

СОЛОВЬЕВА Марина Владимировна

**Металл-органические каркасы на основе карбоксилатных
лигандов - адсорбенты паров воды и метанола для
преобразования низкотемпературной теплоты**

02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор химических наук
Гордеева Лариса Геннадьевна

Официальные оппоненты: Исаева Вера Ильинична, доктор
химических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории разработки и
исследования полифункциональных
катализаторов, ФГБУН Институт
органической химии имени
Н. Д. Зелинского РАН

Сайфутдинов Булат Ренатович, кандидат
химических наук, ведущий научный
сотрудник лаборатории физико-химических
основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии, ФГБУН Институт
физической химии и электрохимии им.
А. Н. Фрумкина РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт неорганической химии
им. А. В. Николаева СО РАН

Защита состоится «2» июня 2021 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д
003.012.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск,
пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.

Алексей Анатольевич Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время класс пористых кристаллических соединений – металл-органические каркасы (МОК) привлекает неуклонно возрастающий исследовательский интерес. Такое внимание обусловлено, прежде всего, их структурным разнообразием, чрезвычайно высокими пористостью и удельной площадью поверхности, а также возможностью регулирования их структуры и свойств в соответствии с требованиями конкретных применений [1]. Такие свойства делают МОК перспективными материалами для широкого спектра адсорбционных приложений, среди которых выделяется динамично развивающаяся область энергетики – Адсорбционное Преобразование Теплоты (АПТ). АПТ позволяет преобразовывать низкотемпературную теплоту внешнего источника в теплоту с другим температурным потенциалом, необходимым потребителю, например, для кондиционирования воздуха или обогрева помещений [2]. Ожидается, что широкое внедрение систем АПТ может привести к значительному снижению потребления ископаемых видов топлива и, соответственно, антропогенной нагрузки на окружающую среду благодаря эффективному использованию теплоты возобновляемых и вторичных источников энергии. Это делает системы АПТ актуальным направлением энергетики в условиях ориентации мирового сообщества на энергосбережение и охрану окружающей среды.

Дальнейшее развитие и повышение конкурентоспособности АПТ по сравнению с компрессионными холодильниками и тепловыми насосами связано, прежде всего, с разработкой новых адсорбентов, свойства которых в значительной степени определяют эффективность данных устройств. В настоящее время уже реализован ряд циклов АПТ (кондиционирование воздуха, глубокая заморозка, запасание теплоты, тепловой насос и др.). Рабочие условия этих циклов и, соответственно, требования к свойствам используемого адсорбента существенно отличаются. В этом контексте МОК рассматриваются в качестве перспективных материалов для систем АПТ,

благодаря своим уникальным адсорбционным свойствам и возможности функционального дизайна структур, позволяющей адаптировать эти свойства в соответствии с условиями конкретных циклов.

На сегодняшний день ряд МОК предложен в качестве адсорбентов воды и метанола для типичных циклов АПТ [3]. Однако систематические данные по равновесию и, в особенности, динамике адсорбции в условиях рабочих циклов, необходимые для оценки их эффективности и практической реализации, недостаточно представлены в литературных источниках. Это затрудняет поиск среди огромного количества известных МОК адсорбентов, перспективных для АПТ. Таким образом, комплексное исследование адсорбции традиционных рабочих жидкостей (вода и метанол) на МОК, и выявление их потенциала для систем АПТ является актуальной научной задачей.

Среди множества МОК объектами исследования выбраны $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 в качестве адсорбентов паров воды для холодильных циклов и MIL-101(Cr) как адсорбент паров метанола для цикла повышения температурного потенциала ТепХол [4].

Работа выполнена в Институте катализа СО РАН в соответствии с государственным заданием, а также в рамках проектов РФФИ (16-03-00089) и РНФ (16-19-10259).

Целью диссертационной работы является поиск на основе литературных данных МОК, представляющих интерес для систем АПТ, изучение равновесия, механизма и динамики адсорбции паров воды и метанола на них, а также оценка эффективности и удельной мощности циклов АПТ на основе исследованных рабочих пар «МОК - адсорбтив».

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез МОК, представляющих интерес для систем АПТ, по методикам, описанным в литературе; анализ их структуры и морфологии методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа (РФА),

сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и инфракрасной спектроскопии (ИКС); разработка методик формирования МОК в виде гранул и таблеток.

2. Изучение адсорбционного равновесия выбранных МОК с парами воды и метанола термогравиметрическим методом; определение изостерической теплоты адсорбции и исследование механизмов адсорбции воды на МОК.

3. Исследование динамики адсорбции паров воды и метанола в условиях циклов АПТ методами Большого Скачка Температуры (БСТ) и Большого Скачка Давления (БСД).

4. Оценка холодильного коэффициента (ХК), удельной полезной теплоты (УПТ) и удельной мощности (УМ) рассматриваемых циклов АПТ на основе исследованных рабочих пар «МОК - адсорбтив».

Научная новизна работы.

- Детально исследовано равновесие адсорбции паров воды на MOF-801 и рассчитана изостерическая теплота адсорбции. Установлено, что адсорбция паров воды на NH₂-MIL-125 протекает по кооперативному механизму.
- Изучена динамика адсорбции паров воды гранулированным слоем NH₂-MIL-125 и MOF-801 в условиях холодильного цикла и метанола на MIL-101(Cr) в условиях цикла повышения температурного потенциала. Выявлены основные факторы, определяющие динамику адсорбции для изученных слоев.
- На основе полученных термодинамических и кинетических данных определены основные характеристики циклов АПТ на основе исследованных рабочих пар «NH₂-MIL-125 – вода», «MOF-801 – вода» и «MIL-101(Cr) – метанол»: холодильный коэффициент (ХК), удельная полезная теплота (УПТ) и удельная мощность (УМ).

Теоретическая и практическая значимость работы. Всестороннее исследование равновесия и механизма адсорбции воды на NH₂-MIL-125 и MOF-801 вносит вклад в развитие методов конструирования МОК с заданными сорбционными свойствами. Характеристики эффективности (ХК, УПТ и УМ)

рабочих циклов АПТ, оцененные на основе полученных данных, демонстрируют значительный потенциал применения МОК в качестве адсорбентов. Разработаны методики формования МОК в виде гранул и таблеток, что позволяет использовать их в реальных устройствах АПТ. Совокупность полученных данных по динамике адсорбции паров воды и метанола в условиях рабочих циклов АПТ можно использовать для оптимизации конфигурации адсорбера-теплообменника и повышения удельной мощности систем АПТ на основе исследованных адсорбентов, что способствуют дальнейшему развитию и повышению конкурентоспособности АПТ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные данные по равновесию и изостерическим теплотам адсорбции паров воды на $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 ; данные о механизмах адсорбции в этих системах.
2. Методики формования $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 с помощью прессования и MIL-101(Cr) с использованием поливинилового спирта (ПВС) в качестве связующего.
3. Экспериментальные данные по динамике адсорбции воды гранулированным слоем $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 в условиях цикла кондиционирования воздуха и адсорбции метанола гранулированным и консолидированным слоями MIL-101(Cr) в условиях цикла повышения температурного потенциала (цикл ТепХол). Корреляции между характеристиками слоя исследованных МОК и динамикой адсорбции.
4. Результаты анализа потенциала практического применения $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, MOF-801 и MIL-101(Cr) в системах АПТ; количественные характеристики эффективности их применения в рабочих циклах АПТ (ХК, УПТ и УМ).

Личный вклад соискателя. Автор самостоятельно проводил синтез образцов, их исследование методами низкотемпературной адсорбции азота и ИК-спектроскопии, термогравиметрии, разрабатывал методы формования МОК,

проводил кинетические эксперименты и обрабатывал полученные результаты. Исследование образцов методами РФА, РФА *in situ* высокого разрешения с применением синхротронного излучения и СЭМ проводили специалисты ИК СО РАН; автор работы принимал участие в анализе этих данных. Обсуждение и интерпретация полученных результатов, подготовка публикаций проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Апробация работы. Результаты исследовательской работы были представлены в качестве устных докладов на российских и международных конференциях: II Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (г. Москва, 2015); IX Conference «Minsk International Seminar «Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources» (Белоруссия, Минск 2015); International Conference «Sorption Friends» (Italy, Milazzo, 2015); I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2015); II Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (г. Новосибирск, 2015); 54-я Международная научная студенческая конференция (г. Новосибирск, 2016); XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016» (г. Москва, 2016); Третья Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г. Улан-Удэ, 2017); XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (Novosibirsk, 2017); 6th International Conference on Cryogenics and Refrigeration (ICCR-2018) (Shanghai, China, 2018); XV International Conference of students, graduate students and young scientists «Prospects of fundamental sciences development» (Tomsk, 2018); Всероссийский симпозиум с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах» (Москва-Клязьма, 2018); III

Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (г. Иваново, 2018).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 17 работах, среди которых 5 статей в международных журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и 12 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований. Результаты диссертационной работы получены на основе исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современного сертифицированного оборудования. Экспериментальные данные получены комплексом известных и проверенных международной практикой физико-химических методов исследования и согласуются между собой и с известными теоретическими и экспериментальными положениями других авторов, опубликованных для аналогичных объектов исследования. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и представлены на конференциях международного уровня, где получили высокую оценку, что свидетельствует о признании их достоверности.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из 5-и глав и содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, описание результатов исследования и их обсуждение, заключение, выводы и список цитируемой литературы (194 наименований). Работа изложена на 122 страницах, содержит 72 рисунка, 23 формулы и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность научного исследования, сформулированы цели и задачи работы, теоретическая и практическая значимость. Описана методология работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В главе 1 (Литературный обзор) систематизированы и обобщены представления о МОК, особенностях их химического строения и основных стратегиях конструирования их структур, а также используемой терминологии. Описаны механизмы адсорбции воды и метанола на МОК и их взаимосвязь с пористой структурой и строением МОК. Приведены механизмы деградации структуры МОК в присутствии молекул воды и метанола и факторы, определяющие их термодинамическую и кинетическую стабильность. Рассмотрен метод АПТ в качестве одного из перспективных практических приложений МОК. Описаны рассматриваемые в данном исследовании рабочие циклы АПТ. Проанализированы термодинамические требования к адсорбенту, оптимальному для АПТ. Представлены особенности химического строения и основные адсорбционные характеристики NH₂-MIL-125, MOF-801 и MIL-101(Cr), выбранных в качестве объектов исследования.

В главе 2 (Экспериментальная часть) приведены методики синтеза исследуемых МОК: NH₂-MIL-125, MOF-801 и MIL-101(Cr). Образцы синтезированы сольвотермальным методом согласно методикам, представленным в литературе. Описаны разработанные в данной работе методики формирования порошка МОК в виде таблеток и гранул без связующего с помощью прессования и с использованием связующего (поливиниловый спирт).

Представлены экспериментальные методы, применяемые при исследовании образцов МОК. Фазовая чистота синтезированных образцов МОК, а также их возможные структурные изменения в процессе сорбции исследованы методом РФА *in situ*, в том числе с использованием синхротронного излучения. Характеристики пористой структуры образцов изучены методом низкотемпературной адсорбции азота, а их морфология – методом СЭМ. Адсорбционное равновесие синтезированных МОК с водой и метанолом исследовано термогравиметрическим методом (ТГ). Первичные

центры адсорбции воды выявлены с помощью ИК-спектроскопии исходных и насыщенных водой образцов.

Динамику адсорбции паров воды и метанола на МОК исследовали методами БСТ [5] и БСД [6], которые позволяют имитировать рабочие условия стадий адсорбции и десорбции в циклах охлаждения и повышения температурного потенциала ТепХол соответственно. Приведены условия проведения экспериментов и характеристики конфигурации слоя адсорбента (размер гранул и количество слоев).

В главе 3 приведены структурные и текстурные характеристики, фазовый состав и морфология синтезированных МОК, которые подтверждают получение образцов подлинной структуры. Поскольку исследуемые МОК синтезируют в виде порошка, который невозможно использовать в системах АПТ, были разработаны методики формования образцов в виде гранул и таблеток. $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 сформованы с помощью прессования, MIL-101(Cr) – с использованием связующего (ПВС). Данные методики позволили получить прочные таблетки МОК с незначительным уменьшением $S_{\text{уд}}$ и V_p , не превышающем 5-10%.

Изложены результаты исследования равновесия и механизма адсорбции воды на $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 и метанола на MIL-101(Cr) . Показано, что изобары адсорбции паров воды на $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 (Рис. 1) имеют приближенную к ступенчатой форму с незначительным поглощением при высоких температурах и резким ростом величины сорбции в узком температурном диапазоне, соответствующем области относительного давления пара $P/P_0 = 0,20 - 0,30$ для $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и $0,10 - 0,15$ для MOF-801 . Отсутствие гистерезиса на изобарах является преимуществом исследованных МОК, поскольку позволяет регенерировать их при более низкой температуре. Изучена гидротермальная стабильность $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ в условиях, приближенных к адсорбционному холодильному циклу ($P = 2,4$ кПа, $T_{\text{адс}} = 35$ °С, $T_{\text{дес}} = 110$ °С). Установлено незначительное снижение удельной

площади поверхности $S_{уд}$ от 1300 до 1230 м²/г, объема пор V_p от 0,56 до 0,54 см³/г и величины адсорбции w от 0,42 до 0,40 г/г в течение двух первых циклов и их неизменность в последующих циклах.

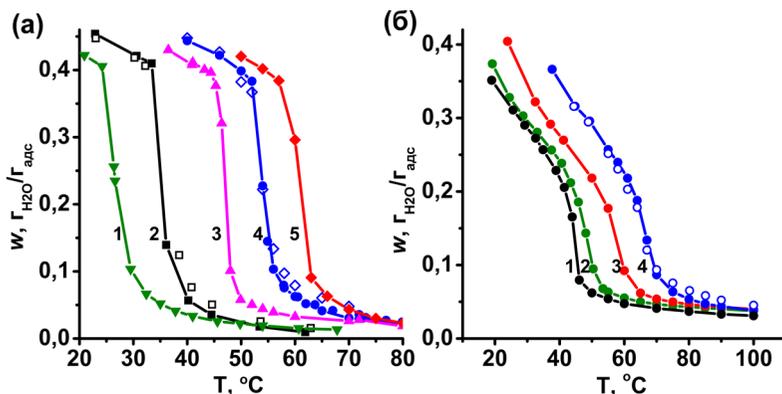


Рис. 1. Изобары адсорбции (заполненные) и десорбции (пустые) воды на NH₂-MIL-125 (а) и MOF-801 (б) при давлении $P = 0,7$ (1); 1,2 (2); 2,4 (3); 4,3 (4) и 5,6 (5) кПа.

Исследование механизма адсорбции воды на NH₂-MIL-125 и MOF-801 методом ИКС показало, что первичными адсорбционными центрами являются карбоксильные -COO⁻ и мостиковые гидроксильные группы μ -OH, образующие водородные связи с молекулами воды, и, возможно, NH₂- группы NH₂-MIL-125. По данным РФА *in situ*, положение основных рефлексов на рентгенограммах остается неизменным в ходе адсорбции. Результаты исследования адсорбции воды на NH₂-MIL-125 методом РФА *in situ* высокого разрешения с использованием синхротронного излучения показали обратимое исчезновение в процессе адсорбции рефлексов при $2\theta = 9,8, 11,8$ и $13,3^\circ$ (Рис. 2). Это свидетельствует об обратимых локальных структурных изменениях МОК при адсорбции воды, которые могут быть обусловлены вращением бензольного кольца или изменением пространственного положения NH₂-групп в органическом линкере под воздействием молекул адсорбированной воды.

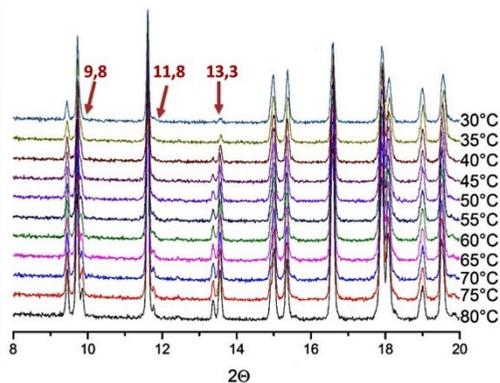


Рис. 2. Дифрактограммы, измеренные с использованием синхротронного излучения в процессе адсорбции воды на $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ при варьировании температуры.

относительном давлении паров; 2) формирование кластеров адсорбированной воды за счет образования водородных связей с преадсорбированными молекулами; 3) рост кластеров, их слияние и последующее объемное заполнение пор. Локальные структурные изменения $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ в процессе адсорбции воды могут устранять возможные стерические затруднения при адсорбции воды и способствовать ступенчатому росту величины адсорбции.

Данный механизм подтверждается характером изменения изостерической теплоты адсорбции воды на $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 в зависимости от величины адсорбции. Наблюдаемый рост теплоты адсорбции от 50 ± 2 до 55 ± 2 кДж/моль в диапазоне $w = 0,03\text{--}0,07$ г/г для $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и от 57 ± 2 до 61 ± 2 кДж/моль при $w = 0,05\text{--}0,1$ г/г для

MOF-801 (Рис. 3) соответствует области незначительного роста величины адсорбции на изобарах. Он вызван кооперативными взаимодействиями

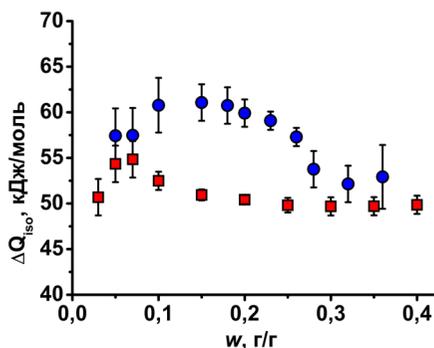


Рис. 3. Изостерическая теплота адсорбции воды на MOF-801 (●) и $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (■).

Таким образом, ступенчатые изобары адсорбции воды на $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 , по-видимому, обусловлены так называемым кооперативным механизмом адсорбции. Он включает следующие последовательные стадии: 1) адсорбцию на гидрофильных поверхностных центрах при низком

адсорбированных молекул воды с поверхностными центрами МОК и преадсорбированными молекулами. При дальнейшем увеличении поглощения теплота уменьшается до 50 кДж/моль для NH₂-MIL-125 и 52 кДж/моль для MOF-801, что соответствует области резкого роста величины адсорбции на изобарах вследствие объемного заполнения микропор.

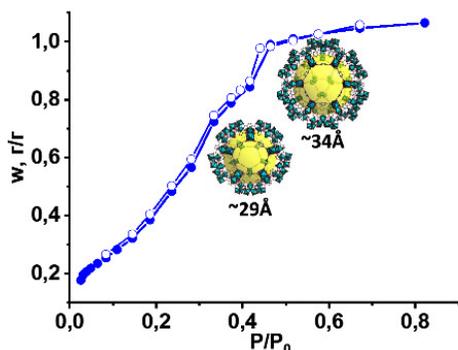


Рис. 4. Изотерма адсорбции паров метанола на MIL-101(Cr) при $T = 35^\circ\text{C}$.

Изотермы адсорбции метанола на мезопористом MIL-101(Cr) представляют собой кривые с двумя ступенями поглощения в области относительного давления $P/P_0 = 0,2-0,35$ и $0,4-0,45$, характерными для последовательного заполнения пор разного размера (Рис. 4).

Адсорбционная емкость достигает 1,1 г/г при $P/P_0 = 0,9$. Адсорбционно-десорбционный гистерезис на изобарах практически отсутствует.

В главе 4 изложены результаты исследования динамики адсорбции воды на NH₂-MIL-125 и MOF-801 и метанола на MIL-101(Cr) в условиях рабочих циклов АПТ. Динамику адсорбции исследовали для широко используемой в устройствах АПТ конфигурации слоя адсорбента - гранул МОК, помещенных на поверхность металлической подложки, выполняющей роль источника и стока теплоты (Рис. 5). Размер гранул $d_{гр}$ варьировали от 0,2 до 1,8 мм, а количество слоев N – от 1 до 4.

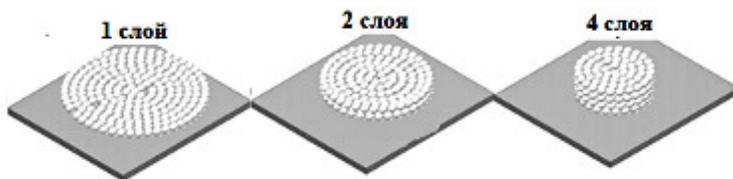


Рис. 5. Схематическое изображение слоя адсорбента, размещенного в виде одного, двух и четырех слоев гранул.

Начальный участок кинетических кривых адсорбции и десорбции воды на NH₂-MIL-125 (при конверсии $q = \Delta w(t)/\Delta w_{t \rightarrow \infty} < 0,7-0,8$) описывается экспоненциальной функцией $q = 1 - \exp(-t/\tau)$ с одним параметром – характеристическим временем τ . Значения τ варьируются от 48 до 970 с при адсорбции и от 24 до 370 с при десорбции для различных конфигураций слоя (Рис. 6).

Для MOF-801 экспоненциальной функцией описываются только кинетические кривые десорбции на относительно «толстых» слоях гранул ($d_{гр} = 0,8-0,9$ мм, $N = 1$ при $T_{дес} = 85, 90^\circ\text{C}$; и $d_{гр} = 0,4-0,5$ мм, $N = 2$ при $T_{дес} = 75 - 90^\circ\text{C}$). Остальные кривые аппроксимировали уравнением, состоящим из двух экспонент (Рис. 7):

$$q(t) = A \cdot [1 - \exp(-t/\tau_1)] + (1 - A) \cdot [1 - \exp(-t/\tau_2)]. \quad (1)$$

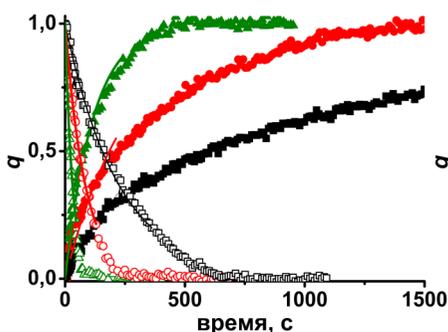


Рис. 6. Кинетические кривые адсорбции (заполненные) при 30 °С и десорбции воды (пустые) при 80 °С на NH₂-MIL-125. Размер гранул 0,4–0,5 мм, $N = 1$ (▲), 2 (●) и 4 (■). Линия – аппроксимация экспоненциальной функцией.

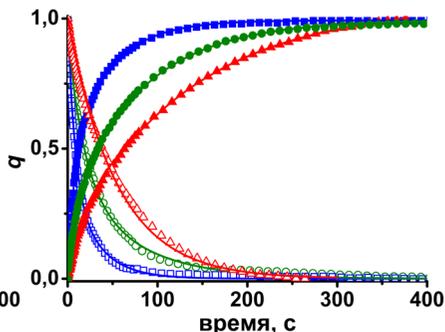


Рис. 7. Кинетические кривые адсорбции (заполненные) при 85 °С и десорбции воды (пустые) при 85 °С на MOF-801. Размер гранул 0,2–0,25 (■, □), 0,4–0,5 (●, ○) и 0,8–0,9 (▲, △) мм, $N = 1$. Линия – аппроксимация уравнением (1).

Таким образом, кинетические кривые MOF-801 можно разделить на два участка: 1) быстрый - с малым характеристическим временем $\tau_1 = 4 - 25$ с, в течение которого сорбируется 10-25% воды; и 2) медленный - с большим характеристическим временем $\tau_2 = 30 - 178$ с, в течение которого сорбируется оставшая часть воды.

Показано, что увеличение как размера гранул $d_{гр}$, так и числа слоев N приводит к замедлению сорбции (Рис. 6, 7). Эффективная толщина гранулированного слоя может быть охарактеризована отношением $S/m [м^2/кг] = \langle \text{площадь теплообмена между подложкой и слоем адсорбента} \rangle / \langle \text{масса адсорбента} \rangle$. Обнаружено, что кинетические кривые адсорбции и десорбции воды слоями $NH_2\text{-MIL-125}$ и $MOF-801$, состоящими из гранул разного размера, но характеризующихся одинаковым отношением S/m , близки друг к другу (Рис. 8). Это свидетельствует о реализации режима, при котором скорость процесса не зависит от размера гранул $NH_2\text{-MIL-125}$ и $MOF-801$ в диапазоне от 0,2 до 1,8 мм и от 0,2 до 0,9 мм соответственно, и определяется только отношением S/m . Показано, что начальная скорость сорбции воды $R_0 = dw/dt|_{t \rightarrow 0}$ является линейной функцией конечных температур ад-/десорбции для всех изученных конфигураций слоя $NH_2\text{-MIL-125}$ и $MOF-801$. Полученные результаты указывают на доминирующее влияние теплопереноса между металлической подложкой и слоем адсорбента на скорость сорбции для изобарических стадий цикла.

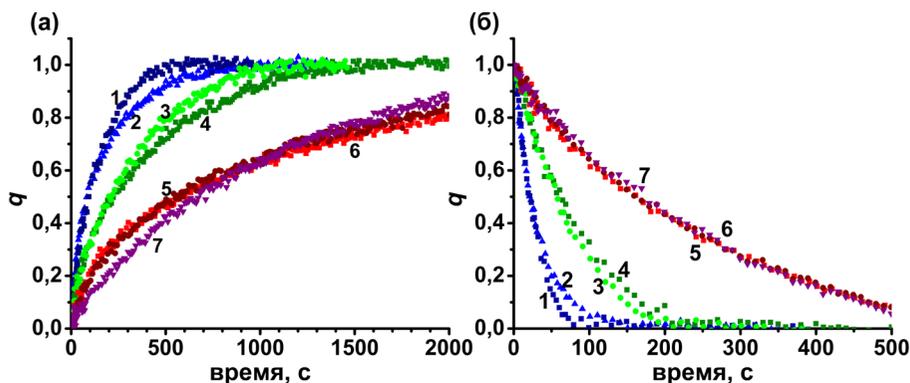


Рис. 8. Кинетические кривые адсорбции (а) и десорбции (б) воды слоями $NH_2\text{-MIL-125}$, сформированных из гранул $d_{гр} = 0,2\text{-}0,25$ (\blacktriangle), $0,4\text{-}0,5$ (\blacksquare), $0,8\text{-}0,9$ (\bullet) и $1,6\text{-}1,8$ (\blacktriangledown) мм. $S/m = 6,90$ (1, 2), $3,45$ (3, 4) и $1,65$ (5-7) $м^2/кг$.

В условиях изотермических стадий цикла ТепХол кинетические кривые сорбции метанола гранулами $MIL-101(Cr)$ описываются уравнением (1) (Рис. 9). Установлено, что адсорбция метанола гранулами размером 0,8-1,8 мм

протекает в описанном выше режиме, при котором скорость процесса при фиксированном отношении S/m не зависит от размера гранул адсорбента. Напротив, десорбция при фиксированном S/m ускоряется с уменьшением размера гранул $d_{гр}$ (Рис. 9). Это, по-видимому, обусловлено меньшим давлением паров метанола на стадии десорбции (0,45 кПа), по сравнению с адсорбцией (7,28 кПа). В результате, массоперенос внутри гранулы замедляется и становится фактором, в основном определяющим кинетику десорбции. Поэтому скорость десорбции сильно зависит от размера гранулы и слабо от толщины слоя.

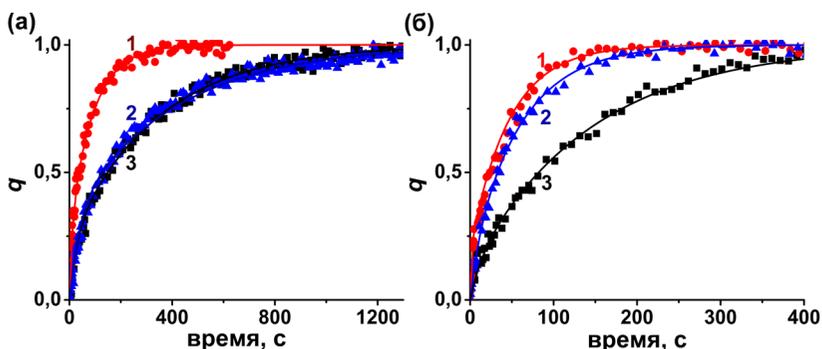


Рис. 9. Кинетические кривые адсорбции (а) и десорбции (б) метанола на гранулированных слоях MIL-101-P. (1) – монослой гранул 0,8-0,9 мм; (2) – два слоя гранул 0,8 – 0,9 мм; (3) – монослой гранул 1,6-1,8 мм. Линия – аппроксимация уравнением (1).

В главе 5 проведен анализ эффективности применения исследуемых МОК в качестве адсорбентов воды и метанола в циклах кондиционирования воздуха и повышения температурного потенциала ТепХол, соответственно.

На основе полученных данных по равновесию адсорбции паров воды на $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ и MOF-801 построены рабочие циклы адсорбционного холодильника (Рис. 10). Показано, что при температуре окружающей среды $T_{\text{адс}} = 30$ °С $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ позволяет получить холодильный эффект при температуре $T_{\text{дес}} = 10$ °С, типичной для цикла кондиционирования воздуха. MOF-801 вследствие его большей гидрофильности позволяет получить холодильный эффект при более низкой температуре $T_{\text{дес}} = 5$ °С (Рис. 10),

который может быть использован в холодильниках, например, для хранения продуктов или вакцин.

Для рассмотренных холодильных циклов удельная масса обмениваемой воды достигает $\Delta w = 0,39$ и $0,20$ г_{воды}/г_{адс} для NH₂-MIL-125 и MOF-801 соответственно. Температура регенерации этих адсорбентов составляет 75-90 °С, что позволяет использовать низкотемпературные источники теплоты, такие как солнечная энергия и вторичные энергоресурсы (тепловые отходы промышленности, жилищно-коммунального сектора и т.д.).

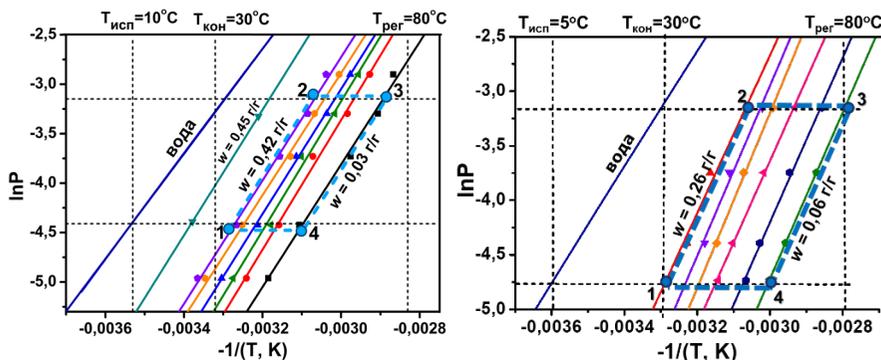


Рис. 10. Адсорбционный холодильный цикл на основе рабочих пар «NH₂-MIL-125 – вода» (а) и «MOF-801 – вода» (б) в координатах уравнения Клаузиуса - Клапейрона $\ln(P) - 1/T$.

Оценен ХК рассмотренных циклов на основе NH₂-MIL-125 и MOF-801, который определяется как отношение теплоты $Q_{исп}$, поглощенной в испарителе, к теплоте $Q_{рег}$, затраченной на регенерацию адсорбента: $ХК = Q_{исп}/Q_{рег}$. При температуре регенерации 80 °С ХК достигает 0,80 и 0,67 для NH₂-MIL-125 и MOF-801 соответственно. Эти значения выше, чем для традиционных адсорбентов воды (силикагель, цеолит, и др.), используемых в адсорбционных холодильных циклах.

Удельная масса метанола Δw , обмениваемого в цикле ТепХол с рабочими температурами $T_{oc}/T_{ис}/T_H = -30/10/35^\circ\text{C}$ (T_{oc} – температура окружающей среды, $T_{ис}$ – источника теплоты и T_H – полезная теплота), составляет $\Delta w = 0,31$ г/г. В качестве характеристики эффективности этого цикла используют УПТ,

которая достигает 385 кДж/кг, что значительно превосходит соответствующие значения для активированных углей. Это показывает, что рабочая пара «MIL-101(Cr)–метанол» представляет значительный интерес для цикла ТепХол.

На основе экспериментально полученных данных по динамике сорбции воды и метанола оценена удельная мощность $UM_{0,8} = 0,8 \cdot Q_{исп}/t_{0,8}$ ($t_{0,8}$ – длительность цикла при конверсии $q = 0,8$), достижимая в рассмотренных циклах АПТ при исследованных конфигурациях слоя адсорбента. Установлена линейная зависимость $UM_{0,8}$ от отношения (S/m):

$$UM_{0,8} \text{ [кВт/кг]} = (0,30 \pm 0,02) \cdot (S/m \text{ [м}^2/\text{кг]}) \quad (2)$$

$$UM_{0,8} \text{ [кВт/кг]} = (0,29 \pm 0,01) \cdot (S/m \text{ [м}^2/\text{кг]}) \quad (3)$$

для NH₂-MIL-125 и MOF-101 соответственно (Рис. 11).

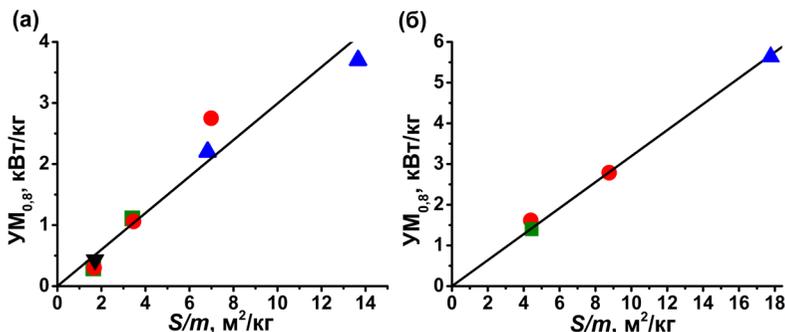


Рис. 11. Зависимость удельной мощности холодильного цикла при $q = 0,8$ от соотношения (S/m) для гранулированных слоев NH₂-MIL-125 (а) и MOF-801 (б). Размер гранул $d_{гр} = 0,2-0,25$ (▲), $0,4-0,5$ (●), $0,8-0,9$ (■) и $1,6-1,8$ (▼) мм.

Показано, что УМ адсорбционного холодильника на основе рабочих пар «NH₂-MIL-125 – вода» и «MOF-801 – вода» достигает 0,6–2,2 кВт/кг при использовании типичных для коммерческих теплообменников значениях $S/m = 2,0-7,0$ м²/кг. Использование рабочей пары «MIL-101 – метанол» в цикле ТепХол позволяет достичь УМ равную 0,65–1,95 кВт/кг при $S/m = 3,1-6,2$ м²/кг. Полученные результаты демонстрируют, что простая и широко используемая в АПТ конфигурация слоя адсорбента в виде гранул, загруженных в металлический теплообменник, позволяет получить высокие значения

удельной мощности. Это дает возможность практической реализации компактной системы АПТ на основе рабочих пар «NH₂-MIL-125 – вода», «MOF-801 – вода» и «MIL-101 – метанол».

Таким образом, в рамках данной работы проведено детальное исследование адсорбции паров воды на микропористых NH₂-MIL-125 и MOF-801 и метанола на мезопористом MIL-101(Cr), и проведена оценка эффективности циклов АПТ с использованием этих адсорбентов. Результаты демонстрируют значительный потенциал NH₂-MIL-125, MOF-801 и MIL-101(Cr) для систем АПТ.

ВЫВОДЫ

1. Проведено всестороннее исследование адсорбции паров воды на микропористых металл-органических каркасах NH₂-MIL-125 и MOF-801 и метанола на мезопористом MIL-101(Cr), и выявлен потенциал их применения в системах адсорбционного преобразования теплоты. Рассчитана изостерическая теплота адсорбции паров воды на NH₂-MIL-125 и MOF-801. Показано, что с ростом величины адсорбции в диапазоне 0,03–0,07 г/г и 0,05–0,1 г/г теплота увеличивается в интервале 50–55 кДж/моль и 57–61 кДж/моль для NH₂-MIL-125 и MOF-801 соответственно, с последующим снижением до 51 кДж/моль.
2. Выявлены первичные адсорбционные центры адсорбции паров воды на NH₂-MIL-125 (-NH₂, -COO⁻, μ-OH). Установлено, что механизм адсорбции воды на NH₂-MIL-125 включает следующие последовательные стадии: а) адсорбция на гидрофильных поверхностных центрах; б) формирование кластеров воды за счет образования водородных связей с преадсорбированными молекулами воды; в) увеличение и дальнейшее слияние кластеров, приводящее к объемному заполнению пор, которое проявляется в виде ступенчатого роста адсорбции.
3. Изучена динамика адсорбции воды гранулами NH₂-MIL-125 и MOF-801 в условиях холодильных циклов и метанола гранулами MIL-101(Cr) в условиях цикла повышения температурного потенциала ТепХол. Показано, что скорость

адсорбции и десорбции воды при фиксированном значении $S/m = \langle \text{площадь теплопереноса} \rangle / \langle \text{масса адсорбента} \rangle$ не зависит от размера гранул адсорбента в диапазоне 0,2–1,8 мм для NH₂-MIL-125 и 0,2–0,9 мм для MOF-801. В случае MIL-101(Cr) данный эффект наблюдается для адсорбции на гранулах размером 0,8-1,8 мм. Это указывает на доминирующее влияние теплопереноса между слоем адсорбента и поверхностью теплообменника на динамику сорбции.

4. Оценена эффективность циклов АПТ на основе рабочих пар «NH₂-MIL-125 – вода», «MOF-801 – вода» и «MIL-101(Cr) – метанол». Показано, что холодильный коэффициент ХК цикла кондиционирования воздуха на основе NH₂-MIL-125 достигает 0,80 при температурах испарителя $T_{ис} = 10^{\circ}\text{C}$ и адсорбции $T_{ад} = 30^{\circ}\text{C}$. MOF-801 позволяет получить холодильный эффект при более низкой температуре $T_{ис} = 5^{\circ}\text{C}$ с ХК = 0,67. Температура регенерации данных адсорбентов составляет $T_{рег} = 80^{\circ}\text{C}$, что позволяет использовать низкотемпературные источники теплоты. Удельная полезная теплота, выделяемая в условиях цикла ТепХол на основе MIL-101(Cr), достигает 385 кДж/кг, что превышает соответствующую величину для активированных углей.

5. Установлено, что удельная мощность для тонкого ($\leq 1,8$ мм) гранулированного слоя NH₂-MIL-125 и MOF-801 в рассматриваемых холодильных циклах линейно растет при увеличении отношения S/m . При типичной для эффективных теплообменников величине $S/m = 2,0\text{--}7,0$ м²/г удельная мощность достигает 0,6-2,2 кВт/кг для рабочих пар «NH₂-MIL-125-вода» и «MOF-801-вода», и 0,65-1,95 кВт/кг для «MIL-101(Cr)-метанол». Полученные данные демонстрируют перспективность исследованных пар для эффективной реализации циклов АПТ.

ПУБЛИКАЦИИ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Solovyeva, M.V.**, Gordeeva, L.G., Aristov, Y.I. “MIL-101(Cr)–Methanol” as Working Pair for Adsorption Heat Transformation Cycles: Adsorbent Shaping, Adsorption Equilibrium and Dynamics // Energy Conversion and Management. – 2019. – V.182. – P.299-306.

2. **Solovyeva, M.V.**, Gordeeva, L.G., Krieger, T.A., Aristov, Y.I. MOF-801 as a Promising Material for Adsorption Cooling: Equilibrium and Dynamics of Water Adsorption // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – V.174. – P.356-363.
3. **Solovyeva, M.V.**, Aristov, Y.I., Gordeeva, M.V. NH₂-MIL-125 as Promising Adsorbent for Adsorptive Cooling: Water Adsorption Dynamics // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – V.116. – P.541-548.
4. Gordeeva, L.G., **Solovyeva, M.V.**, Aristov, Y.I. NH₂-MIL-125 as a Promising Material for Adsorptive Heat Transformation and Storage // *Energy*. – 2016. – V.100. – P.18-24.
5. Pizzanelli, S., Monti, S., Gordeeva, L.G., **Solovyeva, M.V.**, Freni, A., Forte C. A Close View of the Organic Linker in a MOF: Structural Insights from a Combined ¹H NMR Relaxometry and Computational Investigation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V.22. – N 27. – P.15222-15230.
6. Гордеева, Л.Г., **Соловьева, М.В.**, Аристов, Ю.И. Металлоорганические каркасы - перспективные материалы для систем адсорбционного преобразования тепла // II Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва-Клязьма. – 2015. – С. 138.
7. Gordeeva, L.G., **Solovyeva, M.V.**, Aristov, Yu.I. NH₂-MIL-125 as a promising material for adsorptive heat transformation and storage // IX Minsk International Seminar “Heat Pipes, Heat Pumps, Refrigerators, Power Sources”, Minsk, Belarus. – 2015. – P. 242
8. **Соловьева, М.В.**, Гордеева, Л.Г., Аристов, Ю.И. Равновесие и динамика адсорбции воды на металлоорганическом каркасе NH₂-ML-125 // II Всероссийская конференция "Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов", Новосибирск. – 2015. – С. 34.
9. **Соловьева, М.В.**, Гордеева, Л.Г., Аристов, Ю.И. Металлоорганический каркас NH₂-ML-125 - перспективный материал для систем адсорбционного преобразования тепла // I международная школа-конференция студентов,

аспирантов и молодых ученых "Биомедицина, материалы и технологии XXI века", Казань. – 2015. – С. 552.

10. **Соловьева, М.В.** Адсорбция паров воды на MIL-125-NH₂ - перспективном материале для преобразования низкотемпературной теплоты // XXIII Международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», Москва. – 2016 г. – Режим доступа: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/index.htm

11. **Соловьева, М.В.** Равновесие и динамика адсорбции воды на металлоорганическом каркасе MIL-125-NH₂ // 54-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2016, Новосибирск. – 2016. – С. 87.

12. **Соловьева, М.В.**, Гордеева, Л.Г. Адсорбция паров воды на MOF-801 – перспективном материале для адсорбционных холодильных циклов // Третья Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы", Улан-Удэ. – 2017. – С. 156-158.

13. **Solovyeva, M.V.**, Gordeeva, L.G., Aristov, Yu.I. MOF-801 as a promising material for adsorptive cooling: water adsorption equilibrium // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017), Novosibirsk. – 2017. – P. 325.

14. **Solovyeva, M.V.**, Gordeeva, L.G., Aristov, Yu.I. Metal-organic framework MOF-801 for use in adsorption cooling processes // The 6th International Conference on Cryogenics and Refrigeration (ICCR-2018), Shanghai, China. – 2018. – P. 207-208.

15. **Solovyeva, M.V.** Equilibrium and dynamics of water adsorption on a Metal-Organic Framework MOF-801 // XV International Conference of students, graduate students and young scientists «Prospects of fundamental sciences development», Tomsk. – 2018. – P. 303–305.

16. **Соловьева, М.В.**, Гордеева Л.Г., Аристов Ю.И. Равновесие и динамика адсорбции паров воды на MOF-801 в условиях цикла адсорбционного

холодильника // Всероссийский симпозиум с международным участием «Физико-химические проблемы адсорбции в нанопористых материалах», Москва-Клязьма. – 2018. – С. 223-225.

17. **Соловьева, М.В.**, Гордеева, Л.Г. Металлорганические каркасы - адсорбенты паров воды для систем адсорбционного охлаждения. III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов», Иваново. – 2018. – С. 207-208.

Список цитируемой литературы

1. Furukawa, H., Cordova, K.E., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks // Science. – 2013. – V. 341. – P. 1230444.
2. Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes / D.M. Ruthven – John Wiley & Sons, 1984. – 433 p.
3. de Lange, M.F., Verouden, K.J.F.M., Vlugt, T.J.H., Gascon, J., Kapteijn, F. Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Metal–Organic Frameworks // Chem. Rev. – 2015. – V. 115. – P. 12205 – 12250
4. Aristov, Yu.I. Adsorptive transformation of ambient heat: a new cycle // Appl. Therm. Eng. – 2017. – V.124. – P. 521 – 524.
5. Aristov, Yu.I., Dawoud, B., Glaznev, I.S., Elyas, A. A new methodology of studying the dynamics of water sorption/desorption under real operating conditions of adsorption heat pumps: Experiment // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2008. – V.51. – P. 4966-4972.
6. Girnik, I.S., Aristov, Yu.I. A HeCol cycle for upgrading the ambient heat: the dynamic verification of desorption stage // Appl. Therm. Eng. – 2019. – V. 146. – P. 608-612.

СОЛОВЬЕВА Марина Владимировна

**МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА ОСНОВЕ
КАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГАНДОВ - АДсорбЕНТЫ ПАРОВ
ВОДЫ И МЕТАНОЛА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОТЫ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.
Подписано в печать 30.03.2021. Заказ № 9. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru>