

Kjenes, Mats

Potensielle adsorpsjonsteknikker for fangst og separasjon av CO₂ med MOF

Bacheloroppgave i MLREAL

Veileder: Ali, Daniel

April 2022

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

Fakultet for naturvitenskap

Institutt for kjemi



NTNU

Kunnskap for en bedre verden

SAMMENDRAG

Dagens samfunn er for tiden dominert av gass- og kullkraftverk, og vil være det i den overskuelige fremtiden. I nyere tid har det dermed blitt rettet en del forskning mot materialer som kan fange og separere CO₂ fra industrielle prosesser. Et materiale som har fått spesielt mye oppmerksomhet de siste årene når det gjelder fangst av CO₂ er metal-organic framework (MOF), som er et porøst materiale som består av metallioner koblet sammen via organiske ligander. Det har i denne oppgaven blitt sett på fire forskjellige adsorpsjonsteknikker for å separere CO₂ fra MOFene for å sende CO₂ til lagring. Dette er Pressure (PSA), Vacuum (VSA), Temperature (TSA) og Vacuum-Temperature Swing Adsorption (VTSA), der TSA er den mest energieffektive teknikken, mens VTSA gir best utbytte og renhet. Som adsorbent har Mg-MOF-74 vist gode resultater knyttet til høy selektivitet av CO₂ over N₂. Mye fokus har vært rettet mot å forbedre resultatene til dette materialet slik at det kan anvendes i industrien. Dette kan gjøres ved å effektivisere adsorpsjonsteknikkene med hensyn på utbytte, renhet og energiforbruket, samt å bytte ut de organiske ligandene med andre forbindelser som er billigere og tilbyr et større overflateareal.

INNHALDSFORTEGNELSE

<i>Sammendrag</i>	1
1 Introduksjon	3
2 Teori	4
2.1 <i>Generell oversikt</i>	4
2.2 <i>MOF-74</i>	5
2.3 <i>CO₂ separasjon og fangst</i>	6
2.3.1 <i>Gode egenskaper for CO₂ adsorpsjon</i>	6
2.3.2 <i>Etterforbrenningsprosessen</i>	7
2.3.3 <i>Adsorpsjonsteknikk</i>	8
2.3.4 <i>Karbonfangstenheter</i>	7
3 Diskusjon	9
4 Konklusjon	13
5 Referanser	14

1 INTRODUKSJON

Global oppvarming på grunn av økt mengde drivhusgasser i atmosfæren er en av de største utfordringene verden står ovenfor i dag. Den Europeiske unionen har som mål at alle medlemsland skal kutte minst 55% av alle drivhusgassutslipp, og dette er en nødvendighet dersom målene i Parisavtalen skal være oppnåelig (1). En strategi for å oppnå disse målene er ved å investere i grønne energikilder som solceller og vindmøller. Det viser seg derimot å være vanskeligere enn først antatt å skifte til slike energikilder ettersom de ikke er effektiv nok til å dekke verdens energibehov, og det kan derfor virke som at fossilt brensel vil være hovedkilden til energien produsert i den overskuelige fremtiden (2). En alternativ måte å løse problemet på er å rense den allerede etablerte industrien, som kull- og oljekraftverk. Dette kan gjøres ved å fange CO₂ fra etterforbrenningsprosessen i porøse materialer, slik at den kan transporteres og lagres under jorden, der det ikke slippes ut til atmosfæren. Et eksempel på slike porøse materialer er metal-organic framework (MOF), som er forbindelser som består av metalliske sentere koblet sammen med organiske linkere som tilsammen danner et tredimensjonalt kompleks med høyt overflateareal (3). Selv om fagområdet er relativt nytt, finnes det en del gode resultater knyttet til separasjon og fangst av CO₂ med bruk av MOF'er, men disse har ikke blitt testet omfattende i industrien enda (4). Dersom det viser seg at det finnes en effektiv måte å skille MOF og CO₂ på etter at den har blitt adsorbent slik at den så kan transporteres for lagring under jorden, vil dette ha en enorm påvirkning på energiindustrien (4). I stedet for å legge ned gamle kull- og oljekraftverk og bygge store områder med vindmølleparker og solceller, kan de gamle kraftverkene modifiseres slik at de inneholder enheter hvor MOF kan separere og fange CO₂ som blir produsert fra etterforbrenningsprosessen (5).

Til tross for at MOF virker som et lovende materiale til å separere og fange CO₂ (2), mangler det omfattende testing rundt hvilke adsorpsjonsteknikk som gir best utbytte og renhet samtidig som den er energieffektiv, der adsorpsjonsteknikker er separasjonen av adsorbenten og adsorbatet ved å utnytte at adsorpsjonskapasiteten varierer basert på trykk og temperatur (6). En adsorbent er et materiale som adsorberer en forbindelse, mens adsorbatet er forbindelsen som blir adsorbent av adsorbenten. Likevel har det blitt utgitt flere vitenskapelige artikler de siste årene som ser på dette (7), og det er med utgangspunkt i denne forskningen at følgende problemstilling vil bli diskutert,

Hvilken adsorpsjonsteknikk har de beste industrielle forutsetningene til å fange og separere CO₂ fra etterforbrenningsprosessen ved hjelp av Mg-MOF-74

For å svare på denne problemstillingen, vil det først bli lagt frem teori om MOF. Denne delen tar for seg en generell oversikt over MOFer, litt mer spesifikk informasjon om MOF-74, karbonfangstenheter og forholdene i prosessen etter at forbrenningen har inntruffet. Etter dette vil problemstillingen bli diskutert i lys av presentert teori, der det til slutt vil komme en konklusjon.

2 TEORI

2.1 GENERELL OVERSIKT

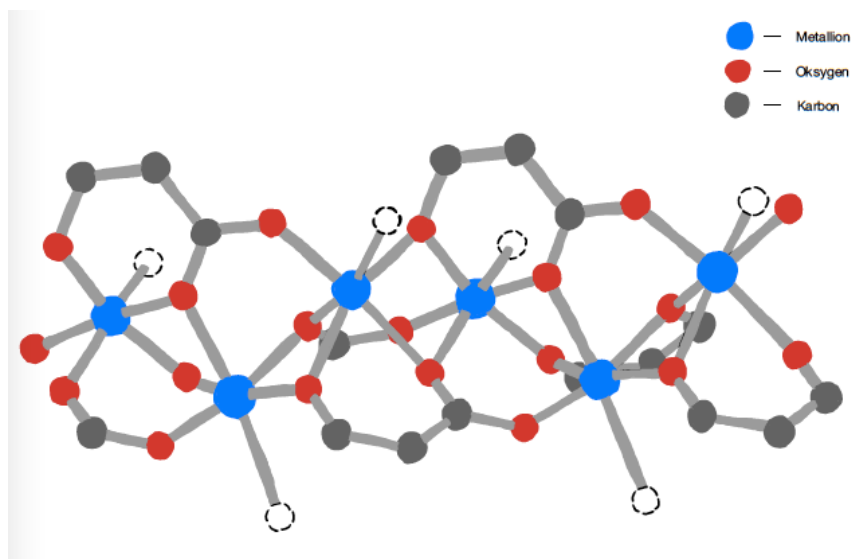
Metal-organic framework (MOF) er en sammensatt forbindelse som består av metallioner eller en klynge av metallioner og organiske ligander, kalt linkere (8). Metallionene kalles for uorganiske sentere og er ofte formert *in situ* (8). Flere uorganiske sentere er ofte koblet sammen til metallklynger ved hjelp av ikke-metalliske bindinger, som f.eks. M-O-M eller M-O-C-O-M (9). Disse metall klyngene kalles secondary building units (SBU), og er en sentral byggestein i MOFer (9). SBUene er sammenkoblet gjennom de organiske linkerene, og tilsammen danner disse en komplekse to- eller tredimensjonale strukturer, der de vanligste linkerene er karboksylater og nitrogen-holdige heterosykliske forbindelser (8). Ettersom lengden og formen på koblingen til linkerene kan variere, gir dette opphav til et enormt antall forskjellige sammensetninger av MOFer (10). Små forskjeller i strukturen kan føre til store endringer i egenskapene (som f.eks. porestørrelse, porøsitet og overflateareal), hvilke gjør de veldig attraktive (10). De kan altså justeres enkelt til å passe bedre til sitt formål, som f.eks. CO₂ fangst (11).

Det er mange egenskaper som er karakteristisk for MOFer, blant annet svært stort overflateareal og høy porøsitet. Overflatearealet til en MOF kan nå opp mot 10 000 m² g⁻¹ og porøsiteten kan bli rundt 90%, noe som er svært gode verdier sammenlignet med andre materialer med lignende egenskaper som f.eks. zeolitter og aktivert karbon (8), der zeolitter kan ha et overflateareal på opptil 800 m² g⁻¹ (12). Et åpent metall-sete oppstår når koordinasjonstallet til et kompleks er lavere enn normalt, f.eks. et oktaedisk kompleks som vanligvis har koordinasjonstall 6, vil bare være bundet til 5 oksygenatomer/ligander. Dette resulterer i et «ledig» sete på metallionet som

kan fungere som et punkt der reaksjoner kan forekomme, og disse setene oppstår ofte på SBUene.

2.2 MOF-74

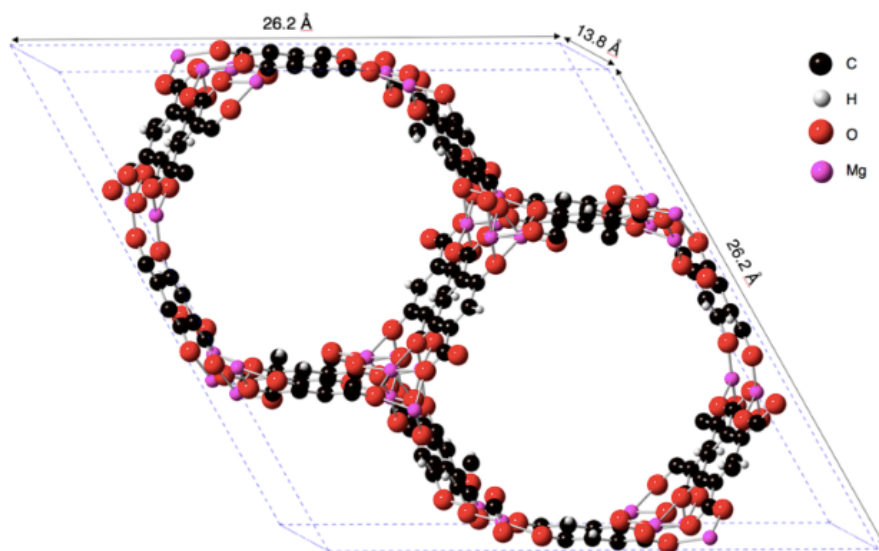
MOF-74 er en MOF-familie som har den molekylære formen $M_2(\text{DOBDC})$, der de uorganiske sentrene er toverdig metallion (Mg, Co, Ni, Zn, ...) og linkerene er DOBDC (2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate) (11). SBUene i MOF-74 består av 6 uorganiske sentre som er sammenkoblet via oksygen og karbon atomer (13), se figur 1. Hvert uorganiske senter er bundet til 5 oksygenatomer, hvilke betyr at det oppstår et åpent metall-sete på hvert metallion ettersom de er oktaedriske komplekser (13). På grunn av de aromatiske linkerene får MOF-74 en ubøyelig krystallinsk struktur som resulterer i mange åpne metall-seter og høy porøsitet (11). Dette er grunnen til at MOF-74 familien ansees som en av de mest lovende MOFene for adsorpsjon av CO_2 (11).



Figur 1: SBUen til MOF-74 der ett åpent metall-sete er koordinert til hvert uorganiske senter, hvilke fullfører den oktaedriske koordinasjonen til metallionene. Blå kuler er metallioner, røde kuler er oksygenatomer, grå kuler er karbonatomer og de åpne metall-setene er indikert ved stiplet svart linje. Inspirasjon er tatt fra K ok am-Demir et al. (13).

Det metallionet som gir best resultater for CO_2 adsorpsjon i MOF-74 familien er Mg^{2+} (14). Strukturen til denne MOFen er basert p a at liganden, DOBDC, danner en bikubelignende struktur hvor SBUene sitter i skj eringspunktet mellom ligandene, se figur 2. Dette gir en

porøs struktur med store endimensjonale porer på omtrent 12 Å i diameter (15), og et overflateareal på 1782 m² g⁻¹ (11). Under standard betingelser (1 bar, 298 K) adsorberer Mg-MOF-74 totalt 8.48 mmol CO₂ per gram MOF (14), hvilke er den høyeste oppnådde mengden av alle MOFer (16). I tabell 1 er mengde adsorbent CO₂ for 3 forskjellige MOFer og 1 zeolitt gitt for sammenligning med Mg-MOF-74.



Figur 2: Overordnet struktur til Mg-MOF-74. Reprinted (adapted) with permission from Alonso G, Bahamon D, Keshavarz F, Giménez X, Gamallo P, Sayós R. Density Functional Theory-Based Adsorption Isotherms for Pure and Flue Gas Mixtures on Mg-MOF-74. Application in CO₂ Capture Swing Adsorption Processes. The Journal of Physical Chemistry C. 2018;122(7):3945-57. Copyright 2018 American Chemical Society.

Tabell 1: Oversikt over adsorbent mengde CO₂ av forskjellige MOFer. Verdiene er hentet fra Keskin et al. (14).

Adsorbent	Forhold	Adsorbent mengde [<i>mmol g</i> ⁻¹]
Mg-MOF-74	298 K, 1 bar	8.48
Co-MOF-74	298 K, 1 bar	7.55
bio-MOF-11	298 K, 1 bar	4.00
Zeolite 13X	298 K, 1 atm (1.013 bar)	4.70

2.3 CO₂ SEPERASJON OG FANGST

2.3.1 GODE EGENSKAPER FOR CO₂ ADSORPSJON

Det er mange aspekter som påvirker et materiale sin evne til å adsorbere CO₂, der en av de viktigste egenskapene er antall aktive seter som kan vekselvirke med CO₂, som er essensielt dersom materialet skal kunne adsorbere CO₂ (9). Dette er viktig fordi flere aktive seter fører til at flere CO₂ molekyler kan binde seg til materialet, som vil øke effektiviteten (9). En annen egenskap som er fordelaktig er porøsiteten til materialet, som bør være så høy som mulig (8). Årsaken til dette er at høy porøsitet fører til at materialet kan adsorbere flere CO₂ molekyler før den blir mettet, hvilke er gunstig når en høy adsorpsjonskapasitet er ønskelig (8). I tillegg er et stort overflateareal fordelaktig på grunnen av at det ofte øker antall aktive seter, som fører til at mer CO₂ kan adsorberes effektivt (11). Høy selektivitet av CO₂ er også særdeles viktig når CO₂ skal separeres fra en gassmiks som består av flere komponenter (17). I karbonfangst og lagring er renheten av CO₂ viktig, og derfor er det også viktig at CO₂ blir selektivt adsorbent over andre gasser i en gassmiks (17). Høy selektivitet vil også øke utbytte av adsorpsjonen, ettersom konsentrasjonen av CO₂ vil øke (17).

2.3.2 KARBONFANGSTENHETER

Prosessen som omhandler fangst og transport av CO₂ kalles «Carbon Capture and Storage» (CCS), og er delt inn i tre steg; fangst av CO₂, transport og lagring (5). Fangsten av CO₂ går ut på å separere CO₂ fra andre gasser som blir produsert av industrielle fabrikker, mens transporten fokuserer på å komprimere den separerte gassen og sende den til lagring ved hjelp av store rør, lastebiler, båter eller andre midler for transport (18). Den komprimerte gassen blir så transportert til passende sted hvor den kan lagres sikkert langt under bakken (18). Det mest utførende steget i denne prosessen er fangst av CO₂, ettersom mange industrielle fabrikker ikke har dette integrert i systemet. Det må derfor ettermonteres karbonfangstenheter på disse fabrikkene som inneholder teknologi som kan separere CO₂ fra røykgassen slik at den kan transporteres for lagring, og her kan MOF'er brukes som adsorbent i et samarbeid med en av adsorpsjonsteknikkene (5). Det har spesielt blitt sett på å implementere karbonfangstenheter for separasjon av CO₂ i etterforbrenningsprosessen ettersom det kan oppnås relativt enkelt i forhold til de andre prosesser (18).

2.3.3 FORHOLDENE I ETTERFORBRENNINGSPROSESSEN

Dersom det skal fjernes CO₂ fra en industriell prosess, kan dette skje under tre forskjellige steg i prosessen, der disse stegene er før forbrenningen, under forbrenningen og etter forbrenningen (18). Forskjellen på disse prosessene varierer i stor grad, men det er hovedsakelig sammensetningen av røykgassen og de termodynamiske forholdene (trykk og temperatur) som

endres (19), der røykgass er definert som gassen som utgår fra kraftverk og opp i atmosfæren. Som presisert i innledningen, vil denne oppgaven fokusere på adsorpsjon og separasjon av CO₂ fra gass etter at forbrenningen har skjedd ettersom det er denne prosessen som har fått størst interesse av forskere (7). Fangsten av CO₂ vil skje etter at røykgassen har kondensert, der temperaturen er på rundt 330 K (6). Gasstrømningen under etterforbrenningsprosessen vil også være enorm stor, der strømningshastigheten kan bli opp mot $550 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, men dette vil også variere fra prosess til prosess (3).

Røykgassen i etterforbrenningsprosessen består vanligvis av CO₂, H₂O og N₂, samt spor av nitrater og sulfater (20). Nitratene og sulfatene er svært reaktive forbindelser, så det er viktig at disse blir fjernet ved denitrifisering og avsvolving for å unngå forurensning på adsorbenten (18). Dersom ikke all SO₂ blir fjernet under avsvolvingen kan dette påvirke mengden CO₂ adsorbent av adsorbenten. Alonso et al. gjennomførte flere forsøk der han observerte mengde SO₂ adsorbent av Mg-MOF-74, der prosentvis mengde SO₂ i røykgassen ble variert (15). Det ble funnet at selv små mengder SO₂ kan ha store påvirkninger på mengde CO₂ adsorbent (15). Dersom røykgassen består av 0.002% SO₂ vil ikke dette ha store innvirkninger, men dersom mengden øker til 0.02% SO₂ vil adsorpsjonskapasiteten til Mg-MOF-74 nesten bli halvert (15). Dersom temperaturen øker over 330 K vil dette også gradvis øke selektiviteten til SO₂ over CO₂ (15).

2.3.4 ADSORPSJONSTEKNIKKER FOR FANGST AV CO₂

Ettersom mengden som blir adsorbent er sterkt avhengig av temperatur og trykk, er det mulig å endre opptaket av adsorbent ved å variere på disse verdiene (6). Tre teknikker som anvender dette er Pressure Swing Adsorption (PSA), Vacuum Swing Adsorption (VSA) og Temperature Swing Adsorption (TSA) (21). Prinsippet bak PSA er at relativt selektive materialer adsorberer en bestemt gass fra en gassmiks under relativt høyt trykk ved hjelp av en kompressor, ofte mellom 4 og 8 bar (22). Dette gjøres ved å tvinge gassen igjennom en pakket kolonne som inneholder adsorbenten for å øke kontakten mellom adsorbenten og gassen (22). Etter adsorbenten har blitt mettet, og resten av røykgassen fjernet, vil adsorbent desorberes ved å senke trykket, og gassen har dermed blitt separert fra gassmiks (19). Grunnen til at adsorbent skilles fra adsorbenten er fordi da kan adsorbenten mates inn i syklusen på nytt, og dette kalles å regenerere adsorbenten (19). Etter at gassen har blitt skilt fra adsorbenten kan den bli komprimert og sendt videre til lagring, mens adsorbenten blir gjenbrukt slik at syklusen kan starte på nytt (15). VSA bruker det samme prinsippet som PSA, bare at adsorbenten adsorberer

gassen under nesten standard trykk (maks rundt 1.5 bar), istedenfor relativt høyt trykk, og regenereres under vakuum ved hjelp av en vakuumpumpe (ned til rundt 0.1 bar) (15), (23).

Den tredje adsorpsjonsteknikken er TSA og utnytter at effektiviteten til adsorpsjonen også er avhengig av temperaturen (24). På grunn av at adsorpsjon er en eksoterm prosess, gir Le Chatelier's prinsipp at dersom temperaturen øker, vil systemet motvirke dette ved å desorbere adsorbatet, som er en endoterm prosess (6). Generelt starter prosessen med å kjøle ned gassmiksen til ca. 313 K (15), for så å mate den inn i en kolonnen hvor det ligger en adsorbent som vil adsorbere den selektive gassen (21). Når adsorbenten er mettet vil den bli regenerert ved å øke temperaturen ved bruk av varm gass (luft eller nitrogen (21)) til vanligvis 373 – 433 K (15).

Ettersom TSA og VSA utnytter forskjellige egenskaper ved adsorpsjon vil det være mulig å kombinere disse prosessene for å få maksimert utbytte av CO₂ (25). Vacuum Temperature Swing Adsorption (VTSA) kombinerer de to teknikkene ved å adsorbere adsorbatet ved et bestemt trykk og temperatur, også gjennomføre desorpsjonen ved lavere trykk og høyere temperatur (15). Et eksempel på disse verdiene er at adsorpsjonen skjer ved 1 atm (~1 bar) og 313 K, og desorpsjonen gjennomføres ved 0.1 atm (~0.1 bar) og 373 K (15).

3 DISKUSJON

De siste årene har bruk av MOF'er i karbonfangst fått større oppmerksomhet. For å optimalisere karbonfangst med hensyn på utbytte, renhet og energieffektivitet har forskjellige adsorpsjonsmetoder blitt studert, i tillegg har forskjellige modifikasjoner av Mg-MOF-74 blitt undersøkt for å prøve å øke adsorpsjonskapasiteten. I denne diskusjonen skal først de konvensjonelle adsorpsjonsteknikkene bli sammenlignet med hensyn på forholdene under etterforbrenningsprosessen, for så å se på forskjellige varianter av Mg-MOF-74, og hvordan disse påvirker adsorpsjonskapasiteten.

De fleste forsøkene gjennomført angående CO₂ adsorpsjon ved Mg-MOF-74 er ofte simuleringer eller forenklede forsøk gjennomført på laben, hvilke betyr at resultatene kun indikerer hvor effektiv adsorpsjonen egentlig er. Et eksempel på dette er at temperaturen som blir undersøkt som oftest ligger rundt 273 – 298 K, hvilke er lavere enn temperaturen til røykgassen der ettermontering av karbonfangsenheter mest sannsynlig vil bli implementert,

som er på rundt 330 K (6). Dette betyr at de målte verdiene for adsorpsjonskapasiteten er noe høyere enn hva de reelle verdiene ville ha vært, på grunn av at adsorpsjon er eksoterm (6). Et annet eksempel er sammensetningen av røykgassen, som vanligvis består av ca. 15% CO₂ og resten N₂ i forsøk og simulering (6). Dette gjenspeiler ikke virkeligheten, ettersom røykgassen også kan inneholde vanndamp og spor av NO_x og SO₂, fordi selv om NO_x og SO₂ skal ha blitt fjernet under denitrifisering og avsvolving er det mulig at ikke alt blir fjernet. Alonso et al. har allerede vist at tilstedeværelsen av SO₂ kan påvirke opptaket av CO₂, hvilke betyr at det kan fortsatt være mange faktorer vi ikke vet hvordan vil påvirke adsorpsjonskapasiteten (15).

Selv om PSA er en svært mye brukt adsorpsjonsteknikk i industrien er det en del utfordringen knyttet til denne prosessen og separasjon av CO₂ fra røykgassen, deriblant den enorme mengden gasstrømningen (15). Alonso et al. trekker frem at det kan bli svært vanskelig å komprimere store mengder med røykgass ettersom gasstrømningen kan bli svært stor (15), og dette bekrefter også Hedin et al. som komme til den samme konklusjonen, og legger i tillegg til at det mest sannsynlig også vil bli for dyrt (6). Utbytte og renheten for en PSA prosess som hadde en syklus på 135 s var på henholdsvis 56.1% og 99.0% (26). Noen kraftverk opererer derimot med noe høyere trykk enn standardtrykk ettersom det er fordelaktig for noen prosesser, og trykket for slike kraftverk kan nå opp mot 300 bar (27). I slike kraftverk vil det muligens være enklere å implementere karbonfangstenheter i etterforbrenningsprosessen med PSA som adsorpsjonsteknikk, ettersom ytterligere energi for å øke trykket ikke er nødvendig fordi trykket allerede er høyt (6).

VSA har gode industrielle forutsetninger for å kunne fange og å separere CO₂. Hovedgrunnen til dette er fordi at VSA bruker mindre energi enn PSA, ettersom det blir bukt en vakuumpumpe for å redusere trykke, kontra en kompressor for å øke trykket. I en studie gjort av Monenco ble det bestemt at en kompressor brukte totalt 200 MW for å øke trykket i en PSA prosess, mens vakuumpumpen i en VSA prosess brukte 43 MW, som tilsvarer en forskjell på 465% (23). I tillegg demonstrerte Zhang et al. at VSA kan få et godt utbytte og renhet av adsorbent CO₂, på henholdsvis over 70% og over 90% (23), hvilke er bedre enn for PSA.

Akkurat som VSA har TSA også gode forutsetninger når det gjelder å separere og fange CO₂, som god energieffektiv og bra utbytte og renhet. Ben-Mansour og Quasem har derfor prøvd å optimalisere TSA prosessen ved simulering slik at den får mest mulig utbytte og renhet på kortest mulig tid ved bruk Mg-MOF-74 (25). De tok for seg en TSA prosess med 4 steg, der

stegene er å mate røykgassen inn i kolonnen, adsorbere CO₂, oppvarming (regenerering) og nedkjøling (klargjøring til neste syklus) (25). Det optimale tidsbruket ble bestemt til å være 200 s for oppvarming og 400 s for nedkjøling, hvilke resulterte i et strømforbruk på 663.8 kWh per tonn CO₂ (25). Dette gav et utbytte på 86.5% og en renhet på 96.22%, hvilke er veldig lovende verdier med tanke på det rimelige strømforbruket (25). Sammenligner vi dette med verdiene fra de andre adsorpsjonsteknikkene er dette bedre utbytte i tillegg til å være mer energieffektiv.

Fordelen med at TSA kan regenerere adsorbenten med varm luft er at det er enklere å sette opp, kontra å endre trykket som blir gjort i PSA/VSA. Dette gir TSA en fordel over disse adsorpsjonsteknikkene, ettersom det er en mindre energikrevende prosess (6). Ulempen med å varme adsorbentene på denne måten derimot er at gasser har veldig lav varmekapasitet, som betyr at det vil trenge store mengder luft for å varme adsorbentene tilstrekkelig (21). Kjølningen kan skje på forskjellige måter, men den måten som bruker minst energi vil være å kjøle ned adsorbentene ved å vekselvirke naturlig med omgivelsene (25).

Den adsorpsjonsteknikken som gir best utbytte og renhet er VTSA. På grunn av at denne teknikken kombinerer både temperatur og trykkavlastning får den en svært effektiv måte å desorbere CO₂ fra MOFen. Dette viser arbeidet til Ben-Mansour og Qasem, der VTSA har bedre utbytte og renhet enn både TSA og VSA (25). Problemet med VTSA er at det er svært energikrevende, ettersom den kombinerer både temperaturøkning og trykkavlastning til å desorbere CO₂. Dette betyr at dersom man kun fokuserer på energiutbytte fra kraftverket, vil TSA vil være ett bedre valg som adsorpsjonsteknikk enn VTSA, selv om TSA har dårligere utbytte og renhet. I et forsøk gjennomført av Tlili et al. ble utbyttet og renheten til adsorpsjon av CO₂ ved zeolitt 13-APG med de forskjellige teknikkene TSA, VSA og VTSA sammenlignet. Resultatet er gitt i tabell 2, og viser at VTSA har de beste verdiene for utbytte og renhet.

Tabell 2: Oversikt over utbytte og renhet av CO₂ ved forskjellige adsorpsjonsprosesser. VSA gjennomførte regenerering ved p = 3 kPa, TSA gjennomførte regenerering ved T = 443 K og VTSA gjennomførte regenerering ved p = 3kPa og t = 403 K (25).

Prosess	Utbytte [%]	Renhet [%]
VSA	78.6	78.4
TSA	78.1	91.6
VTSA	98.2	94.0

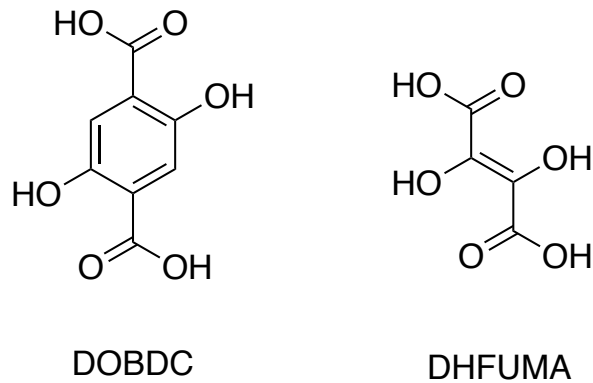
Til tross for at forsøket ble gjennomført på en zeolitt og ikke er MOF er dette en god indikasjon på hvor effektiv de forskjellige adsorpsjonsteknikkene vil være. Dette bekrefter også forskningen til Alonso et al. som gjennomførte de samme teknikkene med Mg-MOF-74 som adsorbent, og fant at VTSA hadde en bedre arbeidskapasitet enn de andre teknikkene. Han konkluderer altså med at VTSA er den mest lovende teknikken for CO₂ adsorpsjon (15).

Ettersom de konvensjonelle adsorpsjonsteknikkene viser seg å være litt mer kostelige enn først antatt, har andre mer rimelige teknikker begynt å bli vurdert som potensielle kandidater (5). En av disse kandidatene er «magnetfelt-responderende adsorpsjon», som er en adsorpsjonsteknikk som benytter et magnetisk felt til å inducere CO₂ fangst (5). Denne teknikken er et konsept som ikke har blitt testet ut i stor grad enda, og er trolig ikke kompatibel med de mest brukte adsorbentene som Mg-MOF-74 og Zeolitt 13X, men ser ut til å være mindre energikrevende enn dagens teknikker (5).

Mengden adsorbent CO₂ er ikke bare avhengig av adsorpsjonsteknikkene, men også av adsorbenten, og derfor har forskjellige modifikasjoner av Mg-MOF-74 blitt undersøkt for å maksimere adsorpsjonskapasiteten. Mg-MOF-74 har et relativt lite overflateareal sammenlignet med andre MOF'er, og Witman et al. prøvde derfor å bytte ut linkerene (DOBDC) med linkere som var lengre for å øke størrelsen på porene (11) og dermed overflatearealet i håp om at dette ville øke adsorpsjonskapasiteten. Dette viste seg imidlertid å gi dårligere resultater enn først antatt, ettersom at de kom frem til at MOF-74 med lengre ligander hadde et lavere gravimetrisk opptak av CO₂ enn den originale linkerene DOBDC (11). Grunnen til at adsorpsjonskapasiteten ble dårligere ved bruk av disse linkerene er trolig på grunn av romlig og gravimetrisk fortykning av metall-setene, som er svært viktig for adsorpsjon av CO₂ (11). Dette indikerer at større porer og overflateareal ikke nødvendigvis medfører at adsorpsjonsopptak blir høyere, og at det er flere viktige faktorer som man må ta til betraktning.

Et annet problem knyttet til MOF-74 er prisen på de aromatiske ligandene som er brukt som linkere. Ser man på hvor mye det koster å kjøpe inn råvarene for denne MOF'en kan man neglisjere prisen av saltet, ofte MgCl₂, fordi DOBDC koster så mye i forhold (11). Generelt så koster lange aromatiske ligander mer enn korte alifatiske forbindelser, så det har dermed blitt foreslått å bytte ut DOBDC med DHFUMA (2,3-dihydroxyfumarate) (11). Dette er en alifatisk forbindelse som ligner på DOBDC i struktur, men er mer tilgjengelig på markedet, hvilke gjør det til en attraktiv linker i Mg-MOF-74 (11). Den nye linkerene er derimot ikke

like effektiv ved trykk høyere enn 1 bar, ettersom porene blir mettet fortere fordi linkerene er kortere. Siden høyere trykk er ønskelig ved adsorpsjon betyr det at DOBDC er å foretrekke over DHFUMA, til tross for at det er en rimeligere ligand. Strukturen til både DHFUMA og DOBDC er gitt i figur 3.



Figur 3: Strukturen til de to linkerene DOBDC (venstre) og DHFUMA (høyre)

En annen ulempe med MOFer er at det er ingen klar måte å masseprodusere de på. Dagens metoder for å syntetisere MOFer med krystallinske egenskaper og høyt utbytte er ofte svært energikrevende og langsomme (5). Dersom MOFer skal bli brukt som adsorbenter i karbonfangstenhetene er det viktig at det kommer en metode som gjør det enklere å masseprodusere de på en industriell skala. Aniruddha et al. trekker også frem at det finnes noen nye og lovende metoder, som f.eks mikrobølgeassistert solvotermisk syntese, men at disse ikke har fått nok omfattende testing enda (5).

4 KONKLUSJON

Det har i denne teksten blitt sett på hva som skal til for at CO₂ skal kunne bli fanget og separert fra etterforbrenningsprosessen under industrielle forutsetninger ved adsorpsjonsteknikkene PSA, VSA og TSA og Mg-MOF-74 som adsorbent. PSA er den adsorpsjonsteknikken som virker minst lovende for CO₂ fangst og separasjon. Det viser seg at denne teknikken er mest energikrevende, fordi det må komprimeres store mengder røykgass, ettersom gasstrømningen er svært stor. VSA og TSA viser derimot lovende resultater angående energikostnader og utbytte. VSA bruker vakuumpumpe for å redusere trykket under regenerering, hvilke bruker mindre energi enn en kompressor som blir brukt i PSA. I TSA blir temperaturen økt for å initiere desorpsjonen, og dette bruker også relativt lite energi. En fordel med TSA er at denne teknikken

kan bruke varm luft til å varme adsorbenten, hvilke er mindre energikrevende enn både PSA og VSA. En måte å forbedre utbyttet og renheten på er ved å kombinere VSA og TSA til VTSA. Denne adsorpsjonsteknikken gir bedre resultater, men brukte i gjengjeld mer energi på grunn av at både trykket og temperaturen må endres. Dette betyr at dersom utbytte og renhet er i fokus er VTSA den mest aktuelle teknikken, men dersom man skal være mest mulig energieffektiv er TSA den mest lovende teknikken, selv om også denne bruker en mer energi enn ønskelig. På grunn av denne energikostnaden har også forskerne begynt å se på andre metoder som bruker enda mindre energi for separasjon, som magnetfelt-responderende adsorpsjon.

Mg-MOF-74 har gode resultater knyttet til eksperimentelle forsøk og simuleringer, men har også en del problemer. Ettersom at de organiske ligandene er svært dyre har det blitt forsøkt å bytte disse ut med billigere linkere som DHFUMA. Dette viser seg å være vanskelig ettersom denne liganden fører til at lavere adsorpsjonskapasitet grunnet mindre porer og overflateareal.

5 REFERANSER

1. Commission E. 2030 climate & energy framework 2020 [updated September17.03.22]. Available from: https://ec.europa.eu/clima/eu-action/climate-strategies-targets/2030-climate-energy-framework_en.
2. Ding M, Flaig RW, Jiang H-L, Yaghi OM. Carbon capture and conversion using metal–organic frameworks and MOF-based materials. *Chemical Society Reviews*. 2019;48(10):2783-828.
3. Wang Q, Astruc D. State of the Art and Prospects in Metal–Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chemical Reviews*. 2020;120(2):1438-511.
4. Al Obeidli A, Ben Salah H, Al Murisi M, Sabouni R. Recent advancements in MOFs synthesis and their green applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(4):2561-93.
5. Aniruddha R, Sreedhar I, Reddy BM. MOFs in carbon capture-past, present and future. *Journal of CO2 Utilization*. 2020;42:101297.
6. Hedin N, Andersson L, Bergström L, Yan J. Adsorbents for the post-combustion capture of CO2 using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption. *Applied Energy*. 2013;104:418-33.
7. Demir H, Aksu GO, Gulbalkan HC, Keskin S. MOF Membranes for CO2 Capture: Past, Present and Future. *Carbon Capture Science & Technology*. 2022;2:100026.
8. Lin Y, Kong C, Zhang Q, Chen L. Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and Methane Storage. *Advanced Energy Materials*. 2017;7(4):29.
9. Ha J, Lee JH, Moon HR. Alterations to secondary building units of metal–organic frameworks for the development of new functions. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2020;7(1):12-27.
10. Zhu Q-L, Xu Q. Metal–organic framework composites. *Chem Soc Rev*. 2014;43(16):5468-512.
11. Witman M, Ling S, Gladysiak A, Stylianou KC, Smit B, Slater B, et al. Rational Design of a Low-Cost, High-Performance Metal–Organic Framework for Hydrogen Storage and Carbon Capture. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121(2):1171-81.
12. Möller K, Bein T. Mesoporosity – a new dimension for zeolites. *Chemical Society Reviews*. 2013;42(9):3689.
13. Kökçam-Demir Ü, Goldman A, Esrafilı L, Gharib M, Morsali A, Weingart O, et al. Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks: design and applications. *Chemical Society Reviews*. 2020;49(9):2751-98.
14. Keskin S, Van Heest TM, Sholl DS. Can Metal-Organic Framework Materials Play a Useful Role in Large-Scale Carbon Dioxide Separations? *ChemSusChem*. 2010;3(8):879-91.
15. Alonso G, Bahamon D, Keshavarz F, Giménez X, Gamallo P, Sayós R. Density Functional Theory-Based Adsorption Isotherms for Pure and Flue Gas Mixtures on Mg-MOF-74. Application in CO2 Capture Swing Adsorption Processes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018;122(7):3945-57.

16. Britt D, Furukawa H, Wang B, Glover TG, Yaghi OM. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites. *PNAS*. 2009;106(49):20637 - 40.
17. Avci G, Erucar I, Keskin S. Do New MOFs Perform Better for CO₂ Capture and H₂ Purification? Computational Screening of the Updated MOF Database. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(37):41567-79.
18. Osman AI, Hefny M, Abdel Maksoud MIA, Elgarahy AM, Rooney DW. Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2021;19(2):797-849.
19. Chao C, Deng Y, Dewil R, Baeyens J, Fan X. Post-combustion carbon capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;138:110490.
20. Wu X, Wang M, Liao P, Shen J, Li Y. Solvent-based post-combustion CO₂ capture for power plants: A critical review and perspective on dynamic modelling, system identification, process control and flexible operation. *Applied Energy*. 2020;257:113941.
21. Tlili N, Grévillet G, Vallières C. Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2009;3(5):519-27.
22. Sircar S. Pressure Swing Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002;41(6):1389-92.
23. Zhang J, Webley PA, Xiao P. Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas. *Energy Conversion and Management*. 2008;49(2):346-56.
24. Bonjour J, Chalfen J-B, Meunier F. Temperature Swing Adsorption Process with Indirect Cooling and Heating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2002;41(23):5802-11.
25. Ben-Mansour R, Qasem NAA. An efficient temperature swing adsorption (TSA) process for separating CO₂ from CO₂/N₂ mixture using Mg-MOF-74. *Energy Conversion and Management*. 2018;156:10-24.
26. Ben-Mansour R, Bamidele OE, Habib MA. Evaluation of Mg-MOF-74 for post-combustion carbon dioxide capture through pressure swing adsorption. *International Journal of Energy Research*. 2015;39(15):1994-2007.
27. Franco A, Diaz AR. The future challenges for “clean coal technologies”: Joining efficiency increase and pollutant emission control. *Energy*. 2009;34(3):348-54.