



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114262425 A

(43) 申请公布日 2022.04.01

(21) 申请号 202111680948.2

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.31

(71) 申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新区郑州大学

(72) 发明人 滕道光 曹亦俊 李鹏 屈洁
杨倩倩 金鹏

(74) 专利代理机构 徐州千秋知识产权代理事务
所(普通合伙) 32556

代理人 周敏

(51) Int. Cl.

C08G 61/02 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

B01J 20/28 (2006.01)

B01D 53/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图5页

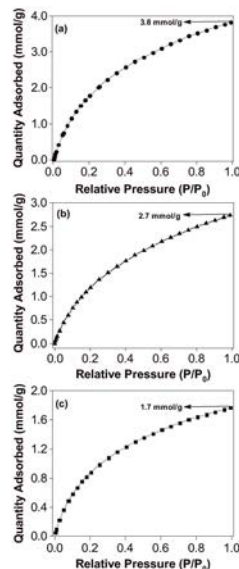
(54) 发明名称

一种萘基超交联微孔聚合物及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种萘基超交联微孔聚合物及其制备方法与应用,制备步骤包括:(1)将萘、二甲醇缩甲醛按一定摩尔比混合,在室温下充分溶解在有机溶剂中,随后向反应溶液中加入催化剂,并在惰性气氛中充分分散;(2)分阶段进行超交联反应:先升温至45-50℃反应5-6h,接着升温至70-90℃反应5-6h,最后升温至100-120℃反应20-30h;(3)反应结束后冷却至室温,过滤,洗涤粗产物;(4)将洗涤后的粗产物置于甲醇中萃取,真空干燥,最终制得萘基超交联微孔聚合物。本发明制备的萘基超交联微孔聚合物平均孔径小于5nm,具有极大的比表面积和较高的热稳定性,CO₂捕集能力强,可用作固体CO₂吸附剂。

CN 114262425 A



1. 一种萘基超交联微孔聚合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将萘、二甲醇缩甲醛按摩尔比1:2.9-3.1混合,在室温条件下充分溶解在有机溶剂中,随后向反应溶液中加入催化剂,并在惰性气氛保护下充分分散;

(2) 分阶段进行超交联反应:先升温至45-50℃反应5-6h,接着升温至70-90℃反应5-6h,最后升温至100-120℃反应20-30h;

(3) 反应结束后冷却至室温,过滤,粗产物分别用甲醇和盐酸洗涤,最后水洗至滤液澄清;

(4) 将洗涤后的粗产物置于甲醇中萃取,真空干燥,最终制备萘基超交联微孔聚合物。

2. 根据权利要求1所述的一种萘基超交联微孔聚合物的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述催化剂为无水三氯化铁。

3. 根据权利要求1所述的一种萘基超交联微孔聚合物的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述有机溶剂为硝基苯或二氯甲烷。

4. 根据权利要求1所述的一种萘基超交联微孔聚合物的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述萃取时间为20-30h。

5. 根据权利要求1所述的一种萘基超交联微孔聚合物的制备方法,其特征在于,步骤(4)中所述真空干燥的温度为60-80℃,干燥时间为20-30h。

6. 权利要求1所述的制备方法制得的萘基超交联微孔聚合物。

7. 权利要求6所述的萘基超交联微孔聚合物在CO₂吸附方面的应用。

一种萘基超交联微孔聚合物及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于气体吸附与分离技术领域,涉及一种固体CO₂吸附剂的制备,具体涉及一种萘基超交联微孔聚合物及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 过量排放的CO₂已经严重影响了人类的生存环境以及生命健康,目前急需快速发展有效的CO₂捕集和储存技术用于解决日益严重的环境问题。吸附法尤其是使用固体CO₂吸附剂因为其经济、环保且成本低廉的优势被认为是一种非常有前景的处理技术。多孔有机聚合物是一种有效的固体CO₂吸附剂,其制备过程简单高效且不涉及贵金属。包括共价有机框架、共轭微孔聚合物、自聚微孔聚合物以及超交联微孔聚合物等在内的微孔聚合物具备高比表面积、孔隙度高以及稳定性高等优势被大量应用于CO₂捕集和储存。尤其是能基于不同种类的有机单体以简单高效的方法制备的超交联微孔聚合物受到了研究者的广泛关注。

[0003] CN107428917A公开了一种用于CO₂捕获和转化的改性多孔超交联聚合物,提出使用付克反应的苜基卤自聚合反应结合后续的反应、改性,制备了大比表面积的多孔超交联聚合物且显示出较强的CO₂捕集能力,但是反应过程使用较多催化剂且涉及难降解的卤素,面临环保压力;CN109201007A公开了一种二氧化碳吸附剂及其制备方法和应用,提出使用有机胺和离子液体负载在生物质炭上制备固体CO₂吸附剂的方法,但是浸渍时间过长且涉及超低温的冷冻干燥,成本较高;CN113603828A公开了一种二氧化碳捕集剂及其制备方法,提出使用N-乙烯基吡咯烷酮、四乙烯硅烷、丙烯酰胺基单体和炔醇等药品制备具有高选择性的CO₂捕集剂,仍然面临着成本较高的困扰。因此,能以低成本且高效率的方法绿色的制备出高性能的固体CO₂吸附剂是十分有必要的。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一是提供一种萘基超交联微孔聚合物的制备方法,步骤简单,成本低。

[0005] 本发明的目的之二是提供由上述制备方法制得的萘基超交联微孔聚合物,具有极大的比表面积和较高的稳定性,CO₂捕集能力较强。

[0006] 本发明的目的之三是提供上述萘基超交联微孔聚合物在CO₂吸附方面的应用。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0008] 第一方面,本发明提供一种利用超交联技术制备萘基固体CO₂吸附剂的方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 将萘、二甲醇缩甲醛按摩尔比1:2.9-3.1混合,在室温条件下充分溶解在有机溶剂中,随后,向反应溶液中加入催化剂,并在惰性气氛保护下充分分散;

[0010] (2) 分阶段进行超交联反应:先升温至45-50℃反应5-6h,接着升温至70-90℃反应5-6h,最后升温至100-120℃反应20-30h;

[0011] (3) 反应结束后冷却至室温,过滤,粗产物分别用甲醇和盐酸洗涤,最后水洗至滤

液澄清；

[0012] (4) 将洗涤后的粗产物置于甲醇中萃取,真空干燥,最终制备萘基超交联微孔聚合物。

[0013] 优选的,步骤(1)中所述催化剂为无水三氯化铁。

[0014] 优选的,步骤(1)中所述有机溶剂为硝基苯或二氯甲烷。

[0015] 优选的,步骤(4)中所述萃取时间为20-30h。

[0016] 优选的,步骤(4)中所述真空干燥的温度为60-80℃,干燥时间为20-30h。

[0017] 第二方面,本发明提供由上述制备方法制得的萘基超交联微孔聚合物。

[0018] 本发明制得的萘基超交联微孔聚合物具有丰富的微孔结构,平均孔径小于2nm,BET比表面积达2870m²/g,Langmuir比表面积达3055m²/g,总孔体积达1.09cm³/g,微孔体积达0.58cm³/g,同时具有较好的热稳定性,非常适用于吸附气体。

[0019] 第三方面,本发明提供上述萘基超交联微孔聚合物在CO₂吸附方面的应用。

[0020] 本发明制得的萘基超交联微孔聚合物在273K/1bar的条件下,其CO₂吸附量高达3.8mmol/g,CO₂捕集能力较强,可用作固体CO₂吸附剂。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0022] (1) 本发明提供的方法操作简单,路线简洁,收率高,所用的试剂均为常用试剂,成本低,且产物不含卤素;

[0023] (2) 本发明制备的萘基超交联微孔聚合物具有极大的比表面积和较高的热稳定性,CO₂捕集能力较强,可用作固体CO₂吸附剂。

附图说明

[0024] 图1是超交联微孔聚合物的傅里叶变换红外光谱图;

[0025] 图2是超交联微孔聚合物的¹³C CP/MAS核磁共振光谱图;

[0026] 图3是超交联微孔聚合物的热失重曲线;

[0027] 图4是超交联微孔聚合物的扫描电镜图;

[0028] 图5是超交联微孔聚合物的N₂等温吸附-脱附曲线;

[0029] 图6是超交联微孔聚合物的孔径分布曲线;

[0030] 图7是超交联微孔聚合物的CO₂吸附曲线。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明。

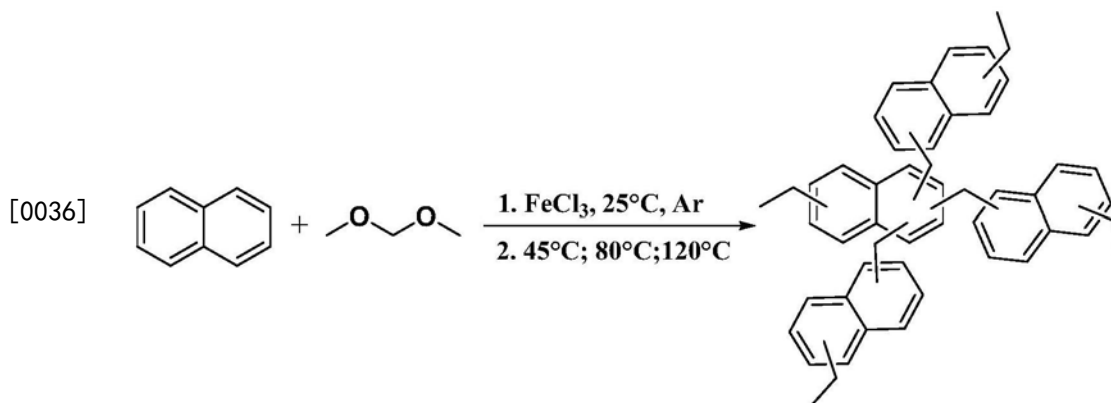
[0032] 以下实施例中所涉及的原料和试剂如无特殊说明,均为市售商品,纯度为分析纯及以上。

[0033] 实施例1

[0034] 将萘(3.4mmol)、二甲醇缩甲醛(10.0mmol)在25℃条件下充分溶于硝基苯(50mL)中,随后,FeCl₃(10.0mmol)加入反应溶液中并在Ar气氛保护下充分分散。分阶段进行超交联反应:先升温至45℃反应5h,接着升温至80℃反应5h,最后升温至120℃反应24h。反应结束冷却至室温后将过滤得到粗产物分别使用甲醇和盐酸洗三遍,随后使用去离子水洗至滤液为澄清,紧接着使用索氏萃取器将粗产物在甲醇中萃取24h并在真空干燥箱中80℃干燥

24h,最终制备萘基超交联微孔聚合物,命名为HCLP 1,收率为97.7%。

[0035] 反应方程式如下所示:



[0037] 对比例1

[0038] 将蒽(3.4mmol)、二甲醇缩甲醛(10.0mmol)在25°C条件下充分溶于硝基苯(50mL)中,随后,FeCl₃(10.0mmol)加入反应溶液中并在Ar气氛保护下充分分散。分阶段进行超交联反应:先升温至45°C反应5h,接着升温至80°C反应5h,最后升温至120°C反应24h。反应结束冷却至室温后将过滤得到粗产物分别使用甲醇和盐酸洗三遍,随后使用去离子水洗至滤液为澄清,紧接着使用索氏萃取器将粗产物在甲醇中萃取24h并在真空干燥箱中80°C干燥24h,最终制备蒽基超交联微孔聚合物,命名为HCLP 2,收率为93.3%。

[0039] 对比例2

[0040] 将芘(3.4mmol)、二甲醇缩甲醛(10.0mmol)在25°C条件下充分溶于硝基苯(50mL)中,随后,FeCl₃(10.0mmol)加入反应溶液中并在Ar气氛保护下充分分散。分阶段进行超交联反应:先升温至45°C反应5h,接着升温至80°C反应5h,最后升温至120°C反应24h。反应结束冷却至室温后将过滤得到粗产物分别使用甲醇和盐酸洗三遍,随后使用去离子水洗至滤液为澄清,紧接着使用索氏萃取器将粗产物在甲醇中萃取24h并在真空干燥箱中80°C干燥24h,最终制备芘基超交联微孔聚合物,命名为HCLP 3,收率为81.1%。

[0041] (1) 结构表征

[0042] 实施例1-3制备的超交联微孔聚合物的分子结构分别通过傅里叶变换红外光谱和¹³C CP/MAS核磁共振光谱表征。图1中1550-1590cm⁻¹范围内的吸收峰来自于芳环上C=C的伸缩振动,2900cm⁻¹左右的峰来自于亚甲基桥键上的C-H伸缩振动,这说明二甲醇缩甲醛成功的编织了稠环芳烃。图2中在120-130ppm处是对应未取代的芳香碳,41ppm附近的峰对应的是二甲醇缩甲醛的碳峰,固体¹³C CP/MAS NMR进一步证实了交联反应的发生。

[0043] (2) 性能测试

[0044] 如图3所示,通过热失重分析看出,超交联微孔聚合物从30-200°C只有5%的质量损失,这部分损失来自于吸附于孔道内的气体或者H₂O等小分子。第二部分热失重在250-600°C温度范围内,这部分损失的重量主要来自于对应于由聚合物链的热分解得到的挥发性化合物的蒸发和燃烧。整体看来,超交联微孔聚合物在900°C以内的热失重总体都小于40%,这说明吸附剂普遍具备较好的热稳定性。

[0045] 如图4所示,通过SEM可以看出超交联微孔聚合物都是由随机聚集的不规则球形小颗粒堆积而成的,存在大量的孔结构,整体呈现出非晶体的多孔形态结构。

[0046] 如图5所示,通过BET的氮气吸脱附曲线可以看出超交联微孔聚合物都是相似的I型 N_2 等温吸附曲线类型,即在相对压力较小($P/P_0 < 0.001$)的范围内有较大的 N_2 吸附量,这说明体系中存在大量的微孔结构; N_2 等温吸附曲线在相对压力较大时($P/P_0 > 0.9$)呈现出陡峭上升的趋势,这说明体系中存在中孔或者大孔,它们来自于颗粒间孔隙度或空隙。超交联微孔聚合物的解吸曲线分支出现明显的滞后现象,这与气体吸附引起的弹性变形或膨胀现象而导致的结果相一致。

[0047] 如图6所示,通过孔径分布曲线可以看出,超交联微孔聚合物的孔径大都小于2nm,这是微孔所在的区域;部分孔径甚至小于0.7nm,这些是都是极微孔所在的区域。

[0048] 超交联微孔聚合物具体的孔结构参见表1。从表1中可以看出HCLP 1具有最大的BET和Langmuir比表面积,分别高达 $2870\text{m}^2/\text{g}$ 和 $3055\text{m}^2/\text{g}$,且呈现出最大的总孔体积($1.09\text{cm}^3/\text{g}$)和微孔体积($0.58\text{cm}^3/\text{g}$)。突出的孔结构特性使得产HCLP 1具备应用于 CO_2 捕集的优势。

[0049] 表1超交联微孔聚合物的孔结构特性

	HCLP	$S_{\text{BET}}^{\text{a)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{L}}^{\text{b)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}^{\text{c)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}^{\text{b)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
[0050]	1	2870	3055	1.09	0.58
	2	688	880	0.53	0.31
	3	64	100	0.32	0.30

[0051] ^{a)}使用BET方程计算的比表面积;

[0052] ^{b)}使用Langmuir方程计算的比表面积;

[0053] ^{c)}使用非局部密度泛函理论模型在 $P/P_0 = 0.995$ 时确定的总孔体积;

[0054] ^{d)}使用t-Plot模型在 $P/P_0 = 0.995$ 确定的微孔体积。

[0055] (3) 捕集 CO_2 的应用

[0056] 对超交联微孔聚合物进行捕集 CO_2 的能力探索。如图7所示,在273K/1bar的条件下HCLP 1呈现出最大的 CO_2 吸附量,高达 $3.8\text{mmol}/\text{g}$,远超以蒽和茈为原料制备的HCLP 2 ($2.7\text{mmol}/\text{g}$)和HCLP 3 ($1.7\text{mmol}/\text{g}$)。

[0057] 综上,使用外加交联剂二甲醇缩甲醛可以在较为简便的条件下将萘转化成具备高比表面积、强热稳定性的固体 CO_2 吸附剂,且吸附剂具备较高的 CO_2 捕集能力。

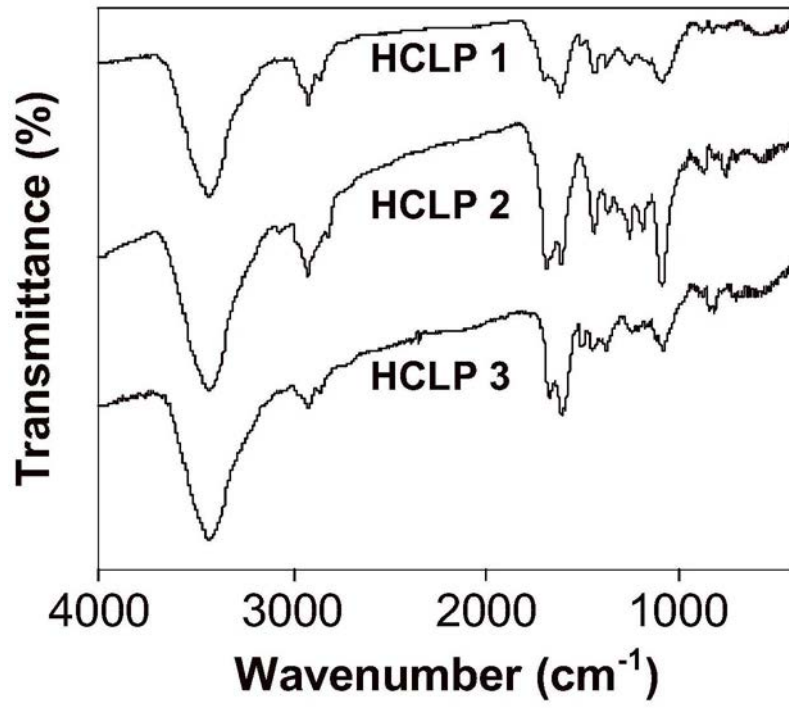


图1

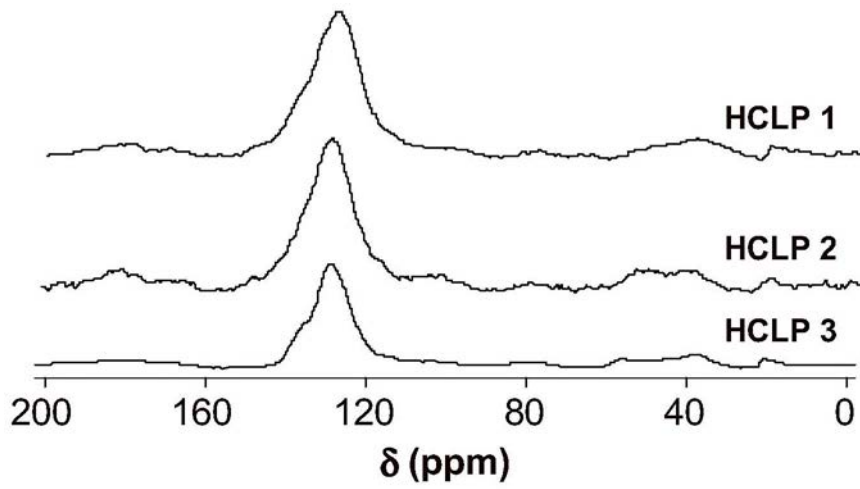


图2

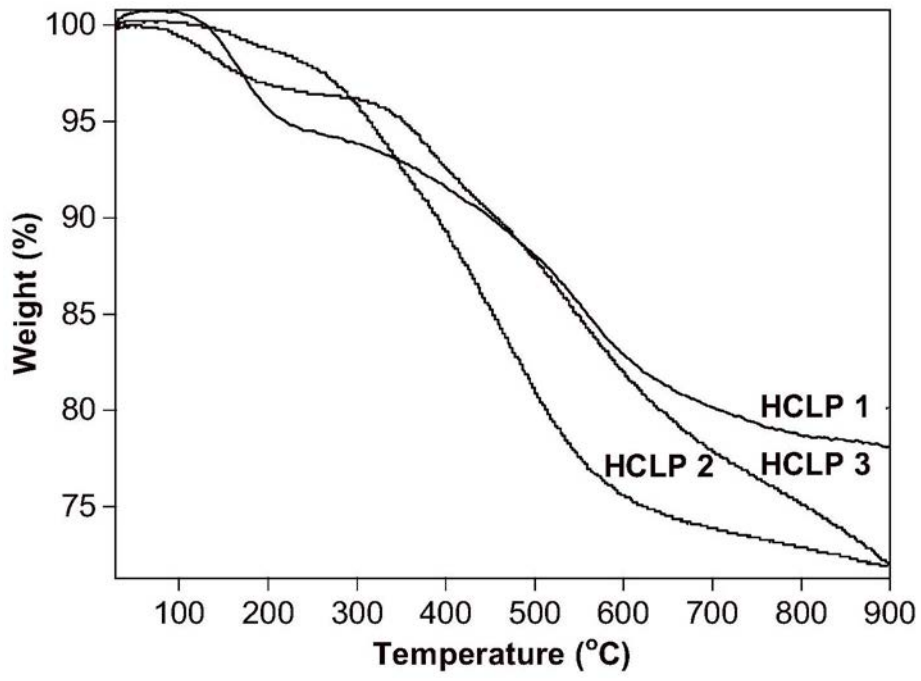


图3

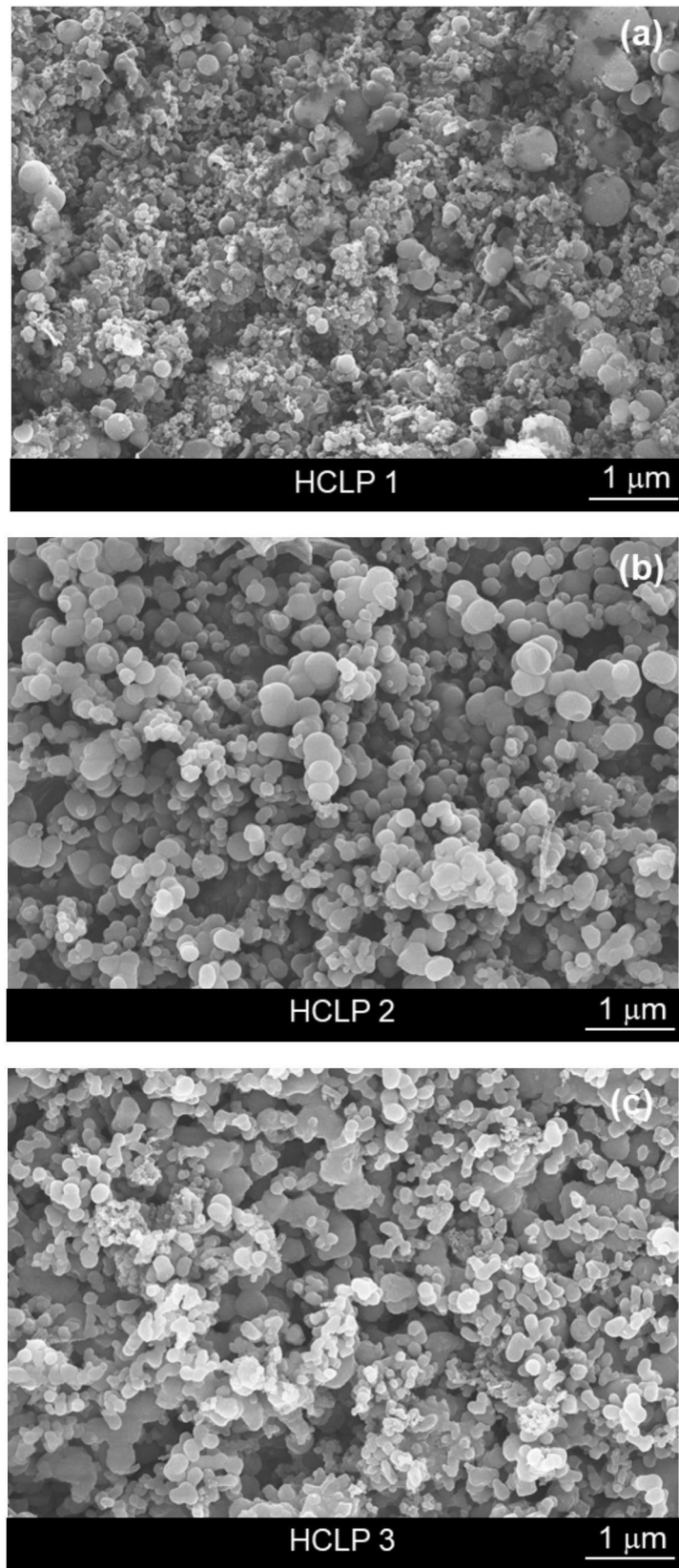


图4

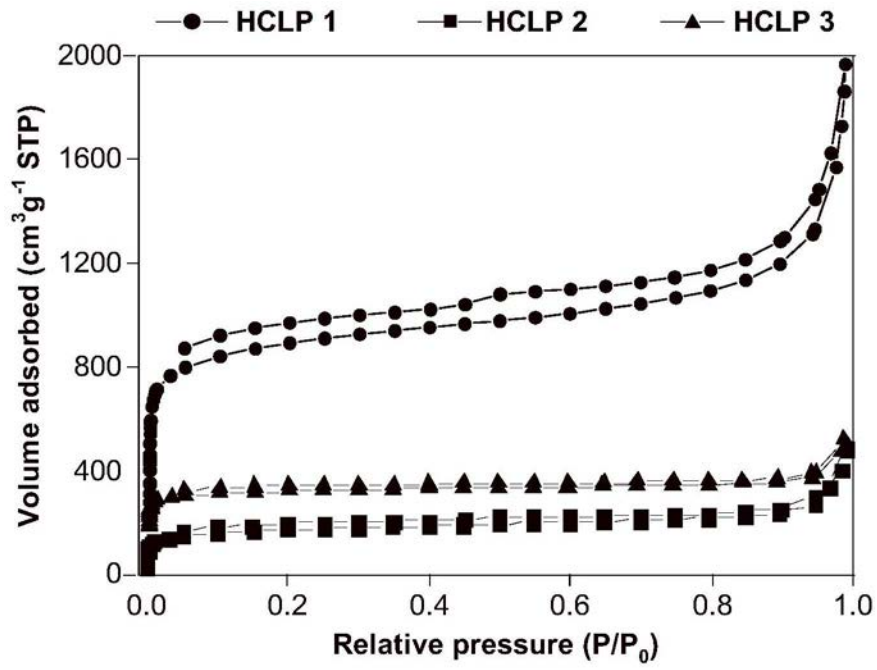


图5

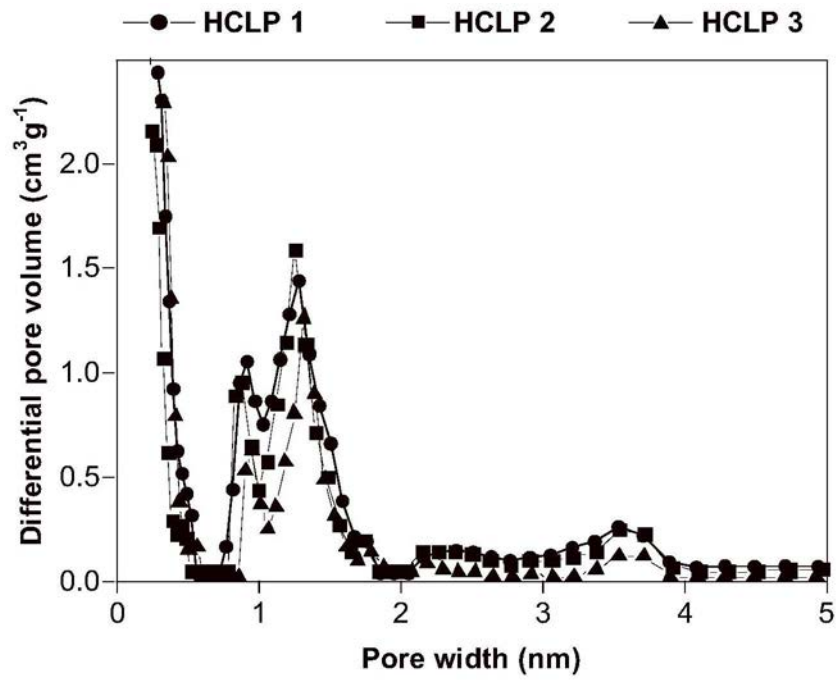


图6

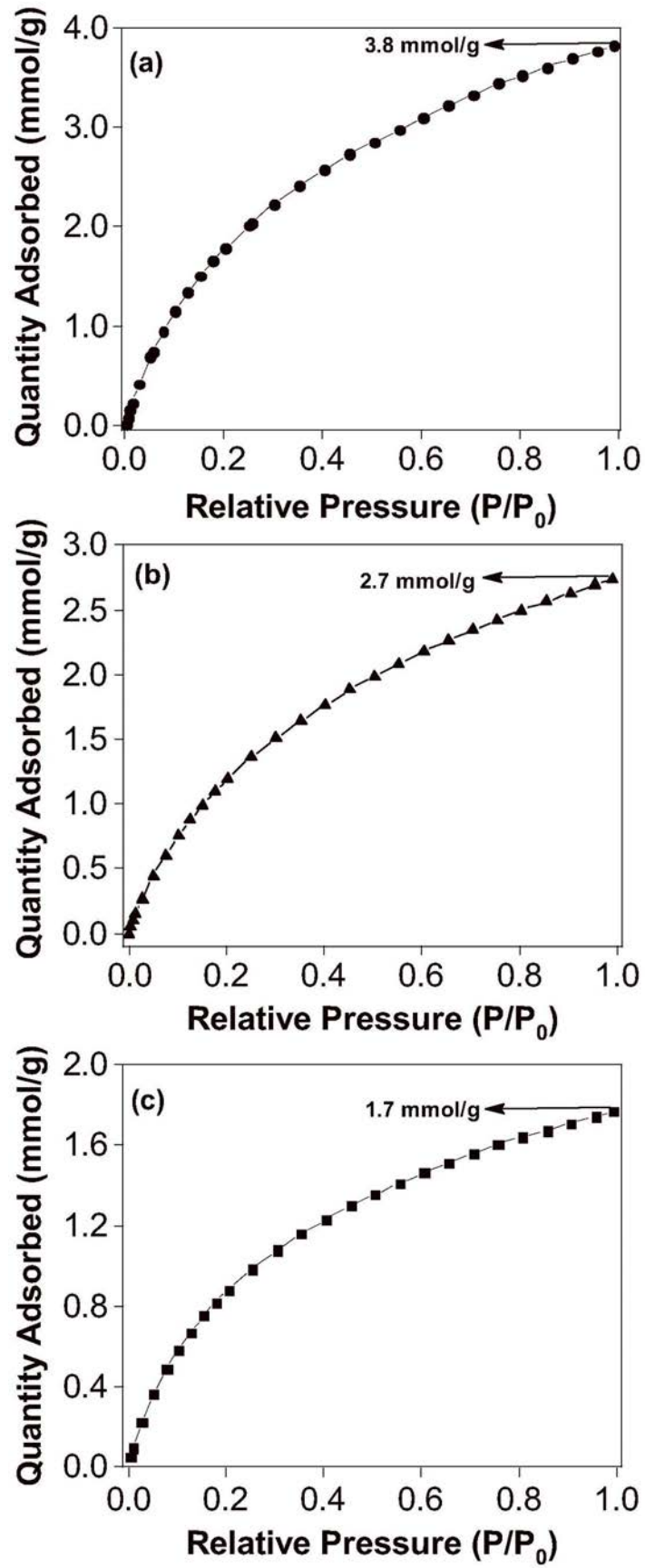


图7