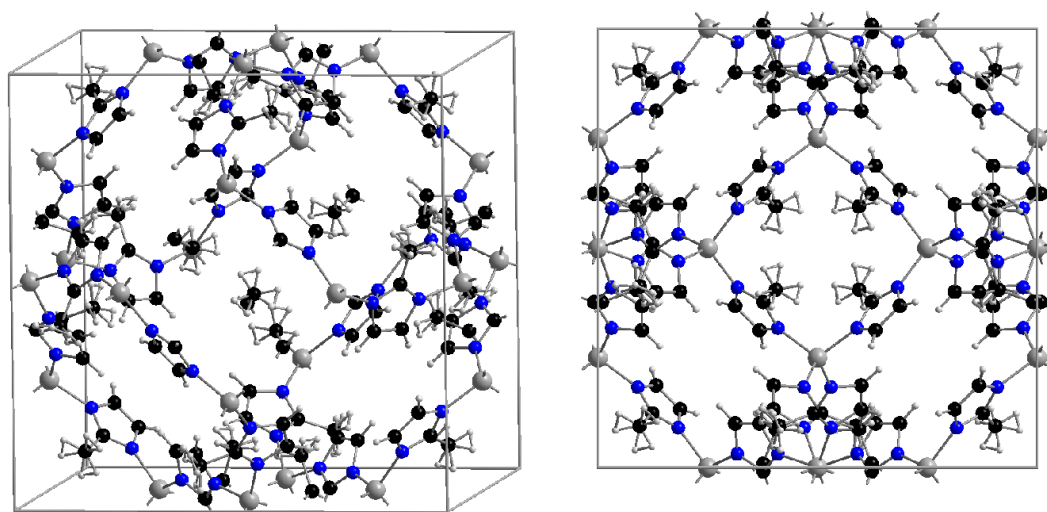




CHALMERS



Metallorganiska ramverksföreningar för koldioxidadsorption

Kandidatarbete inom civilingenjörsprogrammen i kemi- och bioteknik

ERIK KULLBERG, MÅNS GERDTSSON, YLVA GRAMPP,
SARA JUUL, TORBJÖRN NILSSON, ERIK ÖSTERMARK

KANDIDATARBETE KBTX10-16-07

Metallorganiska ramverksföreningar för koldioxidadsorption

ERIK KULLBERG
MÅNS GERDTSSON
YLVA GRAMPP
SARA JUUL
TORBJÖRN NILSSON
ERIK ÖSTERMARK

Institutionen för kemi och kemiteknik
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg 2016

Metallorganiska ramverksföreningar för koldioxidadsorption

ERIK KULLBERG, MÅNS GERDTSSON, YLVA GRAMPP, SARA JUUL, TORBJÖRN NILSSON,
ERIK ÖSTERMARK

© ERIK KULLBERG, MÅNS GERDTSSON, YLVA GRAMPP, SARA JUUL, TORBJÖRN NILSSON,
ERIK ÖSTERMARK, 2016.

Kandidatarbete KBTX10-16-07

Extern beställare: Anton Fagerström på Energiforsk

Handledare: Derek Creaser, Stefanie Tamm, Lars Öhrström

Examinator: Britt-Marie Steenari

Institutionen för kemi och kemiteknik

Chalmers tekniska högskola

412 96 Göteborg

Sverige

Telefon: +46 31-772 10 00

Framsida:

Enhetscellen för ZIF-8, en av de metallorganiska ramverksföreningar som syntetiseras och utvärderas i projektet.

Institutionen för kemi och kemiteknik

Göteborg, 2016

Metallorganiska ramverksföreningar för koldioxidadsorption
ERIK KULLBERG, MÅNS GERDTSSON, YLVA GRAMPP, SARA JUUL, TORBJÖRN NILSSON,
ERIK ÖSTERMARK
Institutionen för kemi- och kemiteknik
Chalmers tekniska högskola

Förord

Tack till

våra handledare Lars Öhrström, avdelningen för Kemi och biokemi, Stefanie Tamm, avdelningen för Kemiteknik och Derek Creaser, avdelningen för Kemiteknik.

Jurjen Spekreijse, avdelningen för Kemi och biokemi, för hjälp med det laborativa arbetet vid syntes av mof:ar.

Stefan Gustafsson, Chalmers Materials Analysis Laboratory (CMAL), för hjälp med att ta bilder av våra prover med svepelektronmikroskop.

Lynga Normann Huang, för hjälp med genomförandet av smältpunktstest av våra prover.

Anton Fagerström, Energiforsk, för vägledning i början av projektet.

Abstract

METAL ORGANIC FRAMEWORKS FOR CARBON DIOXIDE ADSORPTION

Metal organic frameworks (MOFs) are porous materials consisting of coordination complexes linked together by organic linkers. These materials have shown potential for carbon dioxide separation and this project aims at studying two MOFs, ZIF-8 and MOF-801. They were both synthesized successfully and tested in carbon dioxide adsorption experiments. An attempt was also made to synthesize a new MOF with organic linkers, that possibly can be made from renewable starting material.

The characterization indicates that the synthesis of the new MOF made from cobalt and ferulic acid was unsuccessful. It is however likely that an amorphous coordination complex was formed and perhaps a MOF could be created by having different conditions during the synthesis.

Both MOF-801 and ZIF-8 were used in adsorption experiments in order to find suitable experimental conditions for measuring CO₂-adsorption on MOFs. Through MATLAB-simulations of adsorption with CO₂ and N₂ on ZIF-8 it was shown using data from literature that N₂ competes with CO₂ for the binding sites on the MOF. Even if the selectivity for CO₂-adsorption is higher, this is going to be a problem for flue gases containing large concentrations of N₂. This was confirmed by adsorption measurements on MOF-801 which showed an adsorption heat flow when the flow of CO₂ was turned on, and a desorption heat flow immediately after the CO₂ was turned off. The enthalpy of adsorption for CO₂ on MOF-801 was calculated from the adsorption measurement as -13,1 kJ/mol. This explains the immediate desorption which depends on the low binding energy.

The report is written in Swedish.

Keywords: Adsorption, metal-organic frameworks, MOF, porous coordination polymer, ZIF-8, MOF-801, CCS, gas adsorption, gas separation, gas separation selectivity.

Sammandrag

Metallorganiska ramverksföreningar (mof:ar) är porösa material uppbyggda av metallkomplex med organiska ligander som länkar till andra komplex och dessa material har visat sig vara intressanta för koldioxidavskiljning. Projektet syftar till att studera två olika metallorganiska ramverksföreningar, ZIF-8 och MOF-801. Syntesen av både ZIF-8 och MOF-801 var framgångsrik. Det har också gjorts ett försök att tillverka en helt ny mof med organiska länkar som skulle kunna fås från förnyelsebart startmaterial.

Karakteriseringen tyder på att syntesen av en helt ny mof, tillverkad av kobolt och ferulsyra, inte lyckades. Det är troligt att en amorf koordinationspolymer har bildats, men under andra syntesförhållanden skulle eventuellt en mof kunna skapas.

För att hitta rätt experimentella förhållanden för att mäta CO₂-adsorption på mof:ar användes både MOF-801 och ZIF-8 i adsorptionsmätningar. Genom MATLAB-simuleringar med litteraturvärden för CO₂ och N₂-adsorption på ZIF-8 visades att N₂ konkurrerar med CO₂ om bindningssäten på mof:en. Även om selektiviteten för CO₂ är högre blir detta ett problem i rökgaser som innehåller höga halter N₂. Detta bekräftades av adsorptionsmätningar på MOF-801 som visade ett värmefflöde på grund av adsorption när CO₂-flödet startades och ett värmefflöde på grund av desorption direkt när CO₂-flödet stängdes av. Adsorptionsentalpin för CO₂ på MOF-801 beräknades från adsorptionsmätningen till -13,1 kJ/mol. Detta förklarar den omedelbara desorptionen som beror på en låg bindningsenergi.

Innehåll

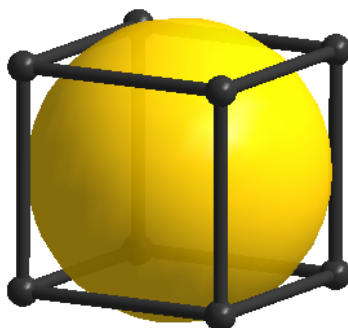
1	Inledning	1
1.1	Bakgrund	2
1.2	Syfte	2
2	Teori	3
2.1	Karakteristik hos ZIF-8 och MOF-801	3
2.2	Ligninmof:ens utformning	4
2.3	Metoder för karakterisering	5
2.4	Mof:ar för koldioxidavskiljning	6
2.5	Mekanismen bakom adsorption	6
3	Metod och Experiment	9
3.1	Syntes av mof:ar	9
3.1.1	Syntes av ZIF-8	9
3.1.2	Syntes av MOF-801	10
3.1.3	Syntes av ligninmof	10
3.2	Karakterisering av mof:ar	11
3.3	Modellering av adsorption	11
3.4	Adsorptionsmätningar	12
4	Resultat	15
4.1	Karakterisering av mof:ar	15
4.2	Adsorption och selektivitet för CO ₂	18
5	Diskussion	22
5.1	Syntes och karakterisering av mof:ar	22
5.1.1	Ligninmof	23
5.2	Adsorptionsmätningar	23
6	Slutsats	25
	Litteraturförteckning	26
A	Bidragsrapport	i
A.1	Planering	i
A.2	Genomförande	i

Förkortningslista

Basolite Z1200	ZIF-8 från Sigma Aldrich
BET-metoden	Brunauer, Emmett and Teller-metoden
CCS	Carbon Capture and Storage
CMAL	Chalmers Material Analysis Laboratory
DMF	Dimetylformamid, lösningsmedel
Mof	Metallorganisk ramverksförening (Metal Organic Framework)
SEM	Svepelektronmikroskop
SBU	Secondary Building Unit
ZIF	Zeolitic Imidazole Framework
ZIF-8-s	Av projektgruppen syntetiserad ZIF-8

1 Inledning

Porösa material är en bred klass av föreningar som har visat goda egenskaper för tillämpning inom till exempel lagring av gas, adsorptionsbaserad gas- och ångfasseparation samt form- och storleksselektiv katalys [1]. Metallorganiska ramverksföreningar (mof:ar), är en typ av porösa material som byggs upp av komplex med en metallatom eller metalljon i mitten. Komplexen har organiska ligander som länkar till andra komplex så att ett stabilt ramverk bildas. Figur 1.1 visar en generell struktur av en mof med ett kubiskt nätverk. Även s.k. Secondary Building Units (SBU:s), ett mindre nätverk bestående av koordinationsföreningar, kan länkas med organiska molekyler och därmed skapa mof:ar. Dessa ramverk kopplas ihop till kristallina strukturer som makroskopiskt bildar ett pulver. Den första mof:en rapporterades år 1999 och idag har tusentals andra strukturer på mof:ar upptäckts [2]. Egenskaperna hos en specifik mof beror på vilka metaller och vilka organiska länkar som används. Faktorer som pH, lösningsmedel och proportioner mellan reaktanter vid syntesen påverkar den resulterande strukturen i ramverket [3]. Detta gör att mof:ar visar stor mångfald i de strukturer och egenskaper som kan erhållas. Genom att justera materialens por- och ytegenskaper kan olika molekyler lagras olika väl, vilket gör materialen lämpliga för selektiv separation av molekyler från blandningar. Ett exempel där en sådan separation är aktuell är då koldioxid ska avskiljas från rökgaser som uppstår vid förbränning.



Figur 1.1: Karakteristisk struktur av en mof. Här visas metallatomer eller SBU:s sammanlänkade med organiska länkar samt en por, representerad av den gula sfären. Bilden är skapad i Diamond 3.2i.

Förutom mof:ar finns det flera andra porösa material som lämpar sig för adsorption av gas, exempelvis aktivt kol, porösa aromatiska ramverksföreningar och zeoliter. Aktivt kol med porer ger en stor intern yta och kan framställas ur bland annat förnyelsebar biomassa [4]. Porösa aromatiska ramverksföreningar är uppbyggda av kovalent sammanlänkade aromatiska molekyler, och visar en exceptionellt stor intern yta tillsammans med ordnade strukturer och hög stabilitet. Zeoliter är ett exempel på mikroporösa oorganiska ramverksföreningar som visar god stabilitet och används inom bland annat adsorption och katalys [5]. Vid en användning som koldioxidavskiljare i rökgaser är däremot få av de tillgängliga porösa materialen tillräckligt selektiva för adsorption av just koldioxid [6].

1.1 Bakgrund

Den ökande halten koldioxid i atmosfären bidrar till den globala uppvärmningen och försurning av vattendrag. På grund av det ökande behovet av energiförsörjning är det viktigt att hitta fungerande tekniska lösningar för att kunna nå FN:s klimatmål att hålla ökningen av den globala medeltemperaturen till högst 2 °C. En metod som anses lovande för att kunna uppnå FN:s klimatmål [7] är ett koncept som kallas ”Carbon Capture and Storage” (förkortat CCS) vilket innebär att koldioxid ska avskiljas vid utsläppskällan och därefter lagras permanent.

I slutet av 2015 fanns tolv CCS-projekt installerade på anläggningar runt om i världen och tio nya är planerade eller under uppbyggnad [7]. Bland de anläggningar som installerat teknik för CCS är den vanligaste metoden att låta koldioxid absorberas av en vattenlösning med monoetanolamin [8], men det finns flera problem med detta. Den största nackdelen är mängden energi som krävs för att regenerera amin-lösningen eftersom dess affinitet till koldioxid är så stor. Det första kraftverket som applicerar CCS-teknik invigdes i Kanada år 2014 och så mycket som 20-30 % av den producerade energin används för koldioxidavskiljning [9,10]. Med dagens teknik beräknas kostnaden för infångning av koldioxid till ca 75 % av den totala kostnaden för CCS, en kostnad som måste reduceras för att CCS ska kunna användas i större utsträckning i industrin [11]. En stor del i detta skulle vara att byta ut aminlösningen mot ett poröst material där koldioxidavskiljning sker. För god koldioxidavskiljning är det dock inte endast viktigt att adsorptionen av koldioxid på det aktuella materialet är god utan även att selektiviteten för koldioxid på materialet är stor jämfört med övriga ämnen i en blandning. En idé är att använda mof:ar för att åstadkomma detta, och det är därför intressant att studera dessa närmare.

För att undersöka möjligheten att använda mof:ar inom CCS har Energiforsk, ett forsknings- och kunskapsföretag som driver och samordnar energiforskning, formulerat en projektbeställning där två olika mof:ar ska studeras utifrån deras egenskaper för koldioxidavskiljning. Energiforsk har även uttryckt önskemål om att testa hur selektiviteten av CO₂-sorption ser ut jämfört med andra förbränningsgaser som NO₂, NO, CO, N₂, SO₂ och O₂.

Vilka mof:ar som undersöks har valts utifrån av projektgruppen uppsatta krav på skonsam syntesväg, vilket innebär att de ska tillverkas i vattenlösning och inte i organiskt lösningsmedel. Detta grundas i konceptet för grön kemi [12]. Enligt Energiforsks projektbeställning bör en av mof:arna finnas tillgänglig att köpa hos en leverantör. Med detta som grund valdes två mof:ar för projektet: den kommersiellt tillgängliga (via Sigma Aldrich) ZIF-8 och den ej kommersiellt tillgängliga MOF-801. Både ZIF-8 och MOF-801 är möjliga att syntetisera i vattenlösning [13, 14]. För att ytterligare följa konceptet grön kemi valdes även att undersöka om en mof kunde konstrueras från material som kan erhållas från lignin. Härfter omnämns denna potentiella mof som ”ligninmof”.

1.2 Syfte

Projektet ska undersöka CO₂-avskiljningsförmågan hos de metallorganiska ramverksföreningarna ZIF-8 och MOF-801. Detta uppnås genom syntes och karakterisering av mof:arna, och därefter studier och modellering av adsorption och adsorptionsvärme. Vidare ska vilken selektivitet för CO₂-adsorption som uppnås i närvaro av andra gaser för mof:arna undersökas.

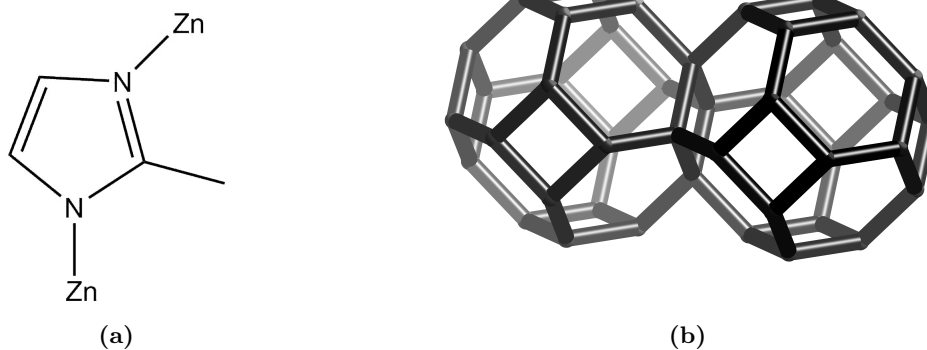
Ett försök ska även göras att tillverka en mof delvis uppbyggd av material som kan utvinnas från det förnyelsebara startmaterialet lignin.

2 Teori

De mof:ar som valts för arbetet, ZIF-8 och MOF-801, har båda visat sig ha potential för att adsorbera CO_2 samt för att tåla höga temperaturer, vilket gör det möjligt att termiskt åstadkomma desorption från materialet utan att det börjar brytas ner [15, 16]. I kommande avsnitt beskrivs specifika egenskaper hos ZIF-8 och MOF-801, en beskrivning av ligninmof:ens utformning samt generella metoder för att karakterisera mof:ar. Därefter skildras de egenskaper hos en mof som leder till god koldioxidavskiljning samt den bakomliggande mekanismen som leder till adsorption av gasmolekyler.

2.1 Karakteristik hos ZIF-8 och MOF-801

ZIF-8 tillhör en undergrupp av mof:ar som kallas ZIF:ar. Strukturen hos ZIF:ar liknar den som återfinns hos en viss typ av zeoliter, därav beteckningen ZIF: "Zeolitic Imidazole Framework" [17]. ZIF-8 är kommersiellt tillgänglig under produktnamnet Basolite Z1200 och består av Zn^{2+} -joner som metall och 2-metylimidazolatjoner som länkar, se figur 2.1a. Varje zinkjon är bunden till fyra organiska länkar vilket ger den empiriska formeln $\text{ZnC}_8\text{H}_{10}\text{N}_4$. Kristallstrukturen hos ZIF-8 visas i figur 2.1b. I figuren går det att se hur länkarna binder samman zinkjonerna till de karakteristiska ramverken som bildar materialets kristallstruktur. Mellan metalljonerna och länkarna går det att observera materialets porer, hålrummen där mof:en har möjlighet att adsorbera och lagra gasmolekyler på den interna ytan.

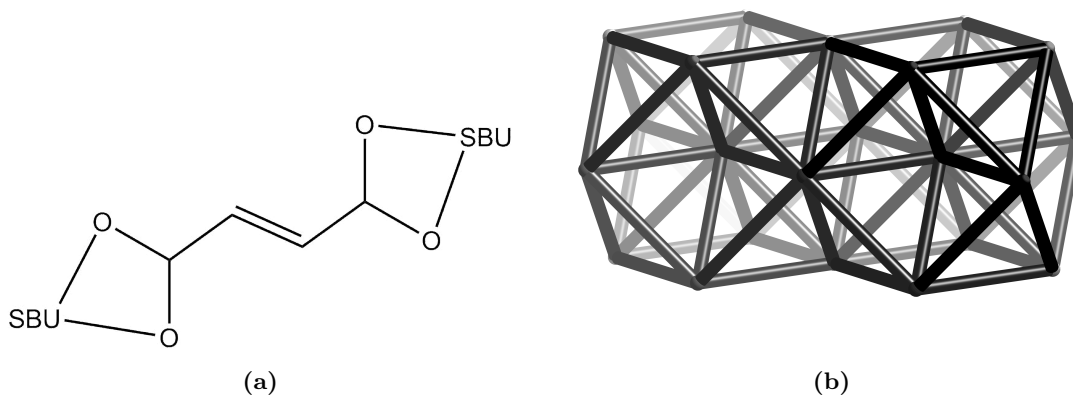


Figur 2.1: Strukturen hos ZIF-8. 2.1a visar länken 2-metylimidazolat som binder ihop zinkjonerna till ramverket som syns i 2.1b där varje metalljon länkas ihop med fyra andra. Länken är ritad i ChemDraw Professional och kristallstrukturen i Crystal Maker med data från Cambridge Structural Database [18].

ZIF:ar uppvisar en hög termisk och kemisk stabilitet likt zeoliter, och har samtidigt en hög ytarea och hög kristallinitet som andra mof:ar [19]. ZIF-8 har på grund av sin stabilitet tidigare

ansetts vara ett lovande alternativ för koldioxidinfångning efter en industriell process. Det finns dock studier på att CO_2 i kombination med H_2O kan medföra en kemisk nedbrytning av mof:en, något som skulle orsaka stora problem för avskiljning av koldioxid från rökgaser [20].

MOF-801 tillhör den undergrupp av mof:ar som är zirkonium-baserade. Den tillverkades först år 2011 av Wißmann et al. i det organiska lösningsmedlet dimetylformamid (DMF) [21] och år 2014 i vatten av Zahn et al. [13]. MOF-801 består av en SBU med strukturformeln $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ och fumarat-dianjoner som länkar [22]. Hur länken binds med SBU-komplexet visas i figur 2.2a. Strukturformeln för MOF-801 blir $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_6$. I SBU-komplexet binds de sex zirkoniumjonerna ihop i en oktaedrisk struktur, vilken de övriga atomerna ordnar sig runt genom att karboxylaten binder samman två zirkoniumjoner på varje av de 12 kanterna på oktaedern. Kristallstrukturen för MOF-801 visas i figur 2.2b. I den här figuren går det på samma sätt som i figur 2.1b att observera hur länkar och SBU-komplex är sammanbundna i mof:ens struktur, samt porerna i materialet. En egenskap som eftertraktas i MOF-801 är dess stabilitet i vatten [22]. MOF-801 bryts ned vid temperaturer över 260°C men visar tecken på att börja destabiliseras redan vid 200°C [15].



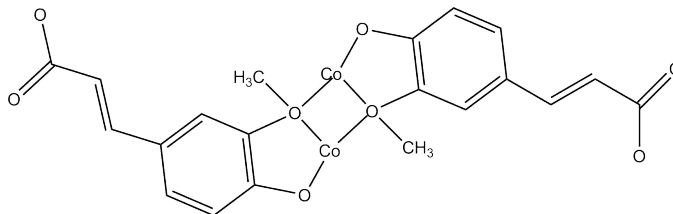
Figur 2.2: Strukturen hos MOF-801. 2.2a visar länken fumarsyra som binder ihop SBU-komplexen till ramverket som syns i 2.2b där varje SBU kopplas ihop med 12 andra komplex av länkarna. Länken är ritad i ChemDraw Professional och kristallstrukturen är ritad i Crystal Maker med data från Cambridge Structural Database [23].

2.2 Ligninmof:ens utformning

Till ligninmof:en valdes kobolt till metall och ferulsyra valdes som länkmateriel. Ferulsyran har två syreatomer i varje ände som har möjlighet att binda till koboltjonen, vilket gör att en förväntad struktur på mof:en ser ut som i figur 2.3. I figuren visas två ferulsyror bundna till varandra i en koboltdimer där flera koboltjoner och syreatomer binds ihop i kluster som möjliggör att det bildas ett ramverk. Att denna typ av bindning fungerar med metylgrupper närvarande har påvisats av Spekreijse och Inge¹ i ett manuskript under utformning. Även karboxylatdelen kan binda till

¹Jurjen Spekreijse, postdoc på avdelningen för Kemi och biokemi på Chalmers tekniska högskola, Andrew Kentaro Inge, researcher på institutionen för Material- och miljö kemi på Stockholms universitet. Informationen inhämtades av Lars Öhrström, professor på avdelningen för Kemi och biokemi på Chalmers tekniska högskola, 2016-05-12.

koboltjoner på ett liknande sätt vilket visas i en kristallstruktur publicerad av Liu et al. [24]. Koboltjonerna i den av Liu et al. studerade kristallstrukturen bildar plankvadratiska nätverk som ligger i flera lager sammanbundna enligt figur 2.3. Detta gör att ett kubisk nätverk, som i figur 1.1, kan förväntas hos ligninmof:en.



Figur 2.3: Två ferulsyror bundna till varandra med en kobaltdimer. Detta är en förväntad bindningsstruktur för ligninmof:en.

2.3 Metoder för karakterisering

Metoder som ofta används för att karakterisera mof:ar inkluderar pulverdiffraktion, mätning av den specifika ytan med hjälp av Brunauer, Emmett and Teller-metoden (BET), beräkning av kristallstorleken samt användning av svepelektronmikroskop (SEM) för att erhålla bilder i hög upplösning av materialet [25]. Litteraturvärden på kristallstorlek, den specifika ytan samt porvolym redovisas i tabell 2.1 för ZIF-8 och MOF-801.

Tabell 2.1: Litteraturdata på kristallstorlek [13, 14], specifik ytarea enligt BET [22, 26] samt porvolym [22, 26] för ZIF-8 och MOF-801.

Mof	Kristallstorlek	Specifik yta (BET)	Porvolym
ZIF-8	85 nm	1255 m ² /g	0,64 cm ³ /g
MOF-801	87 nm	990 m ² /g	0,45 cm ³ /g

Pulverdiffraktion använder röntgenstrålning för att påvisa den konstruktiva interferens som en kristallstruktur uppvisar enligt Braggs lag,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

där d är avståndet mellan atomplanen i kristallstrukturen, θ ingående respektive utgående vinkel mellan strålarna och atomplanen, n ett heltal och λ våglängden [27]. Provet läggs i en provhållare och belyses med röntgenstrålning. En detektor mäter intensiteten hos den reflekterade ljusstrålningen. Intensiteten uttrycks som funktion av dubbla vinkeln i en graf och jämförs med grafer från kända kristallstrukturer.

SEM-bilder skapas genom att provet skannas med en elektronstråle. Strålen har tillräckligt låg energi så att bara elektroner från ytan kan lämna provet, och eftersom antalet elektroner som exciteras beror av infallsvinkeln på elektronstrålen erhålls en topografisk bild av materialets yta. Upplösningen kan vara ner till 1 nm eller mindre. Zahn et al. [13] och Wißmann et al. [21] har

publicerat SEM-bilder av MOF-801 som syntetiserats med varierande mängd syra närvarande. SEM-bilder av ZIF-8 har bland annat presenterats av Pan et al. [14].

BET-utrustningen bestämmer provets specifika yta genom att mäta den adsorberade massan kvävgas och det relativa ångtrycket av kvävgas vid $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Provet förbehandlas genom att det genomströmmas av luft vid en hög temperatur för att förånga eventuella föroreningar [28]. Därefter tillsätts en känd mängd kvävgas till provet. Detta leder till en tryckökning vars storlek beror på hur stor mängd av kvävgasen som adsorberas av provet. Från mängden adsorberad gas kan det relativa ångtrycket samt den specifika ytan beräknas enligt BET-metoden, eftersom det råder ett linjärt samband mellan den specifika ytan och den adsorberade mängden kvävgas [29].

2.4 Mof:ar för koldioxidavskiljning

De största energikällorna för en industri som leder till nettoutsläpp av koldioxid är eldningsolja, naturgas och kol [30]. Förbränning av fossila bränslen i närvaro av luft ger upphov till en rökgas med sammansättningen 10-15 % CO_2 , 5-15 % H_2O , 3-4 % O_2 samt spår av både NO_X och SO_X [8], resterande andel består av N_2 . Därför är N_2 en betydande komponent som måste avskiljas från CO_2 vid selektiv rökgasavskiljning.

Ett flertal experimentella studier som utvärderar selektiviteten för adsorption mellan CO_2 och N_2 har gjorts [15, 31, 32]. Färre studier jämför selektiviteten mellan CO_2 och SO_X , NO_X , O_2 , H_2O och CO , och då har selektiviteten simulerats snarare än bestämts experimentellt [33]. Haldoupis et al. rekommenderar att experimentella metoder används för att bestämma selektiviteten av CO_2 vid närvaro av NO_X och SO_X [34]. Den koldioxidadsorberande förmågan kan sänkas kraftigt genom att föroreningarna binder till metalljonerna starkare än vad CO_2 gör [35] samtidigt som de kan påverka stabiliteten hos vissa typer av mof:ar. Av Mason et al. riktas även kritik mot de studier som undersökt adsorptionen med endast en gaskomponent i taget och därefter dragit slutsatser om koldioxidselektiviteten hos mof:ar [36]. För att experimentellt säkerställa selektiviteten mellan olika komponenter i en gasblandning krävs ett gasflöde bestående av alla aktuella komponenter.

Adsorptionen av gästmolekyler till ytan på en mof sker främst med van der Waals-krafter eller elektrostatiska krafter [37]. För en selektivitet baserat på steriska hinder [6] kan porstorleken varieras genom valet av metalljon och länkar i mof:en [38].

För en selektiv adsorption av CO_2 rekommenderas en mof med omättade komplex samt polära ligander då detta leder till en starkare bindning till CO_2 [6, 37]. Selektiviteten kan även ökas av en laddad katjon som attraherar de nukleofila O-atomerna i CO_2 eller en laddad anjon som attraherar den elektrofila C-atomen [36]. Det går också att utnyttja koldioxidens egenskap som en svag syra, liksom görs idag på anläggningar som använder aminlösningar för koldioxidavskiljning. Att fästa aminer vid mof:ar har visat sig lovande för adsorption av CO_2 [36].

2.5 Mekanismen bakom adsorption

Fysikalisk adsorption av gas i ett poröst material uppstår då en molekyl interagerar med materialets yta via intermolekylära krafter som van der Waals-krafter eller elektrostatiska krafter, som nämnts tidigare. Ju mindre porstorlek materialet har desto starkare blir dessa interaktioner med porväggarna och detta resulterar i en sänkning av den potentiella energin hos den adsorberade molekylerna [39]. En effekt av interaktionerna mellan molekyl och material är att gas kan lagras med en större densitet i ett poröst material än som komprimerad gas vid samma tryck, på grund av den

potentialsänkning hos molekylerna som sker vid ytan. Poregenskaperna spelar således en viktig roll för lagring av gas och hur väl adsorption kan ske på den interna ytan.

Vid sidan av fysikalisk adsorption finns kemisk adsorption, där molekylerna istället bildar kemiska bindningar till ytan. I experimenten som utförs i detta projekt är fysikalisk adsorption den enda aktuella mekanismen.

När molekyler adsorberar på en yta frigörs energi i form av en adsorptionsentalpi, och storleken på den frigjorda energin kan ses som ett mått på hur pass starkt molekylerna fäster på ytan. En stor adsorptionsentalpi tyder på en stark bindning mellan den adsorberade molekylerna och materialet [40]. Vid fysikalisk adsorption har denna entalpi typiskt ett värde omkring -20 kJ/mol. Detta kan jämföras med adsorptionsentalpin vid kemisk adsorption, vars värde kan vara i storleksordningen -50 till -200 kJ/mol eller större. Fysikalisk adsorption är alltså den svagare varianten av dessa två. I ett kalorimeterexperiment som utförs i detta projekt kan adsorptionsentalpin per mol adsorberad CO₂ beräknas med följande uttryck:

$$\Delta H_{ads} = \frac{\Delta \dot{Q}RT}{P\dot{V}C_{CO_2}} \quad (2.2)$$

där $\Delta \dot{Q}$ är skillnaden i värmeflöde på grund av adsorption, R är allmänna gaskonstanten, T är temperaturen som instrumentet kalibrerats vid, P är totaltrycket, \dot{V} är volymsflödet av gas och C_{CO_2} är koncentrationen av CO₂ i inflödet till kalorimetern (ppm) [41]. För beskrivning av kalorimeterexperiment och experimentutrustning, se avsnitt 3.4.

Efter ett adsorptionssteg följer ett regenereringssteg där molekyler desorberar från ytan [39]. Desorption åstadkoms genom att öka temperaturen eller sänka trycket. Eftersom adsorptionsentalpin är ett mått på hur stark bindningen är, kan man också från adsorptionsentalpin se hur hög temperaturökning eller trycksänkning som krävs för regenereringssteget. En hög adsorptionsentalpi gör regenereringen mer energikrävande [8].

I en blandning av olika gaser (som exempel CO₂ tillsammans med N₂) kan selektiviteten för adsorption av CO₂ jämfört med N₂ beräknas enligt

$$S_{CO_2/N_2} = \frac{(n_{CO_2,adsorberat}/n_{CO_2,gasfas})}{(n_{N_2,adsorberat}/n_{N_2,gasfas})} \quad (2.3)$$

där n betecknar mängden av respektive ämne i de olika faserna [42]. Selektiviteten med avseende på CO₂ blir stor när mängden CO₂ som adsorberats är större än den mängd N₂ som adsorberats, vilket med ovanstående definition ger $S_{CO_2/N_2} > 1$.

I tabell 2.2 redovisas litteraturdata över den mängd CO₂ som kunnat adsorberas på de två mof:arna vid 298 K och 1 bar samt den uppmätta adsorptionsvärmens som publicerats för ZIF-8. För MOF-801 har inga värden hittats på adsorptionsvärme.

Tabell 2.2: Experimentella litteraturdata över mängd CO₂ som kunnat adsorberas på ZIF-8 och MOF-801 vid 298 K och 1 bar [15, 31] samt adsorptionsvärme för ZIF-8 [32].

Mof	Adsorberad CO ₂	Adsorptionsvärme
ZIF-8	33 mg/g	27 kJ/mol
MOF-801	80 mg/g	-

Adsorption på en yta kan beskrivas med Langmuirmodellen, där en samling antaganden görs för beteendet hos molekylerna och ytan [40]. I modellen antas att de adsorberade molekylerna aldrig bildar mer än ett monolager på ytan, att alla adsorptionssäten på ytan är likvärdiga och att ytan är likartad överallt, samt att adsorberade molekyler på ytan inte interagerar med varandra. Schematiskt kan adsorptionen beskrivas med reaktioner enligt följande:



där A betecknar en molekyl och * betecknar ett adsorptionssäte på ytan där molekylen A kan sätta sig [43]. Vid jämvikt adsorberar lika många molekyler som desorberas, och hastighetsuttrycken för respektive mekanism kan skrivas som:

$$r_{ads} = k_{ads}p_A(1 - \theta_A) \quad (2.5)$$

$$r_{des} = k_{des}\theta_A \quad (2.6)$$

där k_{ads} och k_{des} är hastighetskonstanter för adsorption respektive desorption, p_A partialtrycket av A i gasfasen och θ_A täckningsgraden av A på materialet, det vill säga hur stor del av de tillgängliga sätena som är ockuperade av A-molekyler. Hastighetskonstanterna för adsorption och desorption kan uttryckas med Arrheniusuttryck:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (2.7)$$

där A_i och E_i betecknar preexponentiella faktorn respektive aktiveringsenergin och index i betecknar antingen adsorption eller desorption, R är gaskonstanten och T är temperaturen [44]. Den preexponentiella faktorn för adsorption A_{ads} kan uppskattas enligt kinetisk gasteori:

$$A_{ads} = \frac{N_A RT}{(2\pi MRT)^{1/2}} AN_{cat} S(0) \quad (2.8)$$

där N_A är Avogadros konstant, M är den adsorberande molekylens molvikt, A är arean av ett adsorptionssäte ($\text{m}^2/\text{säte}$), och N_{cat} är antal verksamma adsorptionssäten per viktenhet av katalysator (mol/kg katalysator). $S(0)$ är en s.k. "sticking coefficient" som anger hur stor del av kollisionerna mellan molekyl och yta som leder till en adsorption, givet att $\theta_A=0$.

Om data för jämviktskonstanten för adsorption vid någon temperatur samt adsorptionsentalpin är känd kan aktiveringsenergin för desorption uppskattas med hjälp av Van't Hoff's ekvation [45]:

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2.9)$$

Jämviktskonstanten kan uttryckas som en kvot mellan hastighetskonstanterna för adsorption och desorption [40]:

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (2.10)$$

Genom att sedan kombinera ekvation 2.7, 2.9 och 2.10 kan E_{des} uppskattas.

3 Metod och Experiment

Projektet utgörs av flera steg. Metoderna för de olika stegen har i många fall beskrivits i tidigare litteratur. I detta avsnitt presenteras de generella tillvägagångssätt som tillämpas i projektet baserade på den litteratur som finns tillgänglig och handledares erfarenhet, för att därefter beskriva det material och de tillvägagångssätt som använts under projektet. Inledningsvis syntetiseras ZIF-8, MOF-801 och ligninmof:en. Ett prov av Basolite Z1200 köps även in från Sigma Aldrich. För att särskilja det köpta provet av ZIF-8 och det av projektgruppen syntetiserade provet av ZIF-8 benämns det syntetiserade provet med ZIF-8-s. Då syntesen är gjord används ett flertal olika karakteriseringsmetoder. Därefter genomförs adsorptionsexperiment på MOF-801 och Basolite Z1200. Adsorptionsexperimenten förbereds med hjälp av litteraturvärden för ZIF-8 och en modell i MATLAB för koldioxidadsorption. De erhållna resultaten från karakteriseringarna och adsorptionsmätningarna analyseras och jämförs med modeller och litteraturvärden.

3.1 Syntes av mof:ar

Mof:arna syntetiseras och därefter karakteriseras de för att validera att syntesen har fungerat korrekt. ZIF-8 och MOF-801 syntetiserades i enlighet med studier som tidigare genomförts och ligninmof:en enligt rekommendationer från Jurjen Spekreijse², se avsnitt 3.1.3. Nedan följer en beskrivning på tidigare använda syntesvägar samt de laborationer som genomfördes. Utrustning som nämns har använts i samtliga synteslaborationer.

3.1.1 Syntes av ZIF-8

För att syntetisera ZIF-8 i vattenlösning utnyttjades en syntesmetod som användes av Pan et al. [14]. I denna metod löses zinknitrat i avjoniserat vatten i ett kärl och organisk länk i form av 2-metylimidazol löses i avjoniserat vatten i ett annat kärl, sedan blandas lösningarna under omrörning. Detta borde snabbt ge fällning. Efter fem minuters omrörning kan lösningen tvättas med avjoniserat vatten och centrifugeras upprepade gånger för att sedan filtreras. Det molförhållande mellan zinknitrat, länk och vatten som beskrivs är $\text{ZnNO}_3 : 2\text{-metylimidazol} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 70 : 1238$. Med denna syntesmetod erhöll Pan et al. en medelstorlek på ca 85 nm hos kristallerna.

Syntesen påbörjades med att 3,3 g ZnNO_3 vägdes upp och löstes i 24 g avjoniserat vatten. 63 g 2-metylimidazol vägdes upp och löstes i 220 ml avjoniserat vatten under omrörning. De två lösningarna blandades och läts stå under omrörning 15 i min. Reaktionslösningen hölls över i en plastbehållare för centrifugering. Reaktionskärlet sköljdes med ca 10 ml avjoniserat vatten som hölls i samma behållare. Behållaren centrifugerades i en Thermo Scientific Heraeus Megafuge 40 centrifug vid 4500 rpm. Därefter tvättades provet med avjoniserat vatten och etanol. Fällningen tilläts torka och vägdes därefter till 1.9 g.

²Jurjen Spekreijse, postdoc på avdelningen för Kemi och biokemi på Chalmers tekniska högskola. Informationen inhämtades 2016-03-09.

3.1.2 Syntes av MOF-801

För att beräkna hur mycket MOF-801 som bildas från reaktanterna användes den beskrivning av kristallernas struktur som Wißmann et al. publicerat [21]. I det experiment som beskrivs i publikationen använde de även tillsats av antingen myrsyra, ättiksyra eller propansyra för att kontrollera kristallstruktur och partikelegenskaper. Vi valde myrsyra för experimenten. 50 ekvivalenter myrsyra med avseende på $ZrCl_4$ tillsätts då det enligt artikeln skall ge kristaller av storlek 20-80 nm med oktaedriskt form samt för att den sammansättningen inte bidrar till bildande av aggregat.

En syntesmetod beskrivs i en artikel av Zahn et al. där $ZrCl_4$ löstes i avjoniserat vatten tillsammans med länken fumarsyra och myrsyra [13]. Reaktionen skedde vid $120\text{ }^\circ\text{C}$ under 24 h. Därefter centrifugerades provet och tvättades med vatten och etanol innan provet torkades i rumstemperatur. Reaktionen kan även ske i rumstemperatur med samma tillvägagångssätt som för det uppvärmda fallet men reaktionen tar då en vecka. Det molförhållande mellan zirkoniumklorid, länk, myrsyra och vatten som behövdes till experimenten beräknades baserat på Zahns experimentbeskrivning till $ZrCl_4$: fumarsyra : myrsyra : H_2O = 1 : 3 : 50 : 1070.

Syntesen av MOF-801 via reaktionen vid rumstemperatur inleddes med att 2,1 g $ZrCl_4$ vägdes upp och löstes i 100 ml avjoniserat vatten. Därefter mättes 18 ml myrsyra upp i mätglas och 3,2 g fumarsyra vägdes upp. Båda dessa tillsattes till lösningen. Därefter sattes lösningen på omrörning med magnetomrörare under en veckas tid. Innehållet hälldes över till ett centrifugkärl och centrifugerades i 10 min med 4500 rpm. Produkten tvättades två gånger med avjoniserat vatten och en gång med etanol innan den torkades vid rumstemperatur. Provet vägdes till 1,7 g.

En sats av MOF-801 syntetiserades även under uppvärmning där en AccuBlock Digital Dry Bath värmeplatta användes. 0,57 g $ZrCl_4$ vägdes upp och löstes i 46 ml vatten som mättes upp i mätglas. Till lösningen tillsattes 0,83 g fumarsyra och 4,4 ml myrsyra. Blandningen omrördes i 20 min innan den flyttades till provrör och placerades på den förvärmda värmeplattan vid $120\text{ }^\circ\text{C}$. Efter 24 h stängdes värmeplattan av. Då proverna svalnat tvättades produkten med avjoniserat vatten och etanol. Därefter torkades provet i rumstemperatur.

Eftersom provrör gick sönder under centrifugeringen undersöktes provet i mikroskop där det kunde konstateras att glaskross fanns kvar efter tvättningen. Den enda karakteriseringen som gjordes på detta prov var därför pulverdiffraktion.

3.1.3 Syntes av ligninmof

Jurjen Spekreijse² har vid tidigare synteser av mof:ar fått runt 100 mg produkt från 0,4 mmol metallsalt. Samma utbyte antogs gälla även i detta fall. Genom att studera teoretiska bindningsmöjligheter mellan det valda metallsaltet och länken beräknades förhållandet mellan salt och länk, samt hur stor mängd bas som behövdes för att deprotonera syran. Metallsalt och länk löstes i DMF och därefter tillsattes basen trietylamin. Lösningarna blandades och tilläts reagera över natten innan blandningen filtrerades och tvättades med dietyleter.

Ekvivalenta mängder ferulsyra och kobolt användes. För att deprotonera syran krävs den dubbla mängden bas.

Syntesen av ligninmof:en inleddes med att 0,35 g $Co(NO_3)_2$ vägdes upp och lades i en bägare. 0,24 g ferulsyra vägdes upp och lades i en annan bägare. 10 ml DMF mättes upp i mätglas och hölldes över koboltsaltet som löstes upp. 13 ml DMF mättes upp i mätglas och hölldes över syran. En 1 ml glaspipett användes för att mäta upp trietylamin i en bägare. En glasspruta användes för att mäta upp 0,33 ml bas som därefter hölldes i bägaren med syra. En 50 ml rundkolv förbereddes

med magnetomrörare. Syra, bas och DMF hälldes i rundkolven. Därefter hälldes koboltsalt och DMF i rundkolven och omrörning startades. Lösningen blev mörkt lila.

18 h senare stannades magnetomröraren och då var provet fortfarande lila. Provet sugfiltrerades med glasfilter och sugkolv och tvättades därefter med dietyleter. Eter valdes för tvättningen för att det kunde finnas risk för sönderfall av mof:en med etanol enligt Jurjen Spekreijse². När etern hälldes på blev provet rosa och delades upp i flagor. Filtratet hälldes därefter i en E-kolv för att låtas avdunsta och filterkakan hälldes i en vial. Provet av ligninmof vägdes till 0,21 g.

3.2 Karakterisering av mof:ar

För att karakterisera de valda mof:arna användes pulverdiffraktion, mätning av den specifika ytan enligt BET-metoden samt SEM för att generera bilder av materialets yta. Dessutom utfördes ett smältpunktstest för att försäkra att den högsta temperaturen som användes i kalorimetern inte skulle orsaka att mof:arna smälte.

Pulverdiffraktion av de tillverkade mof:arna genomfördes med en Siemens Diffraktometer D5000 med programvara DIFFRAC plus XRD Commander - diffractometer!m120551. Ligninmof:en undersöktes med pulverdiffraktion även efter genomförandet av BET-mätningen för att se om strukturen förändrats.

Smältpunktstestet utfördes med en smältpunktsbestämnare av modell Gallenkamp, med den högsta möjliga temperaturen 400 °C. De prover som undersöktes var ZIF-8-s, MOF-801 samt ligninmof:en.

BET-utrustningen består av en vakuumpump som kan kontrollera trycket på provet samt en behållare med flytande kväve. Utrustningen är av modell TriStar 3000. BET-testen gjordes i två omgångar, där varje omgång påbörjades med att rena mof:arna genom att blåsa luft vid 225 °C genom proverna. I första omgången testades båda prov av ZIF-8 samt ett prov av ligninmof:en. 0,24 g Basolite Z1200, 0,21 g ZIF-8-s samt 0,20 g ligninmof vägdes upp. Luften blåstes genom proverna i 16 h. Därefter mättes den effektiva ytarean i BET-utrustningen vid -196 °C. Detta test tilläts fortgå under 22 h. En ytterligare BET-mätning utfördes med samma metod. Proven vägdes till 0,045 g MOF-801 som använts för adsorptionsmätningar, 0,28 g icke använd MOF-801 och 0,047 g Basolite Z1200 som använts för adsorptionsmätningar. Vid uppvägningen gjordes ett fel som korrigerades i efterhand.

SEM-bilder av mof:arna togs fram med en Leo Gemeni Ultra 55 SEM från Carl Zeiss Group. Samtliga praktiska moment utfördes av Stefan Gustafsson på CMAL. De mof:ar som SEM utfördes på var obehandlade prover Basolite Z1200 samt ZIF-8-s, prover av dessa två som även använts i BET-mätningar samt obehandlad MOF-801.

3.3 Modellerings av adsorption

Den inledande modelleringen gjordes för att skapa en uppfattning om vilka parametrar som är betydande vid adsorptionsexperiment och modellering av dessa. Modelleringen syftade även till att skapa en grov bild av vilka temperaturer och koncentrationer som skulle tillämpas i adsorptionsexperimenten för att erhålla god upplösning på mätdata.

Som en ansats till att modellera CO₂-adsorption utnyttjades en MATLAB-rutin med en förenklad version av en redan existerande modell för adsorption på en katalysator, där ett transient förlopp av adsorption och temperaturprogrammerad desorption modellerades. Modellen baserades på den

adsorptionskinetik som presenteras i avsnitt 2.5, där parametrar som A_i och E_i i ekvation 2.7 kunde varieras för att uppnå olika god adsorption eller desorption. MATLAB-rutinen utnyttjar att en tubreaktor med en bädd av poröst material kan modelleras som ett antal tankreaktorer, enligt tank-i-serie-modellen. Gasfasen antas vara i steady-state till skillnad från den adsorberade fasen som ackumuleras. Flödet består utav CO_2 och bärgasen N_2 , där bärgasen antas ha en försumbar förmåga att adsorbera. Mof:en antas inledningsvis vara fri från adsorberade molekyler. Reaktionshastighet för reaktionen 2.4 beräknas för varje tank av programmet genom materialspecifika parametrar som exempelvis antal adsorptionssäten och adsorptionsvärmen. Från reaktionshastigheten beräknar programmet sammansättningen i gasfas för varje tank. Antal tankar väljs till ett så stort tal att fler tankar inte gör någon skillnad för resultatet och gasen antas färdas främst via pluggflöde genom bädden av poröst material. Den aktuella mof:en valdes som en teoretisk ZIF-8 och värden hämtades från litteratur.

I ekvation 2.8 försummas temperaturberoendet och N_{cat} divideras bort för att ge ett uttryck med enheterna $\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$. För ZIF-8 bestämdes arean av ett adsorptionssäte A med litteraturvärden på den interna BET-ytarean [26] samt maximal mängd adsorberad CO_2 per gram av ZIF-8 [16]. Även värdet på adsorptionentalpin i ekvation 2.9 hämtades från litteratur (-27 kJ/mol) [32].

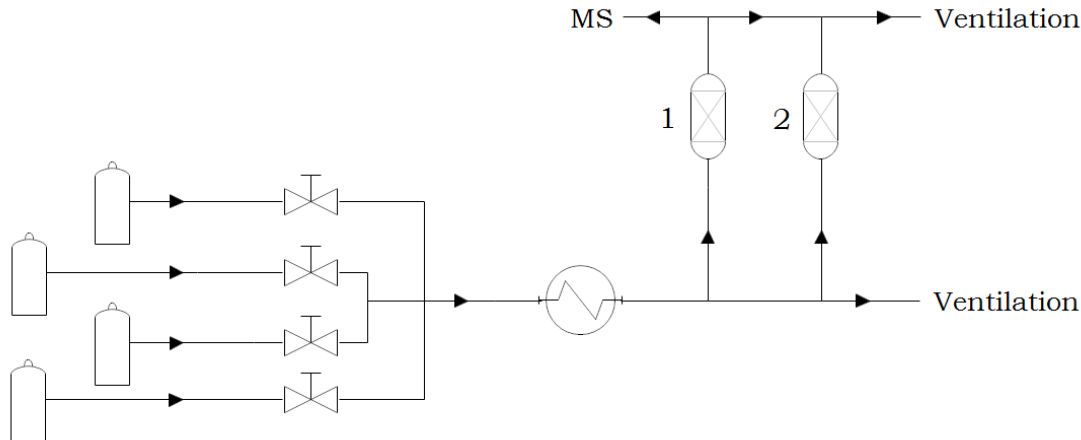
Genom att kombinera ekvation 2.5, 2.6 och 2.10 ställdes ett uttryck för $K(\theta_{A,P_A})$ upp och K kunde beräknas vid atmosfärstryck. Genom ekvation 2.9 kunde hastighetsuttrycken anpassas till vald temperatur och från ekvation 2.7 erhöles parametrarna A_i och E_i som därefter användes i MATLAB-rutinen. Genom att anta att E_{ads} kan försummas erhöles att $E_{des} = -\Delta H_{ads}$.

Modellen anpassades även för att simulera adsorption av ett gasflöde bestående av både CO_2 och bärgasen N_2 , där bärgasen istället antogs kunna konkurrera med CO_2 för att ockupera adsorptionssäten. Detta gjordes genom att utgå från litteraturdata för adsorptionentalpi för N_2 på ZIF-8 (-12 kJ/mol) [32], implementera detta i modellen och testa olika värden. A_i och E_i beräknades på samma sätt som för CO_2 . Med denna uppsättning kunde simuleringen användas för att förutspå selektivitet för CO_2 -adsorption i konkurrens med N_2 baserat på litteraturdata. Den kunde även användas för att jämföra simuleringar med resultat från adsorptionsförsök på ZIF-8-s/Basolite Z1200 för samtidig adsorption av CO_2 och N_2 .

3.4 Adsorptionsmätningar

Laborationsuppställningen som användes för adsorptionsmätningarna har tidigare använts för att studera zeoliter och finns beskriven i en artikel av Wilken et al. [46]. Testerna utfördes med hjälp av en uppställning bestående av ett gasblandningssystem, en kalorimeter och en masspektrometer, se figur 3.1. I reaktorbehållare 2 placerades ett tomt provrör som referens och i reaktorbehållare 1 lades 50-100 mg av det prov som skulle undersökas. Gasblandningssystemet styrde vilka gaser som strömmades genom provet, samt dess koncentrationer. En flödesregulator användes för att styra de ingående gasflödena.

För att undersöka hur selektiviteten för CO_2 påverkas av närvaron av andra rökgaser låts en gasblandning av argon, CO_2 samt en annan gas strömma genom provet. CO_2 -adsorptionen vid närvaro av en annan gas jämförs därefter med CO_2 -adsorptionen vid närvaro av enbart bärgas. Samma experiment som tidigare utförts med zeoliter antas även fungera för mof:ar. En vanlig förbehandling av mof:ar vid adsorptionsexperiment är tömning genom vakuum [16, 31, 32, 47–49], något som inte skedde i detta experiment.



Figur 3.1: Laborationsuppställning för adsorptions- och selektivitetmätning. Gaser från fyra olika flödesregulatorer värms till önskad temperatur för att därefter strömma igenom reaktorbehållarna med prov (1) och referens (2). Masspektrometern observerar mängden gas efter reaktorn och mätning av adsorptionsvärmen sker kontinuerligt.

Av Stefanie Tamms³ erfarenhet från tidigare utförda adsorptionsmätningar på zeoliter togs följande sekvens av utföranden fram, som ett komplett adsorptionsförsök. Provet förbehandlas, för att tömma provet på föroreningar från förvaringen i luft och från syntesen, genom att det värms till 300 °C samtidigt som bärgas tillåts strömma genom det i en timme för att låta temperaturen stabilisera sig vid det önskade värdet. Bärgasen som används är argon som inte förväntas påverka adsorptionen. Därefter sänks temperaturen till den avsedda adsorptionstemperaturen, och sedan tillåts den gas eller gasblandning som ska undersökas strömma genom provet. För att få en god upplösning på mätdata är det önskvärt att det tar ca 30 min tills provet har adsorberat maximalt med gas, vilket styrs med den ingående gaskoncentrationen. Mätning av adsorptionsvärme genomförs kontinuerligt och en masspektrometer mäter koncentrationen av gaserna som strömmar ut ur provet. Då adsorptionsmätningen är klar stängs den undersökta gasen av och bärgas strömmas återigen genom provet. Därefter rampas temperaturen snabbt uppåt för att regenerera provet. För att få information om hur adsorptionsvärmen varierar som funktion av täckningsgraden planerades även experiment med enbart CO₂ och bärgas, där koldioxidadsorptionen utförs vid olika temperaturer på ett sätt som beskrivs av Wilken et al. [46].

Adsorptionsexperimenten påbörjades med att ledningar för CO₂ (2 % i Ar), O₂ (100 %), CO (2 % i Ar), NO (3 % i Ar) och bärgasen Ar (100 %) kopplades till flödesregulatorer. 53 mg Basolite Z1200 vägdes upp och placerades i en reaktorbehållare. Provet av Basolite Z1200 som användes var det som tidigare använts vid BET-mätningen. Reaktorbehållaren placerades i kalorimetern tillsammans med ett referensrör och apparaten skruvades ihop. Flödesprogram, kalorimeter och masspektrometer programmerades, och därefter startades en omgång testkörningar för att hitta lämpliga experimentförhållanden gällande temperatur, blandning av gaser och koncentration. Första körningen genomfördes vid 40 °C. Den andra körningen kompletterades med ett extra förbehandlingssteg (300 °C

³Stefanie Tamm, forskarasistent på avdelningen för Kemiteknik på Chalmers tekniska högskola. Informationen inhämtades 2016-04-08.

under 20 min) för att eliminera sådant som förelåg adsorberat. Den tredje testkörningen beslutades det att kyla provet till 25 °C och prova adsorption. Ett nytt prov Basolite Z1200 som inte använts vid BET-mätning vägdes upp till 34 mg och placerades i reaktorbehållaren för den fjärde körningen som kördes vid 17 °C. Försöken fortsatte med att byta ut bärgasen till N₂ som vanligtvis endast används för att spola apparaturen och därför inte är helt ren. Istället för 2% CO₂ i Ar kopplades 100% CO₂ in för att utföra experimentet helt utan närvaro av argon. Den femte testkörningen genomfördes vid 17 °C och utan förbehandling.

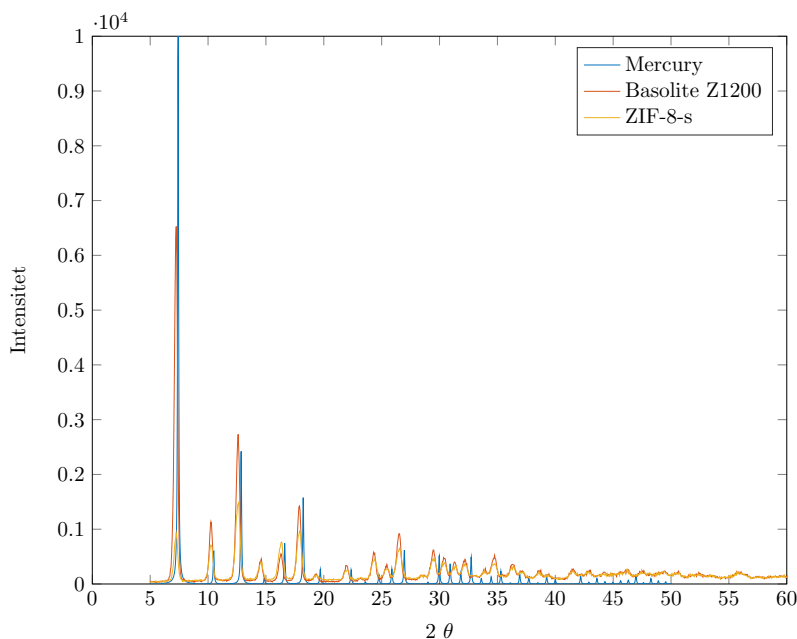
Efter experimenten med Basolite Z1200 påbörjades experimenten med MOF-801. 0,12 g av oförbehandlat prov vägdes upp och placerades i reaktorbehållaren. N₂ användes för att spola apparaturen, och användes därefter som bärgas. Testkörningarna för att hitta lämpliga experimentförhållanden fortsatte under försöken på MOF-801. Det sjätte experimentet genomfördes vid 17 °C. 100% CO₂ kopplades in för att utföra adsorptionsexperiment under några minuter. Därefter stängdes flödet av CO₂ och en temperaturrampning påbörjades med 20 °C/min upp till 170 °C där flödet fick fortgå i 3 min för att sedan kyla ner provet igen. Ett sjunde test påbörjades med 2% CO₂ i Ar med N₂ som bärgas och med idén att argon skulle fungera som ett inert spårämne. Testet utfördes på samma sätt som tidigare. En förbehandling gjordes innan det åttonde experimentet påbörjades. 20 ml/min N₂ flödade genom mof:en i 17 h på 225 °C. Därefter kylde provrören till 17 °C igen. Det åttonde experimentet gjordes med 2% CO₂ i Ar med N₂ som bärgas. Efter experimentet gjordes en temperaturrampning upp till 225 °C med 20 °C/min. Apparaturen påbörjade kylningen efter 3 min.

4 Resultat

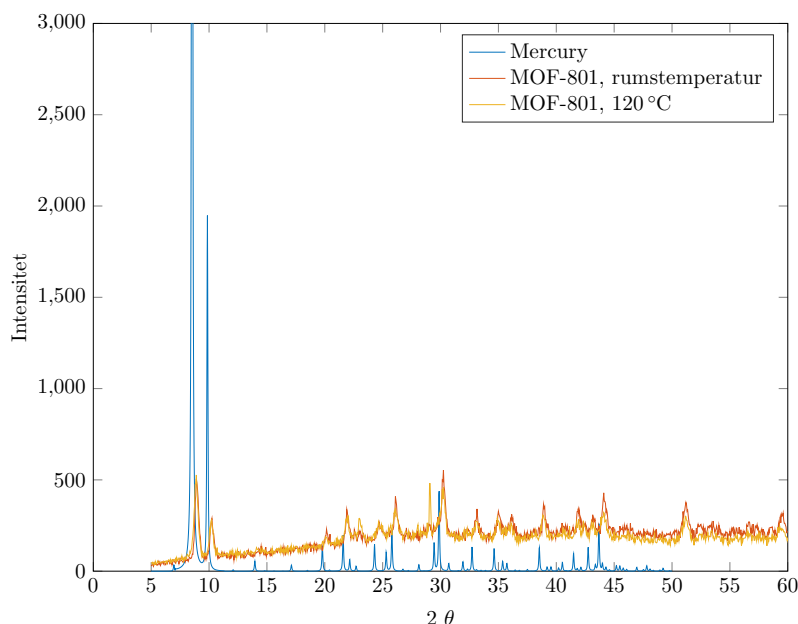
I detta avsnitt presenteras resultaten från experimenten i projektet. Resultaten från karakteriseringen av mof:arna visar hur karaktären av proverna som syntetiserades i projektet förhåller sig till litteraturdata där sådan finns. Från de experimentella adsorptionsmätningarna och de simulerade adsorptionsförloppen beskrivs vad som hände vid de testkörningar som genomfördes och vilka resultat som kunde hämtas.

4.1 Karakterisering av mof:ar

Pulverdifraktogram baserade på litteraturdata för ZIF-8 och MOF-801 skapades i programmet Mercury [18,23]. Dessa jämförs med resultat från utförda mätningar av de syntetiserade mof:arna samt Basolite Z1200. I figur 4.1 ses pulverdifraktogram från Basolite Z1200, ZIF-8-s samt de som konstruerades i Mercury. I figur 4.2 jämförs ett pulverdifraktogram för MOF-801 från Mercury samt de uppmätta värdena från de syntetiserade proverna av MOF-801.



Figur 4.1: Pulverdifraktogram för ZIF-8 från Mercury, ZIF-8-s och Basolite Z1200.



Figur 4.2: Pulverdiffraktogram för MOF-801 från Mercury och för MOF-801 syntetiserad både vid rumstemperatur och vid 120 °C. Mercury-toppen mellan $2\theta=8$ och $2\theta=9$ fortsätter till en intensitet på 10000.

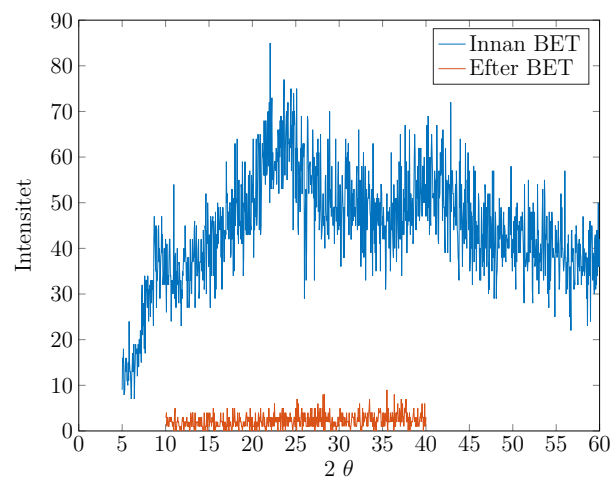
I smältpunktsapparaten testades alla prover (Basolite Z1200, ZIF-8-s, MOF-801 samt ligninmof:en) upp till 380 °C. Ingen av mof:arna smälte under testets gång, dock blev alla proverna missfärgade och svarta under uppvärmningen.

Den specifika ytarean bestämdes med BET-metoden. Resultatet jämförs med förväntade värden från litteraturen i tabell 4.1

Tabell 4.1: Experimentell bestämning av den specifika ytan med hjälp av BET-metoden samt litteraturvärden för den specifika ytan [22, 26]. Asterisk (*) benämner prover som tidigare använts i adsorptionsmätningar.

Mof	Specifik yta [m^2/g]	Litteraturvärde specifik yta [m^2/g]
Basolite Z1200	1953 ± 78	1255
Basolite Z1200*	1570 ± 43	-
ZIF-8-s	1415 ± 43	1255
MOF-801	871 ± 16	990
MOF-801*	701 ± 11	-
Ligninmof	$42 \pm 0,11$	-

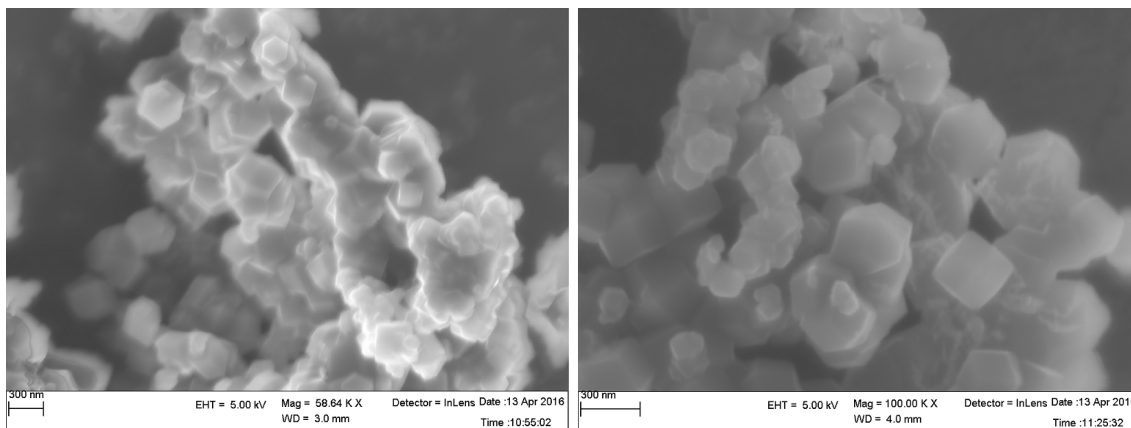
Under förbehandlingen för BET-testet ändrades färgen på ligninmof:en från lila till svart. Därför gjordes ytterligare en pulverdiffraktion för att se om strukturen förändrats under förbehandlingen. Resultaten av pulverdiffraktionsmätningarna syns i figur 4.3.



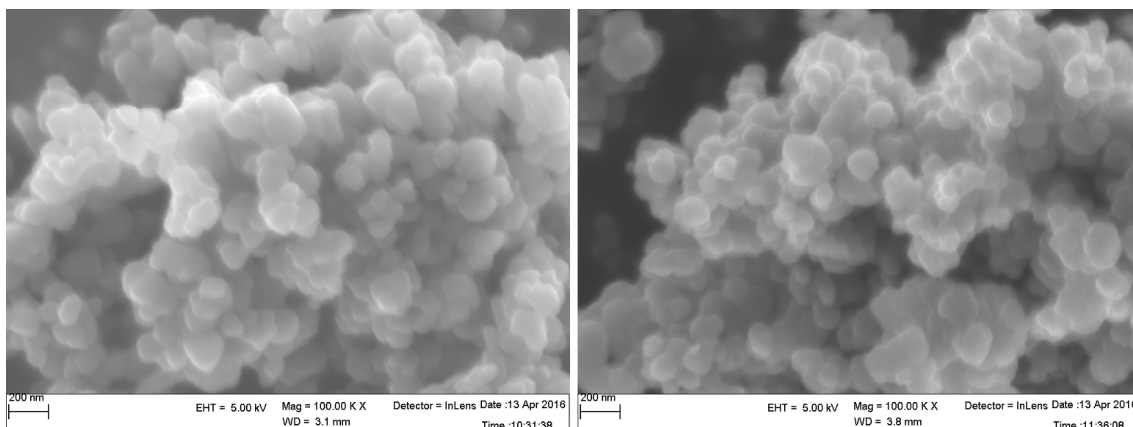
Figur 4.3: Pulverdifraktogram för ligninmof:en, både före och efter en BET-mätning.

Filtratet som sparades vid syntesen av ligninmof:en hade efter två månader inte bildat någon enkristall.

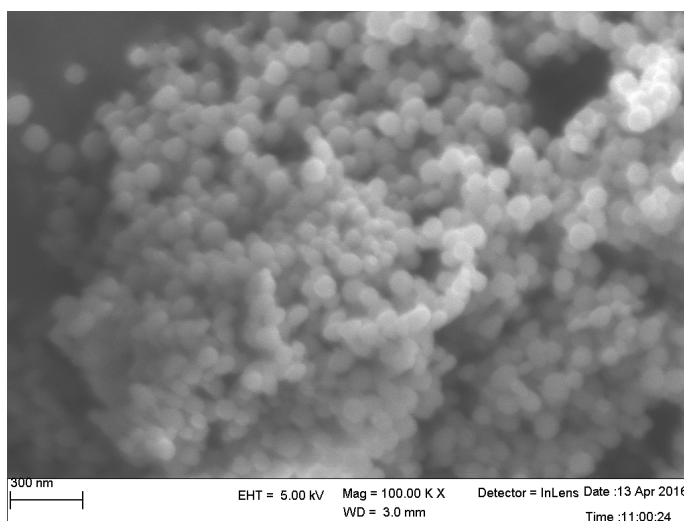
För att kunna avgöra något om utseendet på kristallerna hos mof:arna har SEM-bilder tagits fram. Genom att studera figur 4.4 och figur 4.5 syns en skillnad mellan ZIF-8-s och Basolite Z1200, där Basolite Z1200 har mer definierad fasettering med skarpa hörn medan kristallerna från den egentillverkade har avrundade hörn. I figur 4.6 syns att MOF-801 också har tydliga kristaller.



Figur 4.4: SEM-bilder för Basolite Z1200. Till vänster obehandlad och till höger efter torkning och BET-mätning.



Figur 4.5: SEM-bilder för ZIF-8-s. Till vänster obehandlad och till höger efter torkning och BET-mätning.



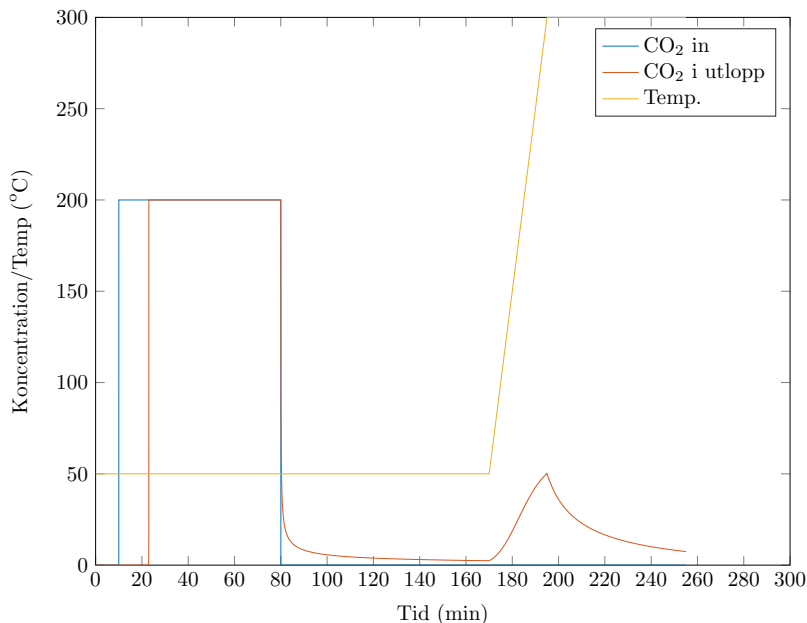
Figur 4.6: SEM-bild för obehandlad MOF-801.

Det togs för få SEM-bilder för att statistiskt säkerställa kristallstorleken men efter en mycket grov uppskattning kan det uttydas att Basolite Z1200-kristallerna är i storleksordningen 200-400 nm, ZIF-8-s-kristallerna är 100-200 nm och MOF-801-kristallerna är 75-110 nm.

4.2 Adsorption och selektivitet för CO₂

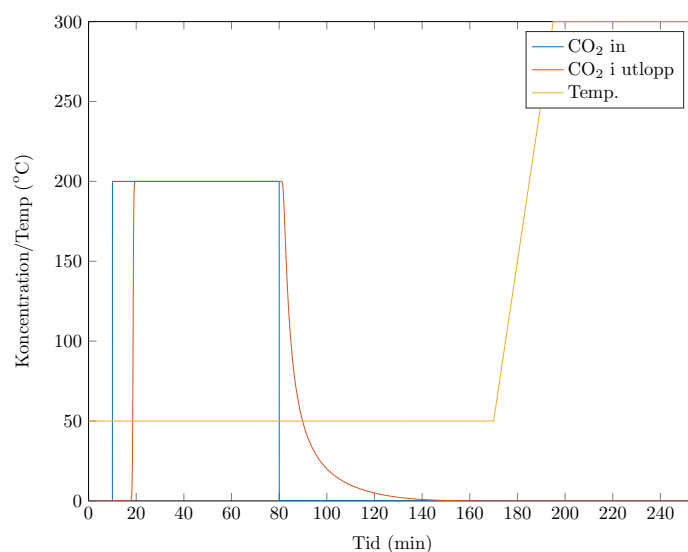
Den inledande simuleringen med hjälp av MATLAB för enbart CO₂-adsorption, när adsorptionen av bärgasen försummas, på ZIF-8 redovisas i figur 4.7. I figuren visas den simulerade koncentrationen av CO₂ som påförs provet, och den koncentration av CO₂ som observeras i utloppet i simuleringen.

När CO₂ adsorberas uppstår en fördröjning på ca 10 min från att CO₂ påförs tills att det syns i utloppet. Flödet av CO₂ är 20 ml/s, samma flöde som i adsorptionsmätningarna. Desorptionstoppen syns tydligt då temperaturen ökas.

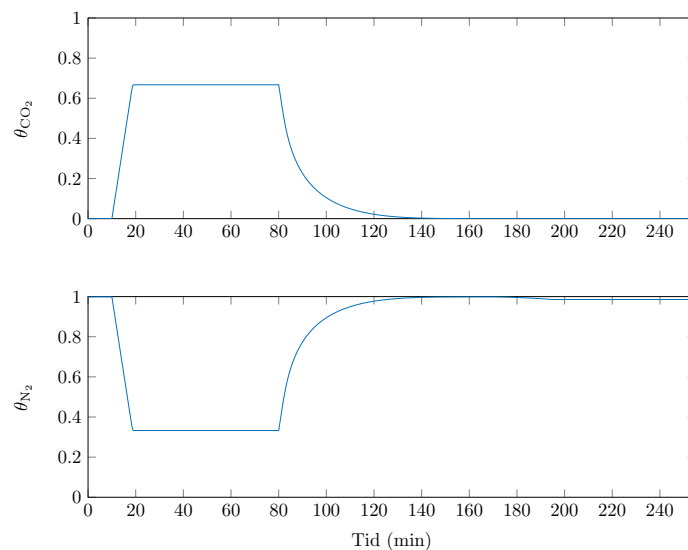


Figur 4.7: MATLAB-simulering av förloppet vid fallet med endast CO₂. Koncentrationen av CO₂ i inflödet är 2000 ppm och flödet är 20 ml/s.

När MATLAB-rutinen justerades för att simulera adsorption på ZIF-8 för både CO₂ och bärgasen N₂ blev desorptionstoppen vid temperaturrampningen obefintlig, se figur 4.8. Figuren visar att mof:en mätas med CO₂ under de inledande minuterna av experimentet och att nästan allt CO₂ släpper från mof:en under tiden efter att flödet av CO₂ stängs av. I figur 4.9 visas täckningsgraden av CO₂ respektive N₂ på mof:en under det simulerade experimentet. Täckningsgraden av CO₂ uppgår till ca 67 % för att sedan minska till noll tiden efter att inflödet av CO₂ stängs av. Med värdena för gaskoncentrationerna och täckningsgraderna då mof:en är mättad kan en selektivitet för adsorption av CO₂ relativt N₂ beräknas med ekvation 2.3, vilken fås som $S_{CO_2/N_2} = 1001$. När modellen användes för att undersöka ett fiktivt fall där $E_{des,CO_2} = 37$ kJ/mol kunde en tydlig desorptionstopp av CO₂ observeras under temperaturrampningen.



Figur 4.8: MATLAB-simulering av förloppet vid fallet då både CO_2 och N_2 kan adsorbera på ZIF-8. Parametervärden för E_{des,CO_2} och E_{des,N_2} är 27 kJ/mol respektive 12 kJ/mol. Koncentrationen av CO_2 i inflödet är 2000 ppm med resterande andel N_2 , och flödet är 20 ml/s.

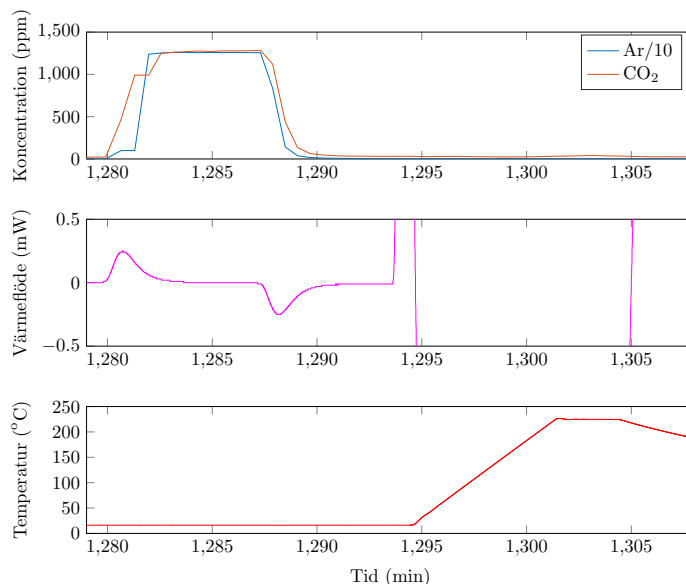


Figur 4.9: Simulerad täckningsgrad av CO_2 respektive N_2 på ZIF-8 i det fall både CO_2 och N_2 kan adsorbera på mof:en.

När adsorptionsmätningar utfördes experimentellt kunde ingen adsorption eller desorption upptäckas i värmeflödet från kalorimetern eller i masspektrometern vid 40 °C, 25 °C respektive 17 °C,

för varken det BET-förbehandlade provet av Basolite Z1200 eller det icke förbehandlade provet av Basolite Z1200. Även efter extra förbehandling på 300 °C syntes ingen adsorption eller desorption. Inte heller när bärgasen byttes till N₂ och CO₂/Ar-blandningen byttes mot ren CO₂ syntes någon adsorption på Basolite Z1200.

Under de första adsorptionsförsöken på MOF-801 syntes CO₂ i utflödet även när ingen CO₂ var påslagen i inflödet. Det första resultatet som visar på en adsorption kommer från det sista adsorptionsexperimentet på MOF-801, som presenteras i figur 4.10. Under försöket syntes adsorption och desorption endast under ett förlopp på ca 10 min vid 17 °C, vilket figuren illustrerar. Argonflödet i översta grafen är större än CO₂-flödet, men i figuren är argonflödet nerskalat 10 gånger för att kunna visa hela förloppet. I figuren kan adsorption och desorption tydas genom att titta på värmeflödet, som bildar en topp och en lika stor dal då gasblandningen av CO₂ och argon slås på och av. Det framgår även att det inte sker någon ytterligare desorption när temperaturen ökas upp till 225 °C. Utifrån experimentförhållanden kan adsorptionsentalpin beräknas med hjälp av ekvation 2.2, med trycket som atmosfärstryck, kalibreringstemperaturen som 273,15 K, volymsflöde på 20 ml/min och koncentrationen av CO₂ till 1284 ppm. Skillnaden i värmeflöde på grund av adsorption uppgår till -0,25 mW, vilket ger $\Delta H_{ads} = -13,1$ kJ/mol. Provet av MOF-801 hade under experimentet bytt färg från vitt till brunt.



Figur 4.10: Mätdata från adsorptionstest på MOF-801 med en CO₂/Ar-blandning i N₂. Graferna visar gaskoncentration, värmeflöde och temperatur över tid från försökets början, alla under samma tidsförlopp. Figuren beskriver det försök där de enda tecknen på adsorption och desorption kunde urskiljas. Koncentrationen av argon i översta grafen är nerskalat med en faktor 10 för att bättre illustrera förloppet.

Som en följd av de resultat som erhållits från dessa adsorptionsexperiment kan ingen selektivitet för CO₂-adsorption i närvaro av andra gaser beräknas för varken ZIF-8 eller MOF-801, vilket annars skulle ha gjorts med ekvation 2.3. Detta eftersom det inte är rimligt att kvantifiera några mängder av vad som har adsorberat i det enda fall där detta inträffade.

5 Diskussion

De syntetiserade mof:arna har karakteriserats och från resultatet har projektgruppen bedömt om syntesen har lyckats eller inte. En simulering i MATLAB visade ett teoretiskt adsorptionsförlopp som sedan utfördes experimentellt. Resultaten av dessa experiment diskuteras i kommande avsnitt.

5.1 Syntes och karakterisering av mof:ar

Då figur 4.1 studeras kan det observeras att kristallstrukturen för ZIF-8-s, Basolite Z1200 och de beräknade värdena från Mercury är väldigt lika. Intensiteten skiljer sig vilket beror på hur kristallerna är ordnade vid mättillfället, men eftersom topparna för Basolite Z1200 och ZIF-8-s återfinns vid samma vinkel är det ett säkert tecken på att ZIF-8-s som syntetiserats har samma struktur som Basolite Z1200. Det kan även ses att Mercury-datan är lite förskjuten jämfört med datan för de två proverna. Detta kan bero på att Mercury använder litteraturdata för kristallstrukturer, vilket aldrig kan förväntas stämma helt överens med experimentella värden. Samma resonemang gäller för MOF-801 och visas i figur 4.2. De olika syntesmetoderna verkar ha snarlika kristallstrukturer och har båda lyckats. Även om topparna är förskjutna ett visst gradtal kan man se att kristallstrukturen för de syntetiserade proverna av MOF-801 är lik litteraturdatan för MOF-801.

BET-metoden finns i många artiklar för att mäta ytarean på porösa material. Metoden saknar dock hög noggrannhet och det går inte att enbart använda resultatet från BET-mätningen för att se om rätt mof:ar har syntetiserats. Resultaten för ZIF-8-s och MOF-801 i BET-experimentet ligger i rätt storleksordning vilket tyder på att rätt mof har tillverkats, även om ytarean för ZIF-8-s och Basolite Z1200 inte är helt lika. Den specifika ytan hos mof:arna som använts i adsorptionsexperiment har ett ännu osäkrare resultat, eftersom en betydligt mindre massa användes i BET-mätningen av dessa samt att vikten behövde korrigeras på grund av ett uppvägningsfel.

Smältpunktstestet gjordes för att säkerställa att kalorimeterutrustningen inte skulle förstöras när temperaturen höjdes. Det gick inte att se vid vilka temperaturer färgförändringarna skedde för de olika mof:arna, men dessa bedömdes inte problematiska för laborationerna med kalorimeterutrustningen i gaslabbet eftersom mof:arna inte observerades genomgå någon fasövergång under uppvärmningen.

När MOF-801 användes i adsorptionsmätningar observerades att halten CO_2 ökade i slutet av mätningen då temperaturen höjdes. Det observerades också att mof:en hade ändrat färg från vit till brun vilket tyder på en förändring i strukturen. Detta beror på att strukturen på MOF-801 inte är helt stabil vid temperaturer över ca 200°C . Men trots att nedbrytningen av MOF-801 börjat under förbehandlingen, visar samma prov på en hög BET-ytarean, och därmed bedöms adsorptionsförmågan inte vara påverkad i någon hög utsträckning.

SEM-bilderna visar att vi lyckats tillverka ZIF-8-s med något större kristaller än förväntat. Resultatet från SEM gav storleken 100-200 nm jämfört med de cirka 85 nm som var förväntade. Detsamma gäller för MOF-801, SEM gav 75-110 nm jämfört med förväntade 20-80 nm. Anledningen till skillnaden i kristallernas utseende mellan Basolite Z1200 och den av oss syntetiserade ZIF-8-s är svår att spekulera över då vi inte har tillgång till syntesspecifikationer från tillverkaren. I figur 4.4 och 4.5 syns att kristallerna inte har påverkats av torkning och BET-mätning.

5.1.1 Ligninmof

Det är svårt att bestämma om det material som benämns ligninmof verkligen är en mof. Den ursprungliga pulverdiffraktionsmätningen, i figur 4.3, tyder på att pulvret inte har en kristallin struktur. Det skulle fortfarande kunna vara en amorf koordinationspolymer, vilket stärks av att mof:en inte smält vid 400 °C. Den hade däremot ändrat färg, vilket kan bero på strukturförändringen som den nya pulverdiffraktionen påvisar. Att BET-mätningen visar på en låg ytarea kan bero på att förbehandlingssteget skedde vid en hög temperatur och strukturen därmed påverkats. En analys på enkristall från filtratet skulle kunna ha gett ett tydligare svar huruvida ligninmof:en är en mof eller inte. Om ligninmof:en är en koordinationspolymer och inte ett diskret komplex skulle det kanske vara möjligt att med en annan syntesmetod tillverka en mof.

5.2 Adsorptionsmätningar

Den adsorptionsentalpi som beräknades ur försöket på MOF-801 som visas i figur 4.10 är i den storleksordning som förväntas av fysikalisk adsorption. Dock föreligger en viss osäkerhet i det faktiska värdet på adsorptionsentalpin, eftersom värmeflödet aldrig hann stabiliseras innan det sjönk igen som syns i figuren. Det gör att det inte går att säga precis vilket värde adsorptionsentalpin har, även om den sanna entalpin troligtvis ligger i samma storleksordning.

Anledningen till att värmeflödet förändras vid temperaturökningen, som man ser i figur 4.10, är att värmekapaciteten skiljer sig åt mellan referensprovet och provet av mof. Fenomenet har alltså ingenting med adsorption eller desorption att göra.

Det faktum att ett värmeflöde observerades under försöket tyder på att något har adsorberat på MOF-801, men vad som faktiskt har adsorberats går inte att säga. I försöket som visas i figur 4.10 finns CO₂, Ar och N₂ närvarande, och som syns i figuren är det troligtvis flödet av CO₂/Ar som orsakar adsorptionsvärmerna. Adsorptionsentalpin beräknades till -13,1 kJ/mol vilket betyder att bindningen till ytan är svag. Detta förklarar varför desorptionen sker direkt när CO₂/Ar-flödet stängs och varför det inte sker någon koncentrationsökning av varken CO₂ eller Ar vid temperaturrampningen.

MATLAB-simuleringen för samtidig adsorption av CO₂ och N₂ på ZIF-8 i figur 4.8 visar också att allt CO₂ släpper när flödet stängs av, vilket kan bero på att skillnaden i desorptionsenergi för CO₂ och N₂ på ZIF-8 inte är tillräckligt stor. Trots det sker en anrikning av CO₂ på mof:en, då koncentrationen på 2000 ppm i gasfasen ökar till 67 % på mof:ens yta när flödet av CO₂ är påslaget. Detta antyder att det finns en potential för att separera CO₂ från N₂ med hjälp av ZIF-8. Mof:en förutspås av modellen vara selektiv för CO₂-adsorption i närvaro av N₂ med en selektivitet på 1001 under jämvikt. Då aktiveringsenergin för desorption av CO₂ ökades relativt N₂ observerades att det fastnade mer CO₂ på mof:en som inte desorberade direkt, vilket antyder att skillnaden i E_{des} för gaskomponenterna på mof:en spelar en viktig roll för separationskapaciteten.

Från simuleringarna av CO₂-adsorption på ZIF-8 blev det tydligt att det är viktigt att ta hänsyn till adsorption av konkurrerande gaser på mof:en, eftersom adsorptionen av CO₂ blev betydligt sämre när bärgasen tilläts konkurrera om adsorptionssäten. Detta stödjer det resultat som erhöles från adsorptionsmätningarna på ZIF-8 och MOF-801 där CO₂ visade sig vara mycket svagt bunden till ytan.

I den litteratur där tidigare adsorptionsmätningar har utförts är den vanligaste metoden att tömma mof:en med vakuum innan. Att mof:arna inte var tömda i våra experiment kan vara anledningen till den relativt låga adsorptionen av CO₂. Istället fylls sätene med N₂, som förekommer

i mycket högre halt i flödet. För att mäta selektiviteten för CO_2 jämfört med andra rökgaser är inte våra experiment lyckade eftersom det krävs en större mängd adsorberad CO_2 för att beräkna selektiviteten. Förutom evakuering genom vakuum skulle en högre mängd adsorberad CO_2 fås exempelvis genom att använda större mängd mof.

Däremot utgör metoden som användes ett verklighetstroget experiment. I verkliga rökgaser förekommer flera olika komponenter, och halten av CO_2 är endast 5-15 %. För att undersöka koldioxidavskiljningsförmågan med en verklighetstrogen metod bör mof:ar utvärderas vid närvaro av andra gaser, eftersom både simuleringen och experimenten visar att adsorptionen av CO_2 påverkas negativt av närvaro av N_2 .

Om CO_2 skall adsorberas starkare krävs att skillnaden i adsorptionsentalpi är större, vilket skulle kunna uppnås genom att öka affiniteten för CO_2 till mof:en via modifikationer i dess struktur. Problemet med en för hög adsorptionsentalpi är att regenereringen blir mer energikrävande, det är alltså en avvägning mellan en stark bindning och en svår regenereringsprocess.

6 Slutsats

Ligninmof:en, tillverkad av ferulsyra och kobolt har ingen kristallin struktur och är därmed ingen mof. Men det skulle kunna vara en amorf koordinationspolymer, och med en annan syntesmetod kan eventuellt en mof skapas.

För ZIF-8 och MOF-801 kan man dra slutsatsen att rätt mof:ar har tillverkats då de i karakteriseringen ger de väntade resultaten.

I både resultaten från adsorptionsexperimenten och från MATLAB-simuleringen syns det att det inte är lämpligt att försumma adsorptionen av N_2 som sker samtidigt som CO_2 -adsorptionen. Precis som Mason et al. nämner visar våra resultat att det är viktigt att utvärdera adsorptionen med ett multikomponent-system för att undersöka mof:ens potential för selektiv CO_2 -avskiljning.

Den selektivitet som beräknades genom MATLAB-simuleringen visar att ZIF-8 har möjlighet att selektivt adsorbera CO_2 . MOF-801 visade en adsorption av CO_2 under adsorptionsexperimentet men på grund av den låga adsorptionsvärmen skedde desorptionen direkt när flödet av CO_2 ströps. Som en följd av resultatet i adsorptionsexperimentet beräknades inga värden för selektivitet för koldioxidadsorption vid närvaro av andra gaskomponenter på ZIF-8 och MOF-801.

Litteraturförteckning

- [1] Kuppler R.J., Timmons D.J., Fang Q., Li J., Makal T.A., Young M.D., et al. Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(23-24):3042–3066, 2009. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.05.019.
- [2] Hern, Z. MOFiosos. *Berkeley Science Review*. Tillgänglig: <http://berkeleysciencereview.com/article/mofiosos/>. Publicerad 2012-11-09. Läst: 2016-04-05.
- [3] Bhattacharya B., Goshal D. Selective carbon dioxide adsorption by mixed ligand porous coordination polymers. *CrystEngComm*, 17(44):8388–8413, 2015. DOI: 10.1039/C5CE01246E.
- [4] Lu A., Dai S. *Porous Materials for Carbon Dioxide Capture*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg. Första upplagan, 2014. s.16,115.
- [5] Huang L., Yang X., Cao D. From Inorganic to Organic Strategy To Design Porous Aromatic Frameworks for High-Capacity Gas Storage. *Journal of Physical Chemistry*, 119(6):3260–3267, 2015. DOI: 10.1021/jp5128404.
- [6] Bae Y., Snurr R. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(49):11586–11596, 2011. DOI: 10.1002/anie.201101891.
- [7] UN Climate Change Newsroom. New UNFCCC Report Released to Help Climate Policymakers. Tillgänglig: <http://newsroom.unfccc.int/unfccc-newsroom/summary-for-policy-makers/>. Publicerad 2015-11-18. Läst: 2016-02-11.
- [8] Pirngruber G.D., Llewellyn P.L. *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Tyskland. Första upplagan, 2011. s.99-120.
- [9] Pelley J. Better Carbon Capture Through Chemistry. *ACS Central Science*, 1(8):412–415, 2015. DOI: 10.1021/acscentsci.5b00352.
- [10] UN Climate Change Newsroom. First Power Station with Large-Scale Carbon Capture and Storage. Tillgänglig: <http://newsroom.unfccc.int/clean-energy/first-power-station-wth-large-scale-carbon-capture-and-storage/>. Publicerad 2014-10-02. Läst: 2016-02-11.
- [11] Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20(1):14–27, 2008. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)60002-9.
- [12] Tang S.L.Y., Smith R.L., Poliakoff M. Principles of green chemistry: Productively. *Green Chemistry*, 7(11):761–762, 2005. DOI: 10.1039/B513020B.

- [13] Zahn G., Schulze H.A., Lippke J., König S., Sazama U., Fröba M. et al. A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. *Microporous and Mesoporous Materials*, 203:186–194, 2015. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.10.034.
- [14] Pan Y., Liu Y., Zeng G., Zhao L., Lai Z. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. *Chemical Communications*, 47(7):2071–2073, 2011. DOI: 10.1039/C0CC05002D.
- [15] Ganesh M., Hemalatha P., Peng M.M., Cha W.S., Jang H.T. Zr-Fumarate MOF a Novel CO₂-Adsorbing Material: Synthesis and Characterization. *Aerosol and Air Quality Research*, 14(6):1605–1612, 2014. DOI: 10.4209/aaqr.2013.11.0337.
- [16] Simmons J.M., Wu H., Zhou W., Yildirim T. Carbon capture in metal–organic frameworks—a comparative study. *Energy & Environmental Science*, 4(6):2177–2185, 2011. DOI: 10.1039/C0EE00700E.
- [17] Lewis D.W., Ruiz-Salvador A.R., Gómez A., Rodriguez-Albelo L.M., Coudert F.-X., Slater B. et al. Zeolitic imidazole frameworks: structural and energetics trends compared with their zeolite analogues. *CrystEngComm*, 11:2272–2276, 2009. DOI: 10.1039/B912997A.
- [18] Morris W., Stevens C.J., Taylor R.E., Dybowski C., Yaghi O.M., Garcia-Garibay M.A. WebCSD Cambridge Structural Database: FAWCEN. Tillgänglig: http://websd.ccdc.cam.ac.uk/display_csd_entry.php?identifier=FAWCEN. Publicerad 2015-04-15. Läst: 2016-03-01.
- [19] Chen B., Yang Z., Zhu Y., Xia Y. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2:16811–16831, 2014. DOI: 10.1039/C4TA02984D.
- [20] Mottillo C., Frišćić T. Carbon dioxide sensitivity of zeolitic imidazolate frameworks. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(29):7471–7474, 2014. DOI: 10.1002/anie.201402082.
- [21] Wißmann G., Schaate A., Lilienthal S., Bremer I., Schneider A.M., Behrens P. Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152(1):64–70, 2012. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.12.010.
- [22] Furukawa H., Gándara F., Zhang Y., Jiang J., Queen W.L., Hudson M.R. et al. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials. *Journal of the American Chemical Society*, 136(11):4369–4381, 2014. DOI: 10.1021/ja500330a.
- [23] Furukawa H., Gandara F., Zhang Y., Jiang J., Queen W.L., Hudson M.R et al. WebCSD Cambridge Structural Database: BOHJOZ. Tillgänglig: http://websd.ccdc.cam.ac.uk/display_csd_entry.php?identifier=BOHJOZ. Publicerad 2015-07-29. Läst: 2016-02-29.
- [24] Liu G., Liu C., Li H. WebCSD Cambridge Structural Database: IPAFUB. Tillgänglig: http://websd.ccdc.cam.ac.uk/display_csd_search_results.php?xml_temp_file=/temp/text_numeric_query_075311600146306406757349603b7e29.xml&identifier=IPAFUB. Publicerad 2011-07-07. Läst: 2016-05-12.
- [25] Baalousha M., Lead J.R. *Frontiers of Nanoscience, Volume 8 - Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media*. Elsevier, Amsterdam. Första upplagan, 2015. s.53.

- [26] Küsgens P., Rose M., Senkovska I., Fröde H., Henschel A., Siegle S. et al. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120(3):325–330, 2009. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.11.020.
- [27] Atkins P., Jones L. *Chemical Principles: the quest for insight*. Clancy Marshall, Madison Avenue, New York. Femte upplagan, 2010. s.201-204.
- [28] Samal P.K., Newkirk J.W. *ASM Handbook, Volume 7 - Powder Metallurgy*. ASM International, Ohio, USA. Första upplagan, 2015. s.133-135.
- [29] Walton K.S., Snurr R.Q. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 129(27):8552–8556, 2007. DOI: 10.1021/ja071174k.
- [30] *Energiläget 2015*. Energimyndigheten, 2015. Arkitektkopia, Bromma.
- [31] Huang H., Zhang W., Liu D., Liu B., Chen G., Zhong C. Effect of temperature on gas adsorption and separation in ZIF-8: A combined experimental and molecular simulation study. *Chemical Engineering Science*, 66(23):6297–6305, 2011. DOI: 10.1016/j.ces.2011.09.009.
- [32] Zhang Z., Xian S., Xia Q., Wang H., Li Z., Li J. Enhancement of CO₂ Adsorption and CO₂/N₂ Selectivity on ZIF-8 via Postsynthetic Modification. *AIChE Journal*, 59(6):2195–2206, 2013. DOI: 10.1002/aic.13970.
- [33] Sun W., Lin L., Peng X., Smit B. Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO₂ and NO_x from flue gases. *AIChE Journal*, 60(6):2314–2323, 2014. DOI: 10.1002/aic.14467.
- [34] Haldoupis E., Nair S., Sholl D.S. Finding MOFs for Highly Selective CO₂/N₂ Adsorption Using Materials Screening Based on Efficient Assignment of Atomic Point Charges. *Journal of the American Chemical Society*, 134(9):4313–4323, 2012. DOI: 10.1021/ja2108239.
- [35] Yu K., Kiesling K., Schmidt J.R. Trace Flue Gas Contaminants Poison Coordinatively Unsaturated Metal–Organic Frameworks: Implications for CO₂ Adsorption and Separation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(38):20480–20488, 2012. DOI: 10.1021/jp307894e.
- [36] Mason J.A., McDonald T.M., Bae T., Bachman J.E., Sumida K., Dutton J.J. et al. Application of a High-Throughput Analyzer in Evaluating Solid Adsorbents for Post-Combustion Carbon Capture via Multicomponent Adsorption of CO₂, N₂, and H₂O. *Journal of the American Chemical Society*, 137(14):4787–4803, 2015. DOI: 10.1021/jacs.5b00838.
- [37] Lee J.S., Vlasisavljevich B., Britt D.K., Brown C.M., Haranczyk M., Neaton J.B. et al. Understanding Small-Molecule Interactions in Metal–Organic Frameworks: Coupling Experiment with Theory. *Advanced Materials*, 27(38):5785–5796, 2015. DOI: 10.1002/adma.201500966.
- [38] Leclerc M., Gauvin R. *Functional Materials - For Energy, Sustainable Development and Biomedical Sciences*. De Gruyter, Berlin. Första upplagan, 2014. s.264.
- [39] Broom D.P., Thomas K.M. Gas adsorption by nanoporous materials: Future applications and experimental challenges. *MRS Bulletin*, 38(5):412–421, 2013. DOI: 10.1557/mrs.2013.105.

- [40] Atkins P., de Paula J., Friedman R. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, Storbritannien. Andra upplagan, 2012. s. 813, 913-914, 922.
- [41] Tamm S. Coking During DME Synthesis: A Calorimeter Study. *Topics in catalysis*, 58(14-17):833, 2015. DOI: 10.1007/s11244-015-0450-5.
- [42] Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K.S.W. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Elsevier, Oxford, Storbritannien. Andra upplagan, 2014. s.33.
- [43] Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH, Weinheim. Första upplagan, 2003. s.53.
- [44] Olsson, L., Westerberg B., Persson H., Fridell E., Skoglundh M., Andersson B. A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(47):10433–10439, 1999. DOI: 10.1021/la100449z.
- [45] Elliot J.R., Lira C.T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Pearson Education Inc., Upper Saddle River, New Jersey. Andra upplagan, 2012. s. 647.
- [46] Wilken N., Kamasamudram K., Currier N.W., Junhui L., Yesserets A., Olsson L. Heat of adsorption for NH₃, NO₂ and NO on Cu-Beta zeolite using microcalorimeter for NH₃ SCR applications. *Catalysis Today*, 151:237–243, 2010. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.002.
- [47] Tanaka S., Fujita K., Miyake Y., Miyamoto M., Hasegawa Y., Makino T., et al. Adsorption and Diffusion Phenomena in Crystal Size Engineered ZIF-8 MOF. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(51):28430–28439, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09520.
- [48] Han S., Huang Y., Watanabe T., Nair S., Walton K.S., Sholl D.S., et al. MOF stability and gas adsorption as a function of exposure to water, humid air, SO₂, and NO₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 173:86–91, 2013. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.02.002.
- [49] Han S., Huang Y., Watanabe T., Dai Y., Walton K.S., Nair S. et al. High-Throughput Screening of Metal–Organic Frameworks for CO₂ Separation. *ACS Combinatorial Science*, 14(4):263–267, 2012. DOI: 10.1021/co3000192.

A Bidragsrapport

Här kommer en övergripande bild av arbetsfördelningen mellan medlemmarna i gruppen under projektets gång att presenteras.

A.1 Planering

För att projektet skulle fortgå på ett smidigt sätt upprättades veckomöten som samtliga gruppmedlemmar deltagit på. Dessa möten har varit tillsammans med handledare och på dem har framförallt nya resultat delats med gruppen och handledare. Det har även förts diskussioner om hur projektet ska fortsätta samt beslutsfattande om viktigare punkter under projektet. För att kunna dela upp arbetet och diskutera gemensamma beslut har gruppen även haft egna möten där samtliga gruppmedlemmar deltagit. En gemensam dagbok har förts av samtliga gruppmedlemmar där viktigare saker under projekt har delgivits för att alla snabbt ska kunna ta del av informationen.

A.2 Genomförande

I projektets början utfördes en omfattande litteraturstudie om mof:ar och adsorptionsteori där samtliga av gruppens medlemmar deltog. Vidare under projektet har mer information hämtats och flera laborationer har utförts. Här har arbetet blivit mer uppdelat och vilka som gjort vilka laborationer framgår i tabell A.1.

Tabell A.1: Här visas vilka personer som utfört vilken laboration. Pulverdifraktioner ingår i syntesdelen. Notera att alla laborationer tar olika lång tid och de som inte har laborerat har istället skrivit rapport eller sökt information. För en bättre uppskattning av nedlagda timmar se tabell A.2.

Laboration	Personer
Syntes av ZIF-8	Måns och Torbjörn
Syntes av MOF-801	Erik K och Sara
Syntes av ligninmof	Erik K och Ylva
BET-mätningar	Erik K och Torbjörn
SEM	Ylva, Måns och Erik Ö
Smältpunkt 1	Erik K, Ylva, Måns och Erik Ö
Smältpunkt 2	Ylva och Erik Ö
Modellering	Ylva och Erik Ö
Adsorptionsmätningar	Alla

Alla gruppmedlemmar har hämtat information, laborerat och skrivit på slutrapporten, men i olika mängd, och för att ge en rättvis uppfattning bifogas timmarna som lagts ner på projektet fram till inlämningen av slutrapporten i tabell A.2. Tidsloggen finns tillgänglig på begäran för en mer detaljerad överblick.

Tabell A.2: Totalt antal timmar som varje person arbetat med projektet fram till inlämning av slutrapporten.

Person	Timmar
Erik Östermark	205
Erik Kullberg	197,5
Ylva Grampp	218
Sara Juul	162
Måns Gerdtsson	159
Torbjörn Nilsson	154

Under slutrapporten har ingen person haft ensamt ansvar för någon del utan rapporten har hela tiden skrivits, korrekturlästs och ändrats av samtliga gruppmedlemmar. Samtliga gruppmedlemmar anser att alla i gruppen har arbetat bra och tillfört till projektet.