

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037676**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.29

(51) Int. Cl. *F17C 11/00* (2006.01)

(21) Номер заявки
201791194

(22) Дата подачи заявки
2015.12.01

(54) **СПОСОБ ХРАНЕНИЯ ГАЗА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

(31) **1421328.4**

(32) **2014.12.01**

(33) **GB**

(43) **2017.12.29**

(86) **PCT/EP2015/078258**

(87) **WO 2016/087471 2016.06.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БЛЮ ВЭЙВ КО С.А. (LU)

(72) Изобретатель:
**Соццани Пьеро, Комотти Анджолина,
Бракко Сильвия (IT)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) US-A1-2012270731
US-A1-2010331436
WO-A1-2008091976
WO-A1-2013184162
US-A1-2014290789
US-A1-2014332711

(57) В изобретении предложен способ хранения газа, включающий обеспечение резервуара для приема газа; обеспечение пористого материала для хранения газа, включающего сшитый полимерный каркас; и множество пор для сорбции газа; причем сшитый полимерный каркас включает содержащие ароматические кольца мономерные звенья, включающие по меньшей мере два ароматических кольца, причем содержащие ароматические кольца мономерные звенья связаны посредством ковалентного сшивания между ароматическими кольцами; и заполнение резервуара газом; причем резервуар выполнен с возможностью выдерживать номинальное максимальное внутреннее давление P1, составляющее более чем атмосферное давление; причем пористый материал для хранения газа расположен внутри указанного резервуара; и заполнение резервуара газом до давления P2, равного или составляющего менее чем P1.

B1

037676

037676

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к способам хранения газа. В частности, настоящее изобретение относится к способам хранения газа на транспортных средствах, таким образом, чтобы сохраняемый газ можно было транспортировать на транспортных средствах из первой точки во вторую точку. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способам для хранения и/или для хранения и транспортировки сжатого природного газа (сжатый природный газ, СПГ).

Уровень техники

В настоящее время существует более значительная потребность в альтернативном топливе, чем когда-либо прежде. Приемлемый выбор представляет собой природный газ как легкодоступный вариант с низким фактором загрязнения. Однако доступные в настоящее время способы транспортировки природного газа, такие как использование трубопроводов и превращение в сжиженный природный газ (СПГ), могут оказаться неудовлетворительными и/или неэкономичными. Это имеет место, в частности, в случае "труднодоступных" газовых месторождений. В указанных труднодоступных газовых месторождениях, которые часто расположены в море, природный газ присутствует в количествах, которые, как правило, не оправдывают значительные инфраструктурные капиталовложения, которые являются необходимыми для строительства новых трубопроводов и/или установок сжижения/регазификации. Таким образом, существует привлекательная экономическая модель с использованием КПП и, в частности, морского КПП. В приложениях КПП, включая наземные и морские, природный газ просто сжимают для хранения и транспортировки в пределах соответствующих систем хранения КПП. В морских приложениях КПП системы хранения КПП находятся на борту кораблей, барж или других водных транспортных средств. Системы хранения КПП, водные транспортные средства для морского КПП и разнообразные технические аспекты, связанные с КПП, описаны в следующих патентных заявках: РСТ/ЕР2011/071782; РСТ/ЕР2011/071786; РСТ/ЕР2011/071788; РСТ/ЕР2011/071789; РСТ/ЕР2011/071790; РСТ/ЕР2011/071791; РСТ/ЕР2011/071792; РСТ/ЕР2011/071793; РСТ/ЕР2011/071794; РСТ/ЕР2011/071795; РСТ/ЕР2011/071796; РСТ/ЕР2011/071797; РСТ/ЕР2011/071798; РСТ/ЕР2011/071799; РСТ/ЕР2011/071800; РСТ/ЕР2011/071801; РСТ/ЕР2011/071802; РСТ/ЕР2011/071803; РСТ/ЕР2011/071804; РСТ/ЕР2011/071805; РСТ/ЕР2011/071806; РСТ/ЕР2011/071807; РСТ/ЕР2011/071808; РСТ/ЕР2011/071809; РСТ/ЕР2011/071810; РСТ/ЕР2011/071811; РСТ/ЕР2011/071812; РСТ/ЕР2011/071813; РСТ/ЕР2011/071814; РСТ/ЕР2011/071815; РСТ/ЕР2011/071816; РСТ/ЕР2011/071817; РСТ/ЕР2011/071818; РСТ/ЕР2012/074556; РСТ/ЕР2011/074557; РСТ/ЕР2011/074558; РСТ/ЕР2011/074559; РСТ/ЕР2011/074560; РСТ/ЕР2011/074561; РСТ/ЕР2011/074562; РСТ/ЕР2011/074563; РСТ/ЕР2012/074564; РСТ/ЕР2012/074568; РСТ/ЕР2012/074569; РСТ/ЕР2012/074571; РСТ/ЕР2011/074572; РСТ/ЕР2011/074573; РСТ/ЕР2011/074574; РСТ/ЕР2012/074575; РСТ/ЕР2012/074577; РСТ/ЕР2011/074578; РСТ/ЕР2011/074579 и РСТ/ЕР2012/074580, содержание которых во всей своей полноте включено в настоящий документ посредством ссылки.

Хранение в высокопористых материалах природного газа (также известного как адсорбированный природный газ или АПГ) уже было предложено и исследовано, но остаются ограничения, связанные с существующими материалами, используемыми для указанной цели. Такие материалы включают подробно описанные цеолиты, металлоорганические каркасы (МОК), пористые координационные полимеры (ПКП) и, в общем, органические соединения металлов. В существующих металлоорганических соединениях положительно заряженные атомы металла, связанные с органическими лигандами, являются чрезвычайно чувствительными к полярным веществам, таким как вода, которые могут загрязнять и разлагать действующий материал в течение его срока службы. Загрязнение водой также представляет собой проблему для соединений, содержащих открытые металлические центры, вследствие легкой дезактивации пористого материала. Кроме того, большинство металлосодержащих материалов проявляют наиболее эффективное поглощение при относительно низких давлениях. Более того, измерения поглощения в исследованиях часто являются ограниченными в интервале давлений ниже 40 бар (4 МПа). Значения давления ниже 40 бар (4 МПа) или даже ниже 100 бар (10 МПа), вероятно, являются недостаточными, по меньшей мере, в связи с определенными проектами хранения/транспортировки КПП.

В отношении предшествующего уровня техники существует также следующие общие желательные варианты хранения/транспортировки: (а) относительное увеличение количества газа в расчете на единицу объема, доступного для хранения/транспортировки, при данном давлении; и/или (b) одинаковое количество газа в расчете на единицу объема, доступного для хранения/транспортировки при относительно меньшем давлении, в результате чего может быть использовано меньшее количество материала в соответствующем резервуаре для хранения и/или транспортировки газа, например, посредством уменьшения толщины стенки резервуара; и/или (с) одинаковое количество газа при данном давлении с использованием меньшего объема для хранения/транспортировки, в результате чего уменьшается общий размер соответствующего резервуара или системы для хранения/транспортировки. Как будет легко понятным, указанные задачи являются актуальными для любого подлежащего хранению и/или транспортировке газа, включая КПП, но не ограничиваясь им. Соответственно существует потребность в пористом материале для хранения газа, такого как КПП, сжатый CO₂ или другой сжатый газ, при высоком давлении, для чего необходимо улучшение свойства поглощения газа, по меньшей мере, при относительно высоких давлениях, по сравнению с пористыми материалами для хранения газа при высоком давлении, описанными в

документах предшествующего уровня техники.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает способы для хранения газа в состоянии высокого давления, преодолевающие, по меньшей мере, некоторые из ограничений, связанных с материалами, предложенными до настоящего времени для вышеупомянутых целей. Оно может быть использовано для широкого круга приложений. Основу настоящего изобретения составляют пористые материалы, имеющие большую площадь поверхности. Указанную задачу решают посредством применения для хранения газа пористого материала, включающего сшитый полимерный каркас.

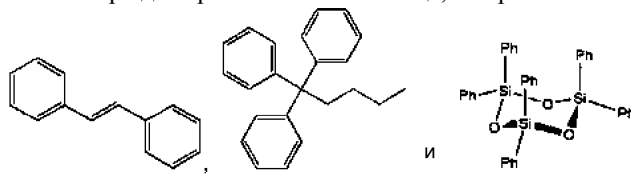
Согласно одному аспекту настоящего изобретения предложен способ хранения газа, включающий обеспечение резервуара для приема газа;

обеспечение пористого материала для хранения газа, причем указанный материал для хранения газа включает

сшитый полимерный каркас и

многочисленные поры для сорбции газа;

причем сшитый полимерный каркас включает содержащие ароматические кольца мономерные звенья, включающие по меньшей мере два ароматических кольца, выбранных из группы, состоящей из



при этом содержащие ароматические кольца мономерные звенья соединяются посредством ковалентного сшивания между ароматическими кольцами; и

заполнение резервуара газом;

причем резервуар выполнен с возможностью выдерживать номинальное максимальное внутреннее давление P1, составляющее более чем атмосферное давление;

причем пористый материал для хранения газа находится внутри указанного резервуара; и

заполнение резервуара газом до давления P2, равного или составляющего менее чем P1.

В частном варианте реализации P2 составляет более чем N бар, причем N представляет собой целое число в интервале от 2 до 180.

В частном варианте реализации P1 составляет более чем M бар, причем M представляет собой целое число, равное или кратное 5, в интервале от 10 до 250.

В частном варианте реализации газ включает метан, причем предпочтительно газ представляет собой сжатый природный газ (СПГ) и предпочтительно газ представляет собой неочищенный СПГ.

В частном варианте реализации резервуар представляет собой резервуар высокого давления, выполненный с возможностью хранения или хранения и транспортировки СПГ, предпочтительно предназначенный для морского хранения или хранения и транспортировки СПГ на борту движущегося по воде судна.

В частном варианте реализации резервуар высокого давления включает структурную часть несущей конструкции, включающую композиционный материал.

В частном варианте реализации резервуар высокого давления включает структурную часть несущей конструкции, включающую волокнистый композиционный материал.

Краткое описание чертежей

Конкретные варианты реализации настоящего изобретения описаны ниже исключительно в качестве примера и со ссылкой на сопровождающие чертежи, в числе которых

на фиг. 1 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-1 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 2 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-2 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 3 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-4 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 4 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-5 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 5 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-6 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 6 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-7 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 7 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-8 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 8 представлена изотерма сорбции метана для материала MIB-9 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 9 представлена изотерма сорбции метана для материала MIB-10 вплоть до 110 бар (11 МПа);

на фиг. 10 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-12 вплоть до 180 бар (18 МПа);

на фиг. 11 представлены изотермы сорбции метана для материала MIB-PR20 вплоть до 110 бар (11 МПа);

На фиг. 12 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота

для материала МІВ-1, используемые для характеристики материала;
на фиг. 13 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-2, используемые для характеристики материала;
на фиг. 14 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-3, используемые для характеристики материала;
на фиг. 15 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-4, используемые для характеристики материала;
на фиг. 16 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-5, используемые для характеристики материала;
на фиг. 17 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-6, используемые для характеристики материала;
на фиг. 18 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-7, используемые для характеристики материала;
на фиг. 19 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-8, используемые для характеристики материала;
на фиг. 20 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-9, используемые для характеристики материала;
на фиг. 21 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-10, используемые для характеристики материала;
на фиг. 22 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-11, используемые для характеристики материала;
на фиг. 23 представлены изотермы адсорбции (черные значки) и десорбции (белые значки) азота для материала МІВ-12, используемые для характеристики материала; и
на фиг. 24 представлен пример диаграммы распределения пор для материала МІВ-7.

Подробное описание изобретения

Материалы для хранения газа согласно настоящему изобретению включают сшитый полимерный каркас. Указанный сшитый полимерный каркас предпочтительно представляет собой сверхсшитый полимерный каркас. Сверхсшитый полимер перестраивается с образованием высокопористого аморфного сшитого полимерного каркаса. Сверхсшитые полимеры имеют меньшие размеры пор и относительно повышенные значения удельной площади поверхности и пористости по сравнению с простыми сшитыми полимерами. Сверхсшитые полимеры получают посредством всестороннего сшивания содержащих ароматические кольца мономеров с каждым мономером, получая мономерное звено в полимерном каркасе. Мономеры соединяются посредством ковалентного сшивания между ароматическими кольцами, предпочтительно образуя связи между атомами углерода. Сшивание может осуществляться за счет связей С-С непосредственно между ароматическими кольцами соответствующих мономерных звеньев, что может быть возможно достигнуто посредством катализируемой металлом реакции кросс-сочетания, возможно типа Ямамото, или ковалентного связывания посредством сшивающей группы между ароматическими кольцами соответствующих мономерных звеньев, что может быть возможно достигнуто посредством реакции алкилирования Фриделя-Крафтса. Согласно любой из двух указанных стратегий всестороннее сшивание мономеров приводит к образованию жесткого трехмерного пористого каркаса с очень высокой удельной площадью поверхности. Чем выше степень сшивания мономеров в каркасе, тем больше удельная площадь поверхности для адсорбции газа. В сверхсшитых полимерах сшивание происходит одновременно с полимеризацией в процессе синтеза посредством одной и той же реакции. Соответственно, в отличие от простых сшитых полимеров, здесь может отсутствовать различие в отношении связей между мономерными звеньями в полимерной цепи и шивок в сверхсшитых полимерах.

Содержащие ароматические кольца мономеры могут иметь многочисленные реакционноспособные центры и, таким образом, образуют многочисленные шивки с другими мономерами, создавая решеткообразную структуру. В результате этого получается высокосшитый каркас, в котором любое мономерное звено может быть связано с двумя или более чем двумя другими мономерными звеньями.

Образование ковалентных шивок иммобилизует и придает жесткость содержащим ароматическое кольцо мономерным звеньям, которые, следовательно, располагаются в неплотной упаковке. Сами содержащие ароматические кольца мономеры могут иметь высокую степень структурной жесткости. Содержащие ароматические кольца мономеры могут быть выбраны на основе их специфической склонности к расположению в неплотной упаковке, т.е. независимо от последующего образования шивок между мономерными звеньями. Указанную структурную устойчивость обеспечивают многочисленные ароматические кольца (в частности, шестичленные кольца, которые имеют бензол и его производные, или содержащие бензолные кольца системы). Указанные мономеры являются устойчивыми и имеют такую электронную плотность, которая способствует взаимодействию с атомами водорода метана и положительно заряженными атомами углерода диоксида углерода. Многочисленные реакционноспособные центры на содержащих ароматические кольца мономерных звеньях обеспечивают повышенную склонность к разветвлению и простраиванию развитию каркаса.

Содержащие ароматические кольца мономеры полимеризуются/сшиваются с образованием сшито-

го полимерного каркаса, включающего содержащие ароматические кольца мономерные звенья, причем каждый мономер превращается в мономерное звено в полимерном каркасе. Внутренняя молекулярная структура содержащих ароматические кольца мономеров сохраняется в пределах индивидуальных содержащих ароматические кольца мономерных звеньев в сшитом полимерном каркасе, независимо от пути синтеза. Специалист в данной области техники понимает, что в зависимости от способа сшивания/полимеризации мономеров мономерные звенья могут содержать уходящие группы, которые больше не присутствуют в мономерных звеньях полимерного каркаса.

Полимер образуют, как правило, по меньшей мере 10 мономерных звеньев, возможно по меньшей мере 20 мономерных звеньев, возможно по меньшей мере 100 мономерных звеньев. Сшитый полимерный каркас может включать содержащие ароматические кольца мономерные звенья, причем все содержащие ароматические кольца мономерные звенья имеют одинаковую структуру. В качестве альтернативы, сшитый полимерный каркас может включать сополимер, включающий два или более подмножеств структурно различных мономерных звеньев. Таким образом, сополимер будет образовывать по меньшей мере два подмножества содержащих ароматические кольца мономерных звеньев, которые являются структурно различными, или по меньшей мере одно подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев и одно или более структурно различных мономерных звеньев. Сополимер может, например, включать два структурно различных мономерных звена или включать три структурно различных мономерных звена (в таком случае сополимер может также называться термином "терполимер").

При использовании в настоящем документе термин "ароматическое кольцо" объединяет карбоциклические ароматические кольца и гетероароматические кольца. Ароматическое кольцо может представлять собой карбоциклическое ароматическое кольцо C_6 , или пяти- или шестичленное гетероароматическое кольцо. Гетероароматическое кольцо содержит, помимо кольцевых атомов углерода, один или более кольцевых гетероатомов, выбранных из кислорода, азота, фосфора и серы, предпочтительно азота. Возможно ароматическое кольцо представляет собой фенил, пирролил, имидазолил, пиразолил, изоксазолил, оксазолил, тиазолил, пиридинил, пиридазинил, пиримидинил или пиразинил, предпочтительно фенил или пирролил. Ароматическое кольцо может возможно конденсироваться с другим ароматическим кольцом или другой циклической органической группой, образуя би-, три- или полициклическую кольцевую систему. Предпочтительно би-, три- или полициклическая кольцевая система представляет собой сопряженную систему. Соответственно в контексте настоящего документа бициклическая сопряженная кольцевая система, такая как нафтил, включает два ароматических кольца. Би-, три- или полициклическая кольцевая система представляет собой предпочтительно нафтил, антрацил, тетрацил, карбоксазолил, индолил, изоиндолил, индазолил, индолизидинил, изохинолил, хиनाзолил или хинолил, предпочтительно антрацил, тетрацил или карбоксазолил. Ароматическое кольцо может быть возможно замещенным, включая одну или более групп, выбранных из алифатических (предпочтительно алкил), галогенов (предпочтительно фтор), $-COOR$, $-NR_2$ или $-OR$, причем R независимо представляет собой водород или алифатическую группу (например, алкил).

Сшивающая группа представляет собой группу, способную к образованию связей по меньшей мере с двумя другими группами. Согласно первой стратегии сшивания сшивающая группа представляет собой группу, которая может быть введена в сшитый полимерный каркас в целях связывания содержащих ароматические кольца мономерных звеньев. Сшивающая группа может быть введена посредством реакции алкилирования Фриделя-Крафтса, где сшивающая группа представляет собой алкильный источник для алкилирования (т.е. она представляет собой электрофильную группу). Сшивающая группа может представлять собой алифатическую группу, предпочтительно алкильную группу.

Согласно второй стратегии сшивания содержащие ароматические кольца мономерные звенья могут быть сшиты посредством катализируемой металлом реакции кросс-сочетания, возможно типа Ямамото.

Термин "алифатическая", который используется в настоящем документе, может означать имеющую неразветвленную или разветвленную цепь или циклическую алифатическую группу, которая является полностью насыщенной или содержит одно или более ненасыщенных звеньев. Алифатическая группа может содержать от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 3, предпочтительно один атом углерода. Алифатическая группа представляет собой предпочтительно алкильную группу, предпочтительно метил. Алифатическая группа может быть замещенной и содержать одну или более групп, выбранных из алифатических (предпочтительно алкил) или галогенов (предпочтительно фтор), или содержать одно или более ненасыщенных звеньев (например, алкеновых или алкиновых групп). Термин "алкил" (или "алкан"), который используется в настоящем документе, означает алкильную группу, имеющую неразветвленную или разветвленную цепь. Термин "алкенил" (или "алкен"), который используется в настоящем документе, означает алкильную цепь, содержащую по меньшей мере одну двойную связь $C=C$. Термин "алкинил" (или "алкин"), который используется в настоящем документе, означает алкильную цепь, содержащую по меньшей мере одну тройную связь $C\equiv C$.

Материалы, описанные в настоящем документе, могут быть определены как нанопористые материалы. Нанопористые материалы, как правило, включают поры с размерами 100 нм или менее. Нанопористые материалы можно подразделить на три категории: микропористые материалы (включающие поры с размерами менее 2 нм, как правило, от 0,2 до 2 нм), мезопористые материалы (включающие поры с раз-

мерами от 2 до 50 нм) и макропористые материалы (включающие поры с размерами более 50 нм). Материал для хранения газа согласно настоящему изобретению предпочтительно включает микропоры (предпочтительно с размерами пор, составляющими от приблизительно 1 до приблизительно 2 нм, возможно от приблизительно 1,0 до приблизительно 1,8 нм, возможно приблизительно от 1,2 до 1,8 нм).

Размер пор можно оценивать посредством анализа согласно теории функционала плотности (ТФП) или другими альтернативными способами на основе графика абсорбции азота при 77 К, как представлено в примерах. Распределение пор по размерам (РПР) было вычислено на основании нелокальной теории функционала плотности (ТФП), примененной к изотермам адсорбции N_2 при 77 К (была использована щелевая геометрия пор). Основу указанного анализа ТФП составляет библиотека результатов вычислений, произведенных посредством адсорбции газа для различных размеров пор и специфических морфологий пор. РПР вычисляют из экспериментальных изотерм адсорбции посредством решения интегрального уравнения адсорбции, представленного как конволюция множества теоретических изотерм в зависимости от размеров пор (ядро ТФП). В результате получают график распределения, такой как график, представленный на фиг. 24.

Объем микропор представляет собой часть полного объема пор, соответствующую микропорам (т.е. порам с размерами менее чем приблизительно 2 нм). Полный объем пор и объем микропор можно соответствующим образом измерять при $p/p_0=0,97$ и $p/p_0=0,1$ из изотерм адсорбции азота при 77 К, представленных, например, на фиг. 12-23 p_0 представляет собой давление сжижения N_2 при 77 К, т.е. приблизительно атмосферное давление.

Удельная площадь поверхности (S_{BET}) по модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) представляет собой меру площади поверхности в расчете на единицу массы твердого вещества при физической адсорбции молекул газа. Она может быть вычислена по уравнению БЭТ

$$\frac{1}{v[(p_0/p) - 1]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{v_m c};$$

где p/p_0 представляет собой относительное давление, v представляет собой количество адсорбированного газа, и v_m представляет собой количество адсорбированного газа в форме монослоя, c представляет собой константу БЭТ. Это может быть также представлено как график БЭТ зависимости $1/v[(p/p_0)-1]$ от p/p_0 с использованием экспериментальных результатов (см. примеры). Значение наклона A и точка пересечения прямой с осью y могут быть использованы для вычисления массы адсорбированного газа в форме монослоя (v_m) и константы БЭТ (c) с использованием следующих уравнений:

$$v_m = \frac{1}{A + I};$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}.$$

Полная удельная площадь поверхности (S_{total}) и удельная площадь поверхности по модели БЭТ (S_{BET}) заданы следующими уравнениями:

$$S_{\text{total}} = \frac{(v_m N s)}{V};$$

$$S_{\text{BET}} = \frac{S_{\text{total}}}{a}$$

где N представляет собой число Авогадро; s представляет собой поперечное сечение адсорбции адсорбирующей частицы; V представляет собой молярный объем адсорбируемого газа, и a представляет собой массу твердого вещества/адсорбента.

Удельная площадь поверхности по модели Ленгмюра представляет собой меру удельной площади поверхности твердых веществ при физической адсорбции молекул газа. Изотерма типа Ленгмюра является вогнутой по отношению к оси p/p_0 , и количество адсорбированных молекул для покрытия поверхности монослоем молекул газа стремится к предельному значению, когда p/p_0 стремится к 1. Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра может быть описано следующим образом:

$$\frac{n}{n_m} = \theta = \frac{K_L P}{(1 + K_L P)} \quad \theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{мон}}},$$

, причем

где K_L представляет собой константу, P представляет собой давление, n_m представляет собой емкость монослоя, определяемую как количество адсорбируемого вещества, требуемое для полного покрытия монослоем молекул, и n представляет собой количество адсорбированного газа при определенном давлении P . Степень покрытия поверхности (θ) определяется как отношение количество адсорбированного вещества (Γ) к емкости монослоя ($\Gamma_{\text{мон}}$ представляет собой максимальное количество адсорбированного вещества).

Настоящее изобретение направлено на разработку нанопористых материалов для хранения газа (такого как метан, природный газ и диоксид углерода) при высоких давлениях с преодолением одного или

более ограничений, связанных с нанопористыми материалами, предложенными до настоящего времени для аналогичных целей.

Хранение газа при высоких давлениях, например при давлениях, превышающих 40 бар (4 МПа), или превышающих 80 бар (8 МПа), или превышающих 100 бар (10 МПа), или превышающих 110 бар (11 МПа), и вплоть до давлений, составляющих, например, 180 бар (18 МПа), 200 бар (20 МПа), 250 бар (25 МПа), 300 бар (30 МПа), 500 бар (50 МПа) или 1000 бар (100 МПа), обеспечивает постепенное увеличение количества газа, которое должно находиться в заданном объеме. Эффект материалов, описанных в настоящем документе, заключается в том, что увеличивается количество газа, содержащегося при данном давлении. Указанное давление может представлять собой максимальное давление для соответствующей системы хранения газа. Указанное максимальное давление может представлять собой номинальное максимальное давление.

Резервуары высокого давления для хранения и транспортировки КППГ могут быть испытаны и сертифицированы для работы вплоть до номинального максимального давления, составляющего, например, 250 бар (25 МПа). Посредством использования материалов, описанных в настоящем документе, становится возможным увеличение количества содержащегося КППГ при 250 бар (25 МПа). В качестве альтернативы, становится возможным хранение заданного количества КППГ при пониженных давлениях. Например, такое же количество КППГ, которое содержится в резервуаре КППГ высокого давления при 250 бар (25 МПа), можно было бы содержать при давлении значительно ниже 250 бар (25 МПа). Тогда это повлияло бы на требуемую толщину стенки резервуара высокого давления, которая бы уменьшилась. Предполагая, что резервуар высокого давления включает композиционный структурный слой, который содержит дорогостоящие капиллярные волокна (такие как, например, углеродные волокна) и матрицу из термоотверждающейся смолы, могли бы сократиться расходы за счет уменьшения требуемого количества волокон и матрицы. В свою очередь, уменьшение потребности в углеродных волокнах может обеспечить жизнеспособность более крупномасштабных проектов по хранению/транспортировке КППГ.

Материалы, описанные в настоящем документе, были экспериментально испытаны в рабочих условиях высокого давления, и в результате этого была получена уверенность в том, что материалы могут обеспечивать заданные эффекты. "Доставляемое" или "доставленное" количество газа является важным параметром, поскольку он представляет собой разность между количеством газа, содержащимся при стандартном давлении, и остаточным газом, содержащимся при заданном давлении доставки. В случае КППГ давления доставка могут составлять приблизительно от 1 до 30 бар (от 0,1 до 3 МПа). Таким образом, наиболее эффективное поглощение при низком давлении, таком как давление, которое обеспечивают металлосодержащие материалы (например, МОК), могло бы оказаться менее подходящим для применения в целях максимального увеличения количества доставляемого газа между стандартным и доставочным давлениями. В материалах и способах, описанных в настоящем документе, предусмотрены мягкие взаимодействия газа со стенками пор, вызывающие умеренный наклон в области низкого давления и максимальное увеличение количества содержащегося газа при высоких давлениях. Поглощение газа при давлении в интервале от 80 до 180 бар (от 8 до 18 МПа) является возможным, по меньшей мере, для некоторых из материалов и способов, описанных в настоящем документе. Разумеется, это является особенно подходящим для использования в приложениях КППГ, но следует понимать, что указанные материалы и способы, вероятно, проявляют удовлетворительные эксплуатационные характеристики и в широком круге дополнительных потенциальных приложений.

Материалы, описанные в настоящем документе, проявляют высокие уровни пористости и, таким образом, высокие уровни удельной площади поверхности. Указанные уровни достигаются посредством использования для хранения газа пористого материала, включающего сшитый полимерный каркас. Соответственно согласно первому аспекту настоящего изобретения предложен способ хранения газа, включающий

обеспечение резервуара для приема газа;

обеспечение пористого материала для хранения газа, причем указанный материал для хранения газа включает

сшитый полимерный каркас; и

многочисленные поры для сорбции газа;

причем сшитый полимерный каркас включает содержащие ароматические кольца мономерные звенья, включающие по меньшей мере два ароматических кольца, и при этом содержащие ароматические кольца мономерные звенья соединяются посредством ковалентного сшивания между ароматическими кольцами;

причем резервуар выполнен с возможностью выдерживать номинальное максимальное внутреннее давление P1, составляющее более чем атмосферное давление;

пористый материал для хранения газа находится в пределах или внутри указанного резервуара; и

заполнение резервуара газом до давления P2, равного или составляющего менее чем P1.

Каждое давление P1 и P2 может быть значительно выше, чем атмосферное давление. Значение P2 может быть равным или превышать N бар, где N представляет собой целое число, находящееся в интер-

вале от 2 до 180. Резервуар может быть заполнен до достижения внутреннего давления P2, равного или составляющего более чем приблизительно 15 бар (1,5 МПа); 35 бар (3,5 МПа); 40 бар (4 МПа); 80 бар (8 МПа); 100 бар (10 МПа); 120 бар (12 МПа); 150 бар (15 МПа); или 180 бар (18 МПа). В результате этого способ обеспечивает улучшенное хранение газа при указанных давлениях или выше указанных давлений. Значение P1 может составлять вплоть до нескольких сотен бар (нескольких десятков мегапаскалей). В предусмотренных приложениях КПП P1 составляет 150 бар (15 МПа), или 180 бар (18 МПа), или 200 бар (20 МПа), или 250 бар (25 МПа), или 500 бар (50 МПа).

Газ может содержать метан, причем он возможно представляет собой сжатый природный газ (КПП) и возможно представляет собой неочищенный КПП. Газ может содержать CO₂ или NO₂.

Резервуар может представлять собой резервуар высокого давления, выполненный с возможностью хранения, или хранения и транспортировки, КПП, причем он возможно предназначен для морского хранения, или хранения и транспортировки, КПП на борту водного транспортного средства (возможно, судна или баржи). Резервуары высокого давления могут быть предназначены для установки на борту судна или баржи с получением модулей, каждый из которых включает множество резервуаров высокого давления в технологическом соединении друг с другом.

Резервуар высокого давления может включать структурную часть несущей конструкции, изготовленную из композиционного материала, который возможно представляет собой волокнистый композиционный материал. Композиционный материал может включать термоотверждающуюся смолу, возможно смолу на основе дициклопентадиена (DCPD), возможно имеющую чистоту 92% или выше.

Резервуар высокого давления может включать металлическую или полимерную оболочку для содержания КПП.

Следующее обсуждение материала для хранения газа согласно настоящему изобретению применяется ко всем аспектам и вариантам реализации настоящего изобретения, которые описаны в настоящем документе, с соответствующими изменениями.

Сшитый полимерный каркас может включать сополимер, включающий два или более структурно различных содержащих ароматические кольца мономерных звеньев.

Сшитый полимерный каркас может включать содержащие ароматические кольца мономерные звенья, включающие по меньшей мере три ароматических кольца, возможно по меньшей мере четыре ароматических кольца, возможно по меньшей мере пять ароматических колец, возможно по меньшей мере шесть ароматических колец.

По меньшей мере подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев может включать по меньшей мере четыре ароматических кольца.

Содержащие ароматические кольца мономерные звенья или, по меньшей мере, подмножество мономерных звеньев сополимера могут включать два или более кольца, которые конденсируются или соединяются, образуя сопряженную систему. Возможно конденсированное кольцо представляет собой би-, три- или полициклическое кольцо. Би-, три- или полициклическая кольцевая система предпочтительно представляет собой нафтил, антрацил, тетрацил, карбоксазолил, индолил, изоиндолил, индазолил, индозинолил, изохинолил, хинозолил или хинолил, предпочтительно антрацил, тетрацил или карбоксазолил. Возможно кольца или конденсированные кольца могут соединяться с образованием сопряженной системы или более крупного ароматического кольца (например, ароматического макроцикла, такого как порфирин).

Содержащие ароматические кольца мономерные звенья могут быть связаны:

- a) посредством ковалентных связей непосредственно между ароматическими кольцами; или
- b) посредством сшивающей группы между ароматическими кольцами, причем сшивающая группа возможно представляет собой алифатическую группу, возможно алкиленовую группу (например, метиленовую группу).

Содержащие ароматические кольца мономерные звенья и/или мономеры согласно настоящему изобретению могут представлять собой пространственно протяженные молекулы с многочисленными ароматическими кольцами. Указанные ароматические кольца могут быть отделены друг от друга в пределах самой молекулы. По меньшей мере два из указанных ароматических колец могут занимать периферийное положение. По меньшей мере два из указанных ароматических колец могут образовывать по меньшей мере часть периметра мономеров или мономерных звеньев. Периметр мономеров или мономерных звеньев может быть полностью определен указанными ароматическими кольцами. По меньшей мере два из указанных ароматических колец могут соединяться с остальными из мономеров или мономерных звеньев посредством простой ковалентной связи. Указанные мономеры выбраны таким образом, что они не проявляют склонности к упаковке. Указанные характеристики, индивидуально или в сочетании с многочисленными возможными реакционноспособными центрами, присутствующими в каждом ароматическом кольце, приводят к собственной предрасположенности и последующей склонности мономеров к образованию разветвленной и пространственно протяженной пористой сшитой полимерной сетки. По меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев может включать два ароматических кольца:

- a) имеющих пространственное разделение друг от друга (например, измеряемое от соответствующей

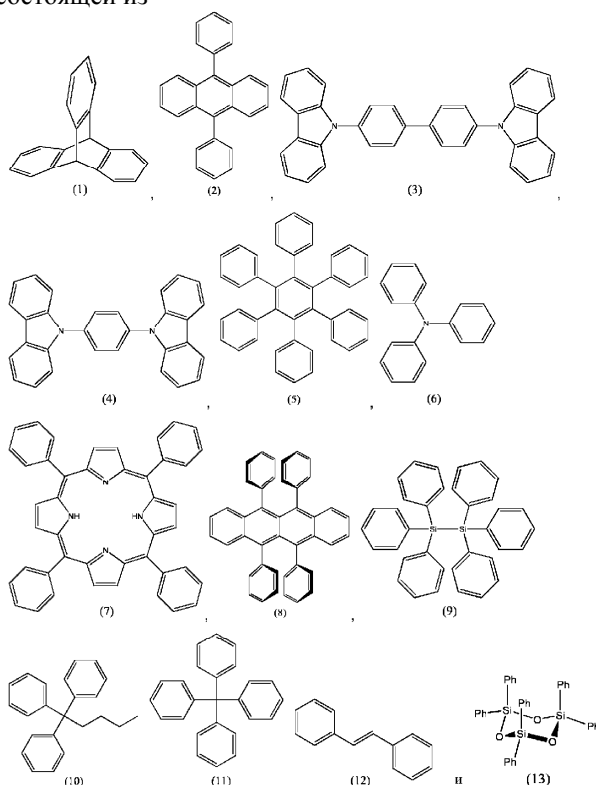
ших центров), составляющее по меньшей мере 0,2 нм, возможно по меньшей мере 0,3 нм, возможно по меньшей мере 0,4 нм, возможно по меньшей мере 0,5 нм или возможно по меньшей мере 0,6 нм, причем пространственное разделение измеряется от центров указанных ароматических колец; и/или

б) отделенных друг от друга четырьмя или большим числом связей.

Если рассмотреть любой произвольно выбранный атом (например, атом углерода, атом кремния или атом азота) в составе содержащих ароматические кольца мономеров или мономерных звеньев, содержащие ароматические кольца мономеров или мономерные звенья могут включать группу ароматических колец, для которых указанный атом является общим или непосредственно связанным с ними. Указанная группа может включать вплоть до трех таких ароматических колец независимо от выбранного исходного атома. Указанная группа может включать вплоть до двух таких ароматических колец независимо от выбранного исходного атома.

Содержащие ароматические кольца мономерные звенья могут быть производными содержащих ароматические кольца мономеров, каждый из которых включает по меньшей мере одно ароматическое кольцо, которое может свободно вращаться по отношению к остальной части мономера. Это может быть достигнуто, например, когда ароматическое кольцо присоединяется к остальной части мономера или мономерного звена простой ковалентной связью. Указанные свободно вращающиеся ароматические кольца служат в качестве точек связывания для сшивания с другими мономерными звеньями в составе сшитого полимера. Тот факт, что они могут свободно вращаться с выходом из плоскости по отношению к остальной части мономера или мономерного звена и/или по отношению к одному или более из других ароматических колец мономера или мономерного звена (т.е. они могут занимать ортогональное положение по отношению к соседним группам), может максимально увеличивать вероятность того, что указанные ароматические кольца могут быть сшиты с другими мономерами или мономерными звеньями.

По меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев может быть выбрано из группы, состоящей из



Примерные сшитые полимерные каркасы согласно настоящему изобретению включают, без ограничения: гомополимеры мономерных звеньев (3), (4), (7) или (10), связанные ковалентными связями непосредственно между ароматическими кольцами; гомополимеры мономерных звеньев (1), (2), (3), (5), (8), (9), (12) или (13), связанные алкиленовыми соединительными группами (предпочтительно метиленовыми соединительными группами) между ароматическими кольцами; и сополимеры (6) и (11), или (7) и (11), возможно связанные ковалентными связями непосредственно между ароматическими кольцами.

Согласно любому из аспектов или вариантов реализации настоящего изобретения, обсуждаемых в настоящем документе, содержащие ароматические кольца мономеров или мономерные звенья могут не содержать алкеновых групп. Возможно содержащие ароматические кольца мономеров или мономерные звенья не представляют собой дифенилэтен, трифенилэтен или тетрафенилэтен.

Материал для хранения газа может представлять собой аморфный материал. Третичная структура сшитого полимерного каркаса не образует правильную кристаллическую структуру.

Удельная площадь поверхности по модели БЭТ материала для хранения газа может составлять более чем приблизительно $750 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $850 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $1250 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $1500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $2000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $3000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и возможно более чем приблизительно $4000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Аппроксимационный термин "приблизительно" означает $\pm 25 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

В особенно предпочтительных вариантах реализации поры в материале для хранения газа могут включать микропоры. Материал для хранения газа может включать микропоры, составляющие от приблизительно 1 до приблизительно 2 нм, возможно от приблизительно 1,0 до приблизительно 1,8 нм, возможно от приблизительно 1,2 до приблизительно 1,8 нм.

Полный объем пор материала для хранения газа может составлять более чем приблизительно $0,40 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $0,50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $0,60 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $0,90 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $1,00 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $0,60 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $1,20 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $1,40 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $1,50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $2,00 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $2,70 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и возможно более чем приблизительно $3,00 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Аппроксимационный термин "приблизительно" означает $\pm 5\%$ соответствующего значения.

Соотношение между объемом микропор и полным объемом пор может составлять более чем приблизительно $0,30 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $0,40 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $0,50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, возможно более чем приблизительно $0,60 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и возможно более чем приблизительно $0,70 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Аппроксимационный термин "приблизительно" означает $\pm 8\%$ соответствующего значения.

Согласно любому из аспектов или вариантов реализации настоящего изобретения, обсуждаемых в настоящем документе, сшитый полимер может представлять собой сверхсшитый полимер.

Большое разнообразие высокоабсорбирующих материалов может быть получено в качестве материала для хранения газа согласно настоящему изобретению с использованием способов получения, приведенных в настоящем документе. Указанные способы объединяют простое применение имеющихся в продаже и иногда дешевых незамещенных ароматических веществ в качестве предшественников, упрощающих процедуру. Указанный подход обеспечивает обоснованное промышленное разумное осуществление реакции, переходящей от лабораторного масштаба к более крупному и, в частности, промышленному производству.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения предложен способ получения пористого материала для хранения газа, причем указанный способ включает

обеспечение содержащих ароматические кольца мономеров, включающих по меньшей мере два ароматических кольца; и

введение мономеров в катализируемую металлом реакцию кросс-сочетания;

с получением материала для хранения газа, включающего сшитый полимерный каркас с содержащими ароматические кольца мономерными звеньями, связанными посредством ковалентных связей непосредственно между ароматическими кольцами, и включающего многочисленные микропоры для сорбции газа. Кросс-сочетание может быть осуществлено с использованием никелевых или палладиевых катализаторов. Способ включает катализируемую никелем реакцию кросс-сочетания, возможно кросс-сочетание Ямамото. Способ может быть осуществлен в одну стадию, в ходе которой мономеры соединяются с реагентами, производящими кросс-сочетание, и непосредственно образуют сшитый полимер.

В качестве альтернативы, реакция алкилирования Фриделя-Крафтса находит применение для получения промышленных продуктов в течение более века и, таким образом, оказалась устойчивой и надежной для массового производства. Это составляет предварительное условие, необходимое для крупномасштабного улавливания и хранения метана и диоксида углерода. В некоторых способах согласно настоящему изобретению реакция вводит короткие метиленовые (CH_2) мостики между мономерами. Образование многочисленных мостиков для каждого мономерного звена приводит к созданию описанной выше пористой и жесткой сетки. Указанные материалы и способы обеспечивают подходящий баланс между стенками и порами для хранения метана при высоком давлении. Указанная стратегия прокладывает путь к будущим разработкам в области улавливания и хранения метана.

Соответственно согласно третьему аспекту настоящего изобретения предложен способ получения пористого материала для хранения газа, причем указанный способ включает

обеспечение содержащих ароматические кольца мономеров, включающих по меньшей мере два ароматических кольца; и

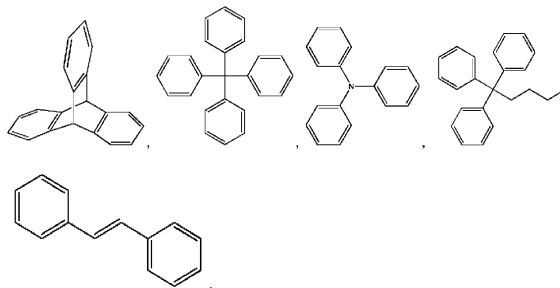
сшивание мономеров посредством реакции алкилирования Фриделя-Крафтса;

с получением материала для хранения газа, включающего сшитый полимерный каркас с содержащими ароматические кольца мономерными звеньями, связанными посредством сшивающей группы между ароматическими кольцами (возможно алифатической группы, например, алкильной группы), и

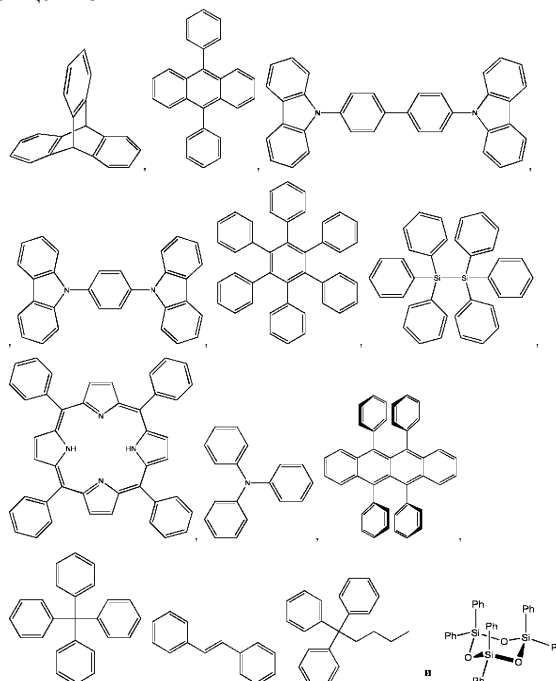
включающего многочисленные поры для сорбции газа;

причем, по меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев включает по меньшей мере пять ароматических колец, при этом, по меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев возможно включает карбоксазолильную или порфириновую группу; или

причем, по меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев выбрано из группы, состоящей из



и
Возможно, по меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев выбрано из группы, состоящей из



В некоторых вариантах реализации сшивающая группа представляет собой метильную группу. Алкилирование Фриделя-Крафтса включает алкилирование ароматического кольца алкильным источником (электрофилом в реакции с образованием сшивающей группы) с использованием кислоты Льюиса в качестве катализатора (например, $TiCl_4$, BF_3 , $SnCl_4$, $FeCl_3$ и $AlCl_3$). Алкильный источник может представлять собой алкилгалогенид или ацеталь, т.е. алкильную группу, содержащую в качестве заместителя уходящую группу. Алкильный источник может быть предпочтительно двухфункциональным, т.е. содержащим две уходящие группы, таким образом, чтобы он мог образовывать сшивку между двумя ароматическими кольцами. Способ может включать сшивание мономеров посредством реакции алкилирования Фриделя-Крафтса с использованием диметилацетала формальдегида (FDA) и возможно хлорида железа (III) в качестве катализатора. Способ может быть осуществлен в одну стадию, на которой мономеры соединяются с алкилирующими реагентами и непосредственно образуют сшитый полимер.

Согласно четвертому аспекту настоящего изобретения предложен пористый материал для хранения газа, включающий

сшитый полимерный каркас и

многочисленные поры для сорбции газа;

причем сшитый полимерный каркас включает содержащие ароматические кольца мономерные звенья, включающие по меньшей мере два ароматических кольца, и при этом содержащие ароматические кольца мономерные звенья связаны посредством ковалентных связей непосредственно между ароматическими кольцами.

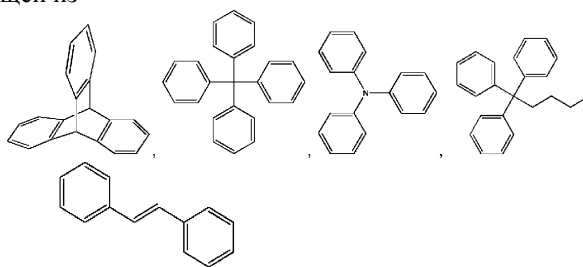
Согласно пятому аспекту настоящего изобретения предложен пористый материал для хранения газа, включающий

сшитый полимерный каркас и
многочисленные поры для сорбции газа;

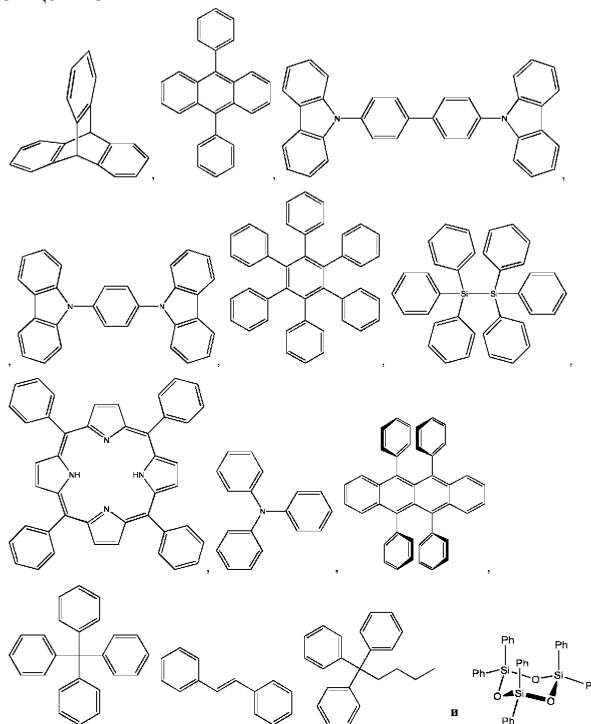
причем сшитый полимерный каркас включает содержащие ароматические кольца мономерные звенья, включающие по меньшей мере два ароматических кольца, и при этом содержащие ароматические кольца мономерные звенья соединяются посредством сшивающей группы (возможно алифатической группы, например, алкильной группы) между ароматическими кольцами, и

причем, по меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев включает по меньшей мере пять ароматических колец, и при этом, по меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев возможно включает карбоксазолильную или порфириновую группу; или

причем, по меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев выбрано из группы, состоящей из



Возможно, по меньшей мере, подмножество содержащих ароматические кольца мономерных звеньев выбрано из группы, состоящей из



Согласно шестому аспекту настоящего изобретения предложен материал для хранения газа, который описан в настоящем документе для применения в целях хранения газа при давлении, превышающем атмосферное давление. Возможно материал для хранения газа предназначен для применения в целях хранения газа при давлениях более N бар, причем N представляет собой целое число в интервале от 2 до 180 бар (от 0,2 до 18 МПа). Возможно материал для хранения газа предназначен для применения в целях хранения газа при давлениях, составляющих более чем приблизительно 15 бар (1,5 МПа); 35 бар (3,5 МПа); 40 бар (4 МПа); 80 бар (8 МПа); 100 бар (10 МПа); 120 бар (12 МПа); 150 бар (15 МПа) или 180 бар (18 МПа). Газ может содержать, причем он возможно представляет собой сжатый природный газ (КПГ), и он возможно представляет собой неочищенный КПГ. Газ может содержать CO₂ или NO₂.

Согласно седьмому аспекту настоящего изобретения предложено применение материала для хранения газа, который описан в настоящем документе, для хранения газа при давлениях, превышающих атмосферное давление. Возможно применение материала для хранения газа предусмотрено для хранения газа при давлении более N бар, причем N представляет собой целое число в интервале от 2 до 180 бар (от 0,2 до 18 МПа). Возможно материал для хранения газа предусмотрен для применения в целях хранения газа при давлениях, составляющих более чем приблизительно 15 бар (1,5 МПа); 35 бар (3,5 МПа); 40 бар

(4 МПа); 80 бар (8 МПа); 100 бар (10 МПа); 120 бар (12 МПа); 150 бар (15 МПа) или 180 бар (18 МПа). Газ может содержать метан, причем он возможно представляет собой сжатый природный газ (КПГ), и он возможно представляет собой неочищенный КПГ. Газ может содержать CO_2 или NO_2 .

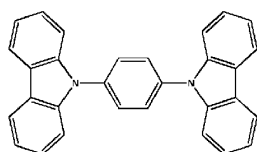
Варианты реализации, описанные в настоящем документе в отношении первого аспекта настоящего изобретения, применяются с соответствующими изменениями к второму-седьмому аспектам настоящего изобретения.

Примеры

Далее рассмотрим следующие примеры, которые иллюстрируют варианты реализации настоящего изобретения неограничительным образом.

Следующие примеры 1-20 иллюстрируют разнообразные варианты реализации синтеза сшитых полимеров согласно настоящему изобретению из предварительно синтезированных содержащих ароматические кольца мономеров. Предварительно синтезированные содержащие ароматические кольца момеры могут быть получены любым стандартным способом органического синтеза, который известен в технике.

Пример 1. Синтез МІВ-1



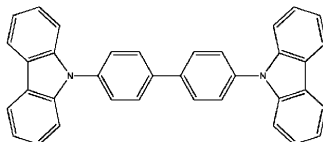
Производное карбазола 1

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) (1,2 г, 4,36 ммоль, чистота 99%) в 2,2-бипиридил (1 г, 6,40 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (1 мл, 8,13 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в диметилформамиде (DMF) (200 мл, высушен над CaH_2) и сухом тетрагидрофуране (THF) (50 мл).

Производное карбазола 1 (4 г) подвергали бромированию N-бромсукцинимидом (6,0 г) в безводном THF в течение 16 ч при 40°C. Продукт промывали дихлорметаном и после этого метанолом. Бромированное производное карбазола (760 мг, 1,05 ммоль) растворяли в сухом THF (250 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 60°C в течение 22 ч и при комнатной температуре в течение 22 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 ч). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 200°C, получая порошок цвета слоновой кости (выход: 400 мг).

Пример 2. Синтез МІВ-2



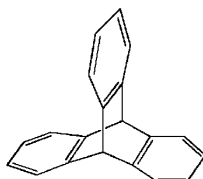
Производное карбазола 2

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) (2,0 г, 7,27 ммоль, чистота 99%) в 2,2-бипиридил (1 г, 6,40 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (1 мл, 8,13 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (300 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (35 мл).

Производное карбазола 2 (3 г) подвергали бромированию N-бромсукцинимидом (5,3 г) в безводном THF в течение 16 ч при 40°C. Продукт промывали дихлорметаном и после этого метанолом. Бромированное производное карбазола (670 мг, 0,84 ммоль, чистота 99%) растворяли в сухом THF (165 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 60°C в течение 22 ч и при комнатной температуре в течение 22 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 ч). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 200°C, получая порошок цвета слоновой кости (выход: 450 мг). Найдено по элементному анализу: Н 4,42, С 86,51, N 6,06.

Пример 3. Синтез МІВ-3



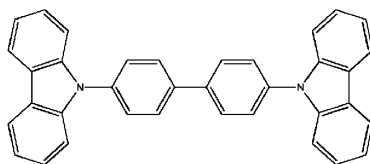
Триптицен (9,10-о-бензол-9,10-дигидроантрацен)

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (1,0 мл, 11,79 ммоль, чистота 99%) и безводный FeCl_3 (3,83 г, 23,59 ммоль) добавляли в раствор триптицена (9,10-о-бензол-9,10-дигидроантрацен, 1 г, 3,93 ммоль, 98% чистота) в 1,2-дихлорэтано (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч.

Пример 4. Синтез МІВ-4.

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (2,1 мл, 23,59 ммоль, чистота 99%) и безводный FeCl_3 (3,83 г, 23,59 ммоль) добавляли в раствор триптицена (9,10-о-бензол-9,10-дигидроантрацен, 1 г, 3,93 ммоль, 98% чистота) в 1,2-дихлорэтано (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч. Найдено по элементному анализу: Н 5,35, С 83,73.

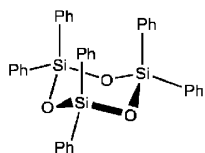
Пример 5. Синтез МІВ-5



Производное карбазола 2

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (1,5 мл, 16,51 ммоль, чистота 99%) и безводный FeCl_3 (2,68 г, 16,51 ммоль) добавляли в раствор производного карбазола 2 (1 г, 2,06 ммоль, 97% чистота) в 1,2-дихлорэтано (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч. Найдено по элементному анализу: Н 4,67, Н 82,31, N4,56.

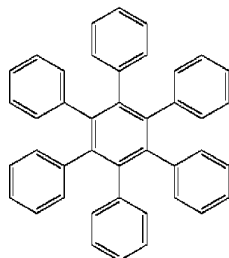
Пример 6. Синтез МІВ-6



Гексафенилциклотрисилоксан

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (1,8 мл, 20,17 ммоль, чистота 99%) и безводный FeCl_3 (3,27 г, 20,17 ммоль) добавляли в раствор гексафенилциклотрисилоксана (1 г, 1,68 ммоль, чистота 99%) в 1,2-дихлорэтано (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч. Найдено по элементному анализу: Н 4,33, С 64,34.

Пример 7. Синтез МІВ-7

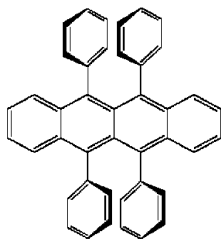


Гексафенилбензол

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (2,0 мл, 22,44 ммоль, чистота 99%) и безводный FeCl_3 (3,640

г, 22,44 ммоль) добавляли в раствор гексафенилбензола (1 г, 1,87 ммоль, 98% чистота) в 1,2-дихлорэтано (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч. Как описано выше, размер пор МВ-7 вычисляли, используя нелокальный ТФП, примененный к соответствующей изотерме адсорбции N_2 при 77 К (представленной на фиг. 18). График распределения, представленный на фиг. 24, иллюстрирует размер пор и объем материала для хранения газа в интервале от приблизительно 1,1 нм до приблизительно 1,3 нм.

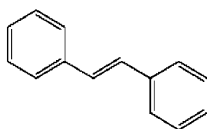
Пример 8. Синтез МВ-8



Рубрен (5,6,11,12-тетрафенилттрацен)

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (1,3 мл, 15,02 ммоль, чистота 99%) и безводный $FeCl_3$ (2,436 г, 15,02 ммоль) добавляли в раствор рубрена (5,6,11,12-тетрафенилттрацен, 1 г, 1,88 ммоль, 97% чистота) в 1,2-дихлорэтано (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч.

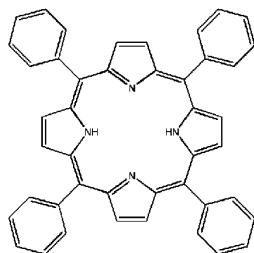
Пример 9. Синтез МВ-9



Транс-стильбен

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (2 мл, 22,19 ммоль, чистота 99%) и безводный $FeCl_3$ (3,60 г, 22,19 ммоль) добавляли в раствор транс-стильбена (1 г, 5,55 ммоль, 96% чистота) в 1,2-дихлорэтано (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч.

Пример 10. Синтез МВ-10



Тетрафенилпорфирин

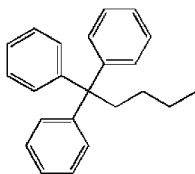
Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($Ni(COD)_2$) (1,2 г, 4,36 ммоль, чистота 99%) в 2,2-бипиридил (1 г, 6,40 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (1 мл, 8,13 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (200 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (50 мл).

После этого бромированный порфирин (5,10,15,20-тетраakis(4-бромфенил)порфирин) (800 мг, 0,86 ммоль) растворяли в сухом THF (250 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 60°C в течение 22 ч и при комнатной температуре в течение 22 ч. Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл) до тех пор, пока раствор не становился зеленым с бурой суспензией (приблизительно 6 ч).

После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл).

мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 200°C , получая коричневый порошок. Найдено по элементному анализу: С 76,85, Н 3,82, N 8,13.

Пример 11. Синтез МІВ-11



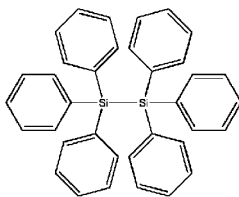
Трифенил-н-пентан

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) (1,2 г, 4,36 ммоль, чистота 99%) в 2,2-бипиридил (1 г, 6,40 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (1 мл, 8,13 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (200 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (50 мл).

Трифенил-н-пентан добавляли в колбу с элементарным бромом (соотношение 1:20) при комнатной температуре. После перемешивания в течение 30 мин смесь гасили этанолом, используя баню, содержащую ацетон и твердый диоксид углерода. Смесь выдерживали в состоянии перемешивания в течение 12 ч при комнатной температуре и добавляли насыщенный раствор NaHSO_3 . После промывания водой отфильтрованного твердого вещества продукт кристаллизовали в хлороформе и этаноле.

После этого бромированный трифенил-н-пентан растворяли в сухом THF (250 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 60°C в течение 22 ч и при комнатной температуре в течение 22 ч. Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл) в течение 6 ч. После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 200°C , получая коричневый порошок.

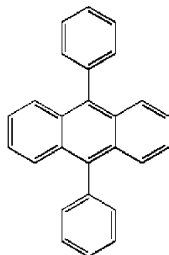
Пример 12. Синтез МІВ-12



Гексафенилдисилан

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (2,0 мл, 23,13 ммоль, чистота 99%) и безводный FeCl_3 (3,752 г, 23,13 ммоль) добавляли в раствор гексафенилдисилана (1 г, 1,93 ммоль, 98% чистота) в 1,2-дихлорэтаноле (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч.

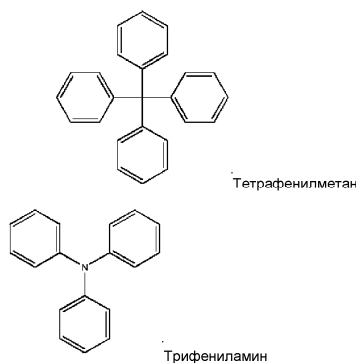
Пример 13. Синтез МІВ-13



9,10-дифенилантрацен

Диметилацеталь формальдегида (FDA) (1,0 мл, 12,10 ммоль, чистота 99%) и безводный FeCl_3 (1,964 г, 12,10 ммоль) добавляли в раствор 9,10-дифенилантрацена (1 г, 3,03 ммоль, 97% чистота) в 1,2-дихлорэтаноле (20 мл) в атмосфере инертного газа (как правило, сухой азот или аргон). Смесь затем перемешивали при 80°C в течение 24 ч в двугорлой колбе, снабженной конденсатором пара, охлаждаемым водой. После реакции полученный в результате порошок собирали посредством фильтрации, а затем промывали метанолом несколько раз до тех пор, пока жидкий фильтрат не становился бесцветным. Продукт очищали в экстракторе Сокслета, осуществляя кипячение метанола в течение 48 ч, и после этого высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 130°C в течение 15 ч.

Пример 14. Синтез MIB-N110



Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$, 1,0 г, 3,63 ммоль, чистота 99%) в 2,2-бипиридил (0,5 г, 3,20 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (0,5 мл, 4,6 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (180 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (20 мл).

Каждый мономер добавляли в колбу с элементарным бромом (соотношение 1:20) при комнатной температуре. После перемешивания в течение 30 мин смесь гасили этанолом, используя баню, содержащую ацетон и твердый диоксид углерода. Смесь выдерживали в состоянии перемешивания в течение 12 часов при комнатной температуре, и добавляли насыщенный раствор NaHSO_3 . После промывания водой отфильтрованного твердого вещества продукт кристаллизовали в хлороформе и этаноле.

После этого тетраakis(4-бромфенил)метан (346 мг, 0,54 ммоль) и трис(4-бромфенил)амин (29 мг, 0,03 ммоль, чистота 98%) растворяли в сухом THF (100 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 0°C в течение 48 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 ч). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 150°C , получая светло-желтый порошок.

Пример 15. Синтез MIB-N120.

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$, 1,0 г, 3,63 ммоль, чистота 99%) в 2,2-бипиридил (0,5 г, 3,20 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (0,5 мл, 4,6 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (180 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (20 мл).

После этого тетраakis(4-бромфенил)метан (308 мг, 0,48 ммоль) и трис(4-бромфенил)амин (58 мг, 0,12 ммоль, чистота 98%) растворяли в сухом THF (100 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 0°C в течение 48 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 ч). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 150°C , получая серый порошок.

Пример 16. Синтез MIB-N130.

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$, 1,0 г, 3,63 ммоль, чистота 99%) в 2,2-бипиридил (0,5 г, 3,20 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (0,5 мл, 4,6 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (180 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (20 мл).

После этого тетраakis(4-бромфенил)метан (269 мг, 0,42 ммоль) и трис(4-бромфенил)амин (87 мг, 0,18 ммоль, чистота 98%) растворяли в сухом THF (100 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 0°C в течение 48 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 часов). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 150°C , получая белый порошок.

Пример 17. Синтез MIB-N140.

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$, 1,0 г, 3,63 ммоль, чистота 99%) в 2,2-бипиридил (0,5 г, 3,20 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (0,5 мл, 4,6 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (180 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (20 мл).

После этого тетраakis(4-бромфенил)метан (230 мг, 0,36 ммоль) и трис(4-бромфенил)амин (116 мг, 0,24 ммоль, чистота 98%) растворяли в сухом THF (100 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 0°C в течение 48 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не

становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 ч). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 150°C, получая светло-серый порошок.

Пример 18. Синтез MIB-PR20.

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$, (1,0 г, 3,63 ммоль, чистота 99%) в 2,2'-бипиридил (0,5 г, 3,20 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (0,5 мл, 4,6 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (180 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (20 мл).

После этого тетраакис(4-бромфенил)метан (TFMBг, 346 мг, 0,54 ммоль) и 5,10,15,20-тетраакис(4-бромфенил)порфирин (541 мг, 0,58 ммоль, чистота 99%) растворяли в сухом THF (100 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 0°C в течение 48 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 ч). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 150°C, получая коричнево-красный порошок. Найдено по элементному анализу: Н 3,63, С 74,55, N 7,01.

Пример 19. Синтез MIB-PR50.

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$, (1,0 г, 3,63 ммоль, чистота 99%) в 2,2'-бипиридил (0,5 г, 3,20 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (0,5 мл, 4,6 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (180 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (20 мл).

После этого тетраакис(4-бромфенил)метан (TFMBг, 229 мг, 0,36 ммоль) и 5,10,15,20-тетраакис(4-бромфенил)порфирин (335 мг, 0,36 ммоль, чистота 99%) растворяли в сухом THF (100 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 0°C в течение 48 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 ч). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 150°C, получая темно-коричневый порошок. Элементный анализ: Н 4,46, С 83,28, N 5,62.

Пример 20. Синтез MIB-PR80.

Раствор каталитического комплекса получали, добавляя бис-(1,5-циклооктадиен)никель(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$, (1,0 г, 3,63 ммоль, чистота 99%) в 2,2'-бипиридил (0,5 г, 3,20 ммоль, чистота не менее 99%) и цис,цис-1,5-циклооктадиен (0,5 мл, 4,6 ммоль, чистота не менее 98%), растворенные в DMF (180 мл, высушен над CaH_2) и сухом THF (20 мл).

После этого тетраакис(4-бромфенил)метан (370 мг, 0,58 ммоль) и 5,10,15,20-тетраакис(4-бромфенил)порфирин (135 мг, 0,28 ммоль, чистота 99%) растворяли в сухом THF (100 мл) и добавляли каплями в каталитическую смесь в токе азота, и полученную в результате смесь перемешивали при 0°C в течение 48 ч.

Реакцию затем прекращали, добавляя концентрированную HCl (30 мл), до тех пор, пока раствор не становился зеленым с белой суспензией (приблизительно 6 ч). После фильтрации остаток промывали THF (2×100 мл), водой (2×100 мл) и хлороформом (2×100 мл) и высушивали при пониженном давлении (10^{-3} торр (0,133 Па)) и температуре 150°C, получая коричневый порошок. Найдено по элементному анализу: Н 4,82, С 87,13, N 3,15.

Пример 21. Вычисление удельной площади поверхности и объема пористого материала для хранения газа.

Удельную площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$) вычисляли по ветви адсорбции азота на изотерме адсорбции азот при 77 К согласно моделям Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и Ленгмюра. Полный объем пор V_{tot} ($\text{см}^3/\text{г}$) вычисляли по изотермам азота при $p/p_0=0,97$. Объем микропор (т.е. долю полного объема пор, обеспечиваемую микропорами) вычисляли при $p/p_0=0,1$. Соотношение между объемом микропор и полным объемом пор (которое в приведенных ниже таблицах обозначено как "Соотношение объема микропор и всех пор") вычисляли как соотношение между вышеупомянутыми объемами при $p/p_0=0,1$ и $p/p_0=0,97$. Термическую устойчивость вычисляли по данным термогравиметрического анализа, и потерю массы измеряли при 800°C.

Таблица 1

	Удельная площадь поверхности (м ² /г)		Полный объем пор (см ³ /г)	Соотношение объема микропор и всех пор	Термическая устойчивость (°C)	Потеря массы (%)
	БЭТ	Ленгмюр				
MIB-1	1622	1834	1,48	0,42	550	98
MIB-2	1698	1942	1,56	0,42	550	98
MIB-3	1628	1866	1,59	0,40	500	100
MIB-4	1592	1895	1,26	0,48	500	100
MIB-5	1090	1250	0,55	0,76	450	100
MIB-6	1054	1256	0,69	0,58	450	80
MIB-7	1082	1284	0,72	0,58	450	100
MIB-8	1258	1428	0,85	0,56	500	100
MIB-9	1254	1525	0,92	0,52	500	100
MIB-10	1494	1703	1,13	0,50	400	90
MIB-11	996	1124	0,51	0,76	560	100
MIB-12	872	1004	1,15	0,32	500	85
MIB-N110	4334	5012	3,59	0,44	550	100
MIB-N120	3480	4033	3,06	0,41	550	100
MIB-N130	3407	3926	2,79	0,46	550	100
MIB-N140	2380	2722	2,21	0,41	540	100
MIB-PR20	2194	2492	2,06	0,41	400	93
MIB-PR50	1695	1918	1,47	0,44	400	91
MIB-PR80	918	1044	0,59	0,61	400	90

В приведенной выше табл. 1 пористые материалы перечислены по наименованию. В приведенной ниже табл. 2 материалы перечислены в порядке уменьшения удельной площади поверхности по модели БЭТ (S_{ВЕТ})

Таблица 2

	Удельная площадь поверхности (м ² /г)		Полный объем пор (см ³ /г)	Соотношение объема микропор и всех пор	Термическая устойчивость (°C)	Потеря массы (%)
	БЭТ	Ленгмюр				
MIB-N110	4334	5012	3,59	0,44	550	100
MIB-N120	3480	4033	3,06	3,06	550	100
MIB-N130	3407	3926	2,79	0,46	550	100
MIB-N140	2380	2722	2,21	0,41	540	100
MIB-PR20	2194	2492	2,06	0,41	400	93
MIB-2	1698	1942	1,56	0,42	550	98
MIB-PR50	1695	1918	1,47	0,44	400	91
MIB-3	1628	1866	1,59	0,40	500	100
MIB-1	1622	1834	1,48	0,42	550	98
MIB-4	1592	1895	1,26	0,48	500	100
MIB-10	1494	1703	1,13	0,50	400	90
MIB-8	1258	1428	0,85	0,56	500	100
MIB-9	1254	1525	0,92	0,52	500	100
MIB-5	1090	1250	0,55	0,76	450	100
MIB-7	1082	1284	0,72	0,58	450	100
MIB-6	1054	1256	0,69	0,58	450	80
MIB-11	996	1124	0,51	0,76	560	100
MIB-PR80	918	1044	0,59	0,61	400	90
MIB-12	872	1004	1,15	0,32	500	85

В приведенной ниже табл. 3 материалы перечислены в порядке уменьшения соотношения объема микропор и всех пор

Таблица 3

	Удельная площадь поверхности (м ² /г)		Полный объем пор (см ³ /г)	Соотношение объема микропор и всех пор	Термическая устойчивость (°C)	Потеря массы (%)
	БЭТ	Ленгмюр				
MIB-5	1090	1250	0,55	0,76	450	100
MIB-11	996	1124	0,51	0,76	560	100
MIB-PR80	918	1044	0,59	0,61	400	90
MIB-6	1054	1256	0,69	0,58	450	80
MIB-7	1082	1284	0,72	0,58	450	100
MIB-8	1258	1428	0,85	0,56	500	100
MIB-9	1254	1525	0,92	0,52	500	100
MIB-10	1494	1703	1,13	0,50	400	90
MIB-4	1592	1895	1,26	0,48	500	100
MIB-N130	3407	3926	2,79	0,46	550	100
MIB-N110	4334	5012	3,59	0,44	550	100
MIB-PR50	1695	1918	1,47	0,44	400	91
MIB-1	1622	1834	1,48	0,42	550	98
MIB-2	1698	1942	1,56	0,42	550	98
MIB-N140	2380	2722	2,21	0,41	540	100
MIB-PR20	2194	2492	2,06	0,41	400	93
MIB-N120	3480	4033	3,06	0,41	550	100
MIB-3	1628	1866	1,59	0,40	500	100
MIB-12	872	1004	1,15	0,32	500	85

В приведенной ниже табл. 4 материалы перечислены в порядке уменьшения полного объема пор

Таблица 4

	Удельная площадь поверхности (м ² /г)		Полный объем пор (см ³ /г)	Соотношение объема микропор и всех пор	Термическая устойчивость (°C)	Потеря массы (%)
	БЭТ	Ленгмюр				
MIB-N110	4334	5012	3,59	0,44	550	100
MIB-N120	3480	4033	3,06	0,41	550	100
MIB-N130	3407	3926	2,79	0,46	550	100
MIB-N140	2380	2722	2,21	0,41	540	100
MIB-PR20	2194	2492	2,06	0,41	400	93
MIB-3	1628	1866	1,59	0,40	500	100
MIB-2	1698	1942	1,56	0,42	550	98
MIB-1	1622	1834	1,48	0,42	550	98
MIB-PR50	1695	1918	1,47	0,44	400	91
MIB-4	1592	1895	1,26	0,48	500	100
MIB-12	872	1004	1,15	0,32	500	85
MIB-10	1494	1703	1,13	0,50	400	90
MIB-9	1254	1525	0,92	0,52	500	100
MIB-8	1258	1428	0,85	0,56	500	100
MIB-7	1082	1284	0,72	0,58	450	100
MIB-6	1054	1256	0,69	0,58	450	80
MIB-PR80	918	1044	0,59	0,61	400	90
MIB-5	1090	1250	0,55	0,76	450	100
MIB-11	996	1124	0,51	0,76	560	100

Пример 23. Измерения сорбции метана вплоть до 180 бар (18 МПа).

Измерения сорбции метана при высоком давлении осуществляют, чтобы исследовать максимальную емкость по газу и определить профиль изотермы от низких до высоких давлений, т.е. в более широком диапазоне, чем ранее было достигнуто на предшествующем уровне техники. В результате для материалов может быть получен "потенциал доставляемого газа".

Для осуществления экспериментов использовали Micromeritics HPVA II (прибор для измерения объема при высоком давлении), оборудованный напорным усилителем. Усилитель обеспечивает сжатие газа из газового баллона вплоть до 200 бар (20 МПа).

Образцы загружали в стальной контейнер объемом 10 мл и соединяли с прибором посредством переходников VCR со стеклокерамическим уплотнением 10 мкм для предотвращения рассеивания образца в объем коллектора.

Перед анализом образцы активировали в течение ночи при 130°C в вакууме, непосредственно в стальном контейнере.

Каждый эксперимент осуществляли, выполняя цикл адсорбции-десорбции до 180 бар (18 МПа) при 25°C. Температуру регулировали, используя охлаждаемый/нагреваемый циркулятор Julabo F12-ED, соединенный с циркуляционным сосудом Дьюара HPVA. Объем свободного пространства измеряли с помощью гелия непосредственно перед первым экспериментом, а затем вводили вручную в процессе усложнения эксперимента.

Во избежание ошибок, обусловленных загрязнением образца между дегазацией и стадией измерения, массу образца измеряли после анализа.

После эксперимента к изотерме применяли поправку на холостой эксперимент. Холостой эксперимент проводили поточечным способом в пяти циклах, выполняемых с пустым контейнером. Получаемые в результате изотермы представляют собой "избыточные" изотермы, т.е. соответствующие избыточному количеству газа, который "адсорбируется" образцом вследствие поверхности с активными порами. При давлениях, превышающих 10 бар (1 МПа), плотность газа увеличивается и выходит из диапазона идеального газа, и это должно быть учтено в разработке эксперимента. Чтобы получить "полное" абсорбированное количество (n_{tot}), необходимо учитывать полный объем пор образца (V_p) и соотношение между объемом идеального газа и объемом, занимаемым таким же количеством при определенном давлении ($\rho(P)$), согласно соотношению

$$n_{tot}(P) = n_{ex}(P) + V_p * \rho(P)$$

Чтобы в данной разработке получать функцию плотности $\rho(P)$ метана, подбирают значения в давления в диапазоне от 0,5 до 200 бар (от 0,05 до 20 МПа) для полиномиальной функции, а затем их поточечно вычисляют, используя давление в каждой точке анализа. Значения плотности получают с помощью программного обеспечения REFPROP базы данных NIST.

Изотермы сорбции метана MIB-1, MIB-2, MIB-4, MIB-5, MIB-6, MIB-7, MIB-8, MIB-9, MIB-10, MIB-12 и MIB-PR20 представлены на фиг. 1-11 соответственно. Ветви десорбции фактически перекрываются с ветвями абсорбции. Термин "Vад с/г (см³ STD/г)" на фиг. 1-11 является эквивалентным термину "адсорбированное количество (см³/г STD)" на фиг. 12-23, и каждый термин означает измеренные объемы адсорбированного газа при стандартных условиях температуры и давления.

После настоящей демонстрации эксплуатационных характеристик новых материалов при высоком давлении становится понятным, что многочисленные соединения, молекулы которых содержат бензольные кольца и другие ароматические кольца, могут быть подходящими в качестве предшественников для образования эффективных нанопористых материалов, которые являются пригодными для заполнения метаном и диоксидом углерода вплоть до высоких давлений, посредством синтеза Фриделя-Крафтса или кросс-сочетания (например, катализа типа Ямамото). Ацетиленовые фрагменты могут быть также введены в качестве расширителей структуры, например, для достижения улучшенных эксплуатационных характеристик. В других примерах фторированные соединения могут быть использованы, чтобы индуцировать модулированное поглощение от высоких до низких давлений.

Содержащие ароматические кольца мономеры, используемые для синтеза материалов, описанных в настоящем документе, могут быть определены как "сетки устойчивой формы (СУФ)". Это означает сохранение формы мономера при введении в сетку и устойчивость при механическом сжатии. Это было продемонстрировано экспериментально посредством механического заполнения материалов под давлением, составляющим несколько т/см³, перед осуществлением экспериментов по поглощению при увеличении давления газа. Материалы претерпевали механическое сжатие вплоть до нескольких т/см³ в целях увеличения их плотности путем устранения по меньшей мере части любых потенциально присутствующих пустот, и изотермы абсорбции повторяли после сжатия. Результаты были сопоставимыми с исходными изотермами, и было измерено уменьшение эффективности поглощения, составляющее не более чем 8-12%. Это подтверждает идею того, что мономерные звенья не могут быть эффективно упакованы вследствие их специфического коэффициента формы. Склонность к упаковке приводила бы к более значительному уменьшению, чем вышеупомянутые значения. Образование алкильных мостиков, используемых для сшивания мономеров, увеличивает, оптимизирует или устанавливает пористость на требуемые уровни посредством создания жесткого сшитого полимерного каркаса (предпочтительно сверхсшитого полимерного каркаса). Однако, в принципе, содержащие ароматические кольца мономеры могли бы абсорбировать метан даже без создания мостиков между структурными блоками.

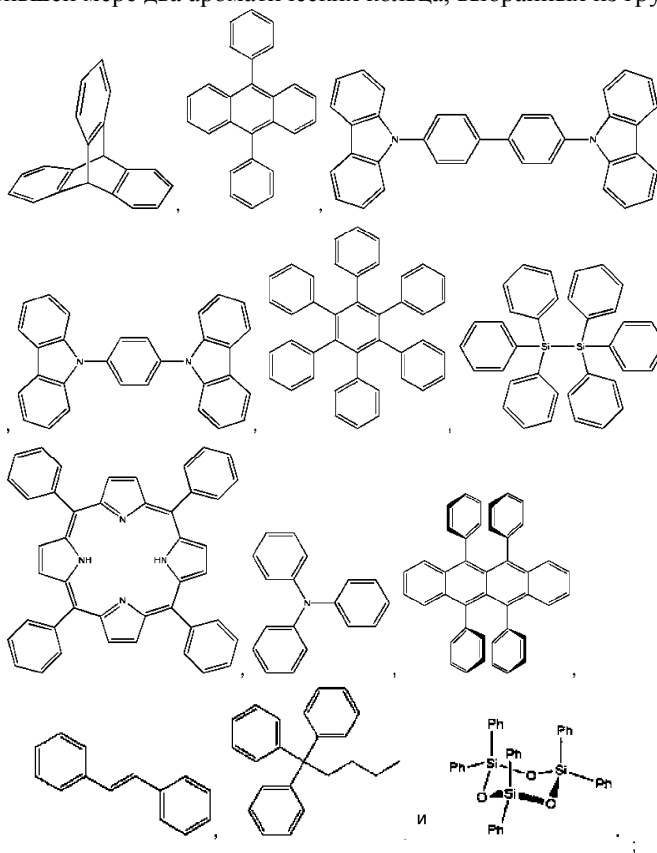
Другими словами, содержащие ароматические кольца мономеры, которые составляют сшитый полимерный каркас, были разработаны с подходящей формой, которая препятствует благоприятной ассоциации с ближайшим соседом. Этот принцип был применен систематически для предотвращения агрегации между молекулярными предшественниками в процессе образования каркаса: образование связей между атомами углерода (или образование алкильных мостиков, таких как CH₂) иммобилизует и придает жесткость молекулярным структурным блокам в такой конфигурации неплотной упаковки. Чтобы предотвратить уплотнение структуры в более компактную конфигурацию посредством конформационной релаксации, были использованы содержащие ароматические кольца мономерные звенья, имеющие подходящую структурную жесткость. Содержащие ароматические кольца мономеры содержат многочисленные ароматические кольца (в частности, шестичленные кольца, типичные для бензола и его производных). Указанные кольца обладают исключительной устойчивостью и содержат такую электронную плотность, которая способствует взаимодействию с атомами водорода метана и положительно заряженными атомами углерода CO₂. Многочисленные реакционноспособные центры на ароматических кольцах обеспечивают повышенную склонность к трехмерному разветвлению и пространственному развитию архитектуры.

Варианты реализации настоящего изобретения были описаны исключительно в качестве примера.

Следует понимать, что могут быть произведены видоизменения описанных вариантов реализации, которые все же находятся в пределах объема настоящего изобретения. В частности, являются возможными приложения, включающие газы, не представляющие собой газы, содержащие метан или диоксид углерода, при том условии, что молекулы адсорбируемого газа по своим размерам способны проникать в поры абсорбирующего материала. Кроме того, являются возможными приложения, не представляющие собой морской КПП. В частности, упоминаются автомобильный КПП, бытовой КПП и приложения, включающие портативные устройства для хранения газа, такие как портативные зажигалки, такие как зажигалки для сигарет, огнетушители и водолазное оборудование.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ хранения газа, включающий
 обеспечение резервуара для приема газа;
 обеспечение пористого материала для хранения газа, включающего
 сшитый полимерный каркас и
 множество пор для сорбции газа;
 причем сшитый полимерный каркас включает содержащие ароматические кольца мономерные звенья, включающие по меньшей мере два ароматических кольца, выбранных из группы, состоящей из



причем содержащие ароматические кольца мономерные звенья связаны посредством ковалентного сшивания между ароматическими кольцами; и
 заполнение резервуара газом;

причем резервуар выполнен с возможностью выдерживать номинальное максимальное внутреннее давление P1, составляющее более чем атмосферное давление;

причем пористый материал для хранения газа расположен внутри указанного резервуара; и
 заполнение резервуара газом до давления P2, равного или составляющего менее чем P1.

2. Способ по п.1, в котором P2 составляет более чем N бар, причем N представляет собой целое число в интервале от 2 до 180.

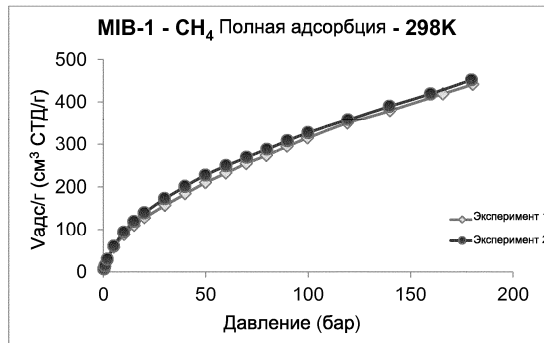
3. Способ по п.1, в котором P1 составляет более чем M бар, причем M представляет собой целое число, равное или кратное 5, в интервале от 10 до 250.

4. Способ по п.1, в котором газ включает метан, причем предпочтительно газ представляет собой сжатый природный газ (СПГ) и предпочтительно газ представляет собой неочищенный СПГ.

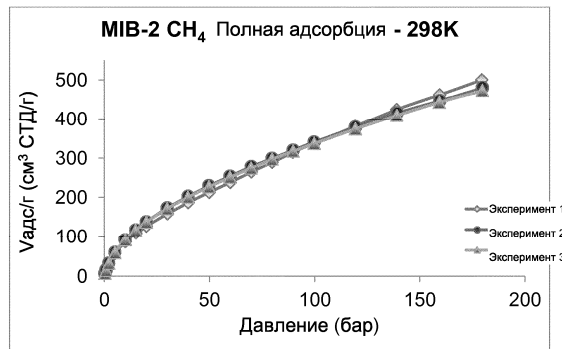
5. Способ по п.4, в котором резервуар представляет собой резервуар высокого давления, выполненный с возможностью хранения или хранения и транспортировки СПГ, предпочтительно предназначенный для морского хранения или хранения и транспортировки СПГ на борту движущегося по воде судна.

6. Способ по п.5, в котором резервуар высокого давления включает структурную часть несущей конструкции, включающую композиционный материал.

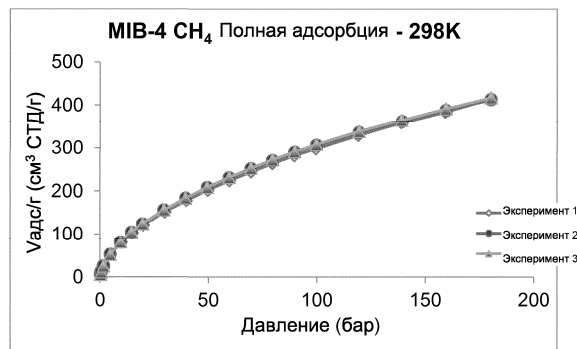
7. Способ по п.5, в котором резервуар высокого давления включает структурную часть несущей конструкции, включающую волокнистый композиционный материал.



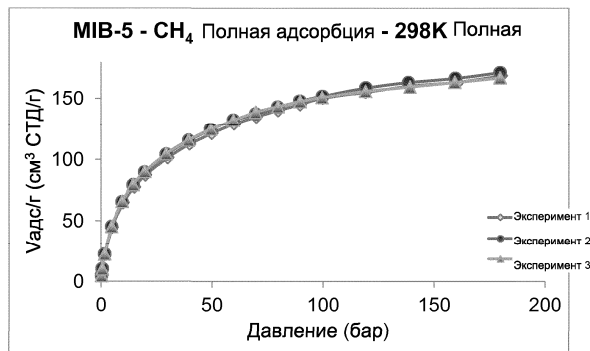
Фиг. 1



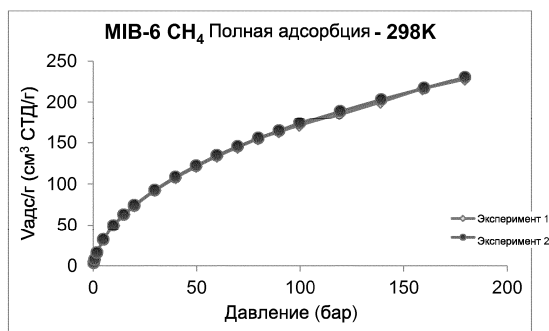
Фиг. 2



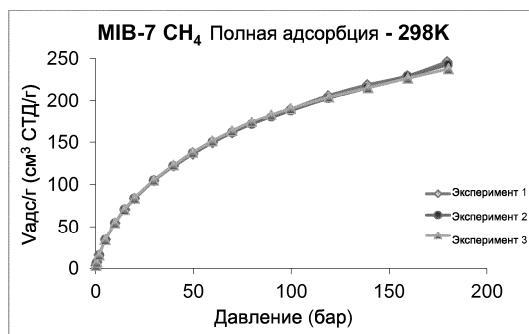
Фиг. 3



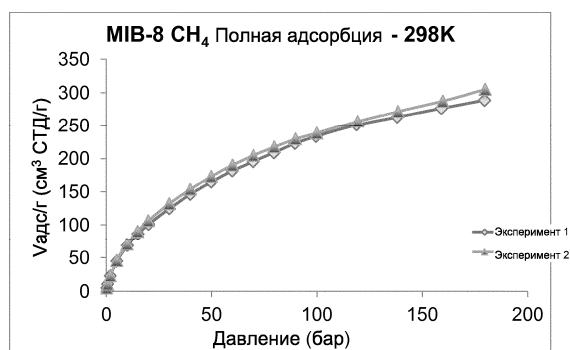
Фиг. 4



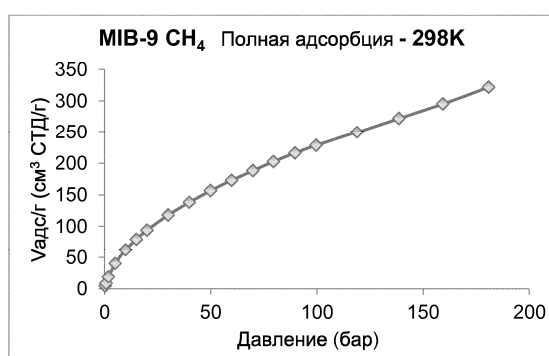
Фиг. 5



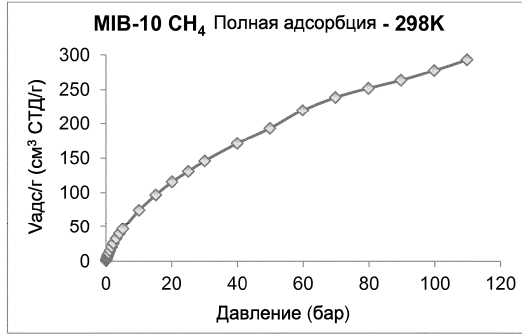
Фиг. 6



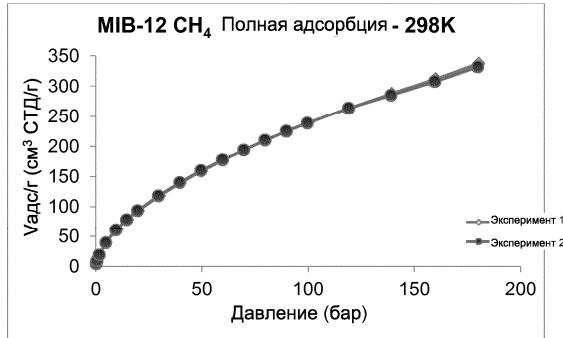
Фиг. 7



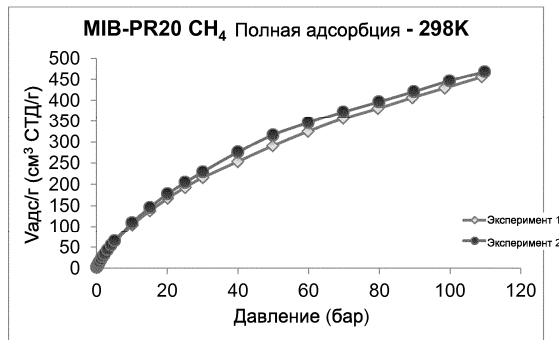
Фиг. 8



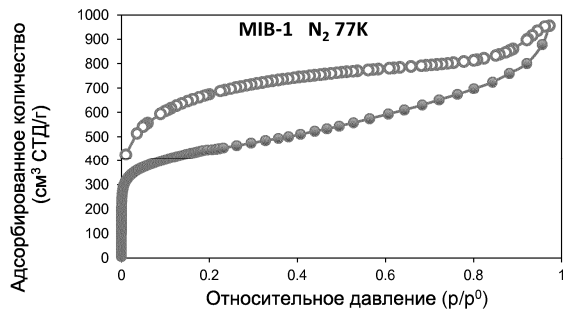
Фиг. 9



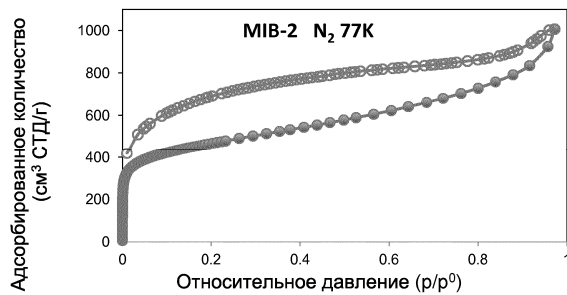
Фиг. 10



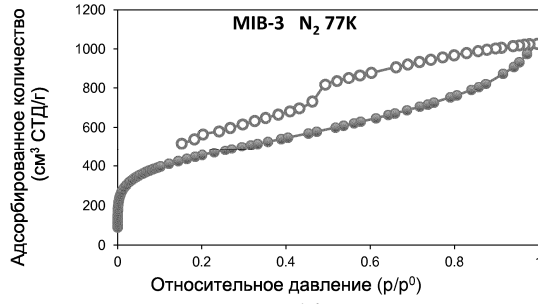
Фиг. 11



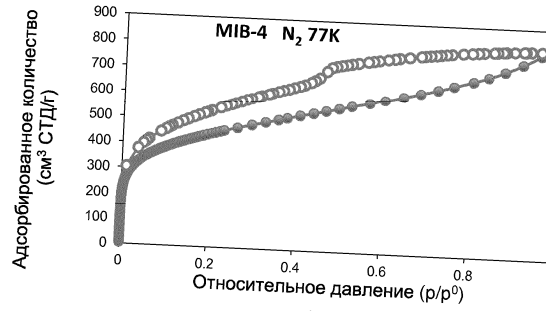
Фиг. 12



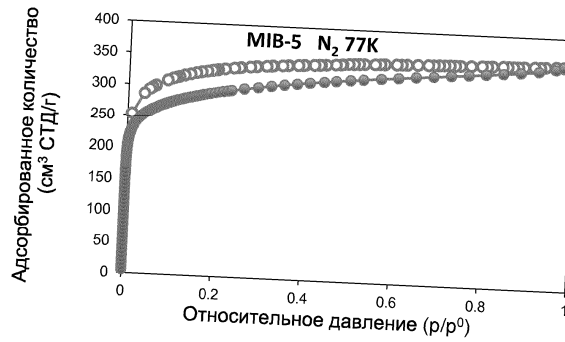
Фиг. 13



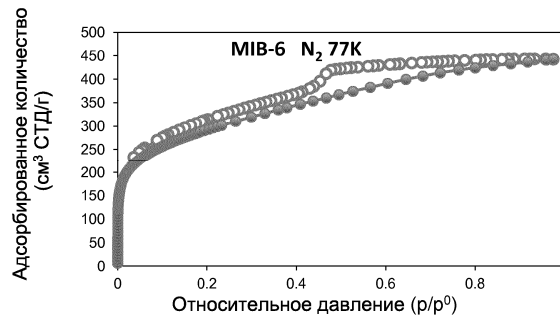
Фиг. 14



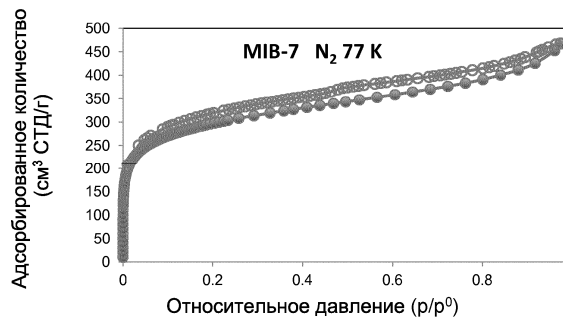
Фиг. 15



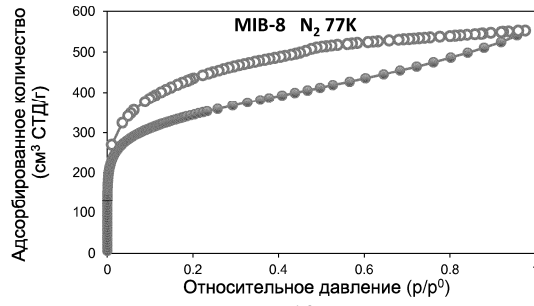
Фиг. 16



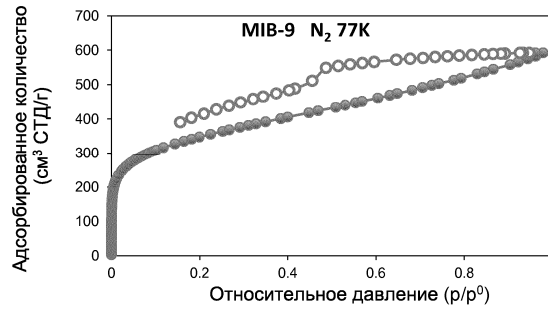
Фиг. 17



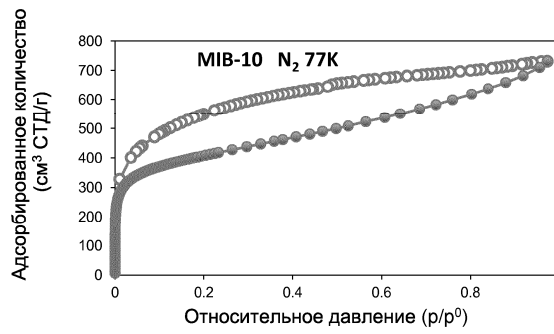
Фиг. 18



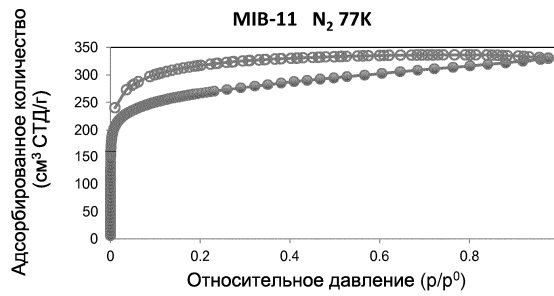
Фиг. 19



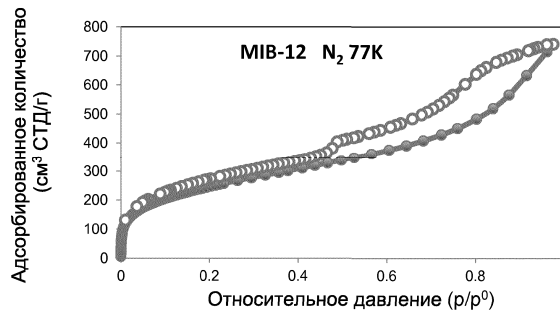
Фиг. 20



Фиг. 21



Фиг. 22



Фиг. 23

Примерная диаграмма распределения пор по размеру (МІВ-7)



Фиг. 24

