

Jakub BIENIEK, Anna MAJCHRZAK, Izabela MAJCHRZAK-KUCĘBA

Politechnika Częstochowska, Instytut Zaawansowanych Technologii Energetycznych,
Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
ul. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa

Synteza związków metaloorganicznych jako efektywnych sorbentów ditlenku węgla

W niniejszym artykule przedstawiono wstępne doświadczenia z badań innowacyjnej grupy stałych materiałów porowatych - struktur metaloorganicznych (MOF), mogących znaleźć zastosowanie w adsorpcyjnym wychwycie i separacji ditlenku węgla. Przedstawiono syntezę kilku struktur: MOF-5, MOF-199, Zn-MOF-74, Mg-MOF-74, $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2(\text{Dabco})$, $\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{Dabco})$ oraz $\text{Mg}_2(\text{BDC})_2(\text{Dabco})$. Pierwsze dwa z nich zbudowane są z trójwymiarowego szkieletu sześciennych cząsteczek metaloorganicznych, kolejne dwa charakteryzują się dwuwymiarową strukturą, natomiast ostatnie trzy przypominają modyfikowane glinokrzemiany warstwowe. Zaprezentowano wyniki analiz stabilności termicznych otrzymanych próbek oraz wyznaczono metodą termogravimetryczną ich pojemności sorpcyjne względem CO_2 w temperaturze 25°C w ciśnieniu atmosferycznym.

Słowa kluczowe: adsorpcja, separacja ditlenku węgla, struktury metaloorganiczne

Wprowadzenie

Światowa produkcja energii elektrycznej, oparta w głównej mierze na spalaniu paliw kopalnych, wpływa na postępujące negatywne zmiany klimatyczne między innymi poprzez emisję do atmosfery gazów cieplarnianych, w szczególności ditlenku węgla. Mając na uwadze dbałość o środowisko i względy ekonomiczne, wynikające z polityki Unii Europejskiej oraz ustawodawców, niezbędne jest ciągle usprawnianie technologii redukcji emisji CO_2 [1-3].

Istnieje wiele metod wychwyty i separacji ditlenku węgla ze strumienia spalin, zarówno stosowanych, wdrażanych, jak i wciąż opracowywanych. Najczęściej stosowane są metody absorpcyjne - chemisorpcji CO_2 w roztworach amin. Metody te stają się relatywnie zbyt kosztowne i mało efektywne. Spośród nowocześniejszych metod warto wymienić technologie adsorpcyjne, membranowe, separację CO_2 w technologii spalania tlenowego czy spalanie w pętli chemicznej (*chemical looping*). Szczególnie obiecujące wydają się metody adsorpcyjne ze względu na stosunkowo niskie koszty eksploatacyjne oraz wysokie stopnie odzysku i czystości wychwytywanego ditlenku węgla.

Wśród metod adsorpcyjnych można wyszczególnić kilka technik, ze względu na sposób regeneracji złoża adsorbentu [4-9]:

- TSA - adsorpcja zmiennotemperaturowa,
- PSA - adsorpcja zmiennociśnieniowa,

- PTSA - adsorpcja zmiennociśnieniowa i zmiennotemperaturowa,
- VPSA - adsorpcja zmiennociśnieniowa z wykorzystaniem próżni do regeneracji,
- ESA - adsorpcja z wykorzystaniem niskonapięciowego prądu elektrycznego,
- RPSA - adsorpcja zmiennociśnieniowa z szybkim skokiem ciśnienia,
- URPSA - adsorpcja zmiennociśnieniowa z ultraszybkim skokiem ciśnienia.

Najbardziej obiecujące, ze względu na stopień zaawansowania badań oraz szacowane koszty regeneracji adsorbentu, wydają się metody PSA, PTSA oraz VPSA.

Powszechnie stosowanymi adsorbentami CO₂ są węgle aktywne, węglowe sita molekularne, zeolity, glinokrzemiany, zeolitowe sita molekularne oraz adsorbenty hybrydowe. Do tej ostatniej grupy należą struktury metaloorganiczne - MOF (*metal-organic framework structures*). Jest to innowacyjna grupa stałych sorbentów mogących znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu mieszanin gazowych z ditlenku węgla. Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat można było zauważyć rosnące zainteresowanie tymi materiałami - liczba artykułów powiązanych z tą tematyką, wg Web of Knowledge na lata 2000-2004 nie przekraczała 10 rocznie, natomiast w latach 2010-2011 ich liczba wynosiła już ponad 150 na rok.

Struktura MOF-ów składa się ze związków zawierających atomy metali połączonych mostkami organicznych ligandów (*organic linkers*), które są zestawione w trójwymiarową strukturę głównie przez silne wiązania koordynacyjne. MOF-y mają bardzo dobrze określoną strukturę geometryczną i krystalograficzną, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie materiałów o bardzo dużej i ściśle określonej porowatości, a co za tym idzie, wysokiej powierzchni właściwej. Przykładem może być badany przez Yaghi'ego i współpracowników [10] MOF-210 o powierzchni właściwej BET wynoszącej 6240 m²/g (powierzchnia właściwa Langmuira: 10400 m²/g). Odpowiedni dobór organicznego ligandu mostkującego, związku zawierającego atomy metalu oraz prawidłowe prowadzenie procesu otrzymywania zamierzonej struktury metaloorganicznej pozwala na stosunkowo dowolne sterowanie wyjściowymi właściwościami otrzymywanej struktury, takimi jak: powierzchnia właściwa, porowatość, dystrybucja rozmiarów porów, układ przestrzenny makrocząsteczek tworzących tę strukturę.

W związku z dużymi możliwościami syntezy różnych MOF-ów ich liczba jest praktycznie nieograniczona, a zróżnicowanie właściwości i zastosowań uniemożliwia stworzenie jednolitej klasyfikacji tej grupy związków. Struktury metaloorganiczne można ogólnie podzielić na dwa typy:

1. MOF-y o sztywnej strukturze - właściwościami przypominające zeolity, charakteryzują się stosunkowo stabilną porowatością. Specyficzną podgrupą tego typu MOF-ów są tzw. ZIFs (*zeolitic imidazolate framework structures*), których już sama nazwa sugeruje podobieństwo do zeolitów. Konstrukcje tego typu zbudowane są podobnie do zeolitów, z tą różnicą, że tetraedry krzemowe zastąpione są jonami metalu lub cząsteczkami soli metali, a mostki tlenowe zastąpione cząsteczkami funkcyjnymi imidazolów. Charakteryzują się prostymi izotermami adsorpcji, bez wyraźnej pętli histerezy [11].

- MOF-y elastyczne (dynamiczne) - ich „giętka” konstrukcja umożliwia pewne zmiany budowy w odpowiedzi na działanie czynników zewnętrznych takich jak: ciśnienie, temperatura czy dostanie się cząsteczek „gości” (*guest molecules*) do wnętrza struktury. Taka właściwość może być szczególnie pożądana w procesach separacji wielu składników gazowych w różnych temperaturach lub podobnych procesach membranowych. Izotermy adsorpcji-desorpcji tej grupy charakteryzują się wielostopniowymi przebiegami z wyraźnie zaznaczonymi pętlami histerezy [12].

Na międzynarodowej arenie badawczej struktury metaloorganiczne cieszą się rosnącą popularnością, o czym mogą świadczyć liczne badania dotyczące separacji CO₂ na MOF-ach [13], adsorpcji metanu [14], magazynowania wodoru [15], konstrukcji membran [16, 17] oraz liczne przeglądy i zestawienia podsumowujące całe obszary czy to konkretnych aplikacji [18, 19], czy jak i MOF-ów jako odrębnej grupy materiałów porowatych [20]. Jednak w krajowych źródłach wyraźnie widoczny jest brak doniesień na temat badań struktur metaloorganicznych zarówno jako adsorbentów CO₂, jak i w innych kierunkach. Wyzwaniem zatem staje się stworzenie krajowej bazy badawczej w tej tematyce. Umożliwi to perspektywnie prowadzenie badań ukierunkowanych na zidentyfikowane potrzeby polskiej energetyki i rynku krajowego, a w dalszej perspektywie poprawi stan ogólny wiedzy i umożliwi wymianę doświadczeń z już istniejącymi i pracującymi zagranicznymi zespołami badawczymi.

1. Część doświadczalna

1.1. Materiały

W procesie syntezy wykorzystano następujące odczynniki:

- H₂BDC - kwas 2,5-dihydroksytereftalowy (98%, Aldrich),
- BTC - kwas benzeno1,3,5-trikarboksyłowy (95%, Merck),
- BDC - kwas tereftalowy (99%, Merck),
- Dabco - 1,4-diazabicylko [2.2.2]oktan (CAS:280-57-9) (98%, Merck),
- TEA - trietyloamina (cz.d.a., 99%, Chempur),
- DMF - N,N-dimetyloformamid (cz.d.a., 99,8%, Chempur),
- Azotany niklu, cynku i magnezu - Ni(NO₃)₂*6H₂O (98%), Zn(NO₃)₂*6H₂O (99%), Mg(NO₃)₂*6H₂O (99%), (Chempur),
- Octan cynku - (CH₃COO)₂Zn*2H₂O (99%, Lach-ner),
- Octan magnezu - (CH₃COO)₂Mg*4H₂O (99%, Chempur),
- Alkohol etylowy (96%, Stanlab),
- Alkohol metylowy (99,8%, Chempur),
- Chloroform - CHCl₃ (99,9%, Lach-ner).

1.2. Aparatura

Analizę pojemności sorpcyjnych oraz rozkładów termicznych prowadzono z wykorzystaniem termograwimetru TGA/SDTA 851° firmy Mettler Toledo. Syn-

teza materiałów prowadzona była z użyciem standardowej aparatury laboratoryjnej: mieszadeł magnetycznych zintegrowanych z ogrzewaniem, szkieł laboratoryjnych. Suszenie i aktywacja prowadzone były za pomocą suszarki próżniowej lub pieca muflowego. Próbki przechowywane były w eksykatorze wypełnionym higroskopijnym żelazem krzemionkowym.

1.3. Metodyka

1.3.1. Synteza

Przeprowadzone zostały syntezy następujących struktur metaloorganicznych:

MOF-5

Synteza według [21]: W kolbie płaskodennej rozpuszczono 0,5065 g (3,05 mmol) kwasu tereftalowego w 40 ml DMF wraz z 0,85 ml trietyloaminy. 1,699 g (7,74 mmol) octanu cynku rozpuszczonego uprzednio w 50 ml DMF dodawano w ciągu 15 min do ciągle mieszanego roztworu kwasu. Po dodaniu zamknięto szczelnie kolbę i kontynuowano mieszanie przez 2,5 h. Następnie powstały osad przefiltrowano i przemywano DMF, następnie ponownie przefiltrowano i przemywano chloroformem. Proces przemywania chloroformem powtórzono jeszcze trzykrotnie po 2, 3 i 7 dniach. Produkt odgazowywano następnie w suszarce próżniowej przy ciśnieniu bezwzględnym 20 mbar w temperaturze otoczenia przez 18 h, a następnie aktywowano w 120°C pod ciśnieniem 20 mbar przez 6 h.

Zn-MOF-74

Synteza według [21]: Rozpuszczono 239 mg (1,20 mmol) kwasu 2,5-dihydroksytereftalowego w 20 ml DMF oraz 686 mg (3,12 mmol) octanu cynku także w 20 ml DMF. Roztwór kwasu dodawano do mieszanego roztworu soli cynkowej w ciągu 10 minut, po czym naczynie reakcyjne szczelnie zamknięto i kontynuowano mieszanie przez 18 h. Po tym czasie znad wytrąconego osadu zdekantowano rozpuszczalnik i przemywano trzykrotnie świeżym dimetyloformamidem. Następnie osad przemywano dwukrotnie metanolem i zalewano świeżym metanolem, pozostawiając na 24 h. Powyższą procedurę powtórzono trzykrotnie. Uzyskany osad suszono próżniowo w temperaturze pokojowej przez 7 h, następnie próżniowo w temperaturze 110°C oraz ostatecznie w temperaturze 260°C.

MOF-199

Zmodyfikowana synteza według [21]: 500 mg (2,38 mmol) kwasu benzeno-1,3,5-trikarboksylowego rozpuszczono w 12 ml mieszaniny DMF/etanol/woda (1:1:1). Podobnie 924,3 mg (4,31 mmol) octanu magnezu rozpuszczono w 12 ml tej samej mieszaniny. Oba roztwory - soli magnezu i kwasu - wymieszano, a następnie dodano 0,5 ml trietyloaminy. Mieszkę reakcyjną mieszano przez 23 h. Następnie przefiltrowano i dwukrotnie przemywano DMF. Otrzymany osad trzykrotnie przemywano i odstawiano (24 h) w chloroformie. Uzyskany produkt odgazowywano w ciśnieniu 20 mbar w temperaturze pokojowej.

Mg-MOF-74

Zmodyfikowana synteza według [22]: 712 mg (2,78 mmol) azotanu magnezu oraz 167 mg (0,84 mmol) kwasu 2,5-dihydroksytereftalowego rozpuszczono

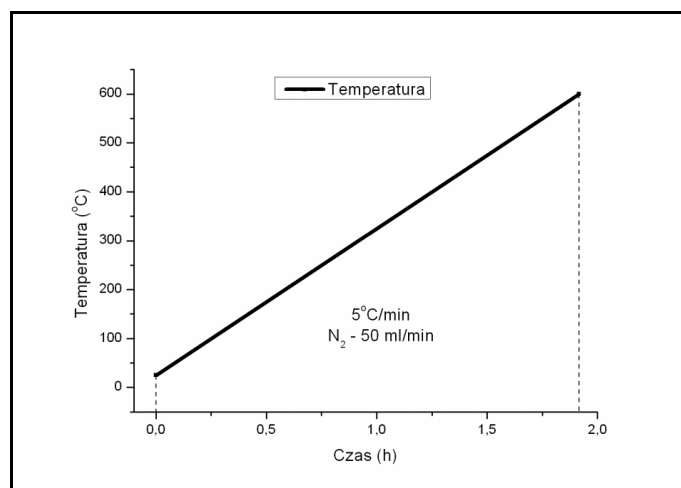
w mieszaninie składającej się z: 67,5 ml DMF, 4,5 ml etanolu i 4,5 ml wody. Otrzymany roztwór został umieszczony w zamkniętej kolbie reakcyjnej z jednoczesnym mieszaniem. Mieszaninę ogrzaną do 125°C utrzymywano w tej temperaturze przez 26 h. Następnie z nad otrzymanego roztworu zlano roztwór macierzysty, który został zastąpiony metanolem. Zlanie roztworu z nad osadu i dodanie świeżego metanolu powtórzono w ciągu 3 dni sześciokrotnie, następnie osad przefiltrowano i suszono próżniowo w 200°C.

Me₂(BDC)₂(Dabco)*4DMF*H₂O [Me=Ni, Zn, Mg]

Synteza według [23]: 1,0197 g (3,43 mmol) azotanu niklu, 0,5723 g (3,44 mmol) kwasu tereftalowego oraz 0,1887 (1,68 mmol) 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu wymieszano w 40 ml DMF, umieszczono w zamkniętej kolbie i podgrzano do 120°C. Reakcję prowadzono przez 48 h. Otrzymany osad przefiltrowano, a następnie suszono pod ciśnieniem 40 mbar w temperaturze 40°C przez 48 h. Syntezę Zn₂(BDC)₂(Dabco) oraz Mg₂(BDC)₂(Dabco) prowadzono w identyczny sposób używając jedynie innych soli metali w odpowiednich równopolożnych ilościach (3,43 mmol).

1.3.2. Metodyka prowadzenia badań

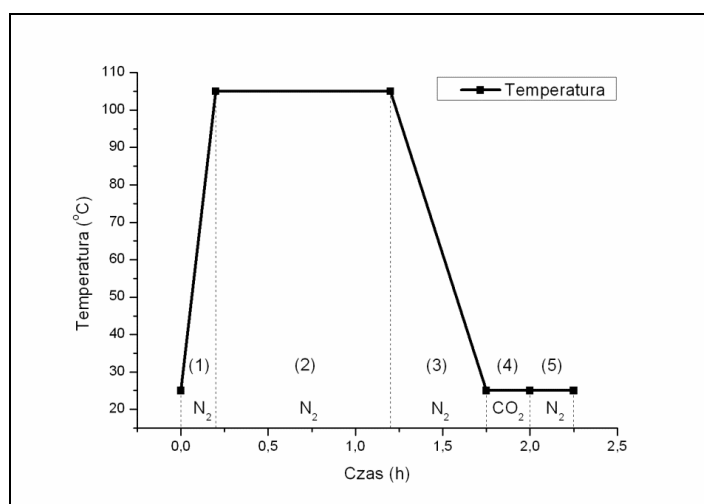
Przeprowadzone zostały analizy stabilności termicznej uzyskanych struktur metaloorganicznych na drodze wyznaczenia krzywych rozkładów termogravimetrycznych. Wykorzystana została metodyka przedstawiona na schemacie na rysunku 1. Próbkę umieszczaną w platynowym tyglu ważoną była w temperaturze 25°C, a następnie w przepływie azotu ogrzewana do temperatury 600°C ze stałą prędkością 5°C/min.



Rys. 1. Metodyka wyznaczenia krzywych rozkładów termogravimetrycznych

Analizy pojemności sorpcyjnej wykonane zostały metodą termogravimetryczną, według procedury przedstawionej na rysunku 1. Próbkę umieszczoną w platy-

nowym tyglu była ogrzewana w przepływie azotu (50 ml/min) do temperatury 105°C - etap (1). Temperatura 105°C była utrzymywana przez godzinę, wciąż w przepływie azotu (2), w celu usunięcia zaadsorbowanej wilgoci lub innych pochłoniętych gazów. Następnym etapem (3) było schłodzenie do temperatury pomiaru – 25°C w tempie 2,5°C/min. Po osiągnięciu temperatury 25°C przepływ azotu zostawał zastąpiony przepływem CO₂ o natężeniu 50 ml/min (4) i był utrzymywany przez 15 minut. Następnie próbka była ponownie płukana w przepływie azotu (5). Taka metoda pozwala na określenie pojemności sorpcyjnej materiału względem ditlenku węgla w ciśnieniu atmosferycznym.



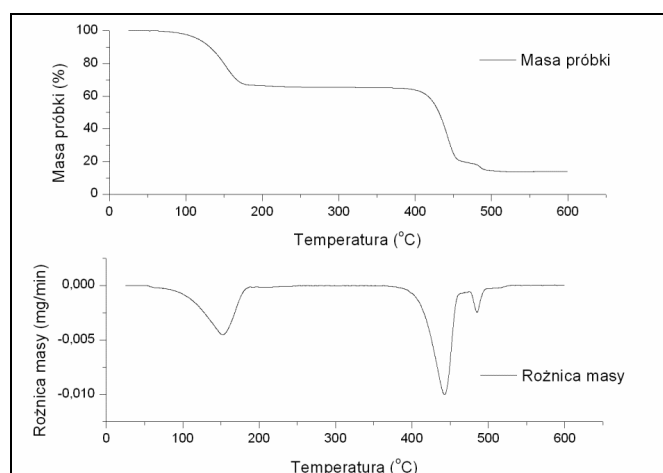
Rys. 2. Metodyka pomiaru pojemności sorpcyjnej

2.4. Wyniki badań i dyskusja

2.4.1. Stabilność termiczna

Przeprowadzone testy stabilności termicznej otrzymanych próbek na drodze analizy krzywych rozkładów termicznych wykazały, że wszystkie próbki są stabilne w temperaturach co najmniej do 120°C, czyli w maksymalnych normalnych temperaturach pracy i regeneracji adsorbentów fizycznych. Przedstawiona została analiza termogravimetryczna na przykładzie próbki Ni₂(BDC)₂Dabco (rys. 3).

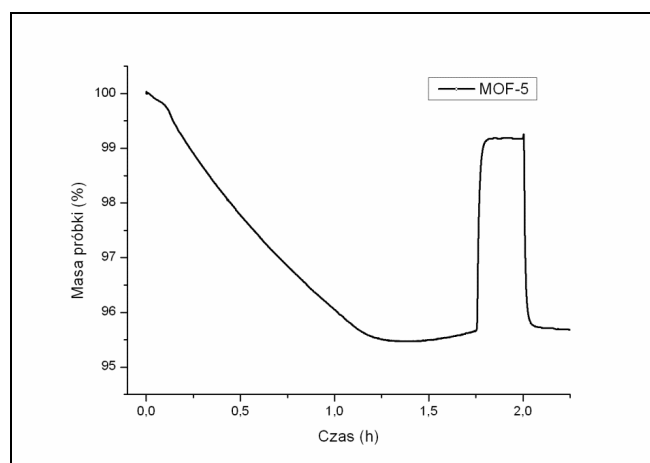
Analizując krzywe rozkładu, możemy wyróżnić dwa duże ubytki masy. Pierwszy z nich - w zakresie temperatur 100-180°C - odpowiada za usunięcie wody oraz rozpuszczalnika organicznego (DMF) pozostałego w strukturze po procesie syntezy. Natomiast drugi pik (420-460°C) wyznacza granicę stabilności dla tego materiału, ponieważ odpowiada on za rozkład wiązań organicznych, łączących w trójwymiarową porowatą strukturę warstwy, które są zbudowane z atomów niklu i reszt kwasu tereftalowego. Ostatni, najmniejszy ubytek masy w temperaturze około 490°C, odpowiada za rozkład wiązań jonów niklowych z cząsteczkami kwasu organicznego.



Rys. 3. Krzywe rozkładu termicznego - TGA i różnicowego rozkładu termicznego - DTG próbki $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2\text{Dabco}$

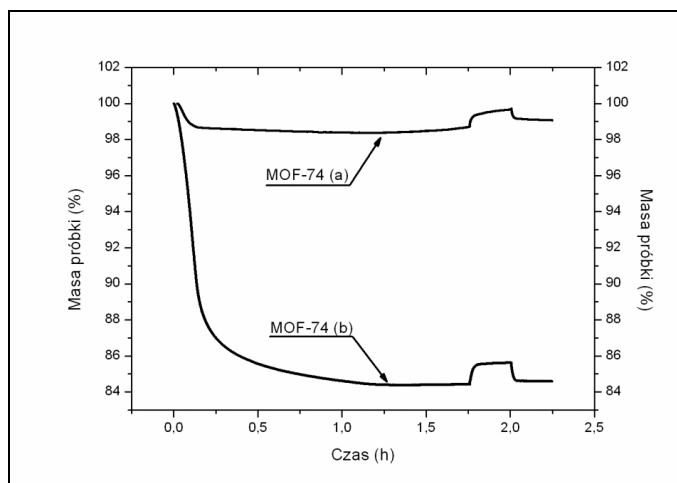
1.4.2. Analizy pojemności sorpcyjnych

Przeprowadzono analizy pojemności sorpcyjnych względem CO_2 wszystkich otrzymanych struktur metaloorganicznych przy ciśnieniu atmosferycznym i w temperaturze 25°C . Dla pierwszej z nich - MOF-5 - analiza wykazała w warunkach procesu pojemność na $3,69\%_{\text{mas}}$, czyli $36,9 \text{ mg CO}_2$ na gram adsorbentu (ok. $18,82 \text{ cm}^3/\text{g}$ - w przeliczeniu na warunki normalne). Graficzny wynik analizy przedstawiony został na rysunku 4. W pierwszej fazie występuje ubytek masy związany z usunięciem zaadsorbowanej wody. W chwili włączenia przepływu CO_2 nad próbką można zaobserwować bardzo szybkie wysycenie struktury adsorbentem, co świadczy o dostępności struktury dla cząsteczek CO_2 . Natychmiastowe obniżenie się masy próbki po przełączeniu na płukanie azotem świadczy o dobrej selektywności rozdzielania mieszaniny CO_2/N_2 .



Rys. 4. Analiza pojemności sorpcyjnej próbki MOF-5 ($p = 1 \text{ atm}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

Analiza struktury Zn-MOF-74 została przeprowadzona na dwóch próbkach. Pierwsza z nich (Zn-MOF-74(a)), została przygotowana zgodnie z procedurą przedstawioną w punkcie 1.3.2., natomiast w przypadku drugiej (Zn-MOF-74(b)) pominięty został ostatni etap suszenia w 260°C. Graficzne interpretacje analiz zostały przedstawione na rysunku 5. Pojemność sorpcyjna próbki (a) została wyznaczona na 1,29%_{mas}, natomiast próbki (b) na 1,21%_{mas}. Ponadto próbka (b) charakteryzuje się dużym ubytkiem masy w pierwszej fazie, który świadczy o posyntezowych pozostałościach rozpuszczalnika wewnątrz struktury porowatej. Porównując ten wynik do wyniku analizy próbki (a) możemy stwierdzić, że dokładniejsze wysuszenie i aktywacja próbki po syntezie skutkuje lepszą pojemnością sorpcyjną dzięki większej liczbie dostępnych miejsc sorpcyjnych. Jednak w przypadku próbki Zn-MOF-74(a) można zauważyć także stopniowe zwiększanie się masy próbki w przepływie azotu, co może świadczyć o mniejszej selektywności dodatkowych miejsc adsorpcyjnych względem mieszaniny CO₂/N₂.

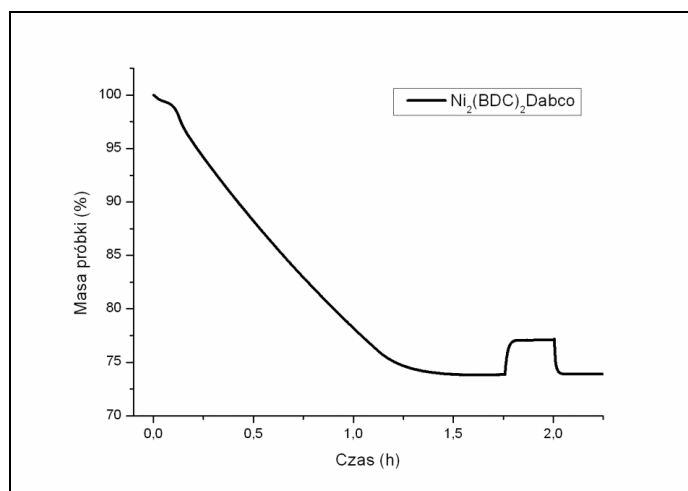


Rys. 5. Analiza pojemności sorpcyjnych próbek: Zn-MOF-74 - (a) oraz Mg-MOF-74 (b) ($p = 1 \text{ atm}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

Kolejną analizowaną próbką była struktura Ni₂(BDC)₂Dabco, swoją budową przypominająca podpierane glinokrzemiany warstwowe (*pillared clays*). Dwuwymiarowa struktura atomów niklu połączonych z cząsteczkami reszt kwasu tereftalowego uformowana w warstwy jest połączona (wspierana) cząsteczkami 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktanu. Analiza pojemności sorpcyjnej względem ditlenku węgla przedstawiona została na rysunku 6. Pojemność została wyznaczona na 4,42%_{mas}. Ponadto wartości pojemności sorpcyjnych przeliczone na różne stosowane jednostki, przedstawione zostały w tabeli 1.

Pozostałe otrzymane struktury metaloorganiczne, czyli: MOF-199, Mg-MOF-74, Zn₂(BDC)₂Dabco, Mg₂(BDC)₂Dabco wykazały niezadowalającą pojemność sorpcyjną - poniżej 1% masowego - lub jej brak. Wynikać to może z faktu potrzeby prowadzenia procesu syntezy w wyższej temperaturze w reaktorze ciśnieniowym,

pod ciśnieniem generowanym przez odparowany rozpuszczalnik. Dodatkowo istotny jest też dobór odpowiedniej procedury suszenia próbki i jej aktywacji, pozwalający na usunięcie pozostałości rozpuszczalnika - N,N-dimetyloformamidu - pozostałego w międzyskieletowych przestrzeniach otrzymanych struktur metaloorganicznych.



Rys. 6. Analiza pojemności sorpcyjnej $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2\text{Dabco}$ ($p = 1 \text{ atm}$, $t = 25^\circ\text{C}$)

Tabela 1

Pojemności sorpcyjne próbek: MOF-5, Zn-MOF-74(a), Zn-MOF-74(b) oraz $\text{Ni}_2(\text{BDC})_2\text{Dabco}$ w przeliczeniu na różne jednostki (* - w przeliczeniu na warunki normalne)

Pojemność sorpcyjna	MOF-5	Zn-MOF-74(a)	Zn-MOF-74(b)	$\text{Ni}_2(\text{BDC})_2\text{Dabco}$
% masowe	3,69	1,29	1,21	4,42
mg CO_2 na g adsorbentu	36,9	12,9	12,1	44,2
mmol CO_2 na g adsorbentu	0,839	0,293	0,275	1,001
$\text{cm}^3 \text{CO}_2$ na g adsorbentu*	18,82	6,58	6,17	22,54

Wnioski

Wstępne kroki w celu zbudowania bazy syntezy i testowania struktur metaloorganicznych zostały wykonane. Wyznaczono stabilności sorpcyjne otrzymanych próbek, które nie wykluczają wykorzystania MOF-ów w procesach technologicznych z powodu zbyt niskiej trwałości. Analizy pojemności sorpcyjnych wykazały maksymalne pojemności dla CO_2 w temperaturze 25°C i w ciśnieniu atmosferycznym do 4,42% masowych. Porównując uzyskane wyniki do powszechnie stosowanych w technologii zeolitów czy węgla aktywnych, można stwierdzić, że otrzymane wartości są relatywnie niskie. Jednak podwyższenie ciśnienia adsorpcji powoduje niewielki wzrost pojemności konwencjonalnych sorbentów, natomiast w przypad-

ku struktur metaloorganicznych literatura donosi, że wzrost ciśnienia powoduje znaczny wzrost ich pojemności sorpcyjnych. Jest to szczególnie obiecujące w przypadku technik zmiennociśnieniowych (PSA, VPSA), gdzie w fazie adsorpcji występują ciśnienia wyższe niż atmosferyczne. Ponadto istotny jest też fakt odpowiedniego prowadzenia procesu syntezy. W przypadku niniejszych badań procedury te były prowadzone wprost, według receptur na podstawowym sprzęcie laboratoryjnym.

Formułując wnioski końcowe, można w pierwszej kolejności wymienić działania niezbędne do odpowiedniego rozbudowania bazy badawczej struktur metaloorganicznych. Zaplanowano działania mające na celu poprawę jakości otrzymywanych sorbentów metaloorganicznych. Po pierwsze, powiększenie stanowiska syntezy o reaktor ciśnieniowy i prowadzenie syntezy w podwyższonej temperaturze w autogenicznym ciśnieniu. Zostaną przeprowadzone testy najbardziej optymalnych metod prowadzenia procesu aktywacji. Wykonane zostaną analizy desorpcji z wykorzystaniem próżni. Ponadto zostaną przeprowadzone analizy powierzchni właściwej, izoterm różnych gazów celem wyznaczenia współczynników selektywności. Proces syntezy wymaga także weryfikacji co do poprawności przeprowadzenia względem założeń na drodze analizy składów elementarnych oraz składów fazowych (np. metodą XRD).

Literatura

- [1] Kierunki rozwoju czystych technologii węglowych w Polsce, Ministerstwo Gospodarki, MG projekt z dnia 25 sierpnia 2010, Warszawa 2011.
- [2] Technologia wychwytywania i geologicznego składowania dwutlenku węgla (CCS) sposobem na złagodzenie zmian klimatu, Raport Polskiej Konfederacji Pracodawców Prywatnych „Lewiatan”, Warszawa, listopad 2010.
- [3] Wójcik K., Chmielniak T., Wychwytywanie i transport CO₂ ze spalin - efekty energetyczne i analiza ekonomiczna, Rynek Energii 2010, 12.
- [4] Wawrzyńczak D., Majchrzak-Kucęba I., Nowak W., Badania separacji CO₂ na wybranych sorbentach metodą adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA, *Civil and Environmental Engineering / Budownictwo i Inżynieria Środowiska* 1, 2010, 85-89.
- [5] Voss Ch, Application of Pressure Swing Adsorption technology, *Adsorption* 2005, 11, 527-529.
- [6] Gomes V.G., Yee K.W.K., Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases, *Separation and Purification Technology* 2002, 28, 161-171.
- [7] Tlili N., Grevillot G., Vallieres C., Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2009, 3, 519-527.
- [8] Grande C.A., Rodrigues A.E., Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases, *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2008, 2, 194-202.
- [9] Suzuki T., Sakoda A., Suzuki M., Izumi J., Recovery of carbon dioxide from stack gas by piston-driven ultra-rapid PSA, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 1997, 1026-1033.
- [10] Furukawa H., Ko N., Go Y.B., Aratani N., Choi S.B., Choi E., Yazaydin A.O., Snurr R.Q., O’Keeffe M., Kim J., Yaghi O.M.; “Ultra - High Porosity in Metal - Organic Frameworks”, *Science* 2010, 329, 424-428.
- [11] Seo J., Matsuda R., Sakamoto H., Bonneau C., Kitagawa S., „A Pillared Layer Coordination Polymer with a Rotatable Pillar Acting as a Molecular Gate for Guest Molecules” *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 12 792-12 800.

- [12] Rabone J., Yue Y.-F., Chong S.Y., Stylianou K.C., Bacsá J., Bradshaw D., Darling G.R., Berry N.G., Khimyak Y.Z., Ganin A.Y., Wiper P., Claridge J.B., Rosseinsky M.J., „An Adaptable Peptide - Based Porous Material, *Science* 2010, 329, 1053-1057.
- [13] Moellmer J., Moeller A., Dreisbach F., Glaeser R., Staudt R., High pressure adsorption of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide and methane on the metal-organic framework HKUST-1, *Microporous and Mesoporous Materials* 2011, 138, 140-148.
- [14] Anbia M., Hoseini V., Sheykhi S., Sorption of methane, hydrogen and carbon dioxide on metal-organic framework, iron terephthalate (MOF-235), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2012, 18, 1149-1152.
- [15] Abid H.R., Tian H., Ha-Ming Ang, Tade M.O., Buckley C.E., Wang S., Nanosize Zr-metal organic framework (UiO-66) for hydrogen and carbon dioxide storage, *Chemical Engineering Journal* 2012, 187, 415-420.
- [16] Liu Y., et al., Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous α -alumina substrates, *Microporous and Mesoporous Materials* 118, 2009, 296-301.
- [17] Krishna R., van Baten J.M., Investigating the potential of MgMOF-74 membranes for CO₂ capture, *Journal of Membrane Science* 2011, 377, 249-260.
- [18] D'Alessandro D.M., et al., Carbon dioxide capture: prospects for new materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 6058-6082.
- [19] Jian-Rong Li, Yuguang Ma, M.C. McCarthy, J. Sculley, Jiamei Yu, Hae-Kwon Jeong, Balbuena P.B., Hong-Cai Zhou, Review: Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews* 2011, 255, 1791-1823.
- [20] Meek S.T., Greathouse J.A., Allendorf M.D., Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials, *Adv. Mater.* 2011, 23, 249-267.
- [21] Tranchemontagne D.J., Hunt J.R., Yaghi O.M., Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199 and IRMOF-0, *Tetrahedron* 2008, 64, 8553-8557.
- [22] Bao Z., Yu L., Ren Q., Lu X., Deng S., Adsorption of CO₂ and CH₄ on a magnesium-based metal organic framework, *Journal of Colloid and Interface Science* 2011, 353, 549-556.
- [23] Liang Z., Marshall M., Chaffee A.L., CO₂ adsorption, selectivity and water tolerance of pillared-layer metal organic frameworks, *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, 132, 305-310.

Synthesis of Metal-Organic Framework Structures as Effective Carbon Dioxide Sorbents

In the presented article were shown preliminary experiences in building a research base in the subject of innovative porous materials - metal-organic framework structures (MOFs). These materials can be applicable in adsorptive capture and separation of carbon dioxide. These structures are hybrids of metals or metal building units and organic ligands as linkers. Within the article there were presented and conducted reconstructive procedures of synthesis of several MOFs. MOF-5 is composed of zinc acetate molecules connected with terephthalate ligands in cubic macroparticles which create a 3D porous structure. MOF-199 shows quite similar construction with exception of replacement of terephthalate linker by benzenetricarboxylate ligand. Zn-MOF-74 and Mg-MOF-74 present a 2D structure appearing as tunnels built by connecting metals with dihydroxyterephthalate ligand. Last synthesized group of MOFs is Me₂(BDC)₂Dabco, where Me is Ni, Zn or Mg. Structure of these materials is similar to pillared clays (such as bentonites), with layers constructed by metals and terephthalic acid ligands which are pillared by molecules of diazabicyclooctane. Within the article were presented results of thermal stability of synthesized samples, in order to determine its suitability to the technological processes. The most important part of this paper is determination of adsorption capacities of synthesized samples relative to the carbon dioxide as an adsorbate in temperature of 25°C and at atmospheric pressure.

Keywords: adsorption, carbon dioxide separation, metal-organic framework structures