



DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

## MASTEROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering:

Lektorutdanning for trinn 8-13  
Fordypning realfag (Kjemi og  
matematikk)

Vårsemesteret, 2022

Åpen

Forfatter: Håkon Olsen Bru

.....  
(signatur forfatter)

Fagansvarlig: Kåre Bredeli Jørgensen

Veileder: Kåre Bredeli Jørgensen

Tittel på masteroppgaven:

Gass-separasjon og CO<sub>2</sub>-fangst med organiske «bur»-molekyler

Engelsk tittel:

Gas separation and CO<sub>2</sub> capture with organic cage molecules

Studiepoeng: 30

Emneord:

Pillar[n]aren, metallorganisk rammeverk  
(MOF), gass-separasjon, adsorpsjon med  
bur-molekyler, CO<sub>2</sub>-fangst og lagring  
(CCS)

Sidetall: 49

+ vedlegg/annet: 2

Stavanger,

15.06.2022

---



# FORORD

Denne oppgaven er skrevet med bakgrunnen i et nytt prosjekt ved Universitetet i Stavanger på porøse væsker til bruk av gass-separasjon og karbon fangst. Det å ha fått arbeide med et tema som er knyttet til klimaproblematikken har gjort arbeidet ekstra interessant og verdsatt.

Stor takk til Kåre Bredeli Jørgensen for god hjelp og nyttige råd gjennom hele arbeidet.

# SAMMENDRAG

Formålet med denne hovedoppgaven er å gi en innføring i bur-molekyler og deres potensiale for bruk i gass-separasjoner, hovedsakelig separasjon av klimagassen CO<sub>2</sub>. Oppgaven starter med å fastsette viktigheten og potensialet for karbon fangst og lagring (CCS) etterfulgt av generelle prinsipper for adsorpsjon, som er prosessen bur-molekyler hovedsakelig er tiltenkt for i gass-separasjoner. Bruk av bur-molekyler til membranseparasjon er ikke tatt med. Deretter gis det innsyn i metoder for CO<sub>2</sub>-fangst (CCS) som allerede eksisterer eller som i det minste er blitt testet i større skala, for så å omtale deres styrker og svakheter. Noen av disse svakhetene er knyttet til helsefare for kjemikalier og vanskelig implementering i industri, men felles for dem alle er store kostnader samt redusering av effektivitet til kraftproduksjon/industri.

Videre blir bur-molekylers prinsipper for bruk i adsorpsjon forklart, etterfulgt av presentasjon av MOFer og pillar[n]arener, som er de bur-molekylene det blir fokusert på. For bur-molekylene er egenskapene stabilitet, adsorpsjonsselektivitet, vert-gjest kjemi og porer de som har hatt mest litteratur tilknyttet seg, og derfor mest omtalt også her. Syntese og andre egenskaper blir også nevnt for noen av dem, men ikke like stor grad.

Mot slutten tas det for eksempler med gass-separasjoner som er eksperimentelt utført, hvor resultater og sammenligninger dem imellom blir sett på. Det ble oppdaget konsensus i litteraturen for bur-molekyler at diameter til burene samt porer/hulrom på  $4,8 \text{ \AA} \pm 0,3 \text{ \AA}$  fungerer best for gass-separasjon av CO<sub>2</sub>. Og at NH-, OH- og karbonylgrupper på overflaten av bur-molekyler er de funksjonelle gruppene som så langt har vist å gi best adsorpsjonsselektivitet for CO<sub>2</sub>. Det ble også sett at det per dags dato ikke er utført noen storskala testing av CCS med bur-molekyler. Av pillar[n]arener er det pillar[5]aren som til nå ser ut som å være best kandidat for CCS.

# INNHALDSFORTEGNELSE

---

Forord.....	3
Sammendrag .....	4
Figurliste .....	6
Tabelliste .....	7
Akronymer og forkortelser.....	8
1 Innledning.....	9
2 Hvordan bruke adsorpsjon for gass-separasjon og metoder brukt for CCS utbredt i dag.....	10
2.1 Parametere og egenskaper for gass-separasjon ved bruk av porøse materialer.....	11
2.1.3 Selektivitet til adsorbenter .....	12
2.2 Metoder brukt for CCS som er utbredt per i dag .....	12
2.2.1 CO <sub>2</sub> fangst med amin-skrubbing.....	13
2.3 Utfordringer med allerede eksisterende metoder for CCS .....	17
3 Hvordan separere gass med bur-molekyler og MOF .....	18
3.1 Organiske bur-molekyler .....	19
3.2 Metallorganisk rammeverk (MOF) .....	19
3.2.1 Bruk av MOFs.....	21
4 Pillar[n]arener.....	22
4.1 Introduksjon til pillar[n]arener .....	22
4.2 Vert-gjest kjemi til pillar[n]arener .....	24
4.3 Selektivitet for Pillar[n]arener .....	27
4.3.1 Syntese av Pillar[5]aren .....	27
4.3.2 Termisk stabilitet for pillar[n]arener .....	28
5 Eksempler på eksperimentelt utførte gass-separasjoner med bur-molekyler .....	29
5.1 CO <sub>2</sub> -separasjon med et pillar[5]aren-basert supramolekylær organisk rammeverk (P5-SOF)	29
5.2 CO <sub>2</sub> -separasjon med Porøs molekylær krystall (PMC) bygget opp av makrosykliske cyclotetrabenzoin acetat.....	31
5.3 Propan og metan separasjon med Pillar[5]aren-baserte konjugerte mikroporøse polymerer	34
5.4 Adsorpsjon av gasser med PMC bygget opp av pillar[6]aren.....	35
5.5 CO <sub>2</sub> adsorpsjon og separasjon med MOF .....	36
5.6 CO <sub>2</sub> adsorpsjon med ZIF-8 MOF .....	36
5.7 Sammenhenger mellom bur-molekyler for adsorpsjon av CO <sub>2</sub> .....	37

6	Konklusjon.....	40
7	Litteratur.....	41
8	Vedlegg.....	50
A	Utsnitt av tabell med resultater for utførte adsorpsjoner av CO <sub>2</sub> ved bruk av forskjellige MOFer. 50	
B	Fordeling for porestørrelser kalkulert av nonlocal density functional theory (NLDFT) metode fra CO <sub>2</sub> adsorpsjonsisotermer for aktivert P5-SOF på 273 K. ....	51
C	Eksperimentelle gjennomslagskurver for gass-separasjon av N <sub>2</sub> og CH <sub>4</sub> .....	51

## FIGURLISTE

---

Figur 2.1	Prosessflytdiagram for CO <sub>2</sub> separasjon med bruk av kjemiske absorbenter .....	14
Figur 2.2	Forenklet diagram for før-forbrenning CO <sub>2</sub> -fangst .....	16
Figur 3.1	Enkeltkrystallrøntgen-strukturer til ZIF-8 .....	20
Figur 4.1	Sammenligning mellom pillar[n]aren og andre bur-molekyler .....	22
Figur 4.2	Forskjellige illustrasjoner av struktur til pillar[5]aren .....	24
Figur 4.3	Diameter for hulrommet gitt i ångstrøm (Å) for tre forskjellige pillar[n]arener ....	25
Figur 4.4	Eksempel på vert-gjest kjemi mellom en pillar[5]arene dimer og n-heksan .....	26
Figur 5.1	Representasjon av CO <sub>2</sub> -separasjon med bruk av P5-SOF .....	29
Figur 5.2	PMC oppbygget av cyclotetrabenzoin acetat .....	31
Figur 5.3	Diagram for renhet av utslippet N <sub>2</sub> fra kontinuerlig separasjon av CO <sub>2</sub> fra gassblanding med N <sub>2</sub> og CO <sub>2</sub> ved bruk av pulver dannet av PMC fra cyclotetrabenzoin acetat .....	33
Figur 5.4	Struktur til pillar[5]aren-basert konjugerte mikroporøse polymer og kurve forgjennomslagseksperiment for P5- CMP.....	34

# TABELLISTE

---

Tabell 2.1	Priser for CO <sub>2</sub> fangst brukt per i dag .....	17
Tabell 5.1	Oversikt inneholdende egenskaper og parametere for ytelse ved adsorpsjons i gass- separasjon for stoffer bygd opp av bur-molekyler samt tradisjonelle porøse stoffer.....	38

# AKRONYMER OG FORKORTELSER

---

CAPS	Hulrom-oppygd porøst materiale (cavity-assembled porous solid)
CCS	Karbon fangst og lagring (carbon capture and storage)
CCUS	Karbon fangst, utnyttelse og lagring (carbon capture, utilisation and storage)
CDR	CO <sub>2</sub> -fjerning (carbon dioxide removal)
CP	Koordinasjonspolymer (coordination polymer)
CP-MAS <sup>13</sup> C -NMR	Fast fase <sup>13</sup> C kjernemagnetisk resonans (cross-polarization magic angle spinning <sup>13</sup> C nuclear magnetic resonance)
FT-IR	Fourier-transformasjon infrarød spektroskopi
MAMS	Nettings-justerende molekylsil (mesh-adjustable molecular sieve)
MEA	2-aminoetan-1-ol
MOF	Metallorganisk rammeverk (metal-organic framework)
NOE	Kjerne Overhauser effekt (nuclear Overhauser effect)
P5-CMP	Pillar[5]aren-baserte konjugerte mikroporøse polymer (pillar[5]arene based conjugated microporous polymer)
PCC	Etter-forbrenning fangst (post combustion capture)
PMC	Porøs molekylær krystall (porous molecular crystal)
PSA	Trykksving adsorpsjon (pressure swing adsorption)
PSM	Etter-syntese modifikasjon (post-synthesis modification)
PXRD	Pulver røntgendiffraksjon (powder x-ray diffraction)
Q <sub>st</sub>	Isoterisk adsorpsjonsvarme (isotheric heat of adsorption)
S <sub>ads</sub>	Adsorpsjonsselektivitet
SOF	Supramolekylær organisk rammeverk (supramolecular organic framework)
TSA	Temperatursving adsorpsjon (temperature swing adsorption)
ZIF	Zeolitt imidazolot rammeverk (zeolitic imidazolate framework)



# 1 INNLEDNING

---

Forskere har gitt varslere for faren med den akselererende økende konsentrasjonen av CO<sub>2</sub> i atmosfæren på jorda.<sup>1</sup> Dette fordi CO<sub>2</sub> er en klimagass som bidrar til global oppvarming som fører til store negative konsekvenser for økosystemer for både dyr og mennesker på jorden. FNs klimapanel uttalte i deres sjette vurderingsrapport<sup>2</sup> i en modell utredet av dem, at utbygging av nye kullkraftverk uten CCS (karbon fangst og lagring) må kanselleres, og at eksisterende kraftverk er nødt for å ha ettermontering av CCS for at 2-gradersmålet skal være mulig å oppnå. Rapporten sier også at CDR (CO<sub>2</sub>-fjerning) er nødvendig. Med CDR menes prosesser der CO<sub>2</sub> fanges fra atmosfæren direkte, uten å nødvendigvis være til stede i kraftverk eller andre prosesser der CO<sub>2</sub> blir sluppet ut.

Utfasing av forbrenning av fossile brennstoff og overgang til fornybare energikilder er dyrt, og prosessen har vist seg å ta lang tid. Dette er en av grunnene til at å få redusert netto utslipp av CO<sub>2</sub> til en viss grad på noen få år er urealistisk. Derfor er CCS/CDR av stor viktighet for samfunnet for å hindre videre økning av konsentrasjon av CO<sub>2</sub> i atmosfæren. Verdens meteorologiske organisasjon (WMO) kommer årlig med uttalelser-rapporter om tilstanden til det globale klimaet. I rapporten som kom ut i år som tar for seg fjoråret (2021), sies det at CO<sub>2</sub>-utslippene må kraftig reduseres om en skal unngå økende havnivå, oppvarming og forsuring av havet i fremtiden.<sup>3</sup>

Denne oppgaven tar for seg organiske bur-molekyler som danner bur inni molekylene og/eller i hulrom eller porer i strukturene for å se på deres evne til å brukes for gass-separasjon av CO<sub>2</sub> og andre gasser. En syntetisk organisk forbindelse med molekyl dimensjonerte hulrom blir i litteraturen kalt for cavitand<sup>4</sup> eller i noen tilfeller bur-molekyler. Inni disse burene kan gasser som CO<sub>2</sub> bli fanget og etterpå slippet løs som betyr at disse molekylene potensielt kan bli brukt til CCS og CDR i fremtiden. Planen var å fokusere kun på den makrosykliske forbindelsen pillar[n]aren som kandidat i fremtiden for CCS, men ettersom det er begrenset med litteratur på pillar[n]arener for gass-separasjon, blir også andre stoffer som MOF'er (metallorganisk rammeverk) omtalt. I tillegg blir teknikkene som per i dag brukes eller er blitt testet for CCS i storskala omtalt først.

## 2 HVORDAN BRUKE ADSORPSJON FOR GASS-SEPARASJON OG METODER BRUKT FOR CCS UTBREDT I DAG

---

Arbeidsgruppe 6 til FNs klimapanel (IPCC) har håp for at fremtidige installasjoner av CCS på eksisterende og nye fossilbaserte kraftverk bør fange og lagre 90-95% av CO<sub>2</sub> utslippene i deres siste utgitte del-rapport utgitt i år.<sup>2</sup> Og helt tilbake til 2005 hadde IPCC estimering for at CO<sub>2</sub> utslipp fra moderne kraftverk kunne reduseres med 80-90 % med tilpassende CCS.<sup>5</sup> Flere teknikker er foreslått og testet for karbonfangst. Forskere har funnet flere metoder for å kunne utføre CO<sub>2</sub>-separasjon, men ingen har så langt vært gunstige nok til å kunne brukes i storskala. De teknikkene som per i dag er testet for CO<sub>2</sub>-fangst/separasjon er absorpsjon/skrubbing med bruk av alkanolaminer, oxy-fuel forbrenning<sup>6</sup>, adsorbent adsorpsjon<sup>7</sup> og membran gjennomtrengning<sup>8</sup>, der førstnevnte er den mest brukte metoden per i dag for å fjerne CO<sub>2</sub> fra avgasser. Disse teknikkene kan deles inn for hvilket stadium i forhold til forbrenningen de tar sted. Før-forbrenning karbonfangst, oxy-fuel forbrenning og etter-forbrenning fangst (PCC) av CO<sub>2</sub>, hvor sistnevnte er mest realistisk å kunne få utført på kort tid ettersom denne kan brukes på allerede eksisterende anlegg hvor CO<sub>2</sub> blir slippet løs i atmosfæren.<sup>9</sup> PCC har også fordelen at fabrikker/kraftverk kan fortsette å brukes selv om delen med CO<sub>2</sub>-fangst av prosessen slutter å virke. Dette er særdeles viktig ettersom samfunnet har behov for at en viss mengde av kraftproduksjonen er stabil, noe som flere av de fornybare energikildene for kraftproduksjon ikke er.

Organiske bur-molekyler innenfor kategorien porøse stoffer kan brukes i to forskjellige prosesser for gass-separasjon. Disse to er adsorpsjons/absorpsjons-prosesser og membran-separasjon. I denne oppgaven er det adsorpsjon som blir omtalt og som er prosessen som er relevant for pillar[n]arenene og MOFene som er blitt valgt ut her. Før en går inn på teknikker brukt for CCS i dag og de som potensielt i fremtiden kan erstatte disse, må en gå litt inn i dybden rundt adsorpsjon generelt.

Adsorpsjon kan deles inn i to forskjellige kategorier. Fysisk adsorpsjon som foregår som følge av Van der Waal krefter og kjemisk adsorpsjon der det er elektronoverføringer og dannelse av kovalente bindinger. Som følge av dette er energinivåene for fysisk adsorpsjon og desorpsjon på bare noen få kilokalorier per mol stoff (kcal/mol) mens ved kjemisk adsorpsjon 10-100 kcal/mol. I tillegg er kjemiske adsorpsjoner irreversible og monomolekylære.<sup>10</sup> Derfor vil det for gass-separasjoner ved bruk av adsorpsjon bare være fysisk adsorpsjon som kan være energetisk og dermed økonomisk bærekraftig i storskala sammenhenger. Fysisk adsorpsjon kan videre deles inn i enkel eller flerlags adsorpsjon, der det ved enkeltlag bare er et lag med molekyler som adsorberes på adsorbenten og flere lag med molekyler ved flerlags adsorpsjon. Adsorbent er overflaten til det stoffet som materiale fester seg på mens adsorbat er stoffet som blir adsorbent på overflatene. Ved flerlags-adsorpsjon legges det flere lag med molekyler oppå hverandre på adsorbenten grunnet interaksjoner mellom molekylene til adsorbaten.

## 2.1 PARAMETERE OG EGENSKAPER FOR GASS-SEPARASJON VED BRUK AV PORØSE MATERIALER

I prosesser for gass-separasjon er det flere parametere rundt egenskapene til adsorbenten og fysiske egenskaper til gassen som adsorberes, som påvirker adsorpsjonen og dermed effektiviteten av adsorpsjonen. Det blir utført eksperimentelle forsøk for å kunne bestemme disse parameterne for å kunne si noe om de forskjellige egenskapene til de porøse materialene og ytelse i bruk. Det finnes flere standarder brukt i litteraturen, og en må kunne beherske noen av dem for å kunne si om noen adsorbenter skiller seg bedre ut enn andre.

### Adsorpsjonsisotermer

I evalueringer av adsorpsjonsprosesser er som oftest adsorpsjonen basert på to egenskaper; adsorpsjonsisoterm og adsorpsjonsvarme, hvor adsorpsjonsisoterm er en måling for adsorpsjonskapasitet mens adsorpsjonsvarme indikerer hvor sterke interaksjonene er mellom adsorbenten og adsorbatet.<sup>11</sup> Videre brukes isoterisk adsorpsjonsvarme ( $Q_{st}$ ) som er adsorpsjonsvarmen for en konstant mengde adsorbat.<sup>12</sup> Det er  $Q_{st}$  som oftest brukes for å si hvor god/dårlig adsorpsjonen er og målinger for  $Q_{st}$  er oftest oppgitt i  $\text{kJ mol}^{-1}$  (kilojoule per mol). Desto høyere  $Q_{st}$ , desto bedre adsorberes adsorbatet til adsorbenten sin overflate. Ved adsorpsjon synker  $Q_{st}$  etter hvert som overflaten mettes som følge av at porer blir fullt opp på grunn av at adsorbat-molekylene begynner å interagere med hverandre. Dette gjør at en bør spesifisere dekningsgraden til adsorbenten ved omtalelse av målte  $Q_{st}$  verdier, men vanligvis gis verdiene for tomme adsorbenter (null dekning/metning).

I prosesser en skal bruke adsorpsjon for å separere  $\text{CO}_2$  må det også være en desorpsjon der  $\text{CO}_2$  frigjøres fra adsorbenten. En parameter blir derfor regenereringstemperatur, som er temperaturen behøvd for at effektiv desorpsjonen oppnås. Høyere temperatur behøvd for effektiv desorpsjon er selvsagt bundet til høyere energiforbruk. Denne temperaturen i desorpsjons-trinnet i trykksving adsorpsjon (PSA) og temperatursving adsorpsjon (TSA) er mest avhengig av termodynamikken av adsorpsjon som igjen blir ofte beskrevet med  $Q_{st}$ .<sup>13</sup> Ved gass-separasjon av  $\text{CO}_2$  fra eksos og ved PSA er 30-50  $\text{kJ mol}^{-1}$  gunstig  $Q_{st}$  for energieffektiv regenerering<sup>14</sup>. Eksempler på verdier for  $Q_{st}$  for forskjellige adsorbenter er tatt med for noen av de forskjellige gass-separasjonene omtalt i kapittel 5, samt i tabell 5.1 og vedlegg A.

### Overflateareal

Overflateareal er en egenskap som ofte blir regnet ut for adsorbenter i litteratur hvor nye porøse stoffer og bur-molekyler er blitt syntesert. Desto større overflateareal, desto mer stoff kan potensielt bli adsorbent. Det finnes flere teorier/metoder for å beskrive overflateareal til porøse stoffer, noen mer brukt enn andre. BET-teorien/metoden<sup>15</sup> (Brunauer–Emmett–Teller), er en av de mest brukte og ble laget som en tilføring til Langmuir-adsorpsjonsmodellen<sup>16</sup> som eksisterte fra før. Grunnen til det er viktig å spesifisere metoden er fordi forskjellige metoder gir forskjellige verdier for overflateareal for stoffer. Det skal også nevnes at BET-metoden også kan brukes i tilfeller der det foregår flerlags-adsorpsjon til å regne ut det spesifikke overflatearealet (SBET).<sup>17</sup> Også

overflatearealer for flere bur-molekyler er tatt med i tabell 5.1 helt i slutten av oppgaven. I denne oppgaven blir alle overflatearealer gitt med BET.

### 2.1.3 Selektivitet til adsorbenter

I gassblandinger med flere gasser der kun en av gassene skal separeres ut for så å eventuelt lagres, er det essensielt at kun gassen som skal separeres ut blir adsorbent av adsorbenten. Dermed vil alle andre gasser passere uhindret. Hvor godt kun en komponent av en gass blir adsorbent av et porøst stoff kalles for adsorpsjonsselektivitet ( $S_{ads}$ ).<sup>18</sup>  $S_{ads}$  er en dimensjonsløs størrelse som sier hva forholdet er mellom adsorpsjon av gassen en ønsker å adsorbere og den/de andre en ikke ønsker å adsorbere. Bedre selektivitet gir høyere  $S_{ads}$  som er gunstig for effektiv adsorpsjon. En artikkel oppdaget blant annet at amino-grupper og størrelsen på innside-porene økte  $S_{ads}$  for  $CO_2$  i bur-molekyler.<sup>19</sup> Tabell 5.1 har også et utvalg av  $S_{ads}$  verdier for gass-separasjoner av  $CO_2$  fra gassblandinger med  $N_2$ .

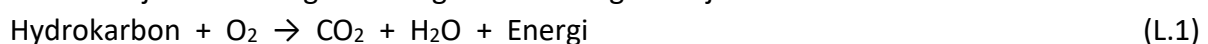
I forskning på bruk av polymerer for separasjon av  $CO_2$  har en av hovedutfordringene vært knyttet til  $S_{ads}$ . Tradisjonelle polymerer har  $S_{ads}$  på mindre enn 100 for  $CO_2/N_2$ , og denne må ifølge noen være på over 200 om separasjonen skal være økonomisk brukbar.<sup>20</sup> Ved CDR er det nødvendig med veldig høy  $S_{ads}$ , ettersom  $CO_2$ -konsentrasjonen i atmosfæren er på omtrent 300-400 PPM, som er lave verdier sammenlignet med gass-separasjoner av  $CO_2$  fra f.eks. eksos. For å få separert ut  $CO_2$  ved CDR må derfor enorme mengder luft prosesseres, og om adsorbenten da adsorberer noe  $N_2$ ,  $O_2$  eller andre gasser i luften til en viss grad, vil prosessen bli lite effektiv.

De to gassene  $CO_2$  som oftest sammenlignes med når det kommer til  $S_{ads}$  er  $N_2$  og  $CH_4$ . Dette fordi  $N_2$  er gassen som er mest til stede i eksos i tillegg til  $CO_2$ , mens  $CH_4$  er gassen som det er mest av i naturgass. I naturgass er det ikke store mengder  $O_2$  og i eksosgass er det ingen  $CH_4$ . Dette gjør at å undersøke gass-separeringer med gassblanding bestående  $CO_2$ ,  $N_2$  og  $CH_4$  har lite hensikt. Den kinetiske diameteren for  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  er henholdsvis 3,3 Å, 3,6 Å og 3,8 Å.<sup>21</sup> At  $CO_2$  har minst kinetisk diameter er en av grunnene til at selektiv adsorpsjon av  $CO_2$  har vært vanskelig å få til på en økonomisk bærekraftig måte. Derfor blir faktumet at  $CO_2$  har mye større kvadrupolmoment (0,64 Å<sup>3</sup> for  $CO_2$ , 0,31 Å<sup>3</sup> for  $N_2$  og 0 Å<sup>3</sup> for  $CH_4$ )<sup>21</sup> en av de viktige egenskapene å utnytte for at få god  $S_{ads}$  for  $CO_2$  i adsorbenter. Større kvadrupolmoment betyr høyere polariserbarhet som gir  $CO_2$  sterkere elektrostatiske vekselvirkninger til riktig utvalgte adsorbenter.<sup>22</sup> Dermed er det avgjørende at adsorbenter som skal evalueres for CCS/CDR av  $CO_2$  har kjemiske grupper på overflaten som danner elektrostatiske vekselvirkninger med  $CO_2$ .

## 2.2 METODER BRUKT FOR CCS SOM ER UTBREDT PER I DAG

Gjennom tidene er mange metoder blitt vurdert for å bli brukt for CCS. Men bare et fåtall er blitt fysisk testet og enda færre av dem er blitt brukt eller testet i storskala. Dette fordi at det er flere utfordringer med metoder for CCS knyttet til blant annet effektivitet, pålitelighet og økonomi.

Generell kjemisk likning for vanlige forbrenningsreaksjoner:



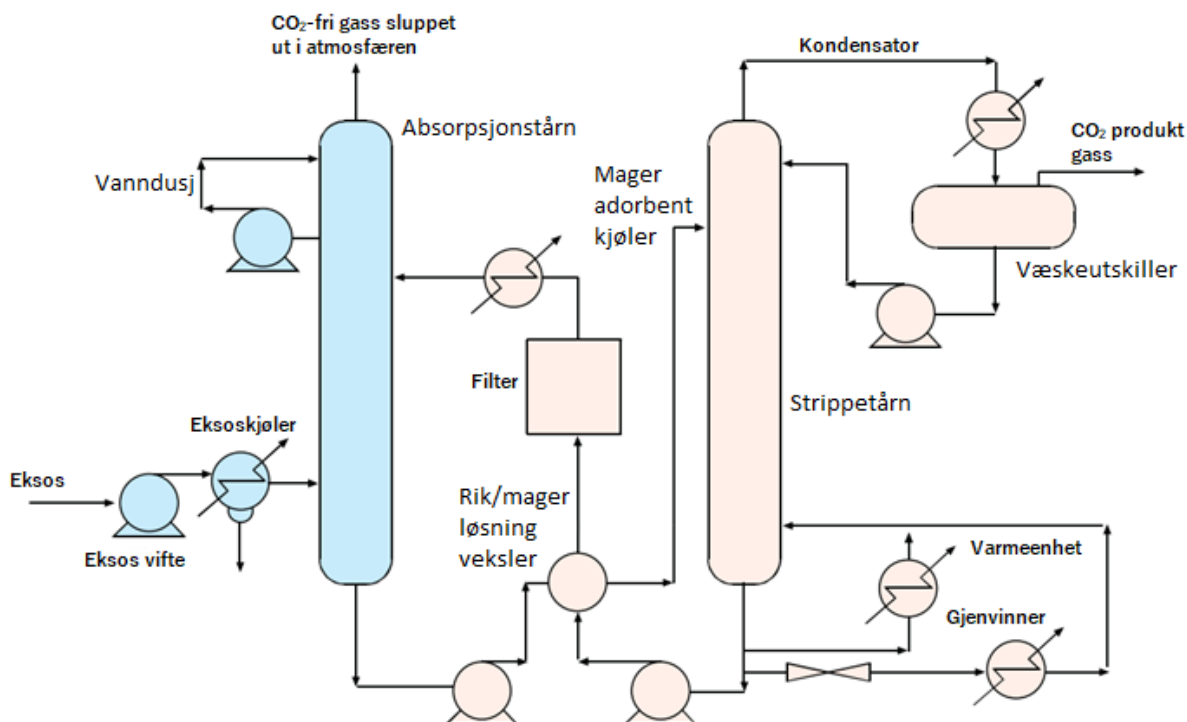
En av disse utfordringene er knyttet til vann. Kjemisk likning 1 (L.1) for vanlig forbrenningsreaksjon er gitt ovenfor. Den er en god påminnelse på at ikke kun dannes CO<sub>2</sub> og energi i forbrenningsreaksjoner, men også H<sub>2</sub>O. Derfor inneholder eksosgass en god del vanndamp. I tillegg inneholder luft varierende mengder vanndamp (fuktighet) etter klima og værforhold allerede før forbrenning tar sted. Derfor er det essensielt at adsorbenter som skal brukes til separasjon av CO<sub>2</sub> fra eksos ikke degraderes av vann. Adsorbenten må også heller ikke til en viss grad adsorbere vann. Om dette ikke er tilfellet må problemet arbeides rundt ved at luften tørkes før adsorpsjon tar sted. Dette er veldig relevant for industrien siden der det slippes ut eksos, blir ofte eksosen kjølt ned før den slippes ut i atmosfæren. Dette fordi vanndampen da kondenseres og frigjør latent varme som kan utnyttes andre steder rundt industrien eller til f.eks. oppvarming av boliger i området rundt. Men i noen prosesser er våttemperaturen for høy for denne varmegjenvinningen kan utføres som dermed gjør at eksosen inneholder fuktighet. I disse tilfellene kan adsorbenter som dekomponeres eller adsorberer vann ikke bli brukt med mindre enn fjerner all fuktigheten.

### 2.2.1 CO<sub>2</sub> fangst med amin-skrubbing

CO<sub>2</sub> fangst med amin-skrubbing ble oppfunnet på 1930-tallet.<sup>7</sup> En stor nedside med metoden er at alkanolaminer som blir brukt i prosessen er korroderende og har blant annet piktogrammet for seriøs helsefare i sikkerhetsdatablader. Dette fordi alkanolaminer kan dekomponeres til kreftfremkallende nitrosaminer.<sup>23</sup> Nitrosaminer har kjemisk formel R<sub>2</sub>N-N=O hvor R som oftest er alkylgrupper.<sup>24</sup> L.2<sup>25</sup> viser hvordan denne dekomponeringen foregår. Til tross for dette blir prosessen omtalt i litteratur som den mest lovende teknologien for PCC.<sup>26</sup> Den vanligste alkanolaminen brukt i amin-skrubbing er 2-aminoetan-1-ol som ofte forkortes til monoetanolamin (MEA).



Foruten problemet med kreftfremkallende nitrosaminer til amin-skrubbing har prosessen også to andre utfordringer; implementering av prosessen i storskala til kraftverk og høyt forbruk av energi.<sup>27</sup> Prosessflytdiagram for CO<sub>2</sub>-separasjon med bruk av kjemiske absorberer som f. eks MEA er illustrert i figur 2.1. Norge har to større CCS-prosjekter under utvikling der begge skal bruke amin-skrubbing og planen er at CO<sub>2</sub> skal fraktes flytende og bli lagret under havbunnen på norsk sokkel. Det ene anlegget er CCS ved forbrenning av søppel på Klemetsrud i Oslo som kommet til stor-skala testing i dag<sup>28</sup>, og det andre er knyttet til sementproduksjon i Brevik som enda er i planleggingsfasen<sup>29</sup>. Begge anleggene er en del av Norge sitt Langskip prosjekt for CCS.<sup>30</sup>



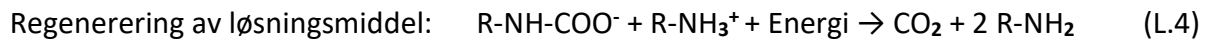
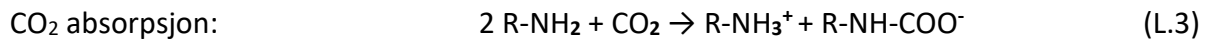
**Figur 2.1:** <sup>a</sup> Prosessflytdiagram for CO<sub>2</sub> separasjon med bruk av kjemiske absorbenter.

a) Hentet og oversatt fra Dave *et al.*<sup>27</sup>

I figur 2.1 kan en se prosessflytdiagram for CO<sub>2</sub> separasjon som oftest er brukt med aminer. I stripptårn som dette går prosessen i en sirkel. I figuren kommer eksosen/gassen som skal behandles med høy CO<sub>2</sub>-konsentrasjon (vanligvis 10-15%) inn fra venstre. Gass som har nylig gjennomgått en forbrenningsreaksjon har for høy temperatur (80-100°C)<sup>31</sup> for at absorpsjonen skjer effektivt og må derfor først nedkjøles ned til en lavere temperatur (rundt 40°C) før den blir ledet inn i absorpsjonstårnet. I absorpsjonstårnet kommer gass med CO<sub>2</sub> inn i bunnen og absorbenten (vanligvis 0.3 g/g MEA)<sup>26</sup> blir dusjet fra toppen over gassen. For å forhindre at små dråper av absorbenten kommer ut med eksosgassen i toppen og blir sluppet ut i atmosfæren, blir eksosgassen først vasket med vann før den slippes ut i toppen av absorpsjonstårnet. (Se øverst til venstre i figur 2.1). Absorbenten som ble dusjet over i absorpsjonstårnet er nå blitt «CO<sub>2</sub> rik» ved å ha absorbert mesteparten av CO<sub>2</sub>-en i gassen. Den CO<sub>2</sub>-rike absorbenten går ut i bunnen og blir gjennom en veksler transportert til stripptårnet.

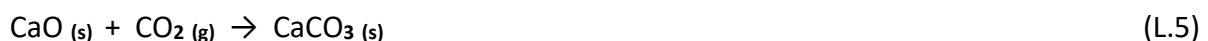
Stripptårnet til høyre i figur 2.1 blir tilført den CO<sub>2</sub>-rike absorbenten i toppen til stripptårnet, hvor regenerering av absorbenten tar sted. Varm vanndamp slippes inn i bunnen av stripptårnet og gjør at CO<sub>2</sub> går ut av absorbenten og inn i gassfase. Ut fra toppen av stripptårnet kommer det derfor ut CO<sub>2</sub> og vanndamp. Vanndampen og CO<sub>2</sub>-en gjennomgår en kondenseringsprosess som fjerner vanndampen, og ren CO<sub>2</sub> kommer dermed ut oppe til høyre i figuren. Absorbenten i stripptårnet som nå har blitt strippet for CO<sub>2</sub> og blitt «CO<sub>2</sub> fattig» pumpes til et filter før den går tilbake til absorpsjonstårnet for å brukes om igjen.

Kjemien bak prosessene i figur 2.1 er kompleks, siden CO<sub>2</sub> fra eksosen blant annet er involvert i karbonat-systemet (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> og CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) sammen med aminene. En kan forenkle forklaringen av prosessen, slik som her, med L.3 og L.4. Likningene er basert på MEA fra Harbou *et al.*<sup>32</sup>, men gjelder også for andre typer aminer. For MEA vil R stå for HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> i L.3 og L.4.



### Kalsium looping

Kalsium looping er en teknologi som utnytter en reversibel reaksjon mellom kalsiumoksid (CaO) og CO<sub>2</sub> til å danne kalsiumkarbonat (CaCO<sub>3</sub>). L.5 og L.6 viser prosessen.<sup>33</sup>



Gode fordeler med kalsium looping kontra aminskrubbing er at en unngår problemene knyttet til nitrosaminer, og at prosessen ikke krever at temperaturen må være lav. Faktisk kan temperaturen være så høy at CO<sub>2</sub>-fangsten kan skje direkte med forbrenningsreaksjonen (Flere hundre grader celsius) noe som kan gjøre implementering av metoden mer praktisk utførbar. I tillegg er sorbenten lett tilgjengelig, slik som f. eks kalkstein. (CaCO<sub>3</sub>).

### Oxy-fuel forbrenning

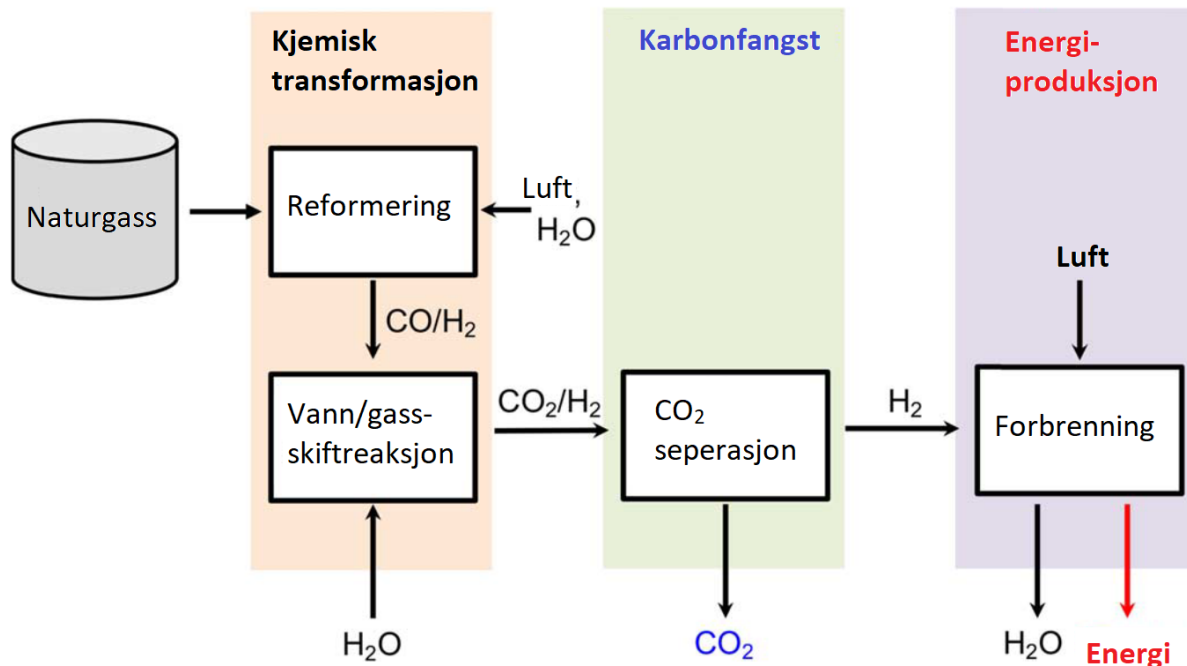
Oxy-fuel forbrenning er en metode der forbrenningsprosessen utføres annerledes. Forbrenningsreaksjonen foregår med at en utfører forbrenningen med ren oksygen (>95% O<sub>2</sub>) blandet med resirkulert eksos.<sup>34</sup> Grunnen til at en må blande med noe resirkulert eksos er fordi forbrenning med ren oksygen gir alt for høye temperaturer. Ved oxy-fuel forbrenning unngå en å bruke luft siden poenget med oxy-fuel forbrenning er at ingen N<sub>2</sub> skal være involvert. Eksosen fra oxy-forbrenning er mesteparten CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O og svært lite andre gasser som N<sub>2</sub>. I motsetning har vanlige forbrenningsreaksjoner mye N<sub>2</sub> i eksosen. Vannet i eksosen fra oxy-fuel forbrenning kan forholdsvis enkelt fjernes ved hjelp av kondensering i etterkant og en sitter igjen kun med resterende CO<sub>2</sub>. Det er hovedsakelig to ulemper med oxy-fuel forbrenning. Den ene er høyere temperaturer ved forbrenning som gir materielle utfordringer/kostnader og kostnader som kommer ved kryogenisk produksjon av ren oksygen.<sup>33</sup>

### Før-forbrenning karbonfangst

En teknikk for CCS er å separere/fange CO<sub>2</sub> før forbrenningen tar sted. Et eksempel på en slik teknikk er gjennom produksjon av hydrogen og er illustrert i figur 2.2. Prosessen er utført på følgende måte:

«Naturgass, som er hovedsakelig metan blir reformert til å produsere en gassblanding av CO og H<sub>2</sub>, som deretter gjennomgår en vann/gass-skiftreaksjon (WGSR) til å produsere en gassblanding av CO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>. Strømmen fra WGSR undergår deretter en CO<sub>2</sub>-separasjon som gir ren hydrogen som kan forbrennes til å lage elektrisitet.»<sup>35</sup>

Teknikken kalles for før-forbrenning ettersom separasjonen av CO<sub>2</sub> tar sted før forbrenningen tar sted. Forbrenning av H<sub>2</sub> gir kun H<sub>2</sub>O som biprodukt.



**Figur 2.2:** <sup>a,b</sup> Forenklet diagram for før-forbrenning CO<sub>2</sub>-fangst.

a) Kopiert og oversatt fra Chung *et al.*<sup>35</sup>

b) Figuren er basert på arbeid til Wilcox, J<sup>36</sup>

Videre i figur 2.2 ser en at karbonfangst og CO<sub>2</sub> er tildelt blå farge. Dette fordi at metoden også omtales som «blå hydrogen metode» for produksjon av blått hydrogen. Blått hydrogen er et relativt nytt begrep og er definert noen steder i litteraturen som hydrogen produsert fra fossile brennstoff der CCS er brukt for å fange opp mesteparten eller all CO<sub>2</sub> ved produksjonen.<sup>37</sup> Andre sentrale farge-koder for hydrogen er:

- ◆ **Grønn:** Hydrogen produsert av hydrolyse hvor energien til prosessen kommer fra fornybare energikilder.
- ◆ **Grå:** Hydrogen produsert fra fossile brennstoff (mest naturgass og kull) som slipper ut CO<sub>2</sub> i prosessen.
- ◆ **Turkis:** Hydrogen produsert via pyrolyse av fossile brennstoff der sideproduktet er fast karbon.

Disse farge-kodene for fremstilling hydrogen i punktlisten ovenfor er hentet fra Noussein *et al.*<sup>38</sup> og de har også omtalt andre farger som ikke er tatt med i punktlisten ovenfor. Ettersom farge-koding av hydrogen er et relativt nytt fenomen brukes det i noen tilfeller både svart og grå farge-kode der hvor hydrogenen er produsert fra olje, mens andre steder brukes henholdsvis grå for naturgass og svart for olje.

En vesentlig forskjell på CO<sub>2</sub>-separasjon i før-forbrenning CO<sub>2</sub>-fangst og PCC er gassblandingene som CO<sub>2</sub> skal separeres ut ifra. I figur 2.2 er det synlig at CO<sub>2</sub> skal separeres fra H<sub>2</sub>, mens i PCC er det hovedsakelig N<sub>2</sub> at CO<sub>2</sub> skal separeres ut ifra. H<sub>2</sub> og N<sub>2</sub> har forskjellige egenskaper og dermed blir selvsagt også separasjonene ulike. For eksempel har H<sub>2</sub> en



kinetisk diameter på 2,89 Å og N<sub>2</sub> en kinetisk diameter på 3,64 Å.<sup>39</sup> En annen forskjell er eksplosjonsfaren knyttet til H<sub>2</sub>-gass. Dermed blir foretrukket pore-størrelse for eventuelle adsorbenter, og sikkerhetstiltak forskjellig for disse separasjonene. Det skal også nevnes at innenfor separasjon av hydrogen er det mye forskning på membran-separasjon.<sup>40</sup> Teknologien og prinsippene for denne type separasjon er veldig annerledes enn for CO<sub>2</sub>-separasjon med adsorpsjon.

## 2.3 UTFORDRINGER MED ALLEREDE EKSISTERENDE METODER FOR CCS

Tabell 2.1 viser priser for fangst av CO<sub>2</sub> for de 3 teknologiene for CO<sub>2</sub> fangst/separasjonsteknologiene som det er utført mest forskning på.<sup>41</sup> En legger merke til at CCS ved hjelp av amin-skrubbing har et sentralt anslag for kostnad vesentlig høyere enn de andre. En grunn til store kostnader rundt amin-skrubbing foruten stort energiforbruk er at aminene må beskyttes fra NO<sub>x</sub> gasser og SO<sub>2</sub>, men det skal også nevnes at metoden er den som fanger mest CO<sub>2</sub> på jorden i dag.<sup>41</sup> Det er gjort studier<sup>42,43</sup> på kostnader knyttet implementering av amin-skrubbing på eksisterende kullkraftverk i USA, og disse har konkludert at kostnadene er store.<sup>6</sup> En studie viste at den termiske effektiviteten av kraftverk ville blitt redusert med så mye som 11-15 % (tallene er inkludert energi brukt til komprimering av CO<sub>2</sub> etter fangst) ved bruk av amin-skrubbing til CCS.<sup>44</sup> Dette ville betydd at et land som f.eks. Mexico, der 90 % av energien som forbrukes kommer fra forbrenning av fossilt brennstoff<sup>45</sup> måtte ha enten redusert energiforbruket med omtrent 12 % eller økt energiproduksjonen tilsvarende. Grunnen til at tapet av effektiviteten er så stor er at den spesifikke regenereringsenergien konvergerer til rundt 3,6-3,8 GJ/t<sub>CO<sub>2</sub></sub> fanget (t = metriske tonn).<sup>46</sup> Samme problemstilling gjelder for produksjonen av blå hydrogen. Om CO<sub>2</sub>-fangsten i figur 2.2 ved produksjonen av blått hydrogen bruker veldig mye energi blir også energi-effektivitet til naturgassen redusert.

**Tabell 2.1:** <sup>a</sup> Priser for CO<sub>2</sub> fangst brukt per i dag.

Metode for CCS	Pris per tonn CO <sub>2</sub> fanget (USD)
Kalsium looping	Mellom 20 og 75
Oxy-fuel forbrenning	Ca. 60
Amin-skrubbing	Mellom 65-165 Sentralt anslag ~ 106

a) Verdiene i tabellen er hentet fra Leeson *et al.*<sup>47</sup>

Det forskes fortsatt i dag på muligheter for å effektivisere CO<sub>2</sub> fangst ved hjelp av amin-skrubbing, der hovedfokuset av denne forskningen er på å finne måter å redusere energien krevd for å regenerere løsningsmiddelet.<sup>26</sup> Dette fordi regenerering av løsningsmiddelet i amin-skrubbing står for rundt 70-80 % av det totale energiforbruket.<sup>48</sup> Og energiforbruk har selvsagt stor korrelasjon til kostnader. For å få dette til, kreves det enten at det oppdages et nytt og bedre løsningsmiddel (adsorbent ved adsorpsjon), eller at den eksisterende metoden kan bli forbedret.<sup>49</sup>

Utfordringene knyttet metodene i tabell 2.1 er en av grunnene til at prosessene enda ikke brukes i stor nok skala til å påvirke verdens netto utslipp av CO<sub>2</sub>. Derfor forskes det etter ny teknologi for få til økonomisk forsvarlig CO<sub>2</sub>-fangst i storskala. Som sagt, er et av kravene for at energiforbruket ved fysisk absorpsjon skal kunne reduseres nok til å bli bærekraftig

økonomisk, at det oppdages en ny og forbedret adsorbent. Spørsmålet er om det fremtidige løsningsmiddelet eller adsorbenten er et bur-molekyl basert på pillar[n]aren, MOF eller en annen form for supramolekylært polymer. Det er tydelig i litteraturen at de metodene som brukes i dag ikke er gode nok.

### 3 HVORDAN SEPARERE GASS MED BUR-MOLEKYLER OG MOF

---

Det er tre måter en kan redusere utslipp av CO<sub>2</sub> i atmosfæren. Redusere utslipp av CO<sub>2</sub>, lagre bort CO<sub>2</sub> og omgjøre CO<sub>2</sub> til energibærende produkter. I litteraturen blir CCS både omtalt som fangst og lagring/sekvestrering<sup>50</sup> av CO<sub>2</sub>, og som fangst og lagring (carbon capture and storage). Et annet begrep kalt karbon fangst, utnyttelse og lagring (CCUS) er også brukt og denne fokuserer enda mer på sekvestrerings-delen enn CCS. CCS som fangst og lagring er den som er mest brukt i Norge. Sekvestrering, altså å omgjøre CO<sub>2</sub> til energibærende produkter, har spesielt hatt en hovedutfordring:

«Det er foreløpig ikke funnet en god nok katalysator som effektivt tar opp energi fra en rikelig energikilde (f.eks. elektrisitet fra sol, vind, direkte sollys) med billig nok reduksjonsmiddel til å effektivt og selektivt kan bryte C-O bindingene i CO<sub>2</sub> samt forme nye C-H bindinger i produktene en ønsker å produsere».<sup>51</sup>

Det er dette som er grunnen til at det foreløpig i verden er fokus på lagring av CO<sub>2</sub> og ikke sekvestrering. Og for å lagre CO<sub>2</sub>, må den først separeres. Organiske bur-molekyler kan brukes i denne separeringen og håpet er at de vil gjøre denne separasjonen rimeligere og mer effektiv enn de metodene tidligere nevnt.

Å navigere i utvalget av forskjellige typer bur-molekyler og porøse stoffer er utfordrende siden det finnes utrolig mange av dem. Å prøve å få full oversikt og kategorisere dem alle, ville vært en stor jobb og tatt opp mye tid. Derfor blir det i denne oppgaven gjort noen fordelinger/kategoriseringer der det er hensiktsmessig. Et eksempel på en slik fordeling kan gjøres etter hvordan gass-molekylene blir fanget i bur-molekylene. Noen bur-molekyler fanger kun opp gass-molekyler i selve burene. Andre bur-molekyler danner strukturer ved oppbygning av flere bur-molekyler og danner derfor porer/hulrom mellom molekylene. Dermed kan gass-molekyler fanges i burene til molekylene og/eller fanges i porene/hulrommene i strukturen. I denne oppgaven brukes ordet bur for inni molekylene, og porer/hulrom mer fritt for rundt og inni strukturer til materialer/stoffer.

### 3.1 ORGANISKE BUR-MOLEKYLER

Ideen bak bur-molekyler er prinsipielt sett ganske enkel. Et gjest-molekyl setter seg i buret til et bur-molekyl og blir på et senere tidspunkt frigjort ved endring av temperatur og/eller trykk. Senere vil en også se at dette prinsippet med f.eks MOFer kan brukes til mye mer enn bare gass-separasjon. Renseanlegg brukes i dag oftest væskebaserte løsningsmidler for å fange CO<sub>2</sub> fra avgasser<sup>52</sup>, slik som den tidligere omtalte amin-skrubbingen. Ved væskebaserte løsningsmidler blir enten løsemidlet «dusjet» over gassene eller så beveger gassene seg oppover et prosess-tårn gjennom løsningsmidlet. En kombinasjon av disse to kan også brukes. Bur-molekyler kan brukes både løst opp i løsningsmiddel og som et fast stoff bygget opp av bur-molekyler.

Når gassene passerer mediet med bur-molekyler (løsningsmiddel inneholdende bur-molekyler eller fast stoff bygget opp av bur-molekyler), vil gassen en ønsker å separere bli fanget i burene, og de andre gassene passerer uhindret. Deretter vil en kutte gass-strømmen med en ventil, og så slippe ut den fangede gassen gjennom desorpsjon. En kan også bytte ut partier med adsorbenter der hvor gassen kommer. Dette ligner litt på hvordan aktivkull og andre porøse stoffer er brukt for å separere ut giftige flyktige gasser i industri, bare at der har gass-molekylene festet seg i porene og ikke i bur inni molekylene. I tillegg kan adsorbenter som f.eks. aktivkull i noen tilfeller kun bli brukt en gang før de blir kastet. Dette på grunn av at adsorpsjonen er av kjemisk type eller at adsorpsjon/desorpsjon prosessen er ugunstig.

Bak ideen til bur-molekyler er det enighet om i litteraturen at bur-molekyler må kunne brukes i flere sykluser for at gass-separasjonene skal være bærekraftige. Altså utføre flere adsorpsjoner og desorpsjoner før materialet kastes og byttes ut. Figur 5.1 inneholder en illustrasjon på hvordan en slik syklus ser ut i praksis.

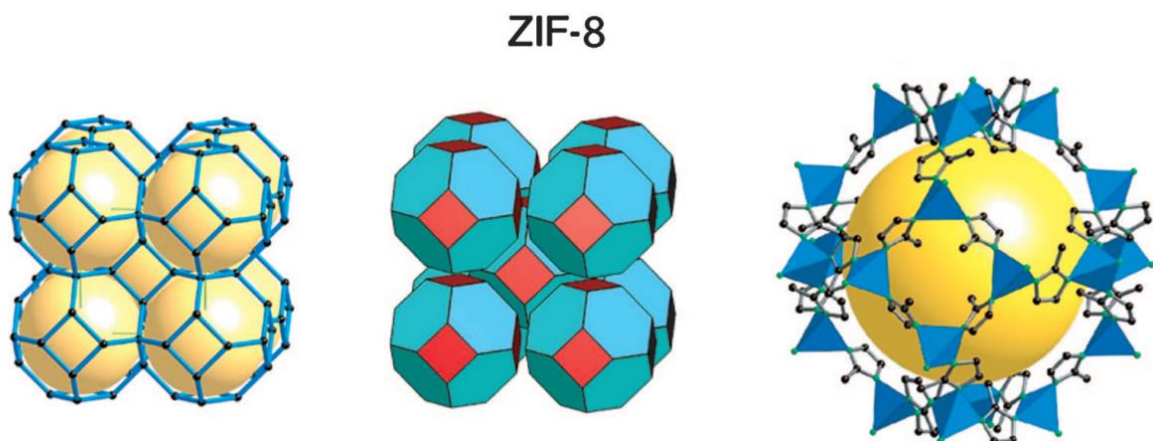
### 3.2 METALLORGANISK RAMMEVERK (MOF)

Metallorganisk rammeverk (MOF), også kjent som porøse koordinasjonspolymerer<sup>14</sup>, er krystallinske molekyler der metallioner er bundet til organiske ligander. Det finnes flere millioner ulike typer MOFer som kan bli syntesert, og per 2020 var over 90.000 MOFer blitt syntesert, og 500.000 hadde blitt forutsatt.<sup>53</sup> Første MOF ble oppdaget i 1994. Figur 3.1 viser strukturen for en MOF. De fleste av dem har geometrisk og krystallografisk veldefinerte rammeverk-strukturer og de er som oftest robuste nok til å gi slipp på gjest-molekylene i rammeverket uten å bli dekomponert bort.<sup>9</sup> Men dette gjelder ikke for alle MOF. Pga. at det finnes så utrolig mange forskjellige MOFer er det store forskjeller mellom egenskapene til dem, og det finnes MOFer som veldig fort blir dekomponert. Ofte er permanent porøsitet et av de sentrale kriteriene for at en MOF skal bli vurdert for anvendelse i industri.

MOF blir også sett på som en undergruppe av koordinasjonspolymerer (CPs)<sup>54</sup> og forskningen på dem for implementering til bruk i gasslagring, separasjonsprosesser, katalyser, drug delivery og sensing i biosensorer har økt kraftig siste årene.<sup>55,56</sup> De kan også være mulige kandidater som utgangsmateriale for produksjon av metall-oksid, karbonmateriale brukt i katalyserte kjemiske prosesser og energilagring.<sup>57</sup> Alle disse bruksområdene blir bare nevnt, men det er gass-separasjon det vil bli fokusert på videre.

De 500.000 forutsatte MOFene tidligere nevnt kalles hypotetiske MOF (hMOF). Disse MOFene er et resultat fra beregnings-kjemi hvor blant annet datamaskiner har antatt at MOFen kan bli konstruert og ikke dekomponeres umiddelbart. Det er mulig at et hMOF kan være fremtidens bur-molekyl til bruk i CCS og/eller CDR. Ulike MOFer har selvfølgelig ulike kjemiske egenskaper, men overflateareal, porevolum og fordeling av porestørrelser er de egenskapene som er mest interessante når de veies opp mot hverandre til bruk i storskala kjemiske prosesser.<sup>56</sup> For at en MOF skal kunne brukes for CCS/CDR må disse egenskapene være tilpasset for CO<sub>2</sub>-molekylet. Men slik som det er for all kjemi-forskning spiller også økonomiske og miljøvennlige perspektiver inn.

Ved syntese av MOF dannes ikke alltid den ønskede strukturen til MOFet, men en kan da bruke en teknikk kalt etter-syntese modifikasjon (PSM). Teknikken er spesielt omtalt for søylelagdelt MOF. Noen MOFer er også kun mulig å fremstille ved bruk av PSM. Løsemiddel-assistert koblingsledd utbytte (SALE)<sup>58</sup> og løsemiddel-assistert ligand inkorporasjon (SALI)<sup>59</sup> er eksempler på vanlige former for PSM knyttet til MOFer. Endret struktur på en MOF som følge av PSM kan gi funksjonaliteter som er mer gunstige for dens tiltenkte bruksområde. Et eksempel der hvor en MOF er blitt utført PSM på, for så å bli brukt til gass-separasjon kommer i del-kapittel 5.6.



**Figur 3.1:** <sup>a</sup> Enkeltkrystallrøntgen-strukturer til ZIF-8.

a) (Kopiert fra Park *et al.*<sup>60</sup>)

Figur 3.1 viser enkeltkrystallrøntgen-strukturen til ZIF-8 til venstre med kulepinnemodell og i midten med fliser/flater. ZIF er en klasse MOF. Til høyre er det illustrert en enkel ZIF der det største buret har gul farge. Videre til høyre er ZnN<sub>4</sub>-tetraedrene markert i mørkeblått der zink ligger i midten og nitrogen som ligger rundt har grønn farge. De organiske ligandene som binder sammen tetraedrene er markert blått i kulepinnemodellen til venstre i figuren, men en kan også se strukturen til disse ligandene til høyre mellom N-atomene. Hydrogenatomer er fjernet for bedre klarhet. Den gule poren i figuren har en diameter på 11,6 Å.<sup>60</sup>

### 3.2.1 Bruk av MOFs

I tillegg til å bruke MOFs for å separere CO<sub>2</sub> ut fra luft, er det også forskning på å bruke MOFer til å omgjøre CO<sub>2</sub> om til C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>-byggeklosser, altså innenfor kategorien sekvestrering til CCS, slik som CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HCHO og HCOO<sup>-</sup>.<sup>61</sup> Ideen er at C<sub>1</sub>-byggeklossene videre kan brukes til å produsere organiske kjemikalier, materialer og karbohydrater (f.eks. mat).<sup>62</sup>

Selv om det finnes utrolig mange MOFer som er blitt syntesert er det fremdeles en utfordring å optimalisere MOFer til å kunne bli brukt til spesifikke bruksområder.<sup>13</sup> For å skreddersy en MOF til å bli en god adsorbent i gass-separasjon, som er mest interessant for denne oppgaven, blir MOFer modifisert ved å endre strukturelle egenskaper. Men å utføre dette er krevende.<sup>63</sup> Eksempler på dette er overflateareal og porevolum samt overflatekjemi. Overflatekjemi vil hovedsakelig omhandle hvilke funksjonelle grupper som er til stede på overflaten og syre-base egenskapene til disse gruppene. En ting å legge merke til er at litteraturen er inkonsistent på omtalelser til egenskaper på MOFer. For eksempel når det gjelder MOFer sin termisk stabilitet blir MOFer generelt omtalt for å ha dårlig termisk stabilitet<sup>63</sup>, men det finnes eksempler<sup>64,65</sup> der MOFer har holdt seg stabile mot opptil 300 °C.

#### Søylelagdelt MOF

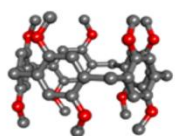
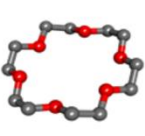
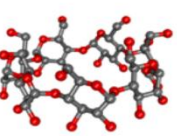
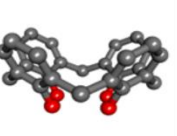
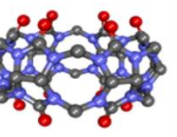
Søylelagdelt MOF (pillar-layered MOF) er en type MOFer og ble oppdaget omtrent 5 år etter at første MOF ble oppdaget. Søylelagdelt MOF kan også sies å være en undergruppe av Hofmann klorater<sup>66</sup> og denne typen MOF har vist seg å være eksepsjonell god til å danne ønskede pore-omgivelser.<sup>67</sup> En fordel med søylelagdelt MOFer har vært muligheten for å legge til hydrofobiske funksjonelle grupper i søylene for å bedre MOFene sin stabilitet i omgivelser med vann. Dette hjelper med en utfordring MOFer har hatt, nemlig at de kan kollapse sammen om vann-molekyler koordinerer inn til metallene i MOFet og dermed substituerer ut de organiske ligandene.<sup>68</sup> Derfor omtales søylelagdelt MOF av noen som den mest potensielle MOFet i visse bruksområder.

De fleste søylelagdelte MOFer blir dannet av byggeklosser som selvmonterer seg selv under passende forhold, der den vanligste syntesemetoden er solvotermisk metode som er brukt i 500 rapporter mens andre metoder kun er rapportert å blitt brukt enkeltvis i underkant av 50 rapporter (per 2018).<sup>67</sup> Dette er tall som også viser hvor mye mer litteratur det finnes på MOF i forhold til pillar[n]arener.

## 4 PILLAR[N]ARENER

### 4.1 INTRODUKSJON TIL PILLAR[N]ARENER

Pillar[n]arener (pillar[n]arenes på engelsk) er en type makrosyklisk forbindelse som ble for første gang syntesert og navngitt i 2008<sup>69</sup>, og er derfor en meget ny type molekyler innenfor forskning. Makrosyklisk forbindelse er en type bur-molekyler. Den første makrosykliske forbindelsen ble syntesert i 1967 og siden da har flere versjoner av dem blitt oppdaget.<sup>70</sup> Pillar[n]aren er også den nyligste oppdagede makrosykliske forbindelsen. Et søk hos CAS Scifinder<sup>n</sup> på «[pillar[n]aren] gir bare omtrent 300 treff, noe som viser at de enda er en stoffgruppe med begrenset litteratur og forskning. Til sammenligning gir et søk på «metal-organic framework» omtrent 70.000 treff. Pillar[n]arener blir omtalt i litteraturen med flere navn, f.eks «bulkete makrosykliske forbindelser».<sup>71</sup> Noen ganger utvides navnet, slik som perhydroxyl-pillar[5]aren, for å spesifisere hvilke funksjonelle grupper som sitter på. Andre steder forkortes navnet ned til P[n]A slik som er gjort i figur 4.3. Eksempler på andre makrosykliske forbindelser som har blitt syntesert og forsket på før oppdagelsen av pillar[n]arener er cyclodextriner<sup>72</sup>, calixarener<sup>73,74</sup> og cucurbituriler<sup>75</sup>. Strukturene til disse samt noen andre bur-molekyler er med i figur 4.1.

<b>Struktur og engelsk navn</b>	 Pillar[n]arene	 Crown Ether	 Cyclodextrin	 Calix[n]arene	 Cucurbit[n]uril
<b>Form på hulrom</b>	<b>Søyle</b>	<b>Krone</b>	<b>Bøtte</b>	<b>Beger</b>	<b>Gresskar</b>

**Figur 4.1:** <sup>a</sup> Sammenligning mellom pillar[n]aren og andre bur-molekyler.

a) (Hentet, redigert og oversatt fra Ogoshi *et al.*<sup>76</sup>)

Pillar[n]arener er hydrokinoner (benzenringer med 2 hydroksylgrupper i para-posisjon) knyttet sammen med metylen broer på 2,5-posisjonene på hydrokinonene, noe som gir pillar[n]aren et tredimensjonalt hulrom-struktur som kan minne om en søyle, derav navnet. n'en som blir brukt i hakeparentesene står for hvor mange repeterende benzenringer det er i pillar[n]aren, der det per 2014 var blitt syntesert pillar[n]arener fra og med 5 til 10 repeterende ledd.<sup>77</sup> Strukturen til pillar[n]arener kan illustreres på flere måter. Eksempler på noen av disse for pillar[5]aren er med i figur 4.2. Det er pillar[5]aren som er blitt studert mest siden den har en syntese som bruker rimelige reagenser og syntesen gir høyt prosentvis utbytte.<sup>78</sup> Noen av de andre pillar[n]arenene har også relativt rimelige synteser, men ikke i samme grad som pillar[5]aren. Standard pillar[5]aren har to OH-grupper på hver benzen i paraposisjon i henhold til hverandre. (1- og 4- posisjonert). Med standard menes den første synteserte pillar[n]aren. Det har i senere tid blitt syntetisert derivater fra denne

pillar[n]arenen der OH-gruppene er byttet til andre funksjonelle grupper. Figur 4.3 viser pillar[n]aren hvor OH-gruppene er konvertert til etere.

I 2011 ble det for første gang fremlagt en synteseplan som gjorde det mulig å få mono-funksjonaliserte pillar[5]arener.<sup>79</sup> Dette vil si pillar[5]arener, der kun 1 av de originalt 10 hydroksylgruppene er blitt annen funksjonell gruppe enn de andre. Det er også blitt syntesert asymmetriske pillar[5]arener med to forskjellige substituenten på 1 og 4 posisjonene samt copillar[5]arener som inneholder to forskjellige repeterende enheter i et 4 til 1 forhold.<sup>80</sup>

En forskjell på pillar[n]arener og calixarener er at hos calixarener er broene mellom benzenringene knyttet på metaposisjonene, noe som gjør at den tredimensjonale stukturen får en form som ligner på en skål/kurv/vase.<sup>81</sup> Struktur for calixaren er med i figur 4.1. Siden pillar[n]aren har søyleformet struktur til buret blir også begge bur-inngangene identiske, noe som endrer egenskapene i forhold til mer velkjente calixaren. Den tredimensjonale strukturen til pillar[n]aren er av stor betydning når en vil se på den kanskje mest interessante egenskapen til pillar[n]aren, nemlig vert-gjest egenskapen som blir omtalt i delkapittel 4.2.

Ettersom pillar[n]arener er en relativt «ny» stoffgruppe er det en del sammenligninger mellom egenskapene til pillar[n]arener og andre makrosykliske forbindelser i litteraturen. Dette fordi forskere som arbeider med pillar[n]arener som oftest har kunnskaper om egenskapene til makrosykliske forbindelser fra før og noe av dette kan brukes til videre forskning på pillar[n]aren.

I dag er pillar[n]aren samt andre makrosykliske forbindelser begynt å bli «innbygd» i flere type materialstrukturer. Makrosykliske forbindelser er blitt brukt til å lage hulrom-oppbygd porøst materiale (CAPS)<sup>82</sup>, pillar[n]arener og andre makrosykliske forbindelser er blitt innbygd i MOFer,<sup>83,84</sup> og pillar[n]arener er blitt brukt til å danne supramolekulære organiske rammeverk (SOF)<sup>85</sup> for å nevne noen. Å ha kontroll på forskjeller og likheter mellom alle disse stoffgruppene kan være utfordrende. Derfor vil det videre bli hovedsakelig fokusert på de porøse materialene som er relevante for gass-separasjon.

### **Beregningskjemi for Pillar[n]aren**

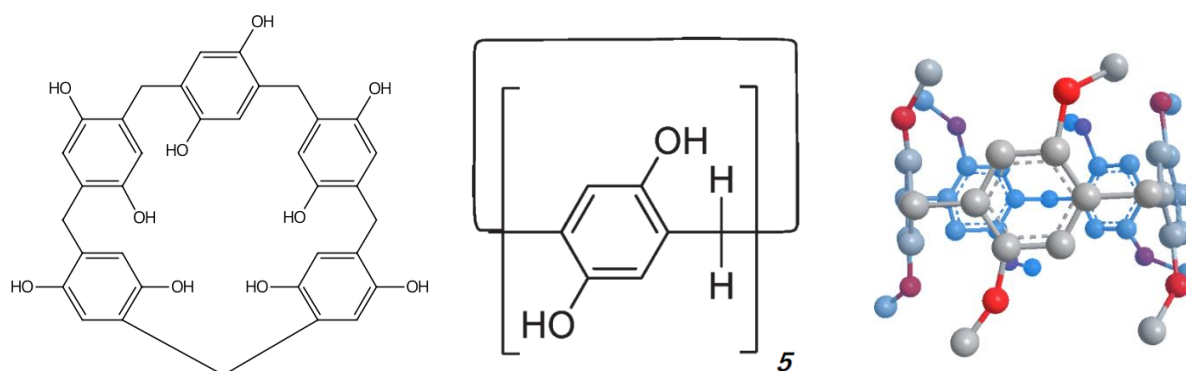
Per 2012 var det ikke noen undersøkelser basert på beregningskjemi for koordinasjonskjemien eller inklusjons-kjemien for pillar[5]arener.<sup>80</sup> Og det ser ikke ut som det er publisert noe per dags dato heller. Men det er utført beregningskjemi for pillar[n]kinoner, der det blant annet ble estimert at for pillar[n]kinoner er det for  $n = 3$  som er minst stabile.<sup>86</sup> Kinoner er forbindelser med fullt konjugerte syklisk di-on struktur.<sup>87</sup> Det er mulig at denne egenskapen, samt flere fra beregningskjemien utført på pillar[n]kinoner, også vil stemme for pillar[n]arener.

## Supramolekulære organiske rammeverk (SOF)

Innenfor supramolekulære polymerer er det forskning på materialer som er selvbyggede strukturer som danner porøsitet både i 2 og 3-dimensjonalt rom kalt supramolekulære organiske rammeverk (SOF).<sup>88</sup> Strukturene er bygget opp av repeterende «enheter». SOF kan genere repeterende enkeltlags flater eller enkle arkitekturer som gjør porene/hulrommene inni materialet har jevn størrelse og form.<sup>88</sup> Dette gjør at noen SOFer kan potensielt brukes som adsorbent i gass-separasjoner. Samtidig er det slik at de fleste SOFer ikke er robuste nok ved gjest-fjerning/desorpsjon siden noe av deres porøsitet mistes.<sup>89</sup> Derfor kan bare noen SOFer vurderes for gass-separasjon. Å miste porøsitet ved desorpsjon vil selvsagt bety redusert adsorpsjonskapasitet etter hvert som materialet har gjennomgått flere adsorpsjon/desorpsjon-sykluser noe som er ugunstig. Det er de molekulære konfigurasjonene til materialet som spiller inn om stabiliteten, som igjen er bestemt av hvilke byggeklosser materialet er bygd opp av. Som sagt tidligere er det blitt syntisert et SOF som bruker pillar[5]aren som den repeterende enheten i materialet. Figur 5.1 inneholder blant annet figur for pillar[5]aren-basert SOF, kalt P5-SOF.

### 4.2 VERT-GJEST KJEMI TIL PILLAR[N]ARENER

Vert-gjest kjemi, navngitt i 1998<sup>90</sup> (host-guest chemistry), er en interaksjon mellom stoffer innenfor supramolekulære sammensetninger. I vert-gjest kjemi er det minst to molekyler som interagerer med hver andre, der en eller flere molekyler har rolle som vert, og en eller flere molekyler som gjest. En må ha minst et molekyl for hver av rollene. En kan sammenligne dette med antistoffer innenfor biologi, der antistoffer har rolle som vert, og antigener (bakterie,virus etc.) har rolle som gjest. I kapittel 5 vil det bli gjennomgått eksempler fra litteraturen der CO<sub>2</sub> har rolle som gjest, og verten er materialer blant annet er bygget opp av pillar[n]aren og MOF.

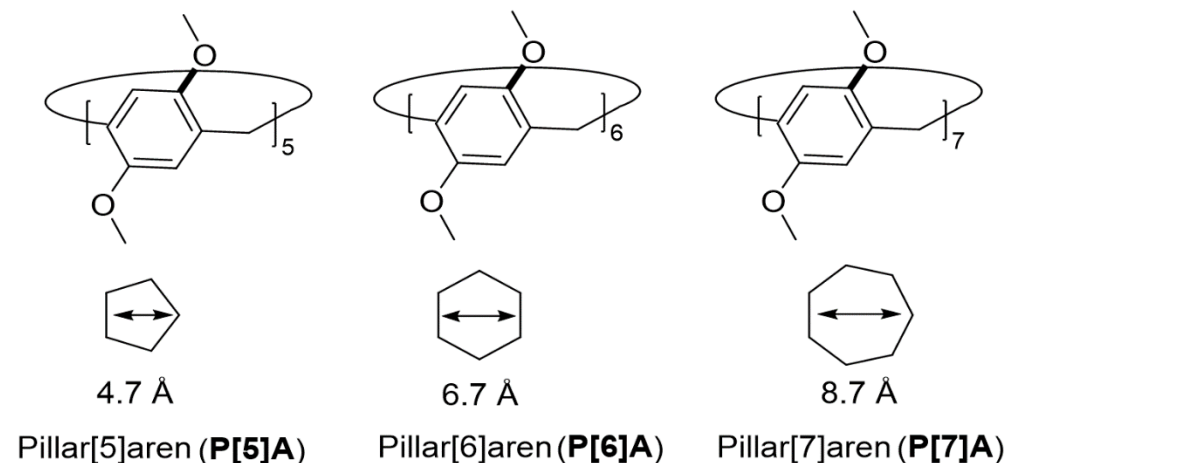


**Figur 4.2:** Forskjellige illustrasjoner av struktur til pillar[5]aren (C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>).

Siden pillar[n]arener består av benzenringer med methylene broer rundt, er de lite vannløselige. Dette er også grunnen til at de fleste studier på pillar[n]arener når det kommer til deres vert-gjest egenskaper, er utført i organiske løsemidler.<sup>91</sup> Om pillar[n]arener skal bli brukt i noen storskala industri i væske-løsning vil det være en stor fordel om de kan gjøres mer vannløselige, ettersom vannbaserte løsemidler har flere fordeler. Nyttige måter å få



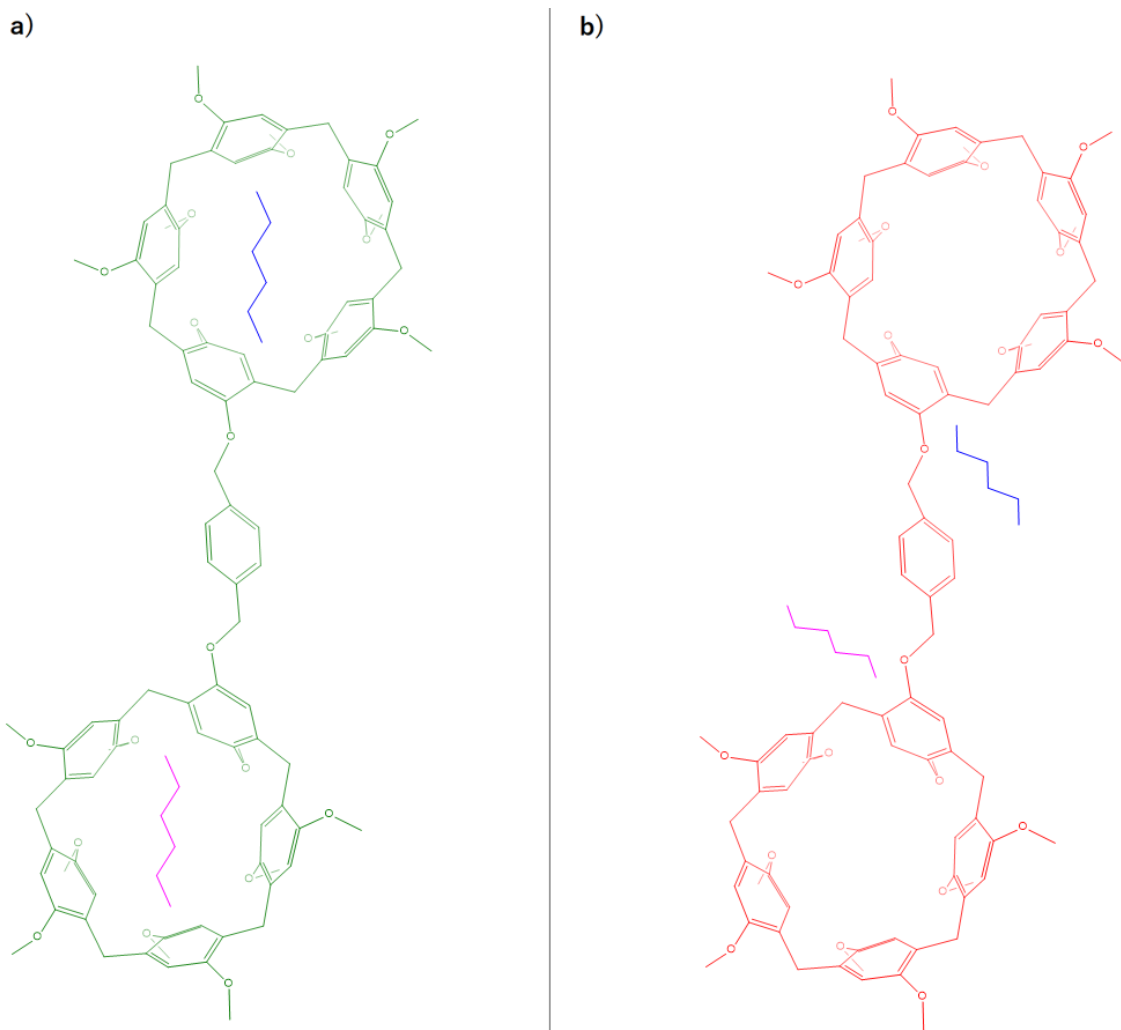
pillar[5]arener vannløselige er koblet på vann-løselige substituentter som er anioniske, kationiske og ikke-ioniske.<sup>92</sup> To løsninger på å få pillar[5]aren vannløselig, som er utført og vellykket, har vært å legge til karboksylat anioner på de øvre og/eller nedre randene<sup>81</sup>, og legge til aminer på alle 10 koblingspunktene<sup>93</sup>.



**Figur 4.3:** Diameter for hulrommet gitt i ångstrøm (Å) for tre forskjellige pillar[n]arener.

Figur 4.3 viser endringen av størrelsen til diameteren på buret etter som at  $n$  blir større. Det er tydelig at for hver økning av antall ledd blir diameteren 2 Å større for  $n=5$  til 7. 1 Å (ångstrøm) =  $10^{-10}$  meter = 0,1 nanometer. Dette betyr at en kan syntetisere pillar[n]arener med større bur ved å legge til flere ledd.  $\text{CO}_2$  molekylet har en diameter på  $3,34 \times 10^{-8}$  cm = 3,34 Å.<sup>94</sup> Dermed er det plass for  $\text{CO}_2$ -molekylet med margin i alle pillar[n]arenene i figur 4.3. Men blir diameteren i buret for stor, vil det også bety at molekylet ikke vil feste seg. Derfor er det pillar[n]aren med  $n=5$  som best fanger  $\text{CO}_2$ -molekylet i buret sitt. Stor diameter betyr også at andre større molekyler kan trenge inn i buret. Størrelse på bur er selvsagt ikke det eneste som påvirker hvilke molekyler som blir fanget. Hvilke kjemiske grupper som sitter på bur-molekylene samt hvordan de er arrangert har også noe å si. Pillar[n]arener kan ha ulike strukturelle isomerer der de funksjonelle gruppene blir sittende på forskjellige steder.

Pillar[n]arener har flere «typer» vert-gjest kjemi. Det kan være snakk om pillar[n]aren i seg selv, større molekyler med flere pillar[n]arener sammenkoblet, pillar[n]aren-strukturer som er krystallisert ut av en løsning osv. Et eksempel på vert-gjest kjemi med flere pillar[n]arener sammenkoblet i samme molekyl, kan en se i en artikkel av Ogoshi *et al.*<sup>95</sup>. Her ble det påvist vert-gjest kjemi mellom  $n$ -heksan og en pillar[5]aren dimer ved hjelp av NOESY målinger. Figur 4.4 viser strukturen til pillar[5]aren dimeren som omtales i artikkelen. NOESY er en teknikk innenfor spektroskopi der en utnytter «kjerne Overhauser effekt» (NOE), oppkalt av Albert Overhauser.<sup>96</sup> I praksis ved bruk av NOESY vil en oppdage interaksjoner mellom  $^1\text{H}$ -kjerner som er innenfor 5 Å fra hverandre i rommet.<sup>97</sup> Dermed kan teknikken brukes for se om det foregår vert-gjest kjemi mellom molekyler og utelukke om det har blitt dannet kovalente bindinger ved å sammenligne NOESY med f. eks. NOE spektroskopi.



**Figur 4.4:** Eksempel på vert-gjest kjemi mellom en pillar[5]arene dimer og *n*-heksan. (I figuren er det brukt vanlig heksan)

I tilfellet med *n*-heksan og pillar[5]aren dimeren ble det målt NOE korrelasjoner mellom de sentrale protonene i *n*-heksan og protonene i metylenbruen i pillar[5]arenene. Samtidig ble det ikke funnet NOE korrelasjon mellom protoner i *n*-heksan og sammenkoblingen som holder sammen de to pillar[5]arenene i dimeren. Dette beviser dermed at *n*-heksan plasserer seg i burene til pillar[5]aren dimeren illustrert med den grønne pillar[5]aren dimeren i figur 4.4 a) og ikke i hulrommet/poren mellom de to pillar[5]arenene illustrert med den røde pillar[5]aren dimeren i figur 4.4 b). *n*-heksan er i figur 4.3 lagt inn sidelengs for synlighetens skyld, men i realiteten ville heksan lagt seg innover i bildet. For andre *n*-heksaner ville det variert fra molekyl til molekyl hvordan molekylet ville posisjonert seg i buret. Pillar[5]aren dimeren brukt i figur 4.4 ble syntesert ved bruk av en metode der en først lager mono-hydroksylerte pillar[5]arener<sup>98</sup>, for så å koble dem sammen ved bruk av 1,4-bis(bromometyl)-benzen.<sup>95</sup>

Grunnen til at dette med NOESY og NOE påpekes er fordi det senere vil komme eksempler på materialer der vert-gjest kjemien ikke kun gjelder burene til selve pillar[*n*]arenene, men også i tredimensjonale hulrom mellom selve pillar[*n*]aren-molekylene der pillar[*n*]arener er satt sammen.

### 4.3 SELEKTIVITET FOR PILLAR[N]ARENER

En viktig egenskap for stoffer som blir sett på som kandidater for CO<sub>2</sub>-separasjon er adsorpsjonsselektivitet ( $S_{ads}$ ). Størrelse på mikroporer til porøse stoffer har stor påvirkning for selektiviteten til et porøst stoff og bur-molekyl, men det er også andre faktorer som er av betydning. Deriblant er tilstedeværelse av hydroksyl-grupper i porøse materialer kjent for å øke affinitet til CO<sub>2</sub>.<sup>99</sup> Men det er oppdaget disse også gjør også at regenereringsprosessen blir mer energikonsumerende for MOFer,<sup>100,101</sup> noe som trolig også vil gjelde for pillar[n]arener.

I en tidsskriftartikkel<sup>102</sup> som så på adsorpsjon av gasser ved bruk av bur-molekyler var det et bur-molekyl som spesielt skilte seg ut med å ha høyere selektivitet for CO<sub>2</sub> enn CH<sub>4</sub>. I artikkelen<sup>103</sup> som presenterte syntesen av dette funksjonaliserte adamantoid bur-molekylet (bur molekyl med struktur som ligner på hydrokarbonen adamantan) navngitt «Compound 3», antok også her forfatterne at bur-molekylet hadde høyere selektivitet for CO<sub>2</sub> grunnet molekylet hadde polare hydroksyl-grupper stikkende inn mot hulrommene i burene. Men det ble også sagt at videre eksperimentering ved å derivatisere hydroksyl-gruppene må bli utført for å bekrefte denne antagelsen. Karbonyl-grupper er også blitt omtalt til å gi høyere CO<sub>2</sub> selektivitet.<sup>104</sup> Høy selektivitet mellom CO<sub>2</sub> enn CH<sub>4</sub> er selvsagt en kritisk egenskap om et molekyl skal vurderes for bruk av CO<sub>2</sub>-fangst/separasjon av naturgass, slik at en ikke har uønsket adsorpsjon eller absorpsjon av CH<sub>4</sub>.

I en tidsskriftartikkel<sup>85</sup> ble et pillar[5]aren-basert supramolekylær organisk rammeverk (kalt P5-SOF i artikkelen) dannet av pillar[5]aren holdt sammen med intermolekylære hydrogenbindinger testet for CO<sub>2</sub>-fangst under ideelle omstendigheter. Resultatene var meget lovende ettersom  $S_{ads}$  for CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub> var på 1 for CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> var på 375/1. Dette er ekstremt høye verdier, høyeste blant alle supramolekylære materialer ifølge forfatterne. Noen av egenskapene til dette omtalte P5-SOF stoffet samt parameterer for ytelse i gass-separasjon av CO<sub>2</sub>, er tatt inn i tabell 5.1. Det skal sies at disse resultatene er under ideelle omstendigheter og at i praktiske omstendigheter (stor-skala) er det mulig at selektiviteten ikke er like høy. Videre i artikkelen ble det konkludert med at P5-SOF'en som ble testet hadde god permanent porøsitet, høy termisk stabilitet og god reversibel desorpsjon sammenlignet med andre SOF'er som var blitt undersøkt. Alle disse egenskapene er veldig ettertraktet i fremtidens materiale som skal brukes for CCS.

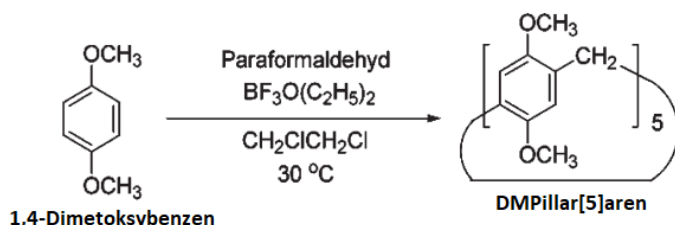
#### 4.3.1 Syntese av Pillar[5]aren

Pillar[5]aren var den første pillar[n]aren som ble syntisert og oppdagelsen ble presentert i publikasjonen av Ogoshi *et al.* i 2008.<sup>69</sup> Siden da har syntesen også blitt optimalisert videre. Den nye syntesen publisert i 2011<sup>105</sup> er illustrert i figur 4.5. Syntesen er utført i to reaksjoner/trinn. Spesielt interessant fra syntesen er at sykliseringen kun tar 3 minutter!

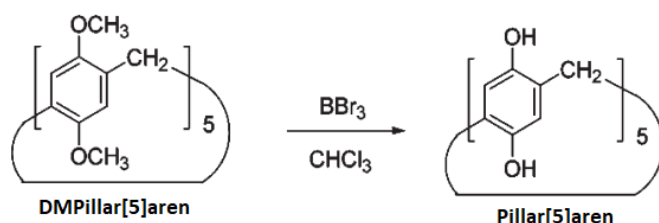
Reaksjon 1 i syntesen har utbytte på 71% og reaksjon 2 har utbytte på 100%. Dette resulterer i at det totale utbyttet for hele syntesen blir 71%. Til sammenligning har tidligere nevnte cucurbit[n]uriler følgende utbytter: 8% (n= 5), 46% (n= 6), 24% (n= 7) og 8% (n = 8).<sup>106</sup> Dette gjør at pillar[n]arener får en stor økonomisk fordel sammenlignet med cucurbit[n]uriler. Videre blir det sagt i publikasjonen<sup>69</sup> at syntesen bruker billige og

kommersielt tilgjengelige reagenser og at reaksjonstiden er veldig kort. Dette er svært positivt for videre forskning på pillar[5]aren, siden forskere dermed kan syntesere pillar[5]aren billig selv og studere deres egenskaper og bruksområder.

### Reaksjon 1 Høy prosentvis utbytte (71%)



### Reaksjon 2 100% utbytte (kvantitative mengder)



**Figur 4.5:** <sup>a</sup> Syntese av Pillar[5]aren.

a) Kopiert og oversatt fra Ogoshi *et al.*<sup>105</sup>

#### 4.3.2 Termisk stabilitet for pillar[n]arener

Termisk stabilitet for materialer sier noe om stabiliteten for et stoff er når det blir utsatt for temperaturendringer. Termisk stabilitet er en viktig egenskap om en materiale som f.eks. pillar[n]aren skal vurderes for CCS. Dette fordi at temperaturen i avgasser fra forbrenninger er relativt høy. I storskala vil prosessen for nedkjøring også tenkes å bli vesentlig dyr knyttet til oppsettet om en skal nedkjøle eksosen veldig mye.

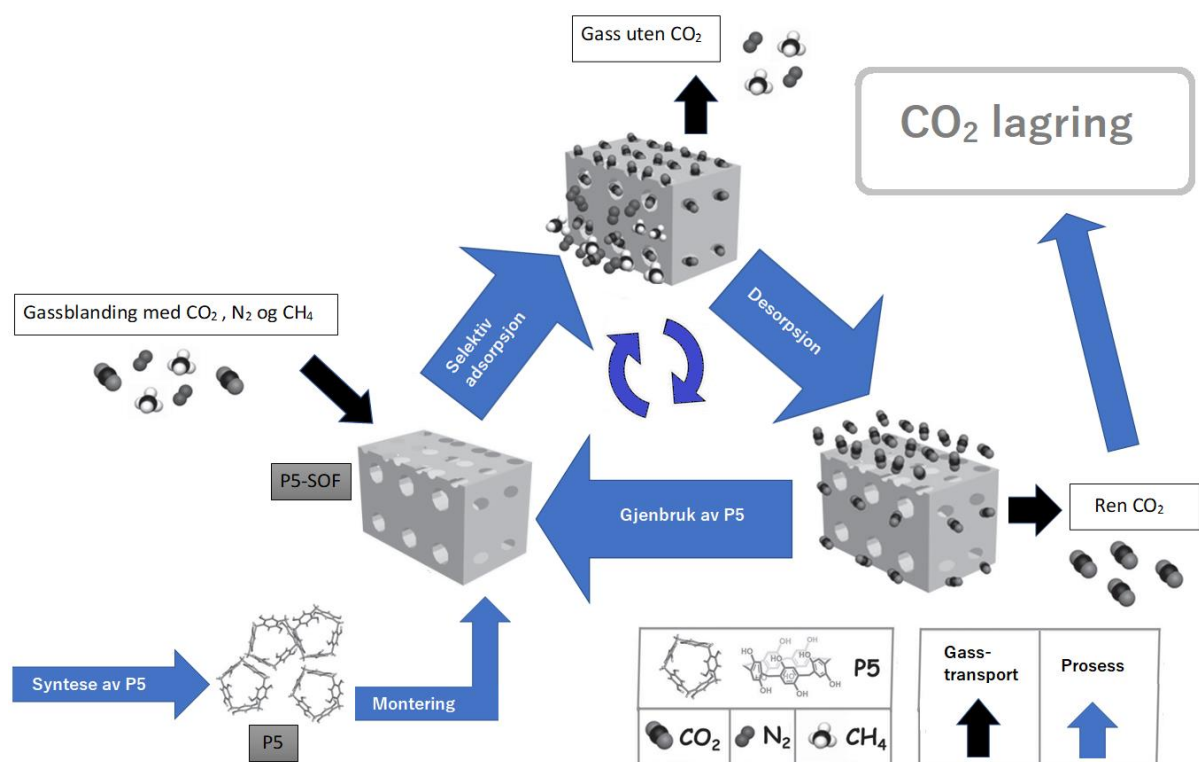
Tidligere ble det nevnt at en ulempe med amin-skrubbing er at teknologien krever at gassen som skal CO<sub>2</sub>-separeres ikke kan ha for høy temperatur for at prosessen skal være effektiv nok. Her er det altså ikke et problem knyttet til termisk stabilitet, men heller at absorpsjonen har lavere effektivitet ved høy temperatur. Her kommer pillar[n]arener inn som god utfordrer ettersom det har vist seg at pillar[n]arener har god termisk stabilitet.<sup>85</sup> Dette gir industrien større slingringsrom rundt hvilke temperaturer eksosen eller andre gasser industrien kan ha før CO<sub>2</sub>-separasjonen skal skje.

Siden noen av de nye bur-molekylene som potensielt kan brukes i gass-separasjoner som MOFer, macrosykliske forbindelser osv. tidligere har vist seg å ikke være termisk stabile blir det ofte utført røntgendiffraksjon<sup>107</sup> for å bekrefte krystallstrukturer er intakte enten etter eller imens stoffene utsettes for temperaturendringer.

## 5 EKSEMPLER PÅ EKSPERIMENTELT UTFØRTE GASS-SEPARASJONER MED BUR-MOLEKYLER

Det er blitt utført gass-separering med flere organiske bur-molekyler i laboratorieskala. Noen av dem er utført med organiske bur-molekyler i løsninger mens andre er utført på bur-molekyler som fast stoff. Dette kapittelet vil beskrive gass-separasjoner utført med flere typer bur-molekyler og si noe om resultatene samt hvordan prosessen utføres. For materialer bygget med pillar[n]arener er det enda ikke mange utførte eksperimentelle forsøk for å undersøke adsorpsjon av gasser, men de som oppdaget i litteratur-søket er tatt med. MOF derimot, er blitt testet i langt større grad. En tidsskriftartikkel<sup>9</sup> publisert i 2011 referert til over 1500 ganger, har en tabell i vedlegget til artikkelen der resultater for hundrevis av eksperimentelle adsorpsjoner utført med forskjellige MOFer. Et utsnitt fra denne tabellen er lagt under vedlegg A.

### 5.1 CO<sub>2</sub>-SEPARASJON MED ET PILLAR[5]AREN-BASERT SUPRAMOLEKYLÆR ORGANISK RAMMEVERK (P5-SOF)



**Figur 5.1:** Representasjon av CO<sub>2</sub>-separasjon med bruk av P5-SOF. \*

\* Noen av figurelementene er hentet fra Tan *et al.*<sup>85</sup>

Figur 5.1 viser en metode gitt fra Tan *et al.*<sup>85</sup> der pillar[5]aren kan brukes til CO<sub>2</sub> separasjon av naturgass og gass inneholdende N<sub>2</sub>. Derfor kan det også tenkes at prosessen kan utføres for CO<sub>2</sub> separasjon fra eksos. Prosessen i figur 5.1 kan forklares på følgende måte:

Først utføres det syntese av pillar[5]aren og deretter monteres pillar[5]aren til å danne pillar[5]aren-basert supramolekylær organisk rammeverk (P5-SOF) ved å sakte tilsette H<sub>2</sub>O i en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-løsning under røring som allerede er tilsatt pillar[5]aren. Deretter varmes P5-SOF opp for å få ut løsningsmiddel som sitter i bur og porer/hulrom i strukturen. Deretter kan naturgass eller gassblanding med N<sub>2</sub> strømme inn i P5-SOF, der CO<sub>2</sub> adsorberes og de andre gassene passerer uhindret. Videre når P5-SOF er mettet av CO<sub>2</sub>, starter desorpsjon-prosessen og CO<sub>2</sub> forlater P5-SOF og fanges opp. Separert CO<sub>2</sub> kan videre bli lagret (CCS) slik som er illustrert i figuren eller bli brukt i CCUS.

Legg merke til at pilen som leder til CO<sub>2</sub> lagring er blå ettersom dette kan både være en prosess og gass-transport. Dette fordi det har vært forsket på både å lagre CO<sub>2</sub> i vanlig gassform, for eks. i tomme brønner fra olje/gass-industrien slik som Norges langskip prosjekt<sup>30</sup>, men også at det kan være CCS hvor CO<sub>2</sub> behandles/prosesseres for å kunne lagres i andre former. Å lagre CO<sub>2</sub> på en annen måte enn gass kan ha fordeler som å kunne lagre CO<sub>2</sub> med høyere tetthet, samt forhindre lekkasjer.<sup>108</sup>

I prosessen til figur 5.1, har utforskningen av P5-SOF sin egenskap til å selektivt utføre sorpsjon av CO<sub>2</sub> vært av størst interesse. Det må understrekes at eksperimentene er utført i laboratorie-skala uten implementering av CO<sub>2</sub>-lagring og at eksperimentene ikke ble utført med alle 3 gassene i samme gassblanding. (I figur 5.1 ser det ut som at gass-separasjonen blir utført med gassblanding bestående av både CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> og CO<sub>2</sub>) Resultatet ble at adsorpsjonskapasiteten i gassblanding med CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ble 51 mg CO<sub>2</sub> per gram P5-SOF (51 mg g<sup>-1</sup>) med partialtrykk for CO<sub>2</sub> på 0,1 atm, likt vanlig partialtrykk for CO<sub>2</sub> i eksos fra kraftverk og stålverk. Artikkelen sier videre at denne CO<sub>2</sub> kapasiteten til P5-SOF er blant de høyeste for andre faste porøse organiske molekyler. Q<sub>st</sub> for CO<sub>2</sub> ved bruk av P5-SOF ble målt til å være 38 kJ mol<sup>-1</sup> ved null metning og var på sitt høyeste 44 kJ mol<sup>-1</sup> ved 14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> adsorbent CO<sub>2</sub>.

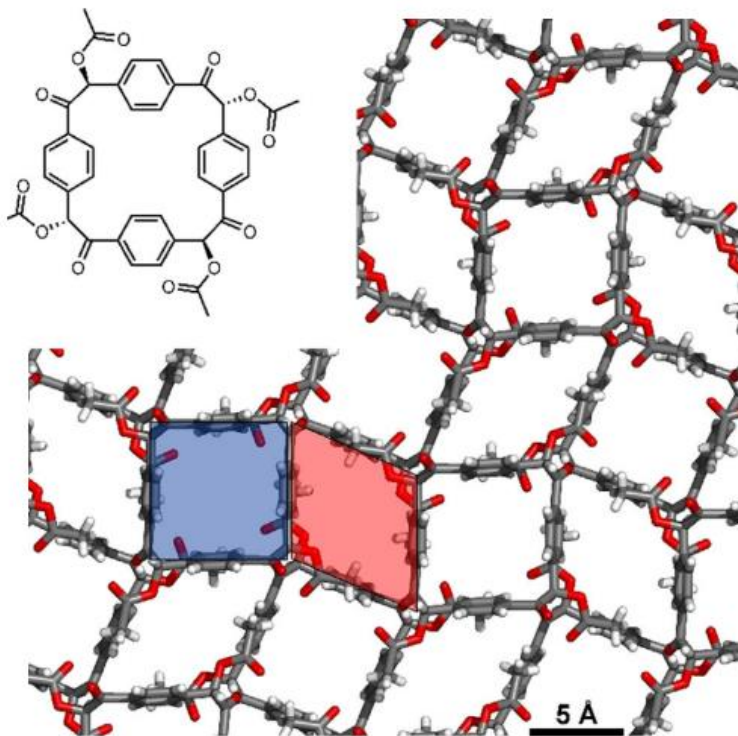
Den tredimensjonale strukturen til P5-SOF i figur 5.1 har flere størrelser angående porer. Porene inni strukturen har en diameter på 7,10 Å, inngang til kanalene på 5,14 x 9,14 Å og burene har diameter på 6,76 Å. Men det blir inngangen på 5,14 Å som blir den begrensede størrelsen for om CO<sub>2</sub>-molekylet klarer å trenge inn i burene og porene. Graf for metoden brukt for undersøkelse av fordeling for porestørrelser ble kalkulert med «nonlocal density functional theory» (NLDFT), og er vedlagt i vedlegg B.

I midten av figur 5.1 er det satt inn et symbol for gjenbruk/syklus. I praksis er det tenkelig at P5-SOF eller andre pillar[n]aren baserte SOFer etter gjentatte prosesser vil degraderes noe. Desto flere sykluser løsemidler inneholdende bur-molekyler eller et fast stoff som SOF kan brukes til CO<sub>2</sub>-sorpsjon kan brukes før løsemiddelet er blitt for mye degradert, desto mer økonomisk og miljøvennlig vil bruken være. En må derfor utføre tester på disse prosessene for å kunne si om degrasjonen er tilstrekkelig lav nok. Temperatur er vanligvis den som har størst betydning for degradering av stoffer. Om for eks. P5-SOF degraderes for mye ved høy temperatur kan det tenkes at P5-SOF heller passer bedre for CO<sub>2</sub>-separasjon fra naturgass enn eksos fra kraftverk og industri som stålverk osv. Det skal også sies at materialet P5-SOF i forsøkene i artikkelen<sup>85</sup> til Tan *et al.* har fått utpekt utfordringer knyttet vann-stabilitet.<sup>109</sup>

## 5.2 CO<sub>2</sub>-SEPARASJON MED PORØS MOLEKYLÆR KRYSTALL (PMC) BYGGET OPP AV MAKROSYKLISKE CYCLOTETRABENZOIN ACETAT

Dette del-kapitlet er basert på arbeid publisert av Wang *et al.*<sup>104</sup> for CO<sub>2</sub>-separasjon via PSA med bruk av porøs molekyllær krystall (PMC) oppbygget av et bur-molekyl. Artikkelen viser lovende resultater for selektiv separasjon av CO<sub>2</sub> fra blandinger med N<sub>2</sub> og CH<sub>4</sub> med bruk av makrosykliske cyclotetrabenzoin acetat. Strukturen for molekylet er øverst til venstre i figur 5.2.

Den første forskjellen mellom strukturen til cyclotetrabenzoin acetat og pillar[5]aren er at det kun er 4 benzenringer og at broene mellom benzenringene er laget av 2 karboner. Dette gjør at størrelsen på buret blir 7,1 Å som er større enn buret til pillar[5]aren. Men karbonyl-gruppene som peker innover de firkantede burene gjør at inngangen reduseres ned til 5,0 Å som er illustrert i figur 5.2 helt nederst mot høyre. I figuren brukes det 1 gjeldende siffer, men i teksten til artikkelen blir det brukt 2 gjeldende siffer (5,0 Å). Dette blir veldig lignende pillar[5]aren sin 4,7 Å åpning inn til sitt bur, og det kan derfor mistenkes at dette stoffet har vist å kunne effektivt adsorbere CO<sub>2</sub>. Til sammenligning har N<sub>2</sub> en kinetisk diameter på 3,64 Å og CH<sub>4</sub> 3,8 Å.<sup>104</sup> Den store likheten på inngangen til burene på P5-SOF og cyclotetrabenzoin acetat legger mistanke for at den ideelle størrelsen på burene i bur-molekyler for adsorpsjon av CO<sub>2</sub> ligger på rundt 4,7-5,14 Å. Videre viser figur 5.2 at det er to forskjellige strukturer på burene i denne PMCen. Et firkantet bur markert blått og et diamant-formet bur markert rødt. Det ville vært interessant og visst om et av disse burene fanger CO<sub>2</sub> bedre enn den andre.



**Figur 5.2:** <sup>a</sup> PMC oppbygget av cyclotetrabenzoin acetat. (strukturen til cyclotetrabenzoin acetat øverst til venstre og struktur til PMC bygget opp av cyclotetrabenzoin acetat i resten

av figuren.)

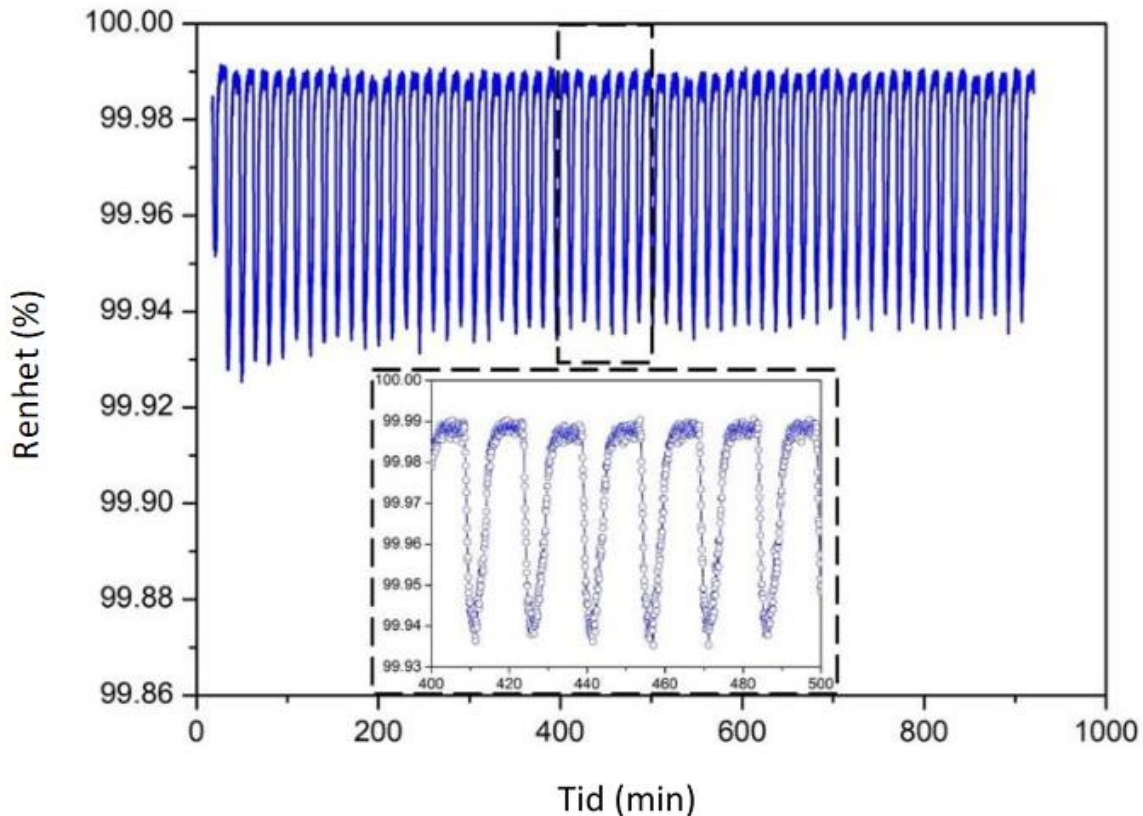
a) Kopiert fra Wang *et al.*<sup>104</sup>

I artikkelen<sup>104</sup> ble CO<sub>2</sub>-separasjon utført med bruk PSA. PSA er en syklisk prosess mellom adsorpsjon og desorpsjon der trykket endres og metoden er blant annet også testet for CO<sub>2</sub>-separasjon med porøse stoffer som Zeolite 13X.<sup>110,111</sup> I prosessen for CO<sub>2</sub>-separasjonen beskrevet i kap. 5.1 ble ikke PSA konkret nevnt, men istedenfor ble det sagt at desorpsjonen av CO<sub>2</sub> ville utføres ved oppvarming eller reduksjon av trykk.<sup>85</sup> Dermed er det tenkelig at PSA vil også bli brukt i den prosessen om metoden blir testet i fremtiden i større skala. Figur 5.1 med CO<sub>2</sub>-separasjon med bruk av P5-SOF har derfor flere likheter med CO<sub>2</sub>-separasjonen med Cyclotetrazin acetat. Den vesentlige forskjellen ligger i adsorbenten. I dette

Adsorbenten brukt i artikkelen<sup>104</sup> til Wang *et al.* lages i to trinn. Først syntese av cyclotetrazin acetat etterfulgt av avdampning av løsningsmiddelet som danner PMCen.<sup>112</sup> Det spesielle med PMCen som adsorbent til denne CO<sub>2</sub>-separasjonen, er at det er første gang en PMC under kategorien «indre porøsitet» kan bli brukt i PSA uten videre etterarbeid eller etter-syntetiske modifikasjoner. Dette er meget fordelaktig angående reduserte kostnader dersom slike PMCer som denne skal produseres i storskala i fremtiden.

Et krav for at en adsorbent skal kunne brukes i en PSA-prosess er at regenerering av adsorbenten, altså desorpsjonen tar like lang tid som adsorpsjonen. Om regenereringen av adsorbenten tar lengre tid vil en ikke kunne ha effektiv tottrinns syklus der en har konstant CO<sub>2</sub>-separasjon med to partier adsorbenter. Om dette kravet ikke er tilfredsstillt, kreves det enten flere partier med adsorbenter som brukes i prosessen eller at CO<sub>2</sub>-separasjon ikke utføres kontinuerlig. I forsøkene her, omtalt med PMC som adsorbent bygget opp av makrosykliske cyclotetrazin acetat, ble det oppdaget at regenerering av kolonnene med adsorbenten tok kortere tid enn adsorpsjonstiden.





**Figur 5.3:** <sup>a</sup> Diagram for renhet av utslippet N<sub>2</sub> fra kontinuerlig separasjon av CO<sub>2</sub> fra gassblanding med N<sub>2</sub> og CO<sub>2</sub> ved bruk av pulver dannet av PMC fra cyclotetrazin acetat. a) (Kopiert og oversatt fra Wang *et al.*<sup>104</sup>)

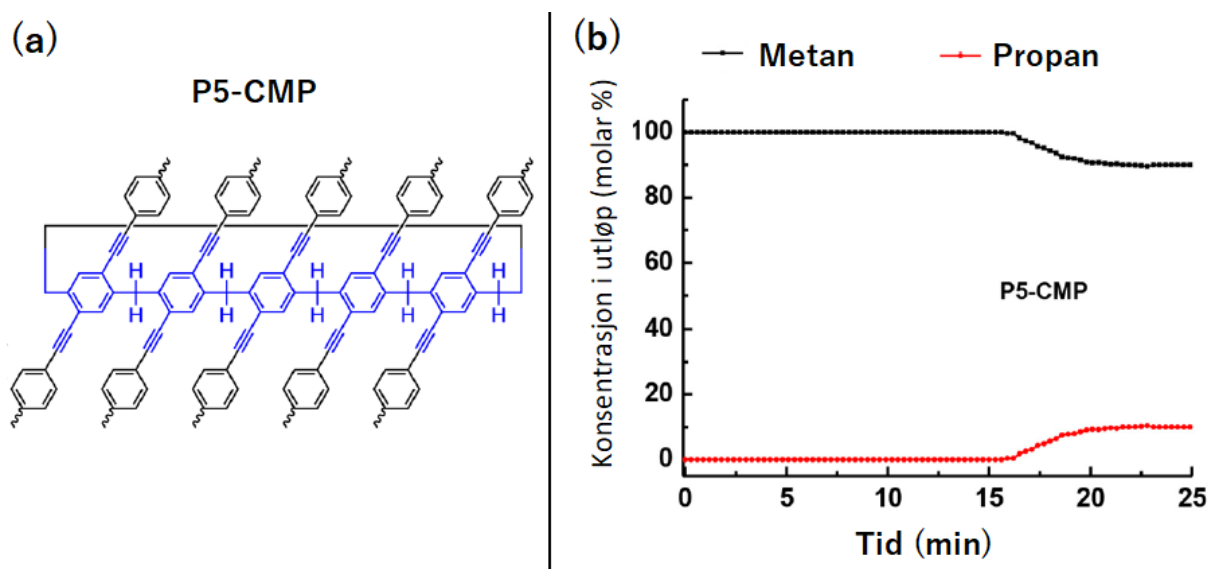
I forsøkene i artikkelen<sup>104</sup> ble PMCen som ble brukt som adsorbent stabil i 30 sykluser. Dette vil si PMCen adsorberte og desorberte CO<sub>2</sub> 30 ganger og viste ingen tegn til at adsorbenten var blitt degradert/skadet. De 30 syklusene tok henholdsvis 900 min for separasjon fra N<sub>2</sub> og 500 min for CH<sub>4</sub> og figur 5.3 viser grafen for gass-separasjon mellom CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Nederste del av figuren er et område som er blitt zoomet inn på for perioden 400 min til 500 min. Når adsorpsjonen foregår, er en på toppen av grafene, og etter hvert som burene i PMCen blir mettet beveger en seg nedover kurven siden nå noe av CO<sub>2</sub>-en slipper gjennom adsorbenten. Kurvene for gjennomslag for CO<sub>2</sub>-separasjonen for begge gassblandingene (N<sub>2</sub> og CH<sub>4</sub>) ved bruk av denne PMCen er vedlagt i vedlegg C.

Fra figur 5.3 og det tilsvarende diagrammet for CH<sub>4</sub> i artikkelen<sup>104</sup> holdt renheten på CO<sub>2</sub> i begge separasjonene seg stabil helt til forsøkene ble avsluttet og fra figuren ser det ut som at adsorbenten ville vært stabil i ytterligere sykluser, uten at dette ble sagt av forfatterne. Q<sub>st</sub> verdien ved null metning ble målt til 33,7 kJ mol<sup>-1</sup> som er innenfor det foretrekkende intervallet 30-50 kJ mol<sup>-1</sup>. Igjen må det påpekes at forsøkene er gjort i laboratorie-skala og at stabiliteten i eventuell storskala gass-separasjon til denne adsorbenten kan variere.

### 5.3 PROPAN OG METAN SEPARASJON MED PILLAR[5]AREN-BASERTE KONJUGERTE MIKROPORØSE POLYMORER

I dag blir vanligvis teknikker som lavtemperatur-destillasjon, PSA og rektifikasjon brukt i industrien for å separere ut hydrokarboner fra naturgass og de koster industrien mye grunnet kostnader for installasjon og energiforbruk.<sup>113</sup> Derfor er nye teknikker som krever mindre energi ettertraktet. En slik teknikk som er testet ut er netting justerbar molekylsil (MAMS), som er MOF-baserte molekylsiler der størrelsen på silen kan endres i størrelse ettersom hvilke gasser en vil separere.<sup>114</sup> Bruk av adsorpsjon for å separere mettede hydrokarboner har tidligere vist seg å være vanskelig grunnet lav polariserbarhet ettersom disse molekylene kun inneholder C-C og C-H bindinger. Dette fører til lite interaksjon med solide sorbenter som zeolitter og MOFer.<sup>115</sup> Men i 2016 ble det oppdaget at et mikroporøst polymer bygget opp av pillar[5]aren kunne separere gassblanding bestående av propan/metan gjennom adsorpsjon av propan.<sup>109</sup> Spesielt lovende i resultatene var verdien for  $Q_{st}$  som var oppe på  $53 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Tidligere eksperimentering av andre porøse stoffer hadde gitt  $Q_{st}$  på  $32,9\text{-}36,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Alle  $Q_{st}$  verdier her gitt gjelder for tomme adsorbenter ved eksperimentering.

I artikkelen<sup>109</sup> ble det introdusert syntese ved bruk av pillar[5]aren brukt til å lage to typer pillar[5]aren-baserte konjugerte mikroporøse polymerer (P5-CMP). Strukturen til en av disse illustreres i figur 5.4 a). Deres struktur ble påvist ved bruk av FT-IR (fourier-transformasjon infrarød spektroskopi) og Solid-state cross-polarization Magic angle spinning carbon-13 NMR (CP-MAS  $^{13}\text{C}$  NMR). CP-MAS er en type NMR som er bedre egnet når prøvene er fast stoff. Etter syntese og påvisning av struktur ble gass-separasjon utført for gassblanding i gjennomslagseksperimenter. Resultatet for et av disse forsøkene med en av de synteserte P5-CMP'ene er illustrert i figur 5.4.



**Figur 5.4:** <sup>a</sup> Struktur til pillar[5]aren-basert konjugerte mikroporøse polymer til venstre (a) og kurve for gjennomslagseksperiment for P5-CMP til høyre (b).

a) Figur er hentet og oversatt fra Talapaneni *et al*<sup>109</sup>

I gjennomslagsekperimentet ble en gassblanding med forhold 9:1 metan/propan pumpet inn over et kompakt lag med P5-CMP. I forsøket var den totale gasstrømmen på 1 SSCM ( $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) ved 298 K, 22 kPa. (25 °C og 0,22 atm) I figur 5.4 b) ser en gjennomslagstid etter 15,6 min. Den andre P5-CMP'en hadde gjennomslag etter 8,7 min. En ser også at før gjennomslaget er det ingen utslipp av propan. Dette fordi P5-CMP viste seg å ha utrolig høy  $S_{\text{ads}}$  på 180 ved 298K og 1 bar. Etter gjennomslag ser en i figuren at adsorpsjonen per tidsenhet av propan er mindre enn propan tilsatt per tidsenhet, og at det adsorberes slik frem til omtrent 22,6 min der adsorbenten (P5-CMP) er helt mettet. Dermed ble molar % av gassene i utløpet likt forholdet gassen som ble tilsatt, etter 22,6 minutter. Det ble ikke nevnt noe om desorpsjon etter at gjennomslagsekperimentene var utført. Fra eksperimentene ble adsorpsjonskapasitet utregnet til å være på 0,51 mmol/g for den P5-CMP'en som er brukt i figur 5.4 a). Altså at P5-CMP i laboratorieskala og for de valgte forholdene kan adsorbere  $0,51 \times 10^{-3}$  mol propan per gram P5-CMP.

## 5.4 ADSORPSJON AV GASSER MED PMC BYGGET OPP AV PILLAR[6]AREN

I 2014 ble adsorpsjon av forskjellige gasser testet med et materiale med krystallisk struktur sammensatt av pillar[6]arener.<sup>116</sup> I publikasjonen ble materialet ikke underlagt en kategori av materialer, men ble navngitt «supramolekular assemblies». Her blir materialet videre omtalt som en PMC ettersom syntesen ligner mye på den brukt for PMC'en omtalt i delkapittel 5.2. Dette er den første rapporten på adsorpsjon av gasser og organiske damper med pillar[6]arener. Fra figur 4.3 ser en at diameten til hulrommet i pillar[6]arener er på 6,7 Å i motsetning til tidligere nevnte gass-separasjoner med pillar[5]arener's hulrom på 4,7 Å. Dette gjorde at pillar[6]arener mistenktes for å kunne brukes til å adsorbere større gasser enn  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  og  $\text{CH}_4$ , noe som ble bekreftet eksperimentelt i artikkelen.<sup>116</sup>

Syntesen av de 1-dimensjonelle kanalene var så enkel som å løse opp pillar[6]aren i aceton, etterfulgt av avdamping av aceton. På grunn av hydrogenbindingene mellom aceton og pillar[6]arenene ble det oppdaget at aceton satt igjen i hulrommene til pillar[6]arenene. Aceton ble fjernet ved å varme opp den supramolekylære sammenstillingen (pulverform) til 120 °C under redusert trykk i 48 timer. Etter oppvarmingen for å fjerne aceton i burene ble det utført pulver røntgendiffraksjon (PXRD) analyse som påviste at strukturen var uendret etter oppvarmingen. Den tidligere nevnte  $\text{CO}_2$ -separasjonen med bruk av P5-SOF trengte også å få fjernet aceton fra produktet, men det ble ikke forklart i detalj slik som i dette tilfellet. Men med P5-SOF ble det stadfestet frigjøring av aceton skjedde effektivt opp til 270 °C og at dette stagnerte i en region opp til 370 °C hvor stoffet begynte å dekomponere.<sup>85</sup>

I artikkelen<sup>116</sup> ble det oppdaget at kanalene satt sammen av pillar[6]aren kunne fange  $\text{CO}_2$ , men også større molekyler med større kinetisk diameter som nitrogen og *n*-butan. Videre ble det testet for adsorpsjon av *n*-heksan (4,9 Å) og sykloheksan (6,7Å). Begge stoffene, som går under kategorien organiske damper/flyktige organiske forbindelser, ble i stor grad adsorbent. Sykloheksan ble adsorbent mest, som følge av at diameteren til sykloheksan og størrelsen på kanalene til det faste stoffet satt sammen av pillar[6]aren var identiske. Nevnt tidligere er det også gjort forsøk på adsorpsjon av *n*-alkaner i bur-molekyler som pillar[5]aren dimerer (figur 4.3) med strukturer oppbygd av pillar[5]aren.<sup>95</sup> En ulikhet mellom adsorpsjonen til

disse er at med pillar[5]aren dimerer var stoffet løst opp i løsningsmiddel og ikke krystallisert til fast stoff/pulver slik som her for pillar[6]aren.

En av de tradisjonelle måtene å rense bort organiske damper/flyktige organiske forbindelser i industri har vært med bruk av aktivkull i adsorpsjonsprosesser, men dette er energikrevende og økonomisk ugünstig.<sup>117</sup> Dette gjør at å finne nye stoffer for utbytting av f. eks. aktivkull i adsorpsjonsprosessene er av interesse, og pillar[6]aren kan i fremtiden ble en aktuell kandidat for nettopp dette.

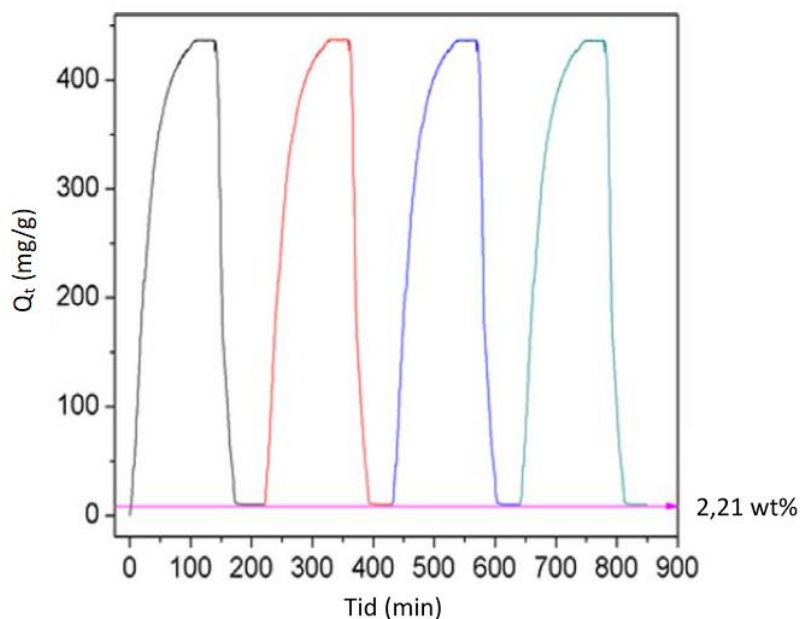
## 5.5 CO<sub>2</sub> ADSORPSJON OG SEPARASJON MED MOF

I 2011 hadde mer enn 100 MOF'er blitt testet eksperimentelt for adsorpsjon og separasjon mens litt sjokkerende er det bare noen MOFer som er blitt studert med teoretiske kalkulasjoner basert på molekylære simulasjoner.<sup>9</sup> En skulle tro at eksperimentelle var mer tidkrevende og dyrere å utføre enn simulasjoner på datamaskiner. MOFer ser ut til å være et unntak på dette. Den første publikasjonen med beregningskjemi for MOFer knyttet til CO<sub>2</sub> separasjon ble det regnet på absorpsjon av CO<sub>2</sub> i gassblandinger med metan og etan.<sup>118</sup> MOFet det utført beregningskjemi for kalles Cu-BTC (benzen-1,3,5-trikarboksylyat) først syntesert i 1999 av Chui *et al.*<sup>119</sup> I tilfeller der det forskes på separasjon av CO<sub>2</sub> fra gassblandinger bestående av metan, etan og andre små hydrokarboner, er det rensing av naturgass som er tiltenkt situasjon hvor dette er aktuelt. Dette fordi CO<sub>2</sub> i naturgass er uønsket ettersom det gjør forbrenningsreaksjonen mindre effektiv. I tillegg ville frakten av gass blitt mindre effektiv om den skulle inneholdt flere prosent CO<sub>2</sub>.

## 5.6 CO<sub>2</sub> ABSORPSJON MED ZIF-8 MOF

PSM-teknikken blir ofte omtalt rundt søylelagdelte MOFer, men teknikken blir også brukt på andre MOFer som allerede er blitt konstruerte, for å få ønskede funksjonaliteter som f. eks. høyere absorpsjonsevne og bedre selektivitet for CO<sub>2</sub>.<sup>120</sup> En publikasjon<sup>13</sup> i 2013 er godt eksempel på dette, der en allerede syntesert MOF med navn ZIF-8 (zeolitt imidazolat rammeverk) undergikk PSM til å danne en ny MOF med navn ED-ZIF-8 (etylendiamin-ZIF-8). ZIF er en klasse MOF som kjent for å ha god kjemisk stabilitet der videre ZIF-8 og ZIF-11 har vist permanent porøsitet i tillegg.<sup>60</sup> ZIF har vært kjent for å ha lignende struktur som zeolitt nettverker.<sup>121</sup> Figur 3.1 viser strukturen til ZIF-8.

Med bruk av FT-IR-spektroskopi ble det påvist at ED-ZIF-8 hadde fått tilført NH-grupper på overflaten etter utført PSM. Disse gruppene forbedret to meget viktige egenskaper til ED-ZIF-8 kontra vanlig ZIF-8. Den ene var at N-H-gruppene på overflaten til ED-ZIF-8 resulterte i 39 % økning av overflateareal (BET), noe som er gunstig for all type adsorpsjon. Og den andre at  $S_{ads}$  for CO<sub>2</sub> med gassblending inneholdende CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ble nesten doblet opp til 23 ved trykk på 0,1 bar. I tabell 5.1 er ED-ZIF-8 lagt inn nederst, og en kan se den relativt høye  $S_{ads}$ -veriden på 23 som er gunstig, men samtidig lav sammenlignet med den ekstremt høye  $S_{ads}$ -verdien til P5-SOF.



**Figur 5.5:** <sup>a</sup> Diagram for flere runder ved adsorpsjon/desorpsjon med bruk av ED-ZIF-8.  
a) (Kopiert fra Zhang *et al.*<sup>13</sup>)

I figur 5.5 ser en forskjellige farger for hver sirkel med adsorpsjon og desorpsjon ED-ZIF-8 gjennomgikk.  $Q_t$  er mengde adsorbent  $\text{CO}_2$  i mg per gram adsorbent ED-ZIF-8 med hensyn på tid. Parameterer for forsøket var som følgende: 25 bar ved adsorpsjon, 1mbar ved desorpsjon og 298 K (25°C) for både adsorpsjon og desorpsjon. En ser at etter hver desorpsjon går  $Q_t$  ned til 2,21 wt% (vektprosent) markert med rosa strek som vil si at 2,21 % av vekten til adsorbenten var  $\text{CO}_2$  som ikke desorberte av. For den første adsorpsjonen er det ingen  $\text{CO}_2$  i porene vist med at den første adsorpsjonen begynte med  $Q_t$  lik 0.

Videre i figur 5.5 ser en at kurvene har en flate på toppene. Dette kan være fordi det har vært en tidsforsinkelse før trykkreduksjonen ble påbegynt. Ved bruk av adsorpsjon for CCS i storskala vil det være gunstig at toppene er så korte som mulig. Dette for å unngå at adsorpsjons-oppsettet ikke trenger å bli bygget overdimensjonert til dens bruk.

## 5.7 SAMMENHENGER MELLOM BUR-MOLEKYLER FOR ADSORPSJON AV $\text{CO}_2$

Størrelse på porer/hulrom og bur samt hvilke funksjonelle grupper som er til stede på overflaten til bur-molekylene, er blant de viktigste egenskapene for at adsorpsjon av  $\text{CO}_2$  skal ha høy adsorpsjonskapasitet og ha god  $S_{\text{ads}}$ . Derfor er tabell 5.1 satt sammen med et utvalg av bur-molekyler og noen porøse stoffer. Tabellen inneholder ikke noe info om funksjonelle grupper på overflaten, men disse kan søkes opp i litteraturen. Tabellen er delt inn i tre hoveddeler; navn og egenskaper til venstre, ytelse ved adsorpsjoner i midten og referanser til stoffene til høyre.

I tabell 5.1 har alle stoffene innlagte verdier for overflateareal (BET) og porevolum, mens diameter for porestørrelse er bare innlagt for noen. Verdier for ytelse ved adsorpsjon er også

bare funnet for et utvalg av stoffene. Alle de blanke rutene i tabellen er dermed verdier som ikke ble funnet ved søk i litteraturen eller fordi eksperimentelle forsøk for adsorpsjoner ikke er utført.

Hensikten med tabellen er å gi litt innsikt i de store forskjellene knyttet til egenskaper og ytelse ved gass-separering mellom stoffene. Noen av stoffene som er med i tabellen har vært bur-molekyler omtalt i tidligere kapitler, mens resten er porøse stoffer og bur-molekyler med interessante verdier.

**Tabell 5.1:** Oversikt inneholdende egenskaper og parametere for ytelse ved adsorpsjons i gass-separasjon for stoffer bygd opp av bur-molekyler samt tradisjonelle porøse stoffer.

Navn på type materiale	Navn	Overflate-areal (BET) [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Porer		Gass-blanding	CO <sub>2</sub> adsorpsjonskapasitet ved gitt trykk og temperatur				Q <sub>st</sub> (CO <sub>2</sub> ) [kJ mol <sup>-1</sup> ]	S <sub>ads</sub> <sup>a</sup>	Ref.
			Pore-volum (V <sub>p</sub> ) [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore-størrelse [Å]		Kapasitet	Enhet for adsorpsjons-kapasitet	Trykk [atm]	Temp. [K]			
SOF	P5-SOF	97 <sup>b</sup>	0,34 <sup>b</sup>	5,5 <sup>c</sup>	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	88	[mg g <sup>-1</sup> ]	1	298	38	339	85
						51	[mg g <sup>-1</sup> ]	0,1	298			
SOF	SOF-1a <sup>d</sup>	474	0,227 <sup>e</sup>	7,4 <sup>f</sup>	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>	26	[mg g <sup>-1</sup> ]	1	298	27	17	89
						10	[mg g <sup>-1</sup> ]	0,1	298			
Aluminium-silikat	Zeolitt Zeolite 13X	488 <sup>b</sup>	0,17 <sup>g</sup>		Ren CO <sub>2</sub>	4,1	[mmol g <sup>-1</sup> ]	1	298	37,2	17,0	122–124
						2,3	[mmol g <sup>-1</sup> ]	0,1	298			
Pyrolysert organisk materiale	AktivKull BPL 4X10	859 <sup>g</sup>	0,36 <sup>g</sup>		Ren CO <sub>2</sub>	2,2	[mmol g <sup>-1</sup> ]	1	298	20,9	6,1	122,123,125
						0,5	[mmol g <sup>-1</sup> ]	0,1	298			
MOF	MOF-210 Zn <sub>4</sub> O(bte) <sub>4/3</sub> (bpdc)	6240	3,60									126
MOF	Al(OH)(bdc) [MIL-53 (Al)]	1100	0,54		CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	10,7	[mmol/g <sup>-1</sup> ]	24,7	304	35		127,128
MOF	ED-ZIF-8	1897	0,61	7,5	CO <sub>2</sub> / N <sub>2</sub>					33	23	13

a) Alle S<sub>ads</sub>-verdier gjelder for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Temperatur, trykk og grad av metthet til beregningene er ikke tatt med.

b) Kalkulert fra N<sub>2</sub> isoterm ved 77 K.

c) Beregnet med DFT (Tetthetsfunksjonalteori).

d) Krystallisert 9,10-bis(4-((3,5-dicyano-2,6-dipyridyl)dihydropyridyl)phenyl)anthracene-2,5DMF·3MeOH (SOF-1a).

e) Kalkulert fra N<sub>2</sub> isoterm ved 125 K.

f) Beregnet med Dubinin-Astakhov (DA) likningen<sup>129</sup> ved 125 K.

g) Kalkulert fra N<sub>2</sub> porøsimetri.

Et utvalg av verdiene i tabell 5.1 er hentet fra vedlegg til de refererte publikasjonene, men det er blitt referert til selve publikasjonene. Videre varier det mellom antall gjeldende siffer for samme kategorier i publikasjonene. Derfor er antall gjeldende siffer tatt med slik som verdiene er oppført i publikasjonene.

Samtidig som noen materialer skiller seg ut med imponerende verdier er det viktig å huske på at ting som termisk stabilitet, kjemisk stabilitet, pris på kjemikalier til syntese osv. ikke er tatt med i tabellen. Derfor vil tabell 5.1 og lignende tabeller som er enda mer utfyllende i litteraturen kun gi en liten indikasjon i det store bildet for hvilke adsorbenter som er lovende. Tabellen i vedlegg A er et eksempel på en slik tabell som er enda mer utfyllende.

## 6 KONKLUSJON.

---

Verden bygger nå ut fornybare energikilder raskere enn noen gang, men ikke raskt nok for å nå klimamålene ut ifra årlige data for CO<sub>2</sub>-konsentrasjonen i atmosfæren og estimater for verdens samlede CO<sub>2</sub>-utslipp. Energiproduksjon og industri med CO<sub>2</sub>-utslipp vil fortsatt bli brukt til en viss grad i tiden fremover, blant annet fordi mesteparten av de fornybare energikildene har stor væravhengighet, noe som er ugunstig ettersom samfunnet også trenger at en viss del av energien som forbrukes er pålitelig og ikke væravhengig. I tillegg er noen deler av energiproduksjon/industri meget utfordrende å bytte ut med fornybare energikilder. Dette betyr at CCS, kanskje ved hjelp av organiske bur-molekyler om forskningen går riktig vei, vil være viktig mange år fremover.

Det ville vært interessant å kunne sammenligne effektivitet og kostnader mellom CCS med f.eks. amin-skrubbing og adsorpsjon med materiale bygd på pillar[n]aren eller MOFer, men i arbeidet med denne oppgaven ble det tydelig at det per dags dato ikke er utført storskala CCS med adsorpsjon med verken pillar[n]aren eller MOF. Forskningen er enda i tidlig fase, og eksperimenter foregår foreløpig enda i laboratorieskala. En kan håpe at videre forskning en dag leder til et gjennombrudd som fører til at en kan effektivt drive med storskala CCS/CDR, enten med organiske bur-molekyler eller gjennom andre metoder. Dette for å nå klimamålene til FN's klimapanel og bremse ned den globale oppvarmingen. Om et eller flere av de nevnte stoffene i denne oppgaven viser seg til å kunne bli brukt i storskala CCS/CDR i fremtiden, er foreløpig umulig å konkludere. Men en kan iallfall påstå at dersom et bur-molekyl viser seg å ha billig syntese, har god selektivitet for CO<sub>2</sub>, god stabilitet, høy adsorpsjonskapasitet og god reversibel desorpsjon; kan dette bli et av fremtidens viktigste molekyler. Gjennombruddet forskere håper å utføre, er å finne et molekyl som oppfyller mange eller alle disse egenskapene.

Det finnes flere organiske bur-molekyler, samt porøse materialer, som per i dag undersøkes for å ha alle de tidligere nevnte ønskelige egenskapene for å utføre CCS og CDR. I arbeidet med denne oppgaven kan en konkludere med at følgende to egenskaper er høyt relevante for at et bur-molekyl skal vurderes for selektiv adsorpsjon av CO<sub>2</sub>: Størrelse på diameter for bur/hulrom/porer på rundt 4,7-5,14 Å og riktig valg av kjemiske grupper der NH-, OH- og karbonylgrupper er de som har vist seg frem til nå å fungere bra. Fra pillar[n]arener er det pillar[5]aren som har vist best vert-gjest kjemi til CO<sub>2</sub> og er også den som har rimeligst syntese.

Bur-molekylene har individuelle fordeler/ulempner, både kjemisk og økonomisk sett. Disse må selvsagt veies opp mot hverandre. Etter hvert vil muligens et stoff/molekyl skille seg positivt ut. Deretter må arbeidet gå videre fra forskere til politikere og bedrifter for å starte utbyggingen. Derfor bør kanskje også samfunnet bli bevisstgjort og begynne å klargjøre seg for prisstigninger, ettersom CCS implementering i energiproduksjon og industri involvert CO<sub>2</sub>-utslipp ikke kommer uten kostnader. Å slippe CO<sub>2</sub> rett ut i atmosfæren vil alltid være rimeligere. Dette fordi CCS til en viss grad vil redusere energieffektiviteten til kraftverk og gi økte kostnader i industri. Å drive energiproduksjon og industri med CO<sub>2</sub>-utslipp uten noen form for CCS er nødt til å høre til i fortiden om global oppvarming skal minimeres.



## 7 LITTERATUR

---

- (1) *Parisavtalen under FNs rammekonvensjon om klimaendringer*. [https://ec.europa.eu/clima/eu-action/international-action-climate-change/climate-negotiations/paris-agreement\\_en](https://ec.europa.eu/clima/eu-action/international-action-climate-change/climate-negotiations/paris-agreement_en) (hentet 2022-03-15).
- (2) FN's Internasjonale panel for klimaforandring (IPCC). *IPCC Sixth Assessment Report: Mitigation of Climate Change*; Sveits, 2022.
- (3) World Meteorological Organization (WMO). *State of the Global Climate 2021*; WMO-No. 1290; Sveits, 2022.
- (4) *Supramolecular Polymer Chemistry*; Harada, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2012.
- (5) FN's Internasjonale panel for klimaforandring (IPCC). *Carbon Dioxide Capture and Storage*; Sveits, 2005.
- (6) Buhre, B. J. P.; Elliott, L. K.; Sheng, C. D.; Gupta, R. P.; Wall, T. F. Oxy-Fuel Combustion Technology for Coal-Fired Power Generation. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, *31* (4), 283–307. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.07.001>.
- (7) Rochelle, G. T. Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture. *Science* **2009**, *325* (5948), 1652–1654. <https://doi.org/10.1126/science.1176731>.
- (8) Li, J.; Chen, Z.; Umar, A.; Liu, Y.; Shang, Y.; Zhang, X.; Wang, Y. Probe Into the Influence of Crosslinking on CO<sub>2</sub> Permeation of Membranes. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 40082. <https://doi.org/10.1038/srep40082>.
- (9) Li, J.-R.; Ma, Y.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C. Carbon Dioxide Capture-Related Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (15–16), 1791–1823. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012>.
- (10) *Cosmetic Science and Technology: Theoretical Principles and Applications*; Sakamoto, K., Ed.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2017.
- (11) Builes, S.; Sandler, S. I.; Xiong, R. Isothermic Heats of Gas and Liquid Adsorption. *Langmuir* **2013**, *29* (33), 10416–10422. <https://doi.org/10.1021/la401035p>.
- (12) Condon, J. B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2006.
- (13) Zhang, Z.; Xian, S.; Xia, Q.; Wang, H.; Li, Z.; Li, J. Enhancement of CO<sub>2</sub> Adsorption and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Selectivity on ZIF-8 via Postsynthetic Modification. *AIChE J.* **2013**, *59* (6), 2195–2206. <https://doi.org/10.1002/aic.13970>.
- (14) Bae, Y.-S.; Snurr, R. Q. Development and Evaluation of Porous Materials for Carbon Dioxide Separation and Capture. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (49), 11586–11596. <https://doi.org/10.1002/anie.201101891>.
- (15) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. ACS Publications. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01269a023> (hentet 2022-05-31). <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- (16) Langmuir, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40* (9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- (17) Liu, R.; Meng, Y.; Gu, D.; Tu, B.; Zhao, D. Ordered Mesoporous Polymers and Polymer-Silica Anocomposites. I *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier, 2007; Vol. 170, pp 1721–1733. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)81052-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)81052-4).

- (18) Krishna, R.; van Baten, J. M. How Reliable Is the Ideal Adsorbed Solution Theory for the Estimation of Mixture Separation Selectivities in Microporous Crystalline Adsorbents? *ACS Omega* **2021**, *6* (23), 15499–15513. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02136>.
- (19) Jin, Y.; Voss, B. A.; Jin, A.; Long, H.; Noble, R. D.; Zhang, W. Highly CO<sub>2</sub>-Selective Organic Molecular Cages: What Determines the CO<sub>2</sub> Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (17), 6650–6658. <https://doi.org/10.1021/ja110846c>.
- (20) Ho, M. T.; Leamon, G.; Allinson, G. W.; Wiley, D. E. Economics of CO<sub>2</sub> and Mixed Gas Geosequestration of Flue Gas Using Gas Separation Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (8), 2546–2552. <https://doi.org/10.1021/ie050549c>.
- (21) Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*; Wiley: New York, 1973.
- (22) Lu, W.; Verdegaal, W. M.; Yu, J.; Balbuena, P. B.; Jeong, H.-K.; Zhou, H.-C. Building Multiple Adsorption Sites in Porous Polymer Networks for Carbon Capture Applications. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (12), 3559. <https://doi.org/10.1039/c3ee42226g>.
- (23) Fine, N. A.; Nielsen, P. T.; Rochelle, G. T. Decomposition of Nitrosamines in CO<sub>2</sub> Capture by Aqueous Piperazine or Monoethanolamine. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (10), 5996–6002. <https://doi.org/10.1021/es404949v>.
- (24) Beard, J. C.; Swager, T. M. An Organic Chemist's Guide to *N*-Nitrosamines: Their Structure, Reactivity, and Role as Contaminants. *J. Org. Chem.* **2021**, *86* (3), 2037–2057. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c02774>.
- (25) Goldman, M. J.; Fine, N. A.; Rochelle, G. T. Kinetics of *N*-Nitrosopiperazine Formation from Nitrite and Piperazine in CO<sub>2</sub> Capture. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47* (7), 3528–3534. <https://doi.org/10.1021/es304640f>.
- (26) Notz, R.; Mangalapally, H. P.; Hasse, H. Post Combustion CO<sub>2</sub> Capture by Reactive Absorption: Pilot Plant Description and Results of Systematic Studies with MEA. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2012**, *6*, 84–112. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.11.004>.
- (27) Dave, N.; Do, T.; Puxty, G.; Rowland, R.; Feron, P. H. M.; Attalla, M. I. CO<sub>2</sub> Capture by Aqueous Amines and Aqueous Ammonia—A Comparison. *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 949–954. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.126>.
- (28) Valderhaug, R. Slik ser Støre for seg fremtiden for Norges CO<sub>2</sub>-eventyr. *e24.no*. Juni 4, 2022.
- (29) Nordal, A. G. Full fart for karbonfangst i Brevik. *tekna.no*. Januar 14, 2021.
- (30) Norwegian ministry of petroleum and energy. *Langskip*. <https://langskip.regjeringen.no/> (hentet 2022-06-05).
- (31) Sander, M. T.; Mariz, C. L. The Fluor Daniel® Econamine FG Process: Past Experience and Present Day Focus. *Energy Convers. Manag.* **1992**, *33* (5), 341–348. [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(92\)90029-V](https://doi.org/10.1016/0196-8904(92)90029-V).
- (32) von Harbou, I.; Imle, M.; Hasse, H. Modeling and Simulation of Reactive Absorption of CO<sub>2</sub> with MEA: Results for Four Different Packings on Two Different Scales. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *105*, 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.11.005>.
- (33) Mondal, M. K.; Balsora, H. K.; Varshney, P. Progress and Trends in CO<sub>2</sub> Capture/Separation Technologies: A Review. *Energy* **2012**, *46* (1), 431–441. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.006>.
- (34) Gerbelová, H.; van der Spek, M.; Schakel, W. Feasibility Assessment of CO<sub>2</sub> Capture Retrofitted to an Existing Cement Plant: Post-Combustion vs. Oxy-Fuel Combustion Technology. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 6141–6149. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1751>.

- (35) Chung, Y. G.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Li, P.; Leperi, K. T.; Deria, P.; Zhang, H.; Vermeulen, N. A.; Stoddart, J. F.; You, F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Snurr, R. Q. In Silico Discovery of Metal-Organic Frameworks for Precombustion CO<sub>2</sub> Capture Using a Genetic Algorithm. *Sci. Adv.* **2** (10), e1600909. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600909>.
- (36) Wilcox, J. *Carbon Capture*; Springer: New York, 2012.
- (37) Newborough, M.; Cooley, G. Developments in the Global Hydrogen Market: The Spectrum of Hydrogen Colours. *Fuel Cells Bull.* **2020**, *2020* (11), 16–22. [https://doi.org/10.1016/S1464-2859\(20\)30546-0](https://doi.org/10.1016/S1464-2859(20)30546-0).
- (38) Noussan, M.; Raimondi, P. P.; Scita, R.; Hafner, M. The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition-A Technological and Geopolitical Perspective. *Sustain. Basel Switz.* **2021**, *13* (1), 298-. <https://doi.org/10.3390/su13010298>.
- (39) Kentish, S. E.; Stevens, G. W. Carbon Dioxide Separation through Polymeric Membrane Systems for Flue Gas Applications. *Recent Pat. Chem. Eng.* **2010**, *1* (1), 52–66. <https://doi.org/10.2174/1874478810801010052>.
- (40) Ahmad, N. A.; Leo, C. P.; Ahmad, A. L.; Mohammad, A. W. Separation of CO<sub>2</sub> from Hydrogen Using Membrane Gas Absorption with PVDF/PBI Membrane. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41* (8), 4855–4861. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.054>.
- (41) Bui, M.; Adjiman, C. S.; Bardow, A.; Anthony, E. J.; Boston, A.; Brown, S.; Fennell, P. S.; Fuss, S.; Galindo, A.; Hackett, L. A.; Hallett, J. P.; Herzog, H. J.; Jackson, G.; Kemper, J.; Krevor, S.; Maitland, G. C.; Matuszewski, M.; Metcalfe, I. S.; Petit, C.; Puxty, G.; Reimer, J.; Reiner, D. M.; Rubin, E. S.; Scott, S. A.; Shah, N.; Smit, B.; Trusler, J. P. M.; Webley, P.; Wilcox, J.; Mac Dowell, N. Carbon Capture and Storage (CCS): The Way Forward. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (5), 1062–1176. <https://doi.org/10.1039/C7EE02342A>.
- (42) Singh, D.; Croiset, E.; Douglas, P. L.; Douglas, M. A. Techno-Economic Study of CO<sub>2</sub> Capture from an Existing Coal-Fired Power Plant: MEA Scrubbing vs. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Recycle Combustion. *Energy Convers. Manag.* **2003**, *44* (19), 3073–3091. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00040-2).
- (43) Marion, J. Engineering Feasibility of CO<sub>2</sub> Capture on an Existing US Coal-Fired Power Plant. **2001**, *26*, 941–952.
- (44) Page, S. C.; Williamson, A. G.; Mason, I. G. Carbon Capture and Storage: Fundamental Thermodynamics and Current Technology. *Energy Policy* **2009**, *37* (9), 3314–3324. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.10.028>.
- (45) World Bank. *Fossil fuel energy consumption (% of total) - Mexico | Data*. <https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.COMM.FO.ZS?locations=MX> (hentet 2022-05-05).
- (46) Knudsen, J. N.; Jensen, J. N.; Vilhelmsen, P.-J.; Biede, O. Experience with CO<sub>2</sub> Capture from Coal Flue Gas in Pilot-Scale: Testing of Different Amine Solvents. *Energy Procedia* **2009**, *1* (1), 783–790. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.104>.
- (47) Leeson, D.; Mac Dowell, N.; Shah, N.; Petit, C.; Fennell, P. S. A Techno-Economic Analysis and Systematic Review of Carbon Capture and Storage (CCS) Applied to the Iron and Steel, Cement, Oil Refining and Pulp and Paper Industries, as Well as Other High Purity Sources. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2017**, *61*, 71–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.020>.
- (48) Aaron, D.; Tsouris, C. Separation of CO<sub>2</sub> from Flue Gas: A Review. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, *40* (1–3), 321–348. <https://doi.org/10.1081/SS-200042244>.
- (49) Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P. Solvent Formulation for CO<sub>2</sub> Separation from Flue Gas Streams. **2001**.

- (50) Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; DuBois, D. L.; Dupuis, M.; Ferry, J. G.; Fujita, E.; Hille, R.; Kenis, P. J. A.; Kerfeld, C. A.; Morris, R. H.; Peden, C. H. F.; Portis, A. R.; Ragsdale, S. W.; Rauchfuss, T. B.; Reek, J. N. H.; Seefeldt, L. C.; Thauer, R. K.; Waldrop, G. L. Frontiers, Opportunities, and Challenges in Biochemical and Chemical Catalysis of CO<sub>2</sub> Fixation. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (8), 6621–6658. <https://doi.org/10.1021/cr300463y>.
- (51) Bell, A. T.; Gates, B. C.; Ray, D.; Thompson, M. R. *Basic Research Needs: Catalysis for Energy*; PNNL-17214; Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (USA), 2008. <https://doi.org/10.2172/927492>.
- (52) Eikeseth, U. *Kjemiske svampar lagrar CO<sub>2</sub>*. NRK. <https://www.nrk.no/viten/kjemiske-svampar-lagrar-co2-1.7290832> (hentet 2022-03-15).
- (53) Moosavi, S. M.; Nandy, A.; Jablonka, K. M.; Ongari, D.; Janet, J. P.; Boyd, P. G.; Lee, Y.; Smit, B.; Kulik, H. J. Understanding the Diversity of the Metal–Organic Framework Ecosystem. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 4068. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17755-8>.
- (54) Du, M.; Li, C.-P.; Liu, C.-S.; Fang, S.-M. Design and Construction of Coordination Polymers with Mixed-Ligand Synthetic Strategy. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (7–8), 1282–1305. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.10.002>.
- (55) Hirai, K.; Furukawa, S.; Kondo, M.; Uehara, H.; Sakata, O.; Kitagawa, S. Sequential Functionalization of Porous Coordination Polymer Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (35), 8057–8061. <https://doi.org/10.1002/anie.201101924>.
- (56) Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Large-Scale Screening of Hypothetical Metal–Organic Frameworks. *Nat. Chem.* **2011**, *4* (2), 83–89. <http://dx.doi.org.ezproxy.uis.no/10.1038/nchem.1192>.
- (57) Jung, S.; Cho, W.; Lee, H. J.; Oh, M. Self-Template-Directed Formation of Coordination-Polymer Hexagonal Tubes and Rings, and their Calcination to ZnO Rings. *Angew. Chem.* **2009**, *121* (8), 1487–1490. <https://doi.org/10.1002/ange.200804816>.
- (58) Jeong, S.; Kim, D.; Song, X.; Choi, M.; Park, N.; Lah, M. S. Postsynthetic Exchanges of the Pillaring Ligand in Three-Dimensional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (7), 1047–1054. <https://doi.org/10.1021/cm303624p>.
- (59) Deria, P.; Mondloch, J. E.; Tylanakis, E.; Ghosh, P.; Bury, W.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Perfluoroalkane Functionalization of NU-1000 via Solvent-Assisted Ligand Incorporation: Synthesis and CO<sub>2</sub> Adsorption Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), 16801–16804. <https://doi.org/10.1021/ja408959g>.
- (60) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- (61) Li, R.; Zhang, W.; Zhou, K. Metal–Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of CO<sub>2</sub>. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (35), 1705512. <https://doi.org/10.1002/adma.201705512>.
- (62) Song, C. Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization of CO<sub>2</sub> for Sustainable Development Involving Energy, Catalysis, Adsorption and Chemical Processing. *Catal. Today* **2006**, *115* (1), 2–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>.
- (63) Builes, S.; Roussel, T.; Ghimbeu, C. M.; Parmentier, J.; Gadiou, R.; Vix-Guterl, C.; Vega, L. F. Microporous Carbon Adsorbents with High CO<sub>2</sub> Capacities for Industrial Applications.

- Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2011**, *13* (35), 16063–16070.  
<https://doi.org/10.1039/c1cp21673b>.
- (64) Lu, C.-M.; Liu, J.; Xiao, K.; Harris, A. T. Microwave Enhanced Synthesis of MOF-5 and Its CO<sub>2</sub> Capture Ability at Moderate Temperatures across Multiple Capture and Release Cycles. *Chem. Eng. J.* **2010**, *156* (2), 465–470.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.067>.
- (65) Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2012**, *336* (6084), 1018–1023. <https://doi.org/10.1126/science.1220131>.
- (66) Mathey, Y.; Mazières, C.; Setton, R. Formation of 3-Dimensional Structures Using Bifunctional Ligand Bridges between Nickel Cyanide Planes. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13* (1), 1–3. [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(77\)80002-0](https://doi.org/10.1016/0020-1650(77)80002-0).
- (67) ZareKarizi, F.; Joharian, M.; Morsali, A. Pillar-Layered MOFs: Functionality, Interpenetration, Flexibility and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (40), 19288–19329. <https://doi.org/10.1039/C8TA03306D>.
- (68) Howarth, A. J.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Chemical, Thermal and Mechanical Stabilities of Metal–Organic Frameworks. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1* (3), 15018. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.18>.
- (69) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Para -Bridged Symmetrical Pillar[5]Arenes: Their Lewis Acid Catalyzed Synthesis and Host–Guest Property. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (15), 5022–5023.  
<https://doi.org/10.1021/ja711260m>.
- (70) Pedersen, C. J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89* (10), 2495–2496. <https://doi.org/10.1021/ja00986a052>.
- (71) Faust, T. Nanomedicine: MOFs Deliver. *Nat. Chem.* **2015**, *7* (4), 270–271.  
<https://doi.org/10.1038/nchem.2229>.
- (72) Harada, A.; Hashidzume, A.; Yamaguchi, H.; Takashima, Y. Polymeric Rotaxanes. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5974–6023. <https://doi.org/10.1021/cr9000622>.
- (73) Vicens, J.; Böhmer, V. *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*; Topics in Inclusion Science; Springer Netherlands: Dordrecht, 1991; Vol. 3.  
<https://doi.org/10.1007/978-94-009-2013-2>.
- (74) Neri, P.; Sessler, J. L.; Wang, M.-X. *Calixarenes and Beyond*; Springer International Publishing AG: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31867-7>.
- (75) Lagona, J.; Mukhopadhyay, P.; Chakrabarti, S.; Isaacs, L. The Cucurbit[n]Urils Family. *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *44* (31), 4844–4870.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200460675>.
- (76) Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[*n*]Arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (14), 7937–8002. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00765>.
- (77) Ogoshi, T.; Yamagishi, T. Pillar[5]- and Pillar[6]Arene-Based Supramolecular Assemblies Built by Using Their Cavity-Size-Dependent Host–Guest Interactions. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (37), 4776–4787. <https://doi.org/10.1039/C4CC00738G>.
- (78) Bojtár, M.; Simon, A.; Bombicz, P.; Bitter, I. Expanding the Pillararene Chemistry: Synthesis and Application of a 10 + 1 Functionalized Pillar[5]Arene. *Org. Lett.* **2017**, *19* (17), 4528–4531. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b02092>.

- (79) Strutt, N. L.; Forgan, R. S.; Spruell, J. M.; Botros, Y. Y.; Stoddart, J. F. Monofunctionalized Pillar[5]Arene as a Host for Alkanediamines. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (15), 5668–5671. <https://doi.org/10.1021/ja111418j>.
- (80) Cragg, P. J.; Sharma, K. Pillar[5]Arenes: Fascinating Cyclophanes with a Bright Future. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (2), 597–607. <https://doi.org/10.1039/C1CS15164A>.
- (81) Ogoshi, T.; Hashizume, M.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Synthesis, Conformational and Host-Guest Properties of Water-Soluble Pillar[5]Arene. *Chem. Commun. Camb. Engl.* **2010**, *46* (21), 3708–3710. <https://doi.org/10.1039/c0cc00348d>.
- (82) Tashiro, S.; Shionoya, M. Cavity-Assembled Porous Solids (CAPSs) for Nanospace-Specific Functions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87* (6), 643–654. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20140007>.
- (83) Strutt, N. L.; Fairen-Jimenez, D.; Iehl, J.; Lalonde, M. B.; Snurr, R. Q.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Stoddart, J. F. Incorporation of an A1/A2-Difunctionalized Pillar[5]Arene into a Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (42), 17436–17439. <https://doi.org/10.1021/ja3082523>.
- (84) Zhang, H.; Zou, R.; Zhao, Y. Macrocyclic-Based Metal–Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *292*, 74–90. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.012>.
- (85) Tan, L.-L.; Li, H.; Tao, Y.; Zhang, S. X.-A.; Wang, B.; Yang, Y.-W. Pillar[5]Arene-Based Supramolecular Organic Frameworks for Highly Selective CO<sub>2</sub>-Capture at Ambient Conditions. *Adv. Mater. Weinh.* **2014**, *26* (41), 7027–7031. <https://doi.org/10.1002/adma.201401672>.
- (86) Lao, K.; Yu, C. A Computational Study of Unique Properties of Pillar[n]Quinones: Self-Assembly to Tubular Structures and Potential Applications as Electron Acceptors and Anion Recognizers. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (12), 2716–2726. <https://doi.org/10.1002/jcc.21853>.
- (87) *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 4th ed.; Gold, V., Ed.; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2019. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (88) Tian, J.; Chen, L.; Zhang, D.-W.; Liu, Y.; Li, Z.-T. Supramolecular Organic Frameworks: Engineering Periodicity in Water through Host–Guest Chemistry. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (38), 6351–6362. <https://doi.org/10.1039/C6CC02331B>.
- (89) Yang, W.; Greenaway, A.; Lin, X.; Matsuda, R.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Lewis, W.; Hubberstey, P.; Kitagawa, S.; Champness, N. R.; Schröder, M. Exceptional Thermal Stability in a Supramolecular Organic Framework: Porosity and Gas Storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (41), 14457–14469. <https://doi.org/10.1021/ja1042935>.
- (90) Cram, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (8), 1009–1020. <https://doi.org/10.1002/anie.198810093>.
- (91) Yujuan Zhou; Yong Yao; Feihe Huang. Four Pillar[5]Arene Constitutional Isomers: Synthesis, Crystal Structures, and Host-Guest Complexation of Their Derivatives with Paraquat in Water. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33* (3), 356–360. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201400697>.
- (92) Ogoshi, T.; Ogoshi, T. *Pillararenes (Monographs in Supramolecular Chemistry, No. 18)*; Monographs in supramolecular chemistry, 18; NBN International: Cambridge, UK, 2015; Vol. 18.
- (93) Hu, X.-B.; Chen, L.; Si, W.; Yu, Y.; Hou, J.-L. Pillar[5]Arene Decaamine: Synthesis, Encapsulation of Very Long Linear Diacids and Formation of Ion Pair-Stopped

- [2]Rotaxanes. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (16), 4694.  
<https://doi.org/10.1039/c1cc10633c>.
- (94) Ismail, A. F.; Chandra Khulbe, K.; Matsuura, T. *Gas Separation Membranes*; Springer International Publishing: Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01095-3>.
- (95) Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. Selective Complexation of N-Alkanes with Pillar[5]Arene Dimers in Organic Media. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (37), 10290.  
<https://doi.org/10.1039/c1cc14395f>.
- (96) Overhauser, A. W. Polarization of Nuclei in Metals. *Phys. Rev.* **1953**, 92 (2), 411–415.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.411>.
- (97) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy*, Fifth edition.; Cengage Learning: Stamford, CT, 2015.
- (98) Ogoshi, T.; Demachi, K.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. Monofunctionalized Pillar[5]Arenes: Synthesis and Supramolecular Structure. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (25), 7164.  
<https://doi.org/10.1039/c1cc12333e>.
- (99) Gu, Y.; Zheng, J.-J.; Otake, K.; Shivanna, M.; Sakaki, S.; Yoshino, H.; Ohba, M.; Kawaguchi, S.; Wang, Y.; Li, F.; Kitagawa, S. Host–Guest Interaction Modulation in Porous Coordination Polymers for Inverse Selective CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60 (21), 11688–11694. <https://doi.org/10.1002/anie.202016673>.
- (100) Ma, D.; Li, Z.; Zhu, J.; Zhou, Y.; Chen, L.; Mai, X.; Liufu, M.; Wu, Y.; Li, Y. Inverse and Highly Selective Separation of CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on a Thulium–Organic Framework. *J. Mater. Chem. Mater. Energy Sustain.* **2020**, 8 (24), 11933–11937.  
<https://doi.org/10.1039/D0TA03151H>.
- (101) Li, L.; Wang, J.; Zhang, Z.; Yang, Q.; Yang, Y.; Su, B.; Bao, Z.; Ren, Q. Inverse Adsorption Separation of CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Mixture in Cyclodextrin-Based Metal–Organic Frameworks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (2), 2543–2550.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b19590>.
- (102) Mastalerz, M.; Schneider, M. W.; Oppel, I. M.; Presly, O. A Salicylbisimine Cage Compound with High Surface Area and Selective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Adsorption. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (5), 1046–1051. <https://doi.org/10.1002/anie.201005301>.
- (103) Tozawa, T.; Jones, J. T. A.; Swamy, S. I.; Jiang, S.; Adams, D. J.; Shakespeare, S.; Clowes, R.; Bradshaw, D.; Hasell, T.; Chong, S. Y.; Tang, C.; Thompson, S.; Parker, J.; Trewin, A.; Bacsá, J.; Slawin, A. M. Z.; Steiner, A.; Cooper, A. I. Porous Organic Cages. *Nat. Mater.* **2009**, 8 (12), 973–978. <https://doi.org/10.1038/nmat2545>.
- (104) Wang, Y.; McHale, C.; Wang, X.; Chang, C.; Chuang, Y.; Kaveevivitchai, W.; Miljanić, O. Š.; Chen, T. Cyclotetrabenzoin Acetate: A Macrocyclic Porous Molecular Crystal for CO<sub>2</sub> Separations by Pressure Swing Adsorption\*\*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60 (27), 14931–14937. <https://doi.org/10.1002/anie.202102813>.
- (105) Ogoshi, T.; Aoki, T.; Kitajima, K.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. Facile, Rapid, and High-Yield Synthesis of Pillar[5]Arene from Commercially Available Reagents and Its X-Ray Crystal Structure. *J. Org. Chem.* **2011**, 76 (1), 328–331.  
<https://doi.org/10.1021/jo1020823>.
- (106) Day, A.; Arnold, A. P.; Blanch, R. J.; Snushall, B. Controlling Factors in the Synthesis of Cucurbituril and Its Homologues. *J. Org. Chem.* **2001**, 66 (24), 8094–8100.  
<https://doi.org/10.1021/jo015897c>.
- (107) Hull, A. W. A NEW METHOD OF CHEMICAL ANALYSIS. *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, 41 (8), 1168–1175. <https://doi.org/10.1021/ja02229a003>.

- (108) Rackley, S. A. *Carbon Capture and Storage*, Second edition.; Butterworth-Heinemann: Cambridge, MA, 2017.
- (109) Talapaneni, S. N.; Kim, D.; Barin, G.; Buyukcakir, O.; Je, S. H.; Coskun, A. Pillar[5]Arene Based Conjugated Microporous Polymers for Propane/Methane Separation through Host–Guest Complexation. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (12), 4460–4466. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01667>.
- (110) Dantas, T. L.; Luna, F. M. T.; Silva, I. J.; Torres, A. E. B.; de Azevedo, D. C.; Rodrigues, A. E.; Moreira, R. F. Carbon Dioxide–Nitrogen Separation through Pressure Swing Adsorption. *Chem. Eng. J. Lausanne Switz.* **1996** **2011**, *172* (2), 698–704. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.037>.
- (111) Karka, S.; Kodukula, S.; Nandury, S. V.; Pal, U. Polyethylenimine-Modified Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Capture: Adsorption and Kinetic Studies. *ACS Omega* **2019**, *4* (15), 16441–16449. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02047>.
- (112) McHale, C. M.; Stegemoller, C. R.; Hashim, M. I.; Wang, X.; Miljanić, O. Š. Porosity and Guest Inclusion in Cyclobenzoin Esters. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19* (2), 562–567. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01774>.
- (113) Safarik, D. J.; Eldridge, R. B. Olefin/Paraffin Separations by Reactive Absorption: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37* (7), 2571–2581. <https://doi.org/10.1021/ie970897h>.
- (114) Ma, S.; Sun, D.; Wang, X.-S.; Zhou, H.-C. A Mesh-Adjustable Molecular Sieve for General Use in Gas Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (14), 2458–2462. <https://doi.org/10.1002/anie.200604353>.
- (115) Geier, S. J.; Mason, J. A.; Bloch, E. D.; Queen, W. L.; Hudson, M. R.; Brown, C. M.; Long, J. R. Selective Adsorption of Ethylene over Ethane and Propylene over Propane in the Metal–Organic Frameworks M<sub>2</sub>(Dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). *Chem. Sci.* **2013**, *4* (5), 2054. <https://doi.org/10.1039/c3sc00032j>.
- (116) Ogoshi, T.; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Yamagishi, T. One-Dimensional Channels Constructed from per-Hydroxylated Pillar[6]Arene Molecules for Gas and Vapour Adsorption. *Chem Commun* **2014**, *50* (96), 15209–15211. <https://doi.org/10.1039/C4CC06591C>.
- (117) Petrusová, Z.; Machanová, K.; Stanovský, P.; Izák, P. Separation of Organic Compounds from Gaseous Mixtures by Vapor Permeation. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *217*, 95–107. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.02.028>.
- (118) Yang, Q.; Zhong, C. Electrostatic-Field-Induced Enhancement of Gas Mixture Separation in Metal–Organic Frameworks: A Computational Study. *Chemphyschem* **2006**, *7* (7), 1417–1421. <https://doi.org/10.1002/cphc.200600191>.
- (119) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu-3(TMA)(2)(H<sub>2</sub>O)(3)](n). *Sci. Am. Assoc. Adv. Sci.* **1999**, *283* (5405), 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- (120) Wang, Z.; Cohen, S. M. Postsynthetic Covalent Modification of a Neutral Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (41), 12368–12369. <https://doi.org/10.1021/ja074366o>.
- (121) Tian, Y.-Q.; Zhao, Y.-M.; Chen, Z.-X.; Zhang, G.-N.; Weng, L.-H.; Zhao, D.-Y. Design and Generation of Extended Zeolitic Metal–Organic Frameworks (ZMOFs): Synthesis and Crystal Structures of Zinc(II) Imidazolate Polymers with Zeolitic Topologies. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (15), 4146–4154. <https://doi.org/10.1002/chem.200700181>.



- (122) Delgado, J. A.; Águeda, V. I.; Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Brea, P.; Grande, C. A. Adsorption and Diffusion of H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> in BPL Activated Carbon and 13X Zeolite: Evaluation of Performance in Pressure Swing Adsorption Hydrogen Purification by Simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (40), 15414–15426. <https://doi.org/10.1021/ie403744u>.
- (123) McEwen, J.; Hayman, J.-D.; Ozgur Yazaydin, A. A Comparative Study of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> Adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL Activated Carbon. *Chem. Phys.* **2013**, *412*, 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.012>.
- (124) Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (4), 1095–1101. <https://doi.org/10.1021/je0498917>.
- (125) Tsue, H.; Ono, K.; Tokita, S.; Ishibashi, K.; Matsui, K.; Takahashi, H.; Miyata, K.; Takahashi, D.; Tamura, R. Spontaneous and Selective CO<sub>2</sub> Sorption under Ambient Conditions in Seemingly Nonporous Molecular Crystal of Azacalix[5]Arene Pentamethyl Ether. *Org. Lett.* **2011**, *13* (3), 490–493. <https://doi.org/10.1021/ol102829h>.
- (126) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Ultrahigh Porosity in Metal–Organic Frameworks. *Science* **2010**, *329* (5990), 424–428. <https://doi.org/10.1126/science.1192160>.
- (127) Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. Different Adsorption Behaviors of Methane and Carbon Dioxide in the Isotypic Nanoporous Metal Terephthalates MIL-53 and MIL-47. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (39), 13519–13521. <https://doi.org/10.1021/ja054668v>.
- (128) Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R. Evaluating Metal–Organic Frameworks for Natural Gas Storage. *Chem Sci* **2014**, *5* (1), 32–51. <https://doi.org/10.1039/C3SC52633J>.
- (129) Dubinin, M. M. Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores. I *Progress in Surface and Membrane Science*; Elsevier, 1975; Vol. 9, pp 1–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-571809-7.50006-1>.

## 8 VEDLEGG

### A UTSNITT AV TABELL MED RESULTATER FOR UTFØRTE ADSORPSJONER AV CO<sub>2</sub> VED BRUK AV FORSKJELLIGE MOFER.

Kopiert fra Appendix A tilhørende Li *et al.*<sup>9</sup>

**Table S1.** Survey of CO<sub>2</sub> adsorption for reported MOFs.

MOF <sup>a</sup>	BET Surface Area <sup>b</sup>	Langmuir Surface Area <sup>b</sup>	Uptake Temperature [K]	CO <sub>2</sub> Uptake at 1 bar <sup>c</sup>	Units	CO <sub>2</sub> Uptake at High Pressure	Units	CO <sub>2</sub> Pressure (bar)	Q <sub>st</sub> [kJ/mol]	Ref
Al(OH)(bdc) [MIL-53 (Al)]	1100	1590	304			10.7/225	f/g	25	35.00	[1]
VO(bdc) <sub>2</sub> [MIL-47]		1500	302			11.4/250	f/g	20	25.00	[1]
Al(OH)(abdc) [Amino-MIL53-Al]			303			10.0/2.3	d/f	5	38.40	[2]
Al(OH)(abdc) [Amino-MIL53-Al]			303			30.0/6.7	d/f	13		[2]
Al(OH)(abdc) [Amino-MIL53-Al]			203			6.7	f	5	38.40	[3]
Cr(OH)(bdc) [MIL-53(Cr)]	1100	1500	304			10.1/225	f/g	25	32.00	[1]
Cr(OH)(bdc)(H <sub>2</sub> O) [Hydrated MIL-53(Cr)]			304			7.7	f	18		[4]
Cr <sub>3</sub> F(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> O(btc) <sub>2</sub> [MIL-100]	1900	3100	303			18/280	f/g	48.7	62.00	[5]/[6]

- a) Forkortelsene for ligandene er ikke tatt med her.  
b) Gitt med m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>  
c) CO<sub>2</sub> opptak for nøyaktig 1 bar (1 atm, 760 torr, 110 kPa)

Kildene i tabellen er henholdsvis:

- [1] S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13519.  
[2] S. Couck, J.F.M. Denayer, G.V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6326.  
[3] R. Vaidhyanathan, S.S. Iremonger, K.W. Dawson, G.K.H. Shimizu, *Chem. Commun.* (2009) 5230.  
[4] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 7751.  
[5] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 6296.  
[6] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y.K. Hwang, S.H. Jung, G. Férey, *Langmuir* 24 (2008) 7245.

## B FORDELING FOR PORESTØRRELSER KALKULERT AV NONLOCAL DENSITY FUNCTIONAL THEORY (NLDFT) METODE FRA CO<sub>2</sub> ADSORPSJONSISOTERMER FOR AKTIVERT P5-SOF PÅ 273 K.

Kopiert fra vedlegg til Tan *et al.*<sup>85</sup>

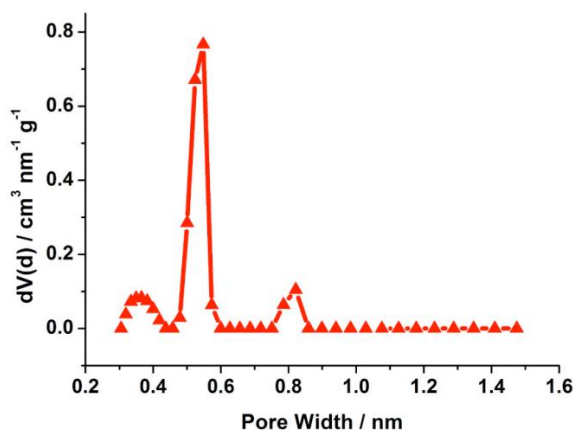


Figure S20. Pore size distribution calculated by NLDFT method from CO<sub>2</sub> sorption isotherms for activated P5-SOF at 273K. It shows three main sharp peaks at approximately 0.35 nm, 0.55 nm and 0.81 nm.

## C EKSPERIMENTELLE GJENNOMSLAGSKURVER FOR GASS-SEPARASJON AV N<sub>2</sub> OG CH<sub>4</sub>

Kopiert fra Wang *et al.*<sup>104</sup>

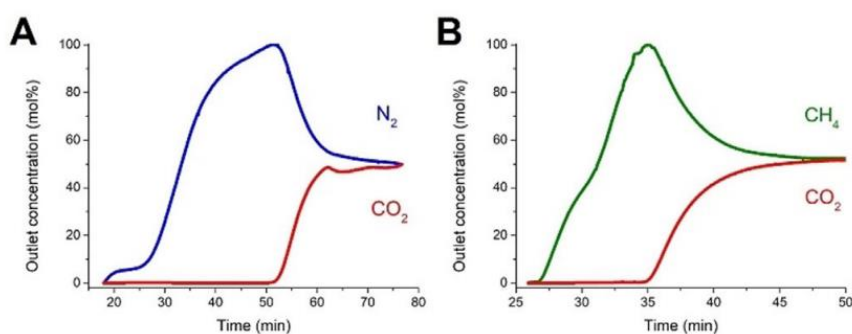


Figure 6. Experimental breakthrough curves of **1** on (A) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (50/50,  $\nu/\nu$ ) and (B) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (50/50,  $\nu/\nu$ ) separations at 1 bar, 298 K, and a flow rate of 3 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.