或20℃左右在约20-50%的相对湿度(RH)下。其它温度可以在例如温度0-20℃、0-80℃、0-70℃、0-40℃、15-40℃、15-30℃的范围内,或者在那些范围的任何子集或组合内,并且压力在0.04kPa CO₂、0.5kPa H₂O和100kPa空气的范围内。所述过程可以在环境温度下或者在主动控制的温度下进行。所述过程可以在环境湿度下或者在主动控制的湿度下进行。干燥导致反应CO₃²⁻+H₂O_(ads)→HCO₃⁻+OH⁻中碳酸盐的失稳,以及反应OH⁻+CO_{2(g)}→HCO₃⁻中CO₂的吸附。

[0019] 在干燥时,因为HCO₃⁻的水化壳比CO₃²⁻的水化壳小,所以存在吸附水的净减少。为了解吸,吸附剂在粗糙真空中关闭,以分离空气。解吸在水或湿度下发生,诸如在大于60%

相对湿度、大于70%、大于80%、大于90%或大于95%RH的环境中,在20℃下或20℃左右,或者在高温下。温度范围可以包括例如0-20℃、0-120℃、15-120℃、20-100℃、20-70℃、0-80℃、0-70℃、0-60℃、0-50℃、0-40℃、15-40℃、15-30℃或那些范围的任何子集,从而恢复 CO_3^{2-} 的稳定性。所述过程可以在环境温度下或者在主动控制的温度下进行。所述过程可以在环境湿度下或者在主动控制的湿度下进行。在单级过程中,水和 CO_2 在8-10kPa CO_2 、30kPa H_2O 和1kPa空气下收集以用于压缩,从而导致 CO_2 浓度高于输入空气或气体,例如大约90% CO_2 纯度,在去除水之后。循环由绝对水蒸气压力而不是相对湿度驱动。该过程可以采用多个阶段以生成更高纯度的 CO_2 。

[0020] 所述实施方案涉及含qAm的化合物与孔隙率稳定交联剂的聚合,所述含qAm的化合物为诸如2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵、2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵、3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲基铵、(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基铵、二烯丙基二甲基铵(DADMA)、乙烯基苄基三甲基铵或其它三甲基铵官能单体,所述孔隙率稳定交联剂为诸如二乙烯基苯(DVB)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二季戊四醇五/六丙烯酸酯、三甲基丙烯酰金刚烷、二季戊四醇、三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、苄基二甲基丙烯酸酯、苄基二丙烯酸酯和1,6-己二醇二丙烯酸酯或全氟己二醇。在一些实施方案中,交联剂是疏水性的。此类交联剂包含具有氟化基团或脂族基团的分子。

[0021] 在一些实施方案中,使用共聚单体。在一些实施方案中,交联剂含有qAm基团。在一些实施方案中,针对它们的疏水性或亲水性选择共聚单体或交联剂,以控制与水的相互作用强度。这些的残基可以出现在交联聚合物网中,并且可以包括苯乙烯、苯乙烯化合物、n-乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯、氯乙烯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、乙烯、丙烯、二甲基硅氧烷、氟化乙烯基、丙烯酸或甲基丙烯酸化合物、甲基丙烯酸六异氟异丙酯、丙烯酸六异氟异丙酯、甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙酯和甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-十七氟癸酯。另外,附加单体的残基可以包括含有氟化基团或脂族基团中的至少一种的疏水性单体。

[0022] 在一些情况下,单体可以指任何可聚物质,包括交联剂。在一些实施方案中,吸附剂中含qAm的化合物的质量分数介于5%与90%之间,介于20%与70%之间,介于50%与70%之间,或者介于50%与90%之间。在一些实施方案中,吸附剂中qAm基团的负载介于0.1mmol与6mmol qAm/g吸附剂之间,介于3mmol与5mmol qAm/g吸附剂之间,或者介于4mmol与6mmol qAm/g吸附剂之间。在一个实施方案中,至少80%的所述季铵离子直接连接到至少一个其它季铵离子。

[0023] 循环吸附容量是在25℃下,1巴大气压,400ppm CO_2 的吸附状态和诸如浸没在25℃下的液态水中的解吸状态之间的 CO_2 摄入的差异。在一些实施方案中,循环吸附容量大于0.05mmol/g、0.1mmol/g、0.25mmol/g、0.5mmol/g、0.7mmol/g、1mmol/g、1.2mmol/g或1.5mmol/g。

[0024] 为了使重量计量的容量最大化,含qAm单体的含量可以在吸附剂中最大化。另外,可以选择具有低分子量的qAm单体,诸如DADMA-Cl或2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵,以最小化不涉及 CO_2 吸附的原子的含量。在一些实施方案中,在氯离子交换形式中,在聚合物中产生季铵官能团的季铵承载单体的分子量可以低于250g/mol、200g/mol、190g/mol、

180g/mol或170g/mol。

[0025] 由于由PARC的专利多孔聚合物稳定游离自由基聚合 (SFRP) 产生的吸附剂物理和化学结构(描述于若干专利和公布的专利申请(诸如美国专利10,626,224和美国专利公布2020/0031977)中),实施方案的吸附剂将具有无与伦比的MSA性能。气凝胶的示例示于图2中,包括具有季铵离子和至少一个抗衡离子的多孔交联聚合物网。

[0026] 在一般SFRP胶凝过程中,前体被溶解在溶剂中以与稳定的游离自由基、任选的还原剂和引发剂一起形成前体溶液。前体溶液可以在具有引发剂、氮氧化物介体和任选的还原剂的溶剂中包括含季铵的单体、交联剂和任选的其它单体。呈氮氧化物介体形式的稳定游离自由基可逆地结合到增长的链末端,从而产生‘休眠’链。链增长仅在氮氧化物诸如TEMPO-OH ($C_8H_{17}N_2O_2$)、来源于烷氧基胺的分解的氮氧化物物质、4-羟基-TEMPO、TEMPO衍生物、TIPNO、TIPNO衍生物、氯苄基-TIPNO、SG1或SG1衍生物从链末端脱离的时刻发生,SG1也被称为3-硝基-4-(2-氧代吡咯烷-1-基)苯磺酰胺。反应作为活性聚合进行,并且降低了不期望的链终止事件的概率并抑制了由背咬反应形成的纳米凝胶沉淀物。为了产生气凝胶,在100-125℃或70-200℃下在孔模板溶剂中进行6-48小时或大于1小时SFRP。然后使溶剂化凝胶进行溶剂交换并环境干燥。

[0027] 虽然一个实施方案使用SFRP,但是一些实施方案使用其它类型的受控聚合,包括但不限于原子转移自由基聚合(ATRP)、氮氧化物介导的聚合(NMP)和可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合。来自受控自由基聚合的所得交联聚合物网可以包括来自聚合的残留化学部分。这些可以包括氮氧化物、链转移剂、硫醇、TEMPO-OH、来源于烷氧基胺的分解的氮氧化物物质、4-羟基-TEMPO、TEMPO衍生物、TIPNO、TIPNO衍生物、氯苄基-TIPNO、SG1、SG1、硫代羰基硫化物、黄原酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代酯、二硫代氨基甲酸酯、二硫代苯甲酸酯、用于ATRP中的金属催化剂、铜和铁。

[0028] 在SFRP过程的PARC专利版本中,附加试剂将SFRP平衡调节到更活跃的状态,从而产生可调尺寸的纳米凝胶。这通过使用缓慢分解引发剂(诸如过氧化二异丙苯或叔丁基过氧化物)来实现,以连续生成自由基和还原剂(诸如丙酮醇)以逐渐消耗过量的游离氮氧化物。为了确保qAm基团的靠近度,解吸要求增加吸附剂容量,SFRP合成的一些实施方案以DADMA或乙烯基苄基三甲基铵低聚物的受控聚合开始,有时长度在2个至10个单位的范围内。关键的是,SFRP允许悬浮聚合并且随着温度的变化重新开始。因此,在有机相中与交联剂的后续反应将使聚(qAm单体)掺入空间填充交联聚合物凝胶中。短嵌段中qAm残基的布置确保即使在高度刚性的多孔吸附剂中,多对qAm也将能够结合 CO_3^{2-} 阴离子。

[0029] 在其它情况下,可以部署类似的技术以在聚合物中以平均分布掺入qAm基团,例如通过首先使qAm与所需浓度的不同非qAm单体或交联剂聚合,并且然后悬浮并重新开始聚合。

[0030] 在一些实施方案中,通过使qAm基团以指定的随机频率非相邻地分布在聚合物链中来增强吸附剂容量。由SFRP和其它受控聚合过程提供的聚合悬浮液可以允许嵌段架构,其中嵌段是纯聚合qAm单体或聚合qAm单体和其它单体或交联剂的统计混合物。

[0031] 在图3中示出的示例顺序合成中,处于C1形式的水溶性qAm单体(例如乙烯基苄基三甲基氯化铵或DADMA-C1;qAm-C1)将在水或水-醇混合物中聚合,所述水或水-醇混合物可以溶解单体和氮氧化物介体两者,如先前用其它阴离子单体的SFRP所示,并且聚合将是热

悬浮的。在图2中,实线表示聚铵,并且虚线表示交联剂。如图中所示, CO_2 与聚铵结合。

[0032] 为了实现亲水性qAm单体和诸如DVB等疏水性交联剂的共聚,一些实施方案包括将DADMA-C1低聚物离子交换到比 Cl^- 亲水性差的阴离子并且转移到有机溶剂,诸如n-甲基吡咯烷酮、NMP、二甲亚砜、苯乙酮、二甲基甲酰胺、二甲苯,以允许与DVB进一步SFRP以形成凝胶。选择溶剂以具有高于反应温度的沸点。最终离子交换为MSA过程中存在的阴离子,诸如羟基或碳酸根离子,包括 OH^- , HCO_3^- 或 CO_3^{2-} ,之后进行溶剂交换和环境干燥,产生吸附剂气凝胶,所述吸附剂气凝胶可以用作整料或者被加工成粉末或具有或不具有粘结剂或衬底的结构化吸附剂。羟基或碳酸根离子保持留在吸附剂气凝胶中。

[0033] 在图4中概述了聚合物气凝胶的若干另选途径。产品的潜在途径还可以涉及将qAm-C1单体直接离子交换为MSA过程中涉及的阴离子,并且然后与交联剂共聚,或者使qAm-C1聚合,阻止聚合,离子交换为MSA过程中涉及的阴离子,并且然后重新开始与共聚单体或交联剂的聚合。本文所描述的规程和变型还将适用于多种qAm官能单体和具有乙烯基基团或末端碳-碳双键的qAm官能单体。

[0034] PARC的SFRP的附加有益效果是,与传统SFRP聚合物(其中纳米凝胶的抑制导致孔塌缩)或自由基聚合物(其中更大、更致密的纳米凝胶减少表面积)相比,其得到由粗糙、互连、透气的纳米凝胶颗粒构成的稳健气凝胶,针对MSA应用具有更好的性能。在MSA吸附剂中,PARC的SFRP将通过最小化传输阻隔物来对循环速率提供最大的增强;来源于纳米凝胶尺寸的孔壁尺寸是更薄的,并且比表面积在等效孔隙率下更高。一些实施方案表现出高比表面积,诸如大于 $100\text{m}^2/\text{g}$,直径为10-30nm的中孔和薄孔壁(约10nm),从而实现快速的气体传输、体积扩散和 CO_2 摄入。合成使用可扩展处理而无需昂贵的超临界 CO_2 ,从而降低了成本并增强了可扩展性。

[0035] 用气凝胶吸附剂直接空气捕获的 CO_2 可以被整合到捕获系统或过程中。在一些实施方案中,水蒸气用于驱动解吸,而在其它实施方案中,液态水用于喷雾过程中或通过浸没气凝胶吸附剂来使用。有时,加热、减压或两者被用于进一步驱动解吸。在一些实施方案中,吸附在环境条件下发生。在其它示例中,水是主动从气凝胶中去除的,例如使用加热、风扇、除湿器或空调单元。在一些实施方案中,多个解吸室串联布置。这种布置可以增加解吸的 CO_2 的压力。气凝胶本身可以是粉末或结构化整料,并且其可以是自支撑的或通过单独的结构材料保持形状。

[0036] 此处的实施方案涉及用于吸附二氧化碳的在多孔交联聚合物网中包含季铵离子的吸附剂。吸附剂在水蒸气含量中比高水蒸气含量或液态水吸附更多的二氧化碳。吸附剂可以具有分组在一起的季铵基团。季铵可以是具有氢氧根、碳酸根、碳酸氢根、磷酸根、磷酸氢根或磷酸二氢根抗衡离子的二烯丙基二甲基铵离子或三甲基铵离子。任何为氢氧根或者能够与水反应以形成氢氧根的抗衡离子都将起作用。吸附剂的交联聚合物网可以包括粉末或整料,并且可以包括气凝胶。

[0037] 吸附剂可以包含交联剂,所述交联剂为二乙烯基苯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、包括甲基、乙基丙基、异丙基、三、四、五或六丙烯酸根以及甲基丙烯酸根的基团、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二季戊四醇五-/六-丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酐金刚烷、二季戊四醇、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、亚苯基二甲基丙烯酸酯、亚苯基二丙烯酸酯和全氟己二醇二丙烯酸酯。另外,交联剂可以是疏

水性的并且可以含有氟化基团或脂族基团中的至少一种。吸附剂可以具有大于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、大于 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,以及介于 2nm 与 50nm 之间的平均孔径。

[0038] 实施方案可以包括使用受控聚合制备吸附剂的方法,诸如SFRP(稳定游离自由基聚合)、RAFT(可逆加成断裂链转移)、ATRP(原子转移自由基聚合)或NMP(氮氧化物介导的自由基聚合;也称为SFRP)、或顺序聚合。当聚合是SFRP时,也可以使用附加添加剂,诸如还原剂,或具有高分解温度的基团。引发剂可以包括热引发剂、光引发剂、过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化二乙酰、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化二异丙苯、偶氮化合物、偶氮二异丁腈(AIBN)、苯偶氮三苯基甲烷、二苯甲酮、蒽醌、樟脑醌、苄基和安息香。还原剂的示例是还原糖,诸如葡萄糖、含有半缩醛基团的试剂、羟丙酮或来源于酮和醛的烯二醇物质,诸如酮糖和醛糖。在所述过程期间,可以首先产生季铵的低聚物,并且然后与交联剂反应。

[0039] RAFT过程通常使用链转移剂,通常是硫代羰基硫化合物,如二硫代酯、硫代氨基甲酸酯和黄原酸酯,以允许在游离自由基聚合期间控制分子量和多分散性。所述过程可以得到低分子量分布,并且当应用于线性聚合中时得到预选分子量。当应用于交联系统中时,所述过程可以得到高表面积的多孔材料,包括具有高比表面积和或窄孔径分布的多孔材料,类似于SFRP。ATRP过程通常使用过渡金属作为催化剂和卤代烷引发剂。休眠物质通过过渡金属络合物而变得活化,以经由电子转移过程生成自由基,而过渡金属被氧化至更高氧化态。引发剂的数量决定聚合物链的数量。当用于线性聚合中时,它通常得到具有相似分子量和窄分子分布的聚合物。当应用于交联系统中时,所述过程可以得到高表面积的多孔材料,包括具有高比表面积和或窄孔径分布的多孔材料,类似于SFRP。氮氧化物介导的自由基聚合(也称为稳定游离自由基聚合)使用氮氧化物引发剂以生成聚合物,并且通常得到良好受控的立体化学和非常低的分散性。

[0040] 当使用RAFT或ATRP时,化学基团可以保留在来源于以下的聚合物中:硫代羰基硫化合物、黄原酸酯、三硫代碳酸酯、二硫代酯、二硫代氨基甲酸酯、二硫代苯甲酸酯、用于ATRP中的金属催化剂、铜或铁。这些材料可以通过共价或物理机制残留在聚合物中,并且作为来源于它们的整个分子或链段。

[0041] 实施方案可以包括用于捕获 CO_2 的系统,所述 CO_2 来自含有气凝胶吸附剂的环境空气。吸附可以在环境条件下以及在主动去除水的情况下发生。解吸可以通过添加水蒸气、烟雾、水雾或者添加液态水而发生。系统中的解吸可以在串联的多个腔室中发生。

[0042] 说明书中公开的所有特征,包括权利要求书、摘要和附图以及所公开的任何方法或过程中的所有步骤,可以任何组合进行组合,除了此类特征和/或步骤中的至少一些相互排斥的组合。除非另有明确说明,否则说明书中公开的每个特征,包括权利要求书、摘要和附图可以由用于相同、等效或类似目的的另选特征替换。

[0043] 应当理解的是,以上公开的和其他的特征和功能的变型或其另选方案可以被组合到许多其他不同的系统或应用中。本领域的技术人员随后可以做出各种目前未预见或未预料到的替换、修改、变化或改善,这些也旨在被实施方案涵盖。

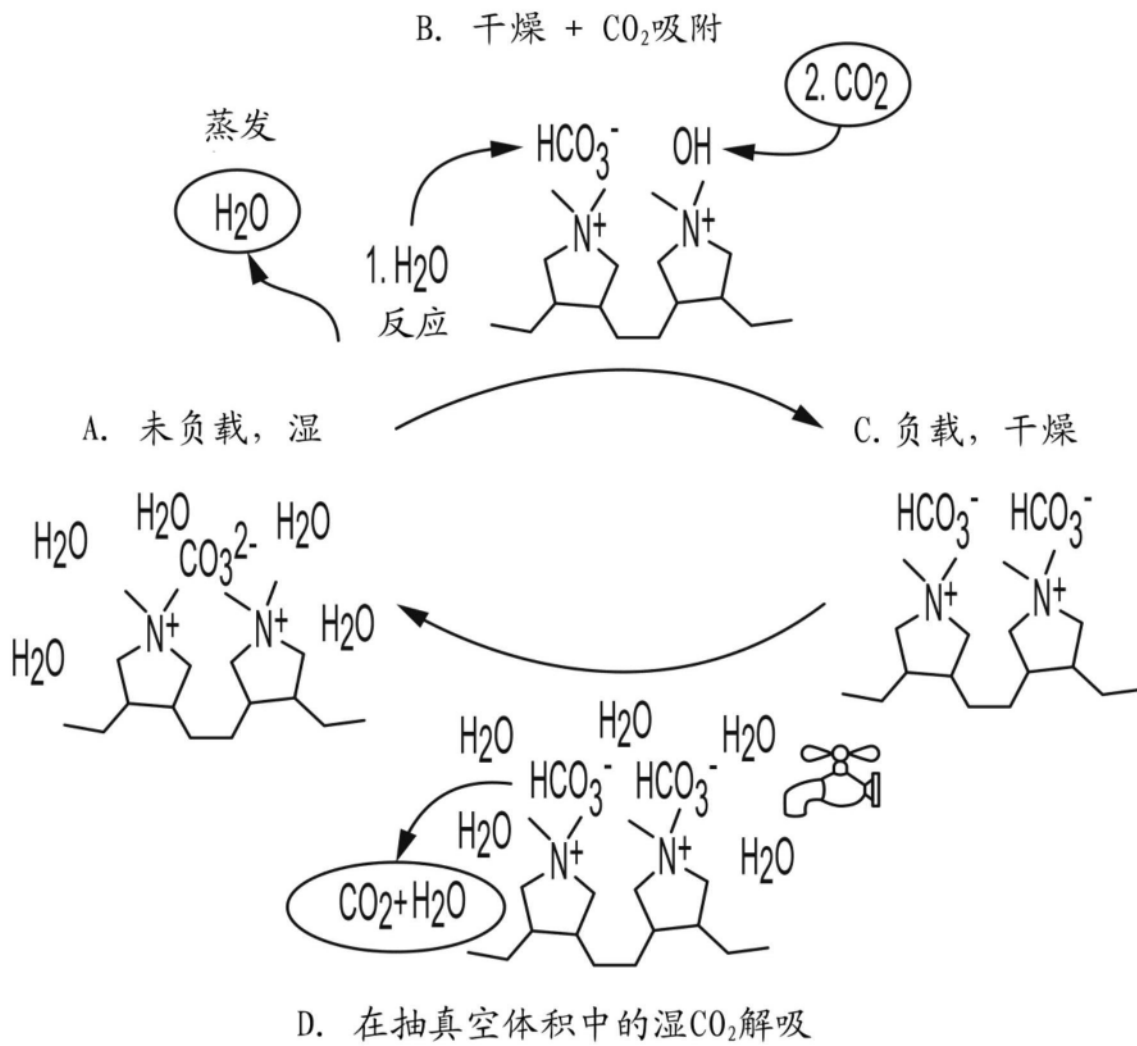


图1

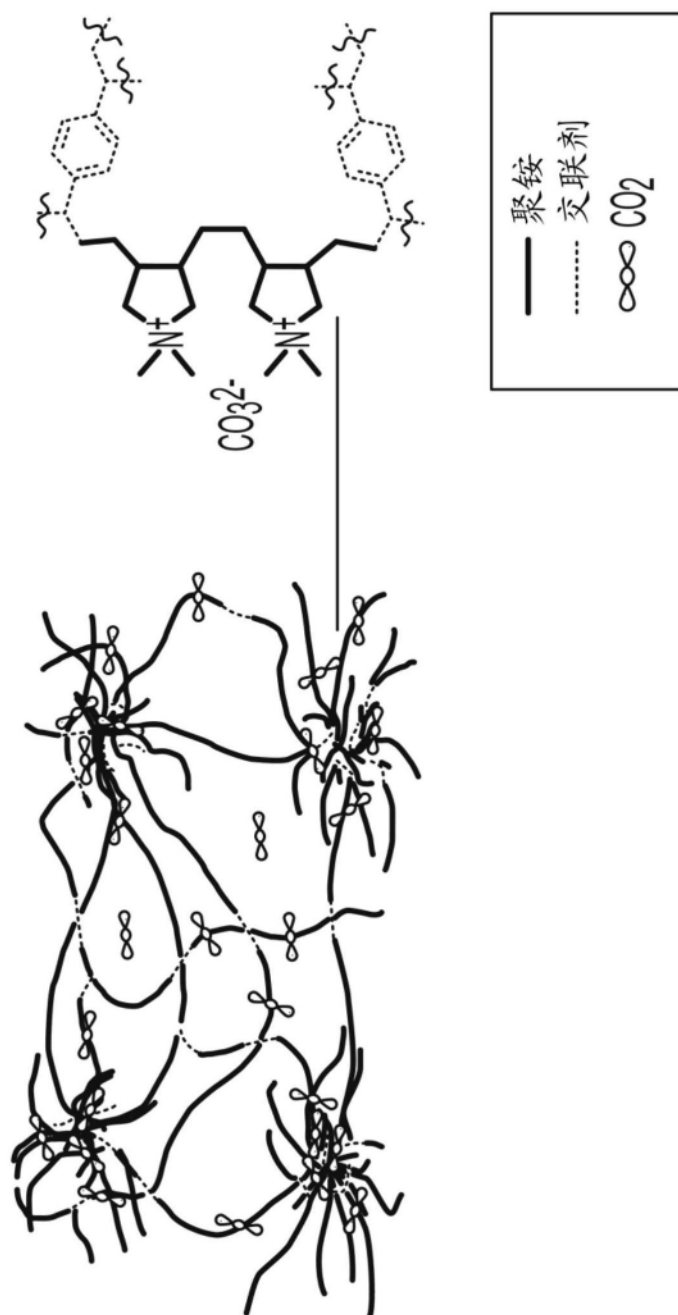


图2

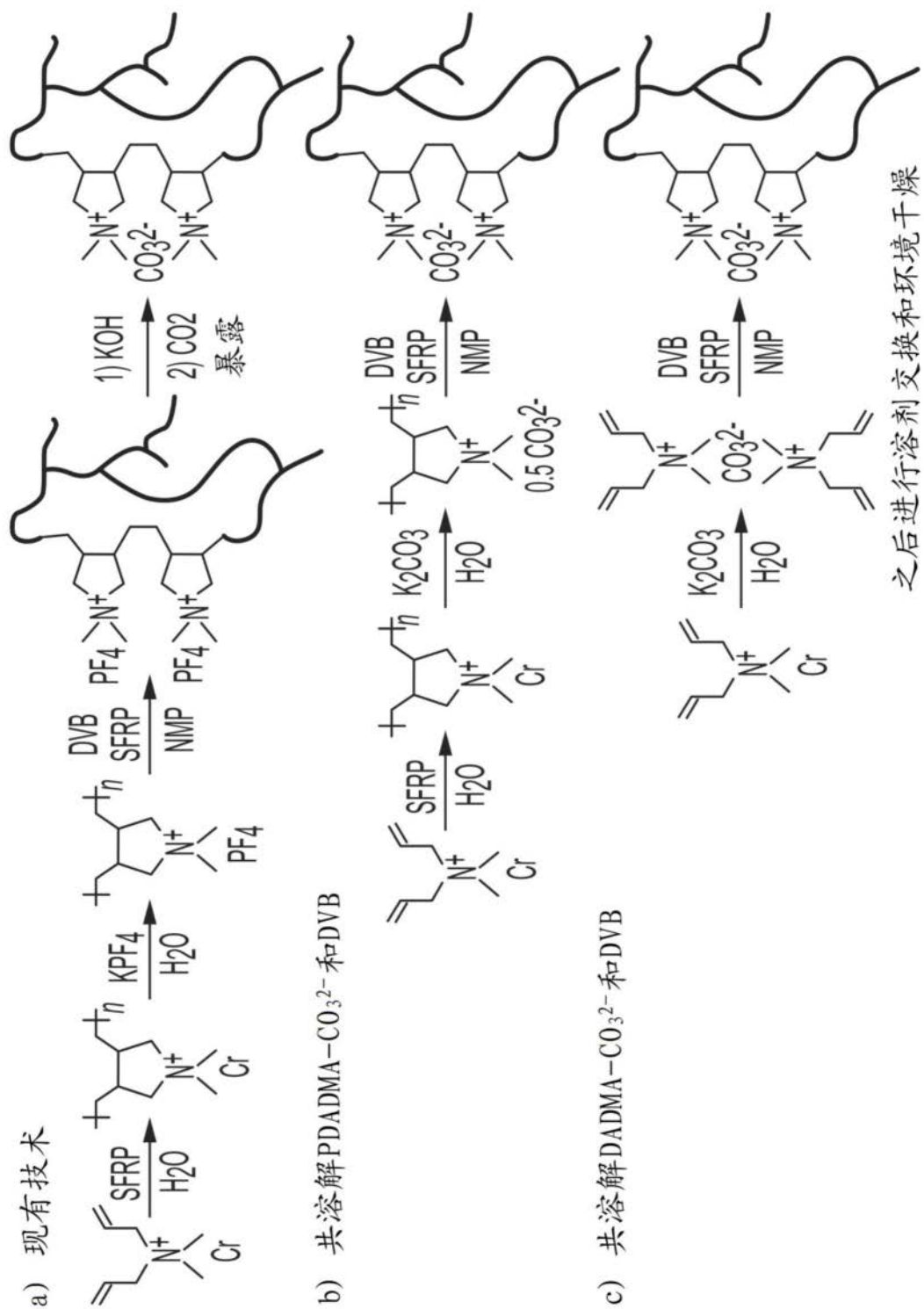


图4