

Poröse Materialien zur CO₂-Abtrennung und -Abscheidung – Entwicklung und Bewertung

Youn-Sang Bae und Randall Q. Snurr*

Adsorption · Kohlendioxidabscheidung · Metall-organische Gerüste · Mikroporöse Materialien · Trennungen

Vor dem Hintergrund möglicher Anwendungen bei der Abscheidung und Lagerung von CO₂ und der Reinigung von rückstandsfrei verbrennendem Erdgas hat die Entwicklung von mikroporösen Materialien für adsorptive Trennprozesse ein rasantes Wachstum erfahren. Dies gilt in besonderem Maße für Metall-organische Gerüste (metal-organic frameworks, MOFs) und andere poröse Koordinationspolymere. Wir beschäftigen uns hier mit der Frage, wie die Eignung dieser vielen Materialien für eine praktische Anwendung in Kohlendioxid-Trennprozessen schnell beurteilt werden kann. Fünf Bewertungskriterien für Adsorber aus der Literatur der Verfahrenstechnik werden beschrieben und auf mehr als 40 MOFs für CO₂-Abtrennprozesse der Erdgasreinigung, Deponiegastrennung und CO₂-Abscheidung aus dem Rauchgas von Kraftwerken angewendet. Es werden Vergleiche mit anderen Materialien wie Zeolithen angestellt, und anhand einer großen Datenmenge wird der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der MOFs und ihrer Eignung für die CO₂-Abtrennung untersucht. Schließlich werden für das Design und die Modifizierung von MOFs kurz Strategien zusammengefasst, die zu einer besseren CO₂-Adsorption führen sollen.

1. Einleitung

1.1. Notwendigkeit der Abtrennung und Abscheidung von CO₂

Der rasche Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre während der letzten Jahrzehnte wird als eine bedrohliche Entwicklung angesehen. Der Klimabericht des Intergovernmental Panel on Climate Change aus dem Jahr 2007 schreibt der CO₂-Konzentration in der Erdatmosphäre von allen Komponenten des Strahlungsantriebs der Erde den größten Beitrag an der globalen Erwärmung zu.^[1] Die Ab-

scheidung und Lagerung von CO₂ (carbon capture and sequestration, CCS) ist zu einem sehr aktiven Forschungsgebiet geworden, weil die CCS eine mittelfristige Weiternutzung fossiler Brennstoffe solange ermöglichen würde, bis deren Ersatz durch erneuerbare Energiearten möglich ist.^[2] Vor der Einlagerung muss das CO₂ allerdings erst von seinen Hauptquellen

getrennt und abgeschieden werden. Rauchgasemissionen aus Kraftwerken sind für etwa 33–40 % aller CO₂-Emissionen verantwortlich.^[2,3] Der Hauptbestandteil des Rauchgases ist Stickstoff (> 70 %). Der CO₂-Anteil liegt bei 10–15 %, sodass CCS hier die Trennung des CO₂ vom Stickstoff umfasst.

Ein weiterer Trennungsprozess im Energiesektor ist die CO₂-Entfernung aus Erdgas. Erdgas verursacht geringere CO₂-Emissionen als andere fossile Brennstoffe, und man erwartet einen kontinuierlichen Anstieg der Nachfrage, die bis 2020 selbst jene nach Kohle übersteigen könnte.^[4] Erdgas besteht typischerweise zu 80–95 % aus Methan; weitere Bestandteile sind CO₂, Stickstoff sowie, abhängig vom Ursprung des Gases, schwerere Kohlenwasserstoffe. Zunehmend wird auch Methan aus Deponiegas genutzt, ist aber häufig inakzeptabel stark verunreinigt. Das typische Deponiegas kommunaler oder industrieller Deponien besteht zu 40–60 % aus CO₂.^[5] Die Trennung des CO₂ vom Methan ist erforderlich bei der Erdgasveredelung sowie bei der Behandlung von Deponiegas mit dem Ziel, dessen Reinheit zu verbessern und die

[*] Prof. Y.-S. Bae, Prof. R. Q. Snurr
Department of Chemical and Biological Engineering
Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208-3120 (USA)
Fax: (+1) 847-467-1018
E-Mail: snurr@northwestern.edu



Hintergrundinformationen zu diesen Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101891> zu finden.

Korrosion von Rohrleitungen durch Sauer gas zu minimieren.^[6]

1.2. Gegenwärtige Techniken für die Abtrennung von CO₂

Für die Trennung von CO₂/CH₄- und CO₂/N₂-Gemischen gibt es drei Hauptwege: Absorption mit flüssigen Lösungsmitteln, Membranen und Adsorption mit porösen Feststoffen. Das am häufigsten verwendete Verfahren ist die Absorption mit wässrigen Aminlösungen (z.B. Monoethanolamin) und wird in der Erdgasindustrie seit über 60 Jahren eingesetzt.^[2] Die wässrigen basischen Lösungsmittel absorbieren unter Umgebungsbedingungen selektiv das schwach saure CO₂; im Anschluss wird das Lösungsmittel durch Aufheizen der Lösung deutlich über 100 °C regeneriert. Der Energieverbrauch dieses Verfahrens ist erheblich,^[7] weshalb man die Entwicklung von Lösungsmitteln anstrebt, die mehr CO₂ absorbieren und mit weniger Wärmezufuhr regeneriert werden können.^[8,9]

Membranen sind wegen ihrer hohen Selektivität, ihrer Einfachheit und ihres geringen Energiebedarfs ausgiebig für die CO₂-Abtrennung untersucht worden.^[10] Sie sind für industrielle CO₂-Trennprozesse bei erhöhten Drücken interessant, aber für die Behandlung von Gemischen bei niedrigem CO₂-Partialdruck nicht unbedingt die effizienteste Möglichkeit, weil zusätzliche Energie für die Kompression des Rohgases benötigt wird.^[10,11]

Die Abtrennung von CO₂ von verschiedenen Quellen über eine Adsorption an poröse Materialien ist weit verbreitet. Dafür gibt es zwei Hauptkonfigurationen: die Druckwechsel-Adsorption (pressure-swing adsorption, PSA) und die Temperaturwechsel-Adsorption (temperature-swing adsorption, TSA). Die Regeneration des Adsorbers erfolgt im PSA- bzw. TSA-Prozess mittels Druckverminderung bzw. Temperaturerhöhung.^[12] Die TSA ermöglicht zwar eine effektivere Reinigung des Adsorbers, hat aber den Nachteil relativ langsamer Heiz- und Kühltakte. Deshalb beschränkt sich die Anwendung der TSA auf das Entfernen kleiner Mengen von stark adsorbierten Verunreinigungen.^[13] Der geringe Energieaufwand und die schnelle Regeneration^[8] sind Gründe dafür, dass die PSA heute auf vielen Gebieten kommerziell eingesetzt wird. Prozesse mit einem Regenerationsdruck unter 1 atm werden als Vakuumwechsel-Adsorption (vacuum-swing Adsorption, VSA) bezeichnet. Die VSA

verspricht für die Rauchgastrennung mehr Erfolg als die normale PSA, da es kostspielig wäre, den voluminösen Zuführungsstrom unter Druck zu setzen.^[7]

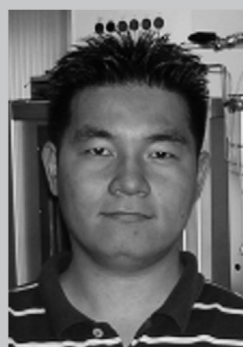
Für die Abtrennung und Abscheidung von CO₂ wurden verschiedene Adsorbentien, z.B. mikroporöse und mesoporöse Materialien (Aktivkohle, Kohlenstoffmolekularsiebe, Zeolithe und chemisch funktionalisierte mesoporöse Materialien) und Metalloxide, in Betracht gezogen.^[10] Die derzeit verfügbaren Adsorbentien sind für die Trennung von CO₂ aus Rauchgasen aber nicht selektiv genug, da sie gleichzeitig beträchtliche N₂-Mengen adsorbieren.^[8] Deshalb konzentriert sich die Adsorptionsforschung auf die Entwicklung hoch selektiver Adsorbentien mit einer hohen Aufnahmefähigkeit für CO₂.

1.3. MOFs als neue poröse Materialien für die Abtrennung und Abscheidung von CO₂

Metall-organische Gerüste (MOFs) – auch bekannt als poröse Koordinationspolymere – bilden eine neue Klasse kristalliner poröser Materialien. Wegen ihrer besonderen Struktureigenschaften, zu denen eine große Oberfläche (bis zu 6200 m² g⁻¹), hohe Porosität (bis zu 90 %) und eine geringe Kristalldichte gehören, und ihrer hohen thermischen sowie chemischen Stabilität haben sie besondere Aufmerksamkeit erfahren.^[10,14,15] MOFs enthalten Knoten in Form eines Metall- oder Metalloxidzentrums, die über organische Linker miteinander verbunden sind, und werden durch Selbstorganisation dieser definierten Baublöcke hergestellt (Abbildung 1). Ein großer Vorteil der MOFs gegenüber herkömmlichen porösen Materialien wie Zeolithen oder Kohlenstoffadsorbentien ist, dass die modulare Synthese bessere Möglichkeiten bietet, die Materialien den Erfordernissen einer bestimmten Anwendung anzupassen.^[14,16] Durch die Wahl geeigneter Baueinheiten können Feststoffe hergestellt werden, deren Hohlräume eine vordefinierte Gestalt haben, und es lassen sich Funktionen erzeugen, die für die optimalen Wirt-Gast-Wechselwirkungen sorgen. Die Cambridge Structural Database (CSD) enthält Einträge von mehreren Zehntausend MOFs, von denen viele porös sind und bei Entfernung des Lösungsmittels stabil bleiben. Wegen der Vielzahl möglicher Linker und Knoten sowie der zahlreichen Möglichkeiten einer nachträglichen Modifizierung von MOFs nach der Synthese ist das aber bloß ein kleiner Bruchteil der



Randall Q. Snurr promovierte 1994 in Verfahrenstechnik an der University of California, Berkeley, bei Profs. A. T. Bell und D. N. Theodorou. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der Universität Leipzig (Deutschland) bei Prof. J. Kärger begann er seine Tätigkeit an der Northwestern University, wo er derzeit Professor für Chemie- und Bioingenieurwesen ist. Er ist einer der Herausgeber des Journal of Physical Chemistry. Seine Forschungsinteressen sind die rechnerische Modellierung und das Design neuer Materialien für Anwendungen in Trennprozessen, Katalyse, Gasspeicherung und Sensortechnik.



Youn-Sang Bae promovierte 2006 unter der Anleitung von Prof. C.-H. Lee an der Yonsei University (Korea) auf dem Gebiet der Verfahrenstechnik über adsorptive Trennprozesse. Nach einem Postdoc-Projekt bei Prof. R. Q. Snurr ist er seit 2010 Research Assistant Professor an der Northwestern University. Seine Forschung umfasst experimentelle und computergestützte Studien von Metall-organischen Gerüstmaterialien für die Energiespeicherung und verschiedene Trennprozesse.

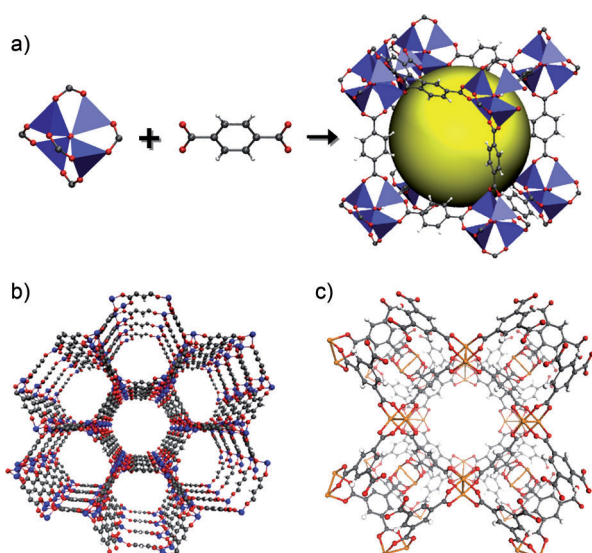


Abbildung 1. a) Aufbau eines MOF (IRMOF-1) durch modulare Synthese aus Metalloxidknoten (Zn_4O) und organischen Linkern (Benzoldicarbonsäure); b) Mg-MOF-74 und c) HKUST-1.

vorstellbaren Materialien. In der Familie der MOFs gibt es noch Untergruppen wie die isoretikulären MOFs (IRM-OFs),^[17] zeolithischen Imidazolatgerüste (ZIFs)^[18] und Zeolith-artigen MOFs (ZMOFs).^[19] Kovalente organische Gerüste (COFs)^[20] und poröse organische Polymere (POPs)^[21] sind zwar keine MOFs im eigentlichen Sinne, beruhen aber ebenfalls auf dem Baublockprinzip. Wir betrachten in dieser Studie MOFs aller Art sowie die COFs und POPs.

Die aktuelle Forschung zur industriellen Anwendung dieser Materialien betrifft die Gasspeicherung,^[22] Gastrennung^[23,24] und heterogene Katalyse.^[25] In den letzten Jahren wurden sie besonders intensiv mit Blick auf die Abtrennung und Abscheidung von CO_2 untersucht.^[10,11,23]

1.4. Ziele

Angeichts der schnell wachsenden Zahl neuer Adsorbentien ist die rasche Bewertung der Eignung eines neuen Materials für CO_2 -Trennprozesse wichtig. Dies ist auch das Hauptthema dieses Kurzaufsatzes. Wie beschreiben fünf aus der verfahrenstechnischen Literatur stammende Bewertungskriterien für Adsorber, anhand derer wir das Potenzial von mehr als 40 MOFs für die Abtrennung und Abscheidung von CO_2 beurteilen werden. Parallel werden auch mehrere POPs, Zeolithe und Aktivkohle bewertet. Auf der Basis der gesammelten, umfangreichen Daten werden wir schließlich die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Adsorber und ihren Fähigkeiten bei der Abtrennung und Abscheidung von CO_2 untersuchen. Zuerst stellen wir verschiedene Designstrategien für MOFs für CO_2 -Trennprozesse vor.

2. Strategien für effizientere MOFs zur CO_2 -Abtrennung und -Abscheidung

Es gab zahlreiche Versuche, die selektive CO_2 -Adsorption von MOFs zu verbessern. Wir werden diese Strategien vorstellen und uns auf vier Punkte konzentrieren: die Kontrolle der Porengröße, koordinativ ungesättigte Metallzentren, polare funktionelle Gruppen und die Einführung von Alkalimetallkationen. Eine eingehende Diskussion dieses Themas gibt ein aktueller Übersichtsartikel von D'Alessandro et al.^[10]

2.1. Kontrolle der Porengröße

Die Porengröße ist ein wichtiger Einflussfaktor bei der adsorptiven Gastrennung mit mikroporösen Materialien. Liegt die Porengröße eines Materials zwischen dem kinetischen Durchmesser zweier Gasmoleküle (z. B. CO_2 : 3.3 Å; CH_4 : 3.8 Å), können die Gase durch die Molekularsiebwirkung (oder einen sterischen Effekt) voneinander getrennt werden. Bei der richtigen Porengröße kann nur das kleinere Molekül (CO_2) in die Poren diffundieren, während das größere Molekül (CH_4) völlig ausgeschlossen bleibt. Liegt die Porengröße etwas über dem kinetischen Durchmesser des größeren Moleküls (CH_4), lassen sich die zwei Gase durch eine kinetische Trennung, die auf den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten beruht, voneinander trennen. Dabei diffundiert das größere Molekül (CH_4) langsamer als das kleinere Molekül (CO_2). Sind die Poren so groß, dass beide Moleküle leicht hinein diffundieren, kann die Trennung der Moleküle aufgrund deren unterschiedlicher Gleichgewichtsadsorption erfolgen. Darauf basiert auch die überwiegende Mehrzahl adsorptiver Trennprozesse. Selbst bei der Trennung auf Basis der Gleichgewichtsadsorption kann die adsorbierte Menge von der Porengröße abhängen; zu große Poren haben meist keine guten Gastrennungseigenschaften.

Einige MOFs zeigten eine gute selektive Adsorption von CO_2 gegenüber N_2 oder CH_4 aufgrund der Molekularsiebwirkung,^[26–29] während die selektive CO_2 -Adsorption anderer MOFs auf der kinetischen Trennwirkung beruhte.^[30,31] Die meisten weiteren Berichte über die selektive CO_2 -Adsorption von MOFs beziehen sich auf die Gleichgewichtsadsorption, bei der es auf unterschiedliche relative Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten (CO_2 , CH_4 oder N_2) und den Atomen des MOF ankommt.

2.2. Koordinativ ungesättigte Metallzentren

In den meisten MOFs sind die Metallatome koordinativ durch Gerüstkomponenten abgesättigt, in einigen werden die Metallatome aber teilweise durch Lösungsmittelmoleküle koordiniert. Beim Aufheizen des Materials werden die Lösungsmittelmoleküle entfernt, sodass in den MOF-Poren koordinativ ungesättigte Metallzentren entstehen.^[32,33] Diese koordinativ ungesättigten Metallzentren wurden intensiv mit Blick auf eine bessere H_2 -Speicherung in MOFs und eine höhere Adsorptionswärme (Q_{st}) untersucht.^[34] Sie sind auch für die Abtrennung und Abscheidung von CO_2 von Interesse.

Bae et al. verglichen zum Beispiel die CO₂/CH₄-Selektivitäten verschiedener MOFs auf Carboranbasis mit und ohne koordinativ ungesättigte Metallzentren. Die Ergebnisse zeigen, dass das Vorhandensein koordinativ ungesättigter Metallzentren die Trennung von (quadrupolar/unpolaren) Paaren wie CO₂/CH₄ unterstützen kann.^[32]

Die isostrukturellen Gerüste der Serie [M₂(dhtp)(H₂O)₂] (H₄dhtp: 2,5-Dihydroxyterephthalsäure; M = Zn, Ni, Co, Mg, Mn) mit eindimensional-hexagonalen, 11–12 Å weiten Kanälen wiesen nach der Entfernung der koordinierenden H₂O-Moleküle eine hohe Dichte an koordinativ ungesättigten Metallzentren auf. Diese MOFs werden auch als M-MOF-74,^[35] CPO-27-M,^[36] und M/dobdc^[37] (dobdc⁴⁻ = 2,5-Dioxido-1,4-benzoldicarboxylat) bezeichnet. Besonders bei niedrigen Drücken (0.1–0.2 bar) zeigten sie eine hohe Aufnahmefähigkeit für CO₂, und das ist der für die Rauchgasreinigung interessante Druckbereich.^[36,37] Diese MOFs hatten auch hohe Q_{st} -Werte für CO₂ (37–47 kJ mol⁻¹), was auf eine bevorzugte Adsorption von CO₂ an den koordinativ ungesättigten Metallzentren schließen lässt.^[36,37] Dietzel et al.^[38] bestätigten dies durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von Ni-MOF-74. CO₂ ist hier end-on an koordinativ ungesättigte Metallzentren gebunden. Diese MOFs werden deshalb als die aussichtsreichsten MOFs für die Abtrennung und Abscheidung von CO₂ angesehen. Ein anderes interessantes Merkmal solcher MOFs ist, dass sie mit verschiedenen Metallen hergestellt werden können. Innerhalb der Serie zeigte das MOF mit Mg die höchste CO₂-Aufnahme und den größten Q_{st} -Wert für CO₂.^[37] Yazaydin et al. wiesen darauf hin, dass die bessere CO₂-Adsorption der M-MOF-74-Serie gegenüber der anderer MOFs auf ihrer größeren Dichte an koordinativ ungesättigten Metallzentren beruht.^[39] Die CO₂/CH₄- oder CO₂/N₂-Selektivitäten vieler anderer MOFs mit koordinativ ungesättigten Metallzentren waren ebenfalls beachtlich, obwohl die CO₂-Aufnahme hier kleiner war als beim M-MOF-74.^[29,40–43]

2.3. Polare funktionelle Gruppen

Ein Vorteil der MOFs besteht darin, dass der ganze Reichtum der organischen Chemie genutzt werden kann, um Porenstruktur und Funktionen dem jeweiligen Zweck anzupassen. Es gibt zwei Hauptstrategien, um die Porengröße der MOFs anzupassen und die gewünschten Oberflächeneigenschaften zu erzielen: 1) der Direktaufbau und 2) die nachträgliche Modifizierung im Anschluss an die Synthese.^[44]

Die erste Methode besteht im Direktaufbau neuer MOFs aus bestimmten Metallen (Knoten) und organischen Linkern mit spezifischen Funktionen. Zum Beispiel haben Yaghi und Mitarbeiter eine Serie zeolitischer Imidazolatgerüste (ZIFs) mit Gmelinit-Topologie (Zeolithtyp GME) hergestellt.^[45] Durch die Verwendung unterschiedlicher Imidazol-Linker wurde eine große Bandbreite an Porenabmessungen und Funktionen für CO₂-Trennprozesse erhalten. Die Funktion der Imidazolverknüpfung wurde von polar (-NO₂, ZIF-78; -CN, ZIF-82; -Br, ZIF-81; -Cl, ZIF-69) bis unpolar (-C₆H₆, ZIF-68; -CH₃, ZIF-79) variiert. Die Reihenfolge der CO₂-Aufnahme bei 1 bar und 298 K entsprach der Erwartung, dass

es eine stärkere Anziehung zwischen polaren funktionellen Gruppen in den ZIFs und dem stark quadrupolaren CO₂ geben sollte. ZIF-78 und ZIF-82 hatten auch höhere CO₂/CH₄-, CO₂/N₂- und CO₂/O₂-Selektivitäten als die restlichen ZIFs, weil die Dipolmomente der NO₂- und CN-Gruppen größer sind als die anderer funktioneller Gruppen. Die Befunde lassen darauf schließen, dass hoch polare funktionelle Gruppen hohe CO₂-Selektivitäten und eine hohe CO₂-Aufnahme begünstigen. Die hohe chemische und thermische Stabilität dieser ZIFs ist eine weitere vorteilhafte Eigenschaft für praktische Anwendungen.

Das bio-MOF-11 genannte Cobalt-Adenin-MOF ist ein weiteres Beispiel für den Direktaufbau eines MOF. Rosi und Mitarbeiter hatten die Idee, dass die verschiedenen Lewis-basischen Stellen des Adenins, zu denen eine Aminogruppe und Pyrimidin-Stickstoffatome zählen, stark mit dem CO₂ wechselwirken sollten.^[28] Die Ergebnisse der Gasadsorption bei 298 K zeigten eine hohe CO₂-Aufnahme und eine sehr geringe N₂-Adsorption. Dieses Material hatte auch einen hohen Q_{st} -Wert für CO₂ (etwa 45 kJ mol⁻¹), die im Bereich der Werte einiger anderer Amin-funktionalisierter MOFs lag. Erklärt wurden die hohe CO₂/N₂-Selektivität und der hohe Q_{st} -Wert für CO₂ mit der Kombination aus Molekularsiebwirkung und hochpolaren funktionellen Gruppen in den Poren. Auf ähnliche Weise zeigte auch Amin-funktionalisiertes MIL-53(Al) einen gegenüber dem nichtfunktionalisierten MOF signifikant (von 5 auf 60) erhöhten CO₂/CH₄-Trennungsfaktor.^[46] Bei Amin-MIL-53(Al) war der Q_{st} -Wert für CO₂ (um 38.4 kJ mol⁻¹) auch viel höher als beim verwandten MIL-53(Al) (< 20 kJ mol⁻¹).

Der Einbau von bestimmten funktionellen Gruppen während des Direktaufbaus von MOFs kann schwierig sein, sei es wegen Instabilität unter den Bedingungen der MOF-Synthese oder wegen konkurrierender Reaktionen mit Gerüstkomponenten.^[47] Die andere Strategie zur Kontrolle der Porengröße und Erzeugung gewünschter Funktionen in den MOFs ist die nachträgliche Modifizierung vorstrukturierter, robuster Precursor-MOFs nach der Synthese.^[44] Farha et al. stellten zum Beispiel eine Serie von MOFs mit modifizierten Hohlräumen her, indem sie die koordinierenden Lösungsmittel durch mehrere verschiedene Pyridinliganden ersetzten.^[47] Ein *p*-(CF₃)NC₅H₄-modifiziertes MOF zeigte dabei wesentlich bessere CO₂/N₂- und CO₂/CH₄-Selektivitäten als das unmodifizierte MOF.^[31] Als Gründe dafür wurden die hochpolaren funktionellen -CF₃-Gruppen sowie die verengten Poren im modifizierten MOF angeführt (Abbildung 2). Eine nachträgliche MOF-Modifizierung durch Austausch koordinierender Lösungsmittelmoleküle gegen hochpolare Liganden kann eine wirksame Methode für die Erzeugung neuer MOFs für CO₂-Trennprozesse sein.

Long und Mitarbeiter demonstrierten eine andere Art der Modifizierung, indem sie eine Alkylaminfunktion auf die koordinativ ungesättigten Metallzentren eines Triazolat-verbrückten MOF aufpfropften.^[48] Das mit Ethylendiamin funktionalisierte MOF unterschied sich vom originalen MOF durch eine steilere CO₂-Isotherme bei sehr niedrigen Drücken, aber auch durch eine beträchtlich geringere CO₂-Aufnahme bei hohen Drücken. Auch zeigte es bei geringer Oberflächenbedeckung sehr hohe Q_{st} -Werte für CO₂ (um

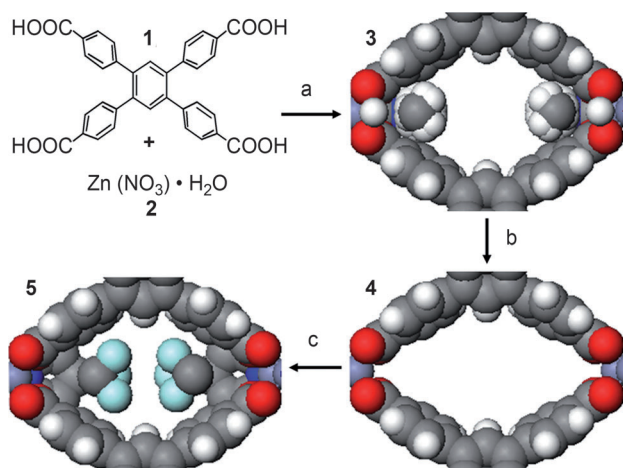


Abbildung 2. Ein Beispiel für die Modifizierung nach der Synthese. Zuerst wird das MOF in DMF synthetisiert, und die nichtkoordinierenden Lösungsmittelmoleküle werden durch Aufheizen auf 100°C im Vakuum entfernt, wobei **3** entsteht, in dem koordinierende DMF-Moleküle noch vorhanden sind. Im Schritt **b** wird das Material auf 150°C aufgeheizt, und koordinierende DMF-Moleküle werden entfernt, sodass die koordinativ ungesättigten Metallzentren in **4** entstehen. Im Schritt **c** wird **4** mit einer $\text{CHCl}_3/4$ -(Trifluormethyl)pyridin-Lösung getränkt, gefolgt von einem Aufheizen auf 100°C im Vakuum.^[31] Wiedergabe mit Genehmigung durch The Royal Society of Chemistry.

90 kJ mol⁻¹), was auf eine starke chemische Wechselwirkung des CO_2 mit den Alkylaminfunktionen schließen lässt. Bei steigendem Druck binden die verfügbaren Alkylaminfunktionen das CO_2 , wodurch Q_{st} rasch abnimmt und gegen die Werte nichtfunktionalisierter MOFs (um 21 kJ mol⁻¹) strebt. Bemerkenswerterweise verbessern die Alkylaminfunktionen die CO_2/N_2 -Selektivität des Materials über den gesamten beobachteten Druckbereich hinweg (bis 1.1 bar), obwohl durch das Aufpfropfen des Alkylamins die CO_2 -Aufnahme geringer wird.

In den genannten Beispielen erfolgte die nachträgliche Modifizierung an koordinativ ungesättigten Metallzentren, sie kann aber auch an organischen Liganden erfolgen. Von Cohen und Wang stammt eine systematische Untersuchung über die nachträgliche Modifizierung von MOFs durch kovalente Transformationen von Aminogruppen der Linker.^[44] Bisher wurden zwar noch keine CO_2 -Trennprozesse mit derart modifizierten MOFs untersucht, doch sollte sich diese Art der nachträglichen Modifizierung für das Design neuer MOFs für CO_2 -Trennprozesse eignen.

2.4. Nichtgerüstkationen

Der Einbau von Lithiumionen in MOFs hat einige Aufmerksamkeit erfahren, weil dadurch hohe Q_{st} -Werte für H_2 erzielt werden.^[49] Mulfort et al. demonstrierten zwei Strategien für den Einbau von Li-Kationen in MOFs: Die eine davon ist die chemische Reduktion eines MOF mit Lithiummetall^[50] und die andere der Austausch des Protons einer Hydroxygruppe eines MOF-Linkers gegen ein Lithiumkation.^[51] Beide Methoden verbesserten die H_2 -Aufnahme beträchtlich. Farha et al. haben danach gezeigt, dass sich die

CO_2/CH_4 -Selektivität in einem porösen organischen Polymer (POP) auf der Basis von Diimid durch eine chemische Reduktion erhöhen lässt.^[52] Bae et al. demonstrierten vor Kurzem, dass ein Einbau von Lithiumkationen in MOFs, entweder durch chemische Reduktion oder durch Kationenaustausch, die CO_2/CH_4 -Selektivität signifikant verbessert.^[53] Ebenso sollten sich auch Zeolith-artige MOFs (ZMOFs)^[19,54] mit Nichtgerüstionen für CO_2 -Trennprozesse eignen. Eine Computerberechnung sagt voraus, dass *rho*-ZMOF, das ein anionisches Gerüst sowie ladungsausgleichende Nichtgerüst- Na^+ -Ionen enthält, eine hoch selektive Adsorption von CO_2 gegenüber H_2 , CH_4 und N_2 zeigen sollte.^[55]

3. Bewertung von MOFs zur CO_2 -Abtrennung und -Abscheidung

Vom Betrieb eines vollständigen PSA-Prozesses einmal abgesehen, ist die beste Evaluierungsmethode für MOFs für die industrielle Abtrennung und Abscheidung von CO_2 wahrscheinlich ein Materialtest unter Gemischbedingungen durch Messen der Säulendynamik über Durchbruchmessungen. Einige MOFs wurden bereits mit diesem Verfahren mit gepackter Säule untersucht.^[46,56,57] Allerdings erfordern die Durchbruchmessungen eine spezielle experimentelle Anordnung. Das Messen von Gleichgewichtsisothermen eines Gemischs scheint eigentlich einfach zu sein, jedoch ist die praktische Durchführung mühsam und erfordert zusätzliche Messungen zur Bestimmung der Zusammensetzungen der Gas- und adsorbierten Phasen.^[12] In den meisten Berichten zur Abtrennung und Abscheidung von CO_2 mit MOFs werden deshalb Einkomponentenisothermen von CO_2 , CH_4 und N_2 angegeben. Zahlreiche Berichte enthalten CO_2 -Einkomponentenisothermen in MOFs unter Umgebungsbedingungen, und ein aktueller Übersichtsartikel fasst das Thema gut zusammen.^[23] Allerdings wurden erst relativ wenige Isothermen für CH_4 und N_2 unter Umgebungstemperaturen, d. h. den für industrielle Anwendungen interessanten Bedingungen, untersucht.

Auf der Basis dieser kleinen Datenmenge wurden viele MOFs als aussichtsreich für die Abtrennung und Abscheidung von CO_2 beurteilt. Die CO_2 -Aufnahme ist jedoch nicht das einzige Bewertungskriterium eines Materials für einen realen Prozess der Druckwechsel- oder Vakuumwechsel-Adsorption. Notwendig sind einfache Bewertungskriterien für die unterschiedlichen Adsorbentien, die den Gemischbedingungen sowie dem zyklischen Charakter von PSA-Prozessen Rechnung tragen.

Ein weit verbreiteter Bewertungsmaßstab für Adsorber bei verschiedenen Trennprozessen ist die Adsorptionsselektivität einer Komponente 1 gegenüber jener einer Komponente 2 (α_{12}), definiert als das Verhältnis der beiden Gleichgewichtsaufnahmen in der Pore in Relation zum Verhältnis der jeweiligen molaren Anteile in der Volumenphase. Komponente 1 ist jeweils die stärker adsorbierte Komponente. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Adsorptionsselektivität ist die Verwendung des Verhältnisses der Henry-Konstanten, das die wahre Gemischselektivität aber nur bei sehr geringem Druck und geringer Beladung des Adsorbers

genau widerspiegelt.^[58] In vielen Studien wurden CO₂/CH₄- oder CO₂/N₂-Selektivitäten für äquimolare Gemische berechnet, aber die Selektivitäten sollten auch für die industriell interessanten Zusammensetzungen eines Gemischs bekannt sein. Die Theorie der ideal adsorbierten Lösung (IAST) ermöglicht eine genauere Vorhersage der Adsorptionsselektivität aus Einkomponentenisothermen.^[59] Überraschenderweise wird diese Methode nur von wenigen Forschungsgruppen verwendet.

Die Adsorptionsselektivität ist kein ideales Beurteilungskriterium für Adsorber, da sie den zyklischen Charakter der PSA- und VSA-Prozesse nicht widerspiegelt. Ein anderer wichtiger Parameter der PSA- und VSE-Trennung ist die Arbeitsleistung ΔN , definiert als die Differenz der bei Adsorptions- sowie Desorptionsdruck adsorbierten Mengen. Eigentlich sollte die Arbeitsleistung aus den Daten der Gemischadsorption berechnet werden; da die experimentelle Messung der Gemischadsorption aber recht schwierig ist, verwendet man für die Berechnung der Arbeitsleistung normalerweise Einkomponentenisothermen.^[58]

Notaro et al. haben eine Leistungszahl für die Adsorption („Adsorption Figure of Merit“, AFM) vorgeschlagen, die empirisch für die Stickstofftrennung aus der Luft abgeleitet wurde.^[60] Die AFM ist definiert als $(\alpha_{12}^{\text{ads}})^2/(\alpha_{12}^{\text{des}})$, multipliziert mit der Arbeitsleistung für Stickstoff (ΔN_1). Die Verwendung des Terms $(\alpha_{12}^{\text{ads}})^2/(\alpha_{12}^{\text{des}})$ geht wohl darauf zurück, dass die Selektivität im Adsorptionsschritt (α_{12}^{ads}) wichtiger ist als jene im Desorptionsschritt (α_{12}^{des}).^[58]

Von Rege und Yang wurde ein Sorbensselektionsparameter S vorgeschlagen, der die Adsorptionsselektivität mit der Arbeitsleistung kombiniert: $S = (\Delta N_1/\Delta N_2) \alpha_{12}$.^[61] Hier wird das Verhältnis der Arbeitsleistungen der zwei Komponenten anstatt nur der Arbeitsleistung der stark adsorbierten Komponente verwendet, weil dies nützlicher für zyklische PSA- und VSA-Prozesse zu sein scheint. Für die Langmuir-Adsorption ist α_{12} dem Verhältnis der Anfangssteigungen der Isothermen der beiden Komponenten (d.h. dem Verhältnis der Henry-Konstanten) äquivalent. Bei Nicht-Langmuir-Systemen sollte α_{12} allerdings durch $(\alpha_{12}^{\text{ads}})^2/(\alpha_{12}^{\text{des}})$ ersetzt werden, wie dies bei der AFM von Notaro et al. der Fall war.

Für zyklische PSA- und VSA-Prozesse könnte auch die Regenerationsfähigkeit R ein wichtiger Faktor sein. Dieser Parameter ist als das Verhältnis von Arbeitsleistung und adsorbierter Menge bei Adsorptionsdruck definiert und entspricht dem Anteil der Adsorptionsplätze, die nach dem Desorptionsschritt regeneriert vorliegen.^[62]

3.1. Bewertungskriterien für Adsorber

Wir werden die Eignung zahlreicher MOFs aus der Literatur für CO₂-Trennprozesse anhand der folgenden fünf Bewertungskriterien für Adsorber beurteilen:

- 1) CO₂-Aufnahme unter Adsorptionsbedingungen (mol kg⁻¹), N_1^{ads}
- 2) CO₂-Arbeitsleistung (mol kg⁻¹), $\Delta N_1 = N_1^{\text{ads}} - N_1^{\text{des}}$
- 3) Regenerationsfähigkeit (%), $R = (\Delta N_1/N_1^{\text{ads}}) \times 100$
- 4) Selektivität unter Adsorptionsbedingungen, $\alpha_{12}^{\text{ads}} = (N_1^{\text{ads}}/N_2^{\text{ads}})/(y_2/y_1)$

- 5) Sorbensselektionsparameter, $S = (\alpha_{12}^{\text{ads}})^2/(\alpha_{12}^{\text{des}})(\Delta N_1/\Delta N_2)$

N ist hier die adsorbierte Menge und y ist der Stoffmengenanteil in der Gasphase. Die tiefgestellten Ziffern 1 und 2 bezeichnen die stark adsorbierte Komponente (CO₂) bzw. die schwach adsorbierte Komponente (CH₄ oder N₂). Die hochgestellten Indizes „ads“ und „des“ stehen für die Adsorptions- bzw. Desorptionsbedingungen.

Diese Bewertungskriterien ermöglichen eine schnelle Beurteilung der Materialeignung für reale PSA- und VSA-Prozesse. Man sollte beachten, dass keines dieser Kriterien perfekt ist, jedoch ergänzen sie sich gegenseitig. Da nur die Einkomponentenisothermen von zwei Gasen in den jeweiligen Druck- und Temperaturbereichen benötigt werden, ist ihre Berechnung für neue Materialien leicht. Anhand dieser Kriterien bewerten wir die Eignung von mehr als 40 MOFs und POPs aus der Literatur (Fälle, wo sowohl CO₂- als auch CH₄-Isothermen oder sowohl CO₂- als auch N₂-Isothermen bei Raumtemperatur bekannt sind) für vier mögliche PSA- und VSA-Anwendungen: 1) Erdgasreinigung mit PSA; 2) Deponiegastrennung mit PSA; 3) Deponiegastrennung mit VSA; 4) Rauchgastrennung mit VSA.

Wir berücksichtigen keine simulierten Daten, sondern ausschließlich experimentell ermittelte Werte. Wo immer möglich, wurden die adsorbierten Mengen (N_1^{ads} , N_1^{des} , N_2^{ads} und N_2^{des}) aus Tabellen oder angegebenen Werten entnommen. In allen anderen Fällen wurden die Werte aus eingescannten Plots mithilfe des Computerprogramms ScanIt 1.0 ermittelt. Isothermen ohne eine ausreichende Zahl von Datenpunkten bei den relevanten Drücken wurden nicht berücksichtigt. Einige aussichtsreiche MOFs sind nicht mit einbezogen worden, da keine experimentellen Gasisothermen in den relevanten Druck- und Temperaturbereichen für sie verfügbar waren.

3.2. Fallstudie 1: Erdgasreinigung mit PSA

Wir beurteilen zuerst Materialien für die Erdgasreinigung durch PSA. Dabei nehmen wir an, dass die typische Zusammensetzung von Erdgas CO₂/CH₄ = 10:90 ist und dass die typischen Adsorptions- und Desorptionsdrücke eines PSA-Prozesses 5 bzw. 1 bar betragen (Tabelle 1). Alle Werte für adsorbierte Mengen unter Adsorptions- und Desorptionsbedingungen wurden beim Partialdruck der jeweiligen Komponente bestimmt. Zum Beispiel wurde N_1^{ads} bei 0.5 bar ermittelt, dem Partialdruck von CO₂ unter Adsorptionsbedingungen. Für den Fall 1 wurden 21 MOFs und 3 POPs zu-

Tabelle 1: Gemischzusammensetzungen und Drücke die für vier Fallstudien.

	Gemischzusammensetzungen	Adsorptions- und Desorptionsdrücke (p^{ads} und p^{des})
Fall 1	CO ₂ /CH ₄ = 10:90	$p^{\text{ads}} = 5$ bar, $p^{\text{des}} = 1$ bar
Fall 2	CO ₂ /CH ₄ = 50:50	$p^{\text{ads}} = 5$ bar, $p^{\text{des}} = 1$ bar
Fall 3	CO ₂ /CH ₄ = 50:50	$p^{\text{ads}} = 1$ bar, $p^{\text{des}} = 0.1$ bar
Fall 4	CO ₂ /N ₂ = 10:90	$p^{\text{ads}} = 1$ bar, $p^{\text{des}} = 0.1$ bar

sammen mit kommerziell verwendeten Adsorbentien (Zeolith-13X, Zeolith-5A und Aktivkohle) bewertet. Die vollständigen Evaluierungsergebnisse für alle vier Fallstudien sind in der Tabelle S1 der Hintergrundinformationen zusammengefasst.

Für den Fall 1 enthält die Tabelle 2 die besten Kandidaten hinsichtlich des S -Wertes, der dem zyklischen Charakter des PSA-Prozesses Rechnung trägt. Interessanterweise zeigen

Tabelle 2: Die besten Kandidaten unter den beurteilten MOFs und POPs für die Reinigung von Erdgas mit PSA (Fall 1).^[a]

Adsorber, Temperatur	N_1^{ads}	ΔN_1	R	α_{12}^{ads}	S	Wirkweise ^[b]
55 % Li-reduziertes Diimid-POP, 298 K ^[52]	1.11	0.63	56.3	16.1	21.4	D, E
Amin-MIL-53(Al), 303 K ^[46]	0.89	0.62	69.7	16.7	18.7	E
35 % Li-reduziertes Diimid-POP, 298 K ^[52]	1.49	0.91	61.0	11.6	11.8	D, E
HKUST-1, 298 K ^[42]	2.70	1.70	63.0	10.0	9.6	C
Zeolith-13X, 298 K ^[5]	3.97	1.48	37.3	18.9	9.0	D
Diimid-POP, 298 K ^[21]	1.39	0.86	62.2	9.7	7.5	E
[Zn ₂ (tcpb){p-(CF ₃)NC ₃ H ₄ }] ₂ , 298 K ^[31]	0.46	0.30	64.7	7.3	5.7	B, E

[a] Fette Zahlen kennzeichnen einige den Zeolithen überlegene Materialien. [b] A: einfache physikalische Wechselwirkung; B: Porengrößeneffekt; C: koordinativ ungesättigte Metallzentren; D: Alkalimetallkationen und Gerüstreduktion; E: polare funktionelle Gruppen.

das 55 % Li-reduzierte Diimid-POP und Amin-MIL-53(Al) sehr hohe S -Werte, jedoch keine hohen N_1^{ads} - und ΔN_1 -Werte. Dies liegt an den relativ hohen Verhältnissen der Arbeitsleistungen ($\Delta N_1/\Delta N_2$), möglicherweise als Resultat des Vorhandenseins polarer funktioneller Gruppen in diesen MOFs, die das quadrupolare CO₂ gegenüber dem unpolaren Methan bevorzugen. 55 % Li-reduziertes Diimid-POP enthält chemisch reduzierte Liganden und eine hohe Ladungsdichte an den Sauerstoffatomen. Amin-MIL-53(Al) enthält polare Amino- und Hydroxygruppen, die zu einer stärkeren CO₂-Aufnahme führen. Die Aminogruppen in diesem MOF reduzieren auch die unpolare Adsorptionsplätze am aromatischen Ring des Linkers, was die CH₄-Aufnahme herabsetzt.^[46] Erstaunlicherweise sind die Sorbensselektionsparameter S von zwei MOFs und zwei Li-reduzierten POPs höher als jene von Zeolithen und Aktivkohle. Betrachtet man aber den α_{12}^{ads} -Wert, so sind Zeolith-5A (20.0) und Zeolith-13X (18.9) allen hier untersuchten MOFs überlegen. Dennoch zeigen Mg-MOF-74, Amin-MIL-53(Al) und 55 % Li-reduziertes Diimid-POP hohe α_{12}^{ads} -Werte (17.3, 16.7, und 16.1), die den Parametern der Zeolithe recht nahe kommen (siehe Tabelle S1 der Hintergrundinformationen). Außerdem haben die meisten MOFs und POPs eine bessere Regenerationsfähigkeit als die Zeolithe, da ihre Isothermen bei niedrigem Druck weniger steil sind. Allerdings ist die Regenerationsfähigkeit (20.7 und 30.3 %) von Mg-MOF-74 und Ni-MOF-74 wegen der starken Wechselwirkung des CO₂ mit den koordinativ

ungesättigten Metallzentren recht schwach. Trotzdem haben Mg-MOF-74 und Ni-MOF-74 viel bessere N_1^{ads} -Werte (7.23 und 6.23 mol kg⁻¹) als Zeolith-13X, Zeolith-5A sowie Aktivkohle (3.97, 3.80 und 1.40 mol kg⁻¹). Außerdem zeigen Ni-MOF-74, HKUST-1 und Mg-MOF-74 größere ΔN_1 -Werte (1.89, 1.70 und 1.50 mol kg⁻¹) als Zeolith-13X, Zeolith-5A und Aktivkohle (1.48, 0.52 und 1.02 mol kg⁻¹). Interessanterweise sind in den Poren der drei MOFs mit den hohen N_1^{ads} - und ΔN_1 -Werten jeweils koordinativ ungesättigte Metallzentren vorhanden.

3.3. Fallstudie 2: Deponiegastrennung mit PSA

Die typische CO₂/CH₄-Zusammensetzung von Deponiegas wird als 50:50 angenommen und der typische Adsorptions- und Desorptionsdruck des PSA-Prozesses wiederum als 5 bzw. 1 bar (Tabelle 1). Für den Fall 2 wurden 21 MOFs und 3 POPs untersucht und mit Zeolith-13X, Zeolith-5A und Aktivkohle verglichen (siehe Tabelle S1 der Hintergrundinformationen).

Tabelle 3 enthält die bezüglich des S -Wertes besten Kandidaten für die Deponiegastrennung. Bemerkenswert ist, dass mehr als zehn MOFs und POPs viel höhere S -Werte haben als die Zeolithe (Zeolith-13X: 2.0, Zeolith-5A: 0.6) und Aktivkohle (3.6). Weiterhin ist die Selektivität α_{12}^{ads} von MIL-101c, HKUST-1 und 55 % Li-reduziertem Diimid-POP größer als jene der Zeolithe (Zeolith-13X: 4.2, Zeolith-5A: 3.4) und Aktivkohle (2.0). Demgemäß sollten MOFs und POPs gute Kandidaten für die Deponiegastrennung mit PSA sein. Unter Berücksichtigung aller Bewertungskriterien für Adsorber sind HKUST-1 und MIL-101c, die beide koordinativ ungesättigte Metallzentren sowie ein großes Porenvolumen haben, die am besten geeigneten MOFs aus dieser Gruppe. MOFs mit koordinativ ungesättigten Metallzentren (Mg-MOF-74, Ni-MOF-74, HKUST-1 und MIL-101c) haben auch wesentlich höhere N_1^{ads} - und ΔN_1 -Werte als Zeolithe und Aktivkohle. Wegen ihrer steilen Isothermen bei niedrigen Drücken zeigen

Tabelle 3: Die besten Kandidaten unter den beurteilten MOFs und POPs für die Deponiegastrennung mit PSA (Fall 2).^[a]

Adsorber, Temperatur	N_1^{ads}	ΔN_1	R	α_{12}^{ads}	S	Wirkweise ^[b]
HKUST-1, 298 K ^[42]	8.01	5.34	66.7	4.9	21.0	C
35 % Li-reduziertes Diimid-POP, 298 K ^[52]	2.93	1.44	49.2	3.6	11.5	D, E
MOF-508b, 303 K ^[56]	3.60	2.58	71.7	2.9	10.9	A
MIL-101c, 303 K ^[43]	6.70	3.20	47.8	5.0	9.5	C
[Zn ₃ (OH)(p-cdc) _{2.5} (dmf) ₄], 298 K ^[32]	0.94	0.66	70.6	3.3	8.3	A
55 % Li-reduziertes Diimid-POP, 298 K ^[52]	2.12	1.01	47.5	4.6	7.7	D, E
Zeolith-13X, 298 K ^[5]	5.37	1.40	26.1	4.2	2.0	D

[a] Fette Zahlen kennzeichnen einige den Zeolithen überlegene Materialien. [b] Siehe Tabelle 2.

Mg-MOF-74 und Ni-MOF-74, die beide eine hohe Dichte an koordinativ ungesättigten Metallzentren aufweisen, allerdings eine sehr geringe Regenerationsfähigkeit (28.7 bzw. 26.5 %). Die Regenerationsfähigkeit von MOFs mit einer geringeren Dichte an koordinativ ungesättigten Metallzentren, HKUST-1 und MIL-101c, ist demgegenüber relativ gut. Wie im Fall 1 haben die meisten MOFs und POPs wiederum eine bessere Regenerationsfähigkeit als die Zeolithe.

3.4. Fallstudie 3: Deponiegastrennung mit VSA

In der Fallstudie 2 betrachteten wir die Trennung von Deponiegas (ein äquimolares Gemisch von CO₂ und CH₄) durch einen PSA-Prozess bei 5 und 1 bar. Die gleiche Trennung kann auch durch einen VSA-Prozess, normalerweise zwischen 1 und 0.1 bar, realisiert werden (Tabelle 1). 27 MOFs und 3 POPs wurden für den Fall 3 beurteilt und mit kommerziell erhältlichen Adsorbentien verglichen (siehe Tabelle S1 der Hintergrundinformationen).

Mehrere MOFs – darunter CUK-1, Mg-MOF-74, [Zn₃(OH)(p-cdc)_{2.5}] (p-cdc = deprotonierte Form von 1,12-Dihydroxydicarbonyl-1,12-dicarba-closo-dodecarboran), Ni-MOF-74, ZIF-82 und HKUST-1 – zeigen für den Fall 3 höhere *S*-Werte als die Zeolithe (Tabelle 4). Bei CUK-1 ist der *S*-Wert infolge einer geringen Arbeitsleistung von CH₄ (ΔN_2) besonders hoch. Auch hat CUK-1 einen etwas höheren α_{12}^{ads} -Wert als das Zeolith-13X. All jene MOFs, die wegen ihrer *S*-Werte als beste Kandidaten eingeordnet wurden, enthalten entweder koordinativ ungesättigte Metallzentren (Mg-MOF-74, [Zn₃(OH)(p-cdc)_{2.5}], Ni-MOF-74 und HKUST-1) oder polare funktionelle Gruppen (CUK-1: μ_3 -OH, ZIF-82: -CN). MOFs mit diesen Merkmalen sind demnach aussichtsreiche Kandidaten für die Deponiegastrennung mit VSA. Ein interessanter Aspekt ist, dass die besten Kandidaten der Fälle 2 und 3 völlig voneinander verschieden sind, obwohl es sich jeweils um die gleiche Deponiegastrennung eines äquimolaren CO₂/CH₄-Gemischs handelt und der Betriebsdruck der

einzigste Unterschied zwischen den Fällen 2 und 3 ist. Das Material muss also zum jeweiligen Prozess passen, und ein bestimmtes Material ist für einen spezifischen Trennprozess nicht unbedingt immer besser geeignet als ein anderes.

Analog zu den Fällen 1 und 2 ergeben sich hohe N_1^{ads} - und ΔN_1 -Werte für Mg-MOF-74 und Ni-MOF-74, wegen der hohen Dichten an offenen koordinativ ungesättigten Metallzentren sind diese aber mit einer schwachen Regenerationsfähigkeit verbunden. Obwohl CUK-1 und HKUST-1 geringere N_1^{ads} -Werte aufweisen als Zeolith-13X, ist ihr ΔN_1 -Wert höher als der entsprechende Wert von Zeolith-13X bzw. diesem ähnlich.

3.5. Fallstudie 4: Rauchgastrennung mit VSA

In den Fällen 1–3 hatten wir Adsorbentien für drei unterschiedliche CO₂/CH₄-Trennprozesse bewertet, während in der Fallstudie 4 die Eignung der MOFs für die CO₂/N₂-Trennung untersucht wird. Wir konzentrieren uns dabei auf die Rauchgastrennung, ein wichtiges aktuelles Forschungsthema, und speziell auf den VSA-Prozess, der für die Rauchgastrennung erfolgversprechender als die TSA ist.^[7] Als typische CO₂/N₂-Zusammensetzung des Rauchgases wird ein 10:90-Verhältnis angenommen, und die Adsorptions- und Desorptionsdrücke sind 1 bzw. 0.1 bar (Tabelle 1). In der Fallstudie 4 wurden 25 MOFs untersucht und mit kommerziell erhältlichen Adsorbentien verglichen (siehe Tabelle S1 der Hintergrundinformationen).

Tabelle 5 zeigt die im Bezug auf den *S*-Wert besten Kandidaten der Fallstudie 4. Die meisten dieser MOFs enthalten polare funktionelle Gruppen (ZIF-78: -NO₂; ZIF-82: -CN; ZIF-81: -Br; Ethylendiamin-H₃[(Cu₄Cl)₃-(BTri)₈] (BTri = 1,3,5-Tris(1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)benzol); aufgepflanztes Ethylendiamin; [Zn₂(tcpb){*p*-(CF₃)NC₅H₄]₂ (tcpb = 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzol): -CF₃) oder koordinativ ungesättigte Metallzentren (Ni-MOF-74). Demgemäß sollte eine starke CO₂-MOF-Wechselwirkung der wichtigste Einflussfaktor bei der Rauchgastrennung durch VSA sein, weil hier eine hohe CO₂-Aufnahme bei sehr niedrigen Drücken (um 0.1 bar) erfolgen muss. Trotzdem ist eine möglichst niedrige

Tabelle 4: Die besten Kandidaten unter den beurteilten MOFs und POPs für die Deponiegastrennung mit VSA (Fall 3).^[a]

Adsorber, Temperatur	N_1^{ads}	ΔN_1	<i>R</i>	α_{12}^{ads}	<i>S</i>	Wirkweise ^[b]
CUK-1, 298 K ^[26]	2.76	2.33	84.4	14.0	359	B, E
Mg-MOF-74, 298 K ^[36]	7.23	2.32	32.1	12.5	23.5	C
[Zn ₃ (OH)(p-cdc) _{2.5}], 298 K ^[32]	0.59	0.49	83.1	7.8	21.4	C
Ni-MOF-74, 298 K ^[36]	6.23	3.16	50.7	8.5	21.0	C
ZIF-82, 298 K ^[45]	1.42	1.20	84.9	5.6	20.5	E
HKUST-1, 298 K ^[41, 42]	2.81	1.90	67.5	5.5	19.8	C
Zeolith-13X, 298 K ^[5]	3.97	1.97	49.6	13.2	19.1	D

[a] Fette Zahlen kennzeichnen einige den Zeolithen überlegene Materialien. [b] Siehe Tabelle 2.

Tabelle 5: Die besten Kandidaten unter den beurteilten MOFs und POPs für die Rauchgastrennung mit VSA (Fall 4).^[a]

Adsorber, 298 K	N_1^{ads}	ΔN_1	<i>R</i>	α_{12}^{ads}	<i>S</i>	Wirkweise ^[b]
ZIF-78 ^[45]	0.60	0.58	96.3	34.5	396	E
Zeolith-5A ^[63]	3.50	2.36	67.4	61.8	163	D
Zeolith-13X ^[5]	2.49	1.35	54.2	86.2	128	D
ZIF-82 ^[45]	0.41	0.38	92.5	26.4	105	E
Co-Carboran MOF-4b ^[29]	0.07	0.06	83.8	154	104	B
ZIF-81 ^[45]	0.27	0.25	93.4	22.7	101	E
Ni-MOF-74 ^[36]	4.34	3.20	73.7	41.1	83.5	C
ZIF-79 ^[45]	0.26	0.24	92.9	21.3	83.0	E
Ethylendiamin-H ₃ [(Cu ₄ Cl) ₃ -(BTri) ₈] ^[48]	0.45	0.26	57.6	58.4	77.2	E
[Zn ₂ (tcpb){ <i>p</i> -(CF ₃)NC ₅ H ₄] ₂] ^[31]	0.16	0.13	80.7	43.9	57.9	B, E

[a] Fette Zahlen kennzeichnen einige den Zeolithen überlegene Materialien. [b] Siehe Tabelle 2.

relative N_2 -Aufnahme als Einflussfaktor zu berücksichtigen. Das mit Blick auf die CO_2 -Aufnahme beste MOF, Ni-MOF-74, erreicht keinesfalls auch die höchsten α_{12}^{ads} - und S -Werte. Unter Berücksichtigung sämtlicher Bewertungskriterien für Adsorber sind die Zeolithmaterialien den meisten in der Fallstudie 4 untersuchten MOFs überlegen.

Co-Carboran MOF-4b erreicht wegen seiner sehr geringen N_2 -Aufnahme unter Adsorptionsbedingungen den höchsten α_{12}^{ads} -Wert, aber die festgestellten N_1^{ads} - und ΔN_1 -Werte sind für eine praktische Nutzung zu klein. Aussichtsreiche MOFs für die Rauchgastrennung mit VSA findet man in einer Serie von ZIFs (ZIF-78, ZIF-82, ZIF-81 und ZIF-79) sowie bei Ni-MOF-74, die alle eine günstige CO_2 -Arbeitsleistung sowie hohe S -Werte erreichen. Anzumerken ist, dass MOF-74-Materialien mit anderen Metallen, z. B. Mg-MOF-74, nicht beurteilt werden konnten, da für sie keine N_2 -Isothermen bei Raumtemperatur zugänglich waren.

Mg-MOF-74 und Ni-MOF-74 haben, wie auch in den anderen Fallstudien, die günstigsten N_1^{ads} - und ΔN_1 -Werte, und wiederum zeigen die meisten MOFs eine bessere Regenerationsfähigkeit als die Zeolithe. Mit Ausnahme einer Serie von MOF-74-Materialien ergeben sich für die meisten MOFs aber kleinere N_1^{ads} - und ΔN_1 -Werte als für die Zeolithe. Der Fall 4 erfordert steile CO_2 -Isothermen bei niedrigen Drücken, weil der relevante Druck, d. h. der CO_2 -Partialdruck unter Adsorptionsbedingungen, 0,1 bar beträgt.

4. Zusammenhang zwischen der Fähigkeit zur CO_2 -Abtrennung und den Adsorbereigenschaften

Der Zusammenhang zwischen den Adsorbereigenschaften und der Fähigkeit zur CO_2 -Abtrennung ist für das Design leistungsfähigerer Materialien zur CO_2 -Abtrennung entscheidend. Wir untersuchen hier die Beziehung der fünf Bewertungskriterien für Adsorber zu den Adsorbereigenschaften (Porengröße, Oberfläche, Porenvolumen und Adsorptionswärme). Die Grundlage dafür bildet ein umfangreicher, in Tabelle S1 der Hintergrundinformationen zusammengefasster, experimenteller Datensatz.

Generell wurde keine starke Korrelation zwischen den rein strukturellen Eigenschaften (Porengröße, Oberfläche, und Porenvolumen) und den fünf Adsorberkriterien festgestellt (siehe Abbildungen S1–S3 der Hintergrundinformationen). Diese Beobachtung stimmt mit einer neuen experimentellen Studie von Yaghi und Mitarbeitern über eine Serie zeolitischer Imidazolatgerüste (ZIFs) überein,^[45] in der der Einfluss von Porengröße und funktionellen Gruppen auf CO_2/CH_4 -, CO_2/N_2 - und CO_2/O_2 -Trennprozesse untersucht wurde. Gemäß diesen Autoren stand der Porendurchmesser, anders als die im MOF vorhandenen funktionellen Gruppen, in keiner erkennbaren Beziehung zur beobachteten CO_2 -Selektivität. Außerdem zeigte eine Simulationsstudie von Yazaydin et al. für 14 MOFs bei $P < 1$ bar keine Korrelation der CO_2 -Aufnahme mit der Oberfläche oder dem freien Volumen.^[39]

Die gesammelten Daten ergeben einige interessante Korrelationen zwischen der Adsorptionswärme (Q_{st}) von CO_2 und den Bewertungskriterien für Adsorber. Es sei angemerkt,

dass Q_{st} eine Funktion der Beladung ist und dass der Einfachheit halber der für die niedrigste Beladung verfügbare Wert verwendet wurde. Die Adsorptionswärme bei niedriger Beladung spiegelt hauptsächlich die Wechselwirkungen zwischen CO_2 und dem Sorbens wider (statt der CO_2/CO_2 -Wechselwirkungen). Für die Fälle 1, 3 und 4, bei denen der CO_2 -Partialdruck unter Adsorptionsbedingungen klein ist (0,1 oder 0,5 bar), ergeben sich schwach positive Korrelationen zwischen den N_1 - und Q_{st} -Werten, wie Abbildung 3 zeigt.

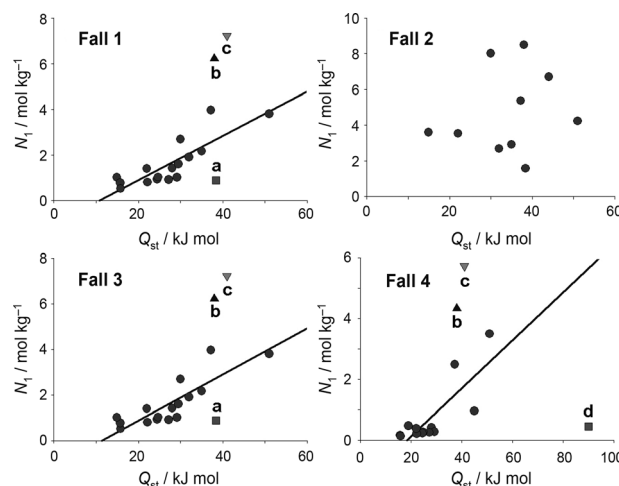


Abbildung 3. Beziehung zwischen den N_1 - und Q_{st} -Werten für die Fälle 1–4. Die mit a–d gekennzeichneten MOFs wurden nicht zur Berechnung der Regressionsgeraden (durchgezogene Linien) herangezogen: a) Amin-MIL-53(Al), b) Ni-MOF-74, c) Mg-MOF-74 und d) Ethylendiamin- $H_3[(Cu_4Cl)_3-(BTTr)_8]$.

Dagegen zeigt der N_1 -Wert für Fall 2, der sich durch einen relativ hohen CO_2 -Partialdruck (2,5 bar) unter Adsorptionsbedingungen auszeichnet, keine Korrelation mit dem Q_{st} -Wert. In einem Bericht von Frost et al. werden diese Befunde damit erklärt, dass die Aufnahme bei niedrigen Drücken mit dem Q_{st} -Wert korreliert und bei höheren Drücken mit der Oberfläche oder dem freien Volumen.^[64] Die Korrelationen für die Fälle 1, 3 und 4 sind, mit bemerkenswerten Abweichungen, recht schwach. So nehmen verschiedene MOFs mit hohen Q_{st} -Werten wenig CO_2 auf (siehe in den Fallstudien 1 und 3: Amin-funktionalisiertes MIL-53(Al) und in Fallstudie 4: Ethylendiamin- $H_3[(Cu_4Cl)_3-(BTTr)_8]$). Außerdem liegt die M-MOF-74-Serie deutlich über den Korrelationslinien, was anscheinend mit der hohen Dichte an koordinativ ungesättigten Metallzentren im Typ M-MOF-74 zusammenhängt. Bereits in zwei früheren Studien wurde versucht, eine mögliche Korrelation zwischen dem Q_{st} -Wert von MOFs und ihrer CO_2 -Aufnahme zu bestimmen. Nach Yazaydin et al. besteht eine ausgezeichnete Korrelation zwischen der CO_2 -Aufnahme von 14 MOFs und ihrer Adsorptionswärme bei $p < 1$ bar.^[39] Eine Ausnahme bildete dabei $[Pd(2-pymo)_2]$ (2-pymo = 2-Hydroxypyrimidinolat), das den höchsten Q_{st} -Wert, aber nur eine geringe CO_2 -Aufnahme zeigte, weil das freie Volumen hier kleiner war als bei den übrigen Materialien. Ein kürzlich veröffentlichter Übersichtsartikel von Keskin et al. enthält eine Abbildung, in der die Beziehung zwischen der

CO₂-Aufnahme in MOFs bei 298 K und 1 bar und den Q_{st} -Werten dargestellt ist;^[23] es wurde keine starke Korrelation zwischen diesen beiden Größen gefunden. Die Autoren merkten an, dass einige Materialien trotz sehr hoher Adsorptionswärmen nur wenig CO₂ aufnehmen. Man kann sich leicht Materialien mit kleinem Porenvolumen vorstellen, die aber dennoch sehr gute Plätze für eine Adsorption von CO₂ enthalten. Die schwachen Korrelationen aus Abbildung 3 wären bei diesen Materialien nicht anzutreffen; siehe z.B. Punkt d für den Fall 4. Es ist dennoch interessant, dass mit den wenigen verfügbaren Daten einige Trends aus Abbildung 3 abgeleitet werden können. Sinnvoll wäre eine Überprüfung der Allgemeingültigkeit dieser Beobachtungen anhand zusätzlicher Daten für MOFs mit höheren Adsorptionswärmen.

Die Korrelationen zwischen der CO₂-Arbeitsleistung (ΔN_1) und dem Q_{st} -Wert sind ähnlich wie jene zwischen den N_1 - und Q_{st} -Werten (siehe Abbildung S4 der Hintergrundinformationen). Für den Fall 1 jedoch zeigt ΔN_1 keine Korrelation mit dem Q_{st} -Wert, wenngleich eine schwach positive Korrelation zwischen den N_1 - und Q_{st} -Werten vorhanden ist.

In allen Fällen ist die Regenerationsfähigkeit R negativ mit dem Q_{st} -Wert verknüpft, was die Abbildung 4 und die

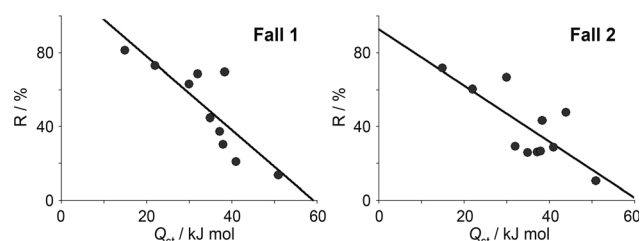


Abbildung 4. Beziehung zwischen Regenerationsfähigkeit R und Q_{st} -Wert für die Fälle 1 und 2. Alle gezeigten Daten wurden in die Berechnung der Regressionsgeraden (durchgezogene Linien) einbezogen. Ähnliche Korrelationen werden auch für die Fälle 3 und 4 beobachtet (siehe Abbildung S5 der Hintergrundinformationen).

Abbildung S5 der Hintergrundinformationen zeigen. Dies ist einleuchtend, da mit steigenden Q_{st} -Werten steilere CO₂-Isothermen bei niedrigem Druck erhalten werden. Sind die Isothermen steiler, wird zwar unter Adsorptionsbedingungen mehr CO₂ adsorbiert, aber unter Desorptionsbedingungen verbleibt auch mehr CO₂ in den Poren. Mit höheren Q_{st} -Werten nimmt die Regenerationsfähigkeit deshalb ab. Der N_1 -Wert zeigt eine schwach positive Korrelation mit dem Q_{st} -Wert, sodass sich über das Vorhandensein optimaler Q_{st} -Werte spekulieren lässt, die mit einem großen N_1 -Wert sowie einer akzeptablen Regenerationsfähigkeit R verbunden sind.

Abbildung 5 illustriert, dass die Selektivität α_{12}^{ads} außer im Fall 2 immer positiv mit dem Q_{st} -Wert korreliert ist. Interessanterweise sind diese Korrelationen stärker als die in den Abbildungen 3 und 4 gezeigten, es gibt aber auch einige Abweichungen. Abbildung 5 legt nahe, dass Materialien mit einem hohen Q_{st} -Wert allgemein eine hohe CO₂-Selektivität für CO₂-Trennprozesse haben, obschon es (wie in Fallstudie 2) Ausnahmen gibt. Von allen Materialien, deren Q_{st} -Werte bekannt sind, zeigt Zeolith-13X, der nur einen mittel-

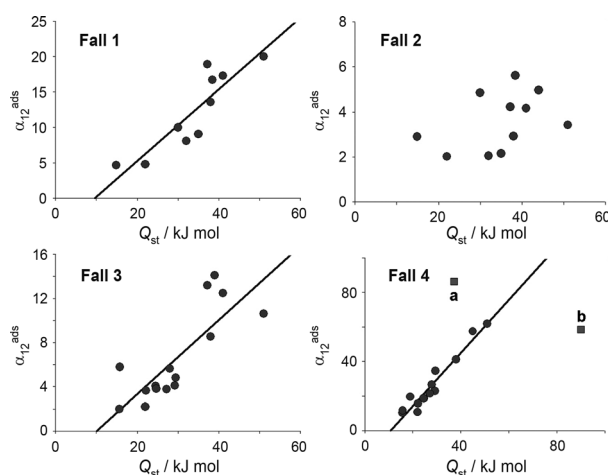


Abbildung 5. Beziehung zwischen Selektivität (α_{12}^{ads}) und Q_{st} für die Fälle 1–4. Die mit a und b gekennzeichneten Materialien wurden nicht in die Berechnung der Regressionsgeraden (durchgezogene Linien) einbezogen: a) Zeolith-13X und b) Ethylendiamin-H₃[(Cu₄Cl)₃-(BTTr)₈].

mäßigen Q_{st} -Wert hat, die höchste Selektivität der gesamten Fallstudie 4. Der Grund dafür könnte die relativ geringe N₂-Adsorption im Zeolith-13X sein.

Für die Fälle 1 und 2 wurde keine Korrelation zwischen den S - und Q_{st} -Werten festgestellt. Im Fall 2 ist das auch nicht überraschend, weil der S -Wert von den ΔN_1 - und α_{12}^{ads} -Werten abhängig ist, die im Fall 2 beide nicht mit den Q_{st} -Werten korreliert sind. Für die VSA-Prozesse der Fälle 3 und 4 ergeben sich die in Abbildung 6 gezeigten, positiven Korrela-

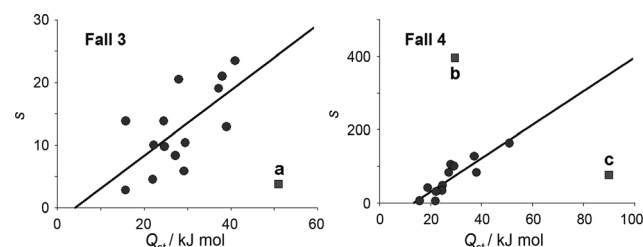


Abbildung 6. Beziehung zwischen dem Sorbensselektionsparameter S und dem Q_{st} -Wert für die Fälle 3 und 4. Die mit a–c gekennzeichneten Materialien wurden nicht in die Berechnung der Regressionsgeraden (durchgezogene Linien) einbezogen: a) Zeolith-5A; b) ZIF-78; c) Ethylendiamin-H₃[(Cu₄Cl)₃-(BTTr)₈]. Für die Fälle 1 und 2 wurden keine Korrelationen festgestellt (siehe Abbildung S6 der Hintergrundinformationen).

tionen zwischen den S - und Q_{st} -Werten. Diese Darstellungen lassen allerdings auch darauf schließen, dass sehr hohe Q_{st} -Werte unvorteilhaft sein könnten. Nur wenige Datenpunkte liegen oberhalb von 50 kJ mol^{−1}, aber zu diesen wenigen hohen Q_{st} -Werten gehören durchweg kleine S -Werte. Auf der Basis der kleinen verfügbaren Datenmenge lässt sich die Spekulation anstellen, dass ein Q_{st} -Wert um 50 kJ mol^{−1} optimal für das Erreichen hoher S -Werte in den Fällen 3 und 4 sein könnte.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Metall-organische Gerüste (MOFs) sind eines der interessantesten aktuellen Themen der Materialwissenschaften. Die Entwicklung von MOFs für die CO₂-Abtrennung hat eine besondere Relevanz für Energie- und Umweltanwendungen. Wir haben hier versucht, eine Brücke zu schlagen zwischen dem Materialchemiker, der neue Materialien entwickelt, und dem Verfahrenstechniker, der sich mit der Entwicklung adsorptiver Trennprozesse (PSA, VSA) befasst. Wir haben Kriterien diskutiert, anhand derer die Eignung neuer Materialien für adsorptive Trennprozesse schnell beurteilt werden kann. Die Bewertungsparameter für Adsorber können leicht aus Einkomponentenisothermen in den entsprechenden Temperatur- und Druckbereichen berechnet werden, und für Materialchemiker könnte dies bei der schnellen Bewertung neuer Materialien für CO₂-Trennprozesse von Nutzen sein. Kein Einzelnes dieser Kriterien ist perfekt, und am besten sollten sie als ein Ganzes betrachtet werden. Der Weg zur kommerziellen Nutzung einer neuen Trenntechnik ist weit und kann allein mit diesen einfachen Prüfkriterien nicht vorhergesagt werden.

Wir haben die vorhandene Literatur anhand der fünf Bewertungskriterien für Adsorber ausgewertet und die aussichtsreichsten MOFs und POPs für vier wichtige CO₂-Trennprozesse durch PSA- und VSA-Verfahren identifiziert. In einem Vergleich mit drei kommerziell erhältlichen Adsorbentien, unter anderem Zeolithe, wurden einige aussichtsreiche MOFs für CO₂-Trennprozesse identifiziert. Die gesammelten Daten zeigen einige interessante Korrelationen zwischen der Adsorptionswärme von CO₂ und den Bewertungsparametern für Adsorber auf, allerdings wurden keine Korrelationen mit rein strukturellen Eigenschaften wie der Porengröße oder der Oberfläche festgestellt. Diese Ergebnisse sollten für das Design leistungsfähigerer Materialien für die Abtrennung von CO₂ nützlich sein.

Wir danken dem U.S. Department of Energy (grant No. DE-FG02-08ER15967).

Eingegangen am 17. März 2011

Online veröffentlicht am 21. Oktober 2011

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- [1] IPCC, 2007: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Cambridge University Press, Cambridge, Großbritannien, 2007.
- [2] H. Q. Yang, Z. H. Xu, M. H. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, I. Wright, *J. Environ. Sci.* **2008**, 20, 14.
- [3] R. Carapellucci, A. Milazzo, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A* **2003**, 217, 505.
- [4] M. Tagliabue, D. Farrusseng, S. Valencia, S. Aguado, U. Ravon, C. Rizzo, A. Corma, C. Mirodatos, *Chem. Eng. J.* **2009**, 155, 553.
- [5] S. Cavenati, C. A. Grande, A. E. Rodrigues, *J. Chem. Eng. Data* **2004**, 49, 1095.
- [6] Y.-S. Bae, K. L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnnathanam, L. J. Broadbelt, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2008**, 24, 8592.
- [7] A. L. Chaffee, G. P. Knowles, Z. Liang, J. Zhany, P. Xiao, P. A. Webley, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2007**, 1, 11.
- [8] D. Aaron, C. Tsouris, *Sep. Sci. Technol.* **2005**, 40, 321.
- [9] M. S. Jassim, G. Rochelle, D. Eimer, C. Ramshaw, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 2823.
- [10] D. M. D'Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6058.
- [11] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem* **2009**, 2, 796.
- [12] R. T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths, Boston, 1987.
- [13] J. Stöcker, M. Whysall, G. Q. Miller, „30 years of PSA technology for hydrogen purification“: <http://www.scribd.com/doc/25442432/30-Years-of-PSA-Technology-for-Hydrogen>, UOP, 1998.
- [14] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191.
- [15] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 626; A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1284; H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, 329, 424; O. K. Farha, A. O. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 944.
- [16] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334; O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705.
- [17] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469.
- [18] H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 501.
- [19] Y. L. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.* **2006**, 1488.
- [20] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 310, 1166.
- [21] O. K. Farha, A. M. Spokoyny, B. G. Hauser, Y.-S. Bae, S. E. Brown, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3033.
- [22] A. W. C. van den Berg, C. O. Areán, *Chem. Commun.* **2008**, 668; L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1294; R. E. Morris, P. S. Wheatley, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4966; K. M. Thomas, *Dalton Trans.* **2009**, 1487; J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4748; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670; D. J. Collins, H. C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3154.
- [23] S. Keskin, T. M. van Heest, D. S. Sholl, *ChemSusChem* **2010**, 3, 879.
- [24] J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477.
- [25] D. Farrusseng, S. Aguado, C. Pinel, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7638; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7502; J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1450.
- [26] J. W. Yoon, S. H. Jhung, Y. K. Hwang, S. M. Humphrey, P. T. Wood, J. S. Chang, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1830.
- [27] D. G. Samsonenko, H. Kim, Y. Y. Sun, G. H. Kim, H. S. Lee, K. Kim, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 484; D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 32.
- [28] J. An, S. J. Geib, N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 38.
- [29] Y.-S. Bae, A. M. Spokoyny, O. K. Farha, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, C. A. Mirkin, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3478.
- [30] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10223.
- [31] Y.-S. Bae, O. K. Farha, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2131.
- [32] Y.-S. Bae, O. K. Farha, A. M. Spokoyny, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Chem. Commun.* **2008**, 4135.
- [33] J. W. Yoon, Y. K. Seo, Y. K. Hwang, J. S. Chang, H. Leclerc, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, E. Bloch, P. L. Llewellyn, *Chem. Commun.* **2009**, 12, 11790–11801.

- wellyn, C. Serre, P. Horcajada, J. M. Greneche, A. E. Rodrigues, G. Férey, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5949.
- [34] B. L. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4745; M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876; O. K. Farha, A. M. Spokoyny, K. L. Mulfort, M. F. Hawthorne, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12680; B. Xiao, P. S. Wheatley, X. B. Zhao, A. J. Fletcher, S. Fox, A. G. Rossi, I. L. Megson, S. Bordiga, L. Regli, K. M. Thomas, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203.
- [35] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. L. Chen, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504.
- [36] P. D. C. Dietzel, V. Besikiotis, R. Blom, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7362.
- [37] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870.
- [38] P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, H. Fjellvag, S. Bordiga, E. Groppo, S. Chavan, R. Blom, *Chem. Commun.* **2008**, 5125.
- [39] A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, T. H. Park, K. Koh, J. Liu, M. D. LeVan, A. I. Benin, P. Jakubczak, M. Lanuza, D. B. Galloway, J. J. Low, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18198.
- [40] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148; G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296; G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040; B. Mu, F. Li, K. S. Walton, *Chem. Commun.* **2009**, 2493; M. R. Kishan, J. Tian, P. K. Thallapally, C. A. Fernandez, S. J. Dalgarno, J. E. Warren, B. P. McGrail, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 538.
- [41] Q. M. Wang, D. M. Shen, M. Bülow, M. L. Lau, S. G. Deng, F. R. Fitch, N. O. Lemcoff, J. Semanscin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2002**, *55*, 217.
- [42] Z. J. Liang, M. Marshall, A. L. Chaffee, *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2785.
- [43] 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* **2008**, *24*, 7245.
- [44] Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315.
- [45] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875.
- [46] S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Remy, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326.
- [47] O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10223.
- [48] A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8784.
- [49] S. S. Han, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8422; A. Blomqvist, C. M. Araujo, P. Srepusharawoot, R. Ahuja, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20173; P. Dalach, H. Frost, R. Q. Snurr, D. E. Ellis, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9278; E. Klontzas, A. Mavrandonakis, E. Tylanakis, G. E. Froudakis, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1572.
- [50] K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9604; K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7936; K. L. Mulfort, T. M. Wilson, M. R. Wasielewski, J. T. Hupp, *Langmuir* **2009**, *25*, 503.
- [51] K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3866; D. Himsl, D. Wallacher, M. Hartmann, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4639.
- [52] O. K. Farha, Y.-S. Bae, B. G. Hauser, A. M. Spokoyny, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1056.
- [53] Y.-S. Bae, B. G. Hauser, O. K. Farha, J. T. Hupp, R. Q. Snurr, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 231.
- [54] Q. R. Fang, G. S. Zhu, M. Xue, J. Y. Sun, Y. Wei, S. L. Qiu, R. R. Xu, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3845; M. Dincă, W. S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. M. Brown, J. R. Long, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1419.
- [55] R. Babarao, J. W. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11417.
- [56] L. Bastin, P. S. Barcia, E. J. Hurtado, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, B. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1575.
- [57] V. Finsy, L. Ma, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 221; E. Barea, G. Tagliabue, W. G. Wang, M. Perez-Mendoza, L. Mendez-Linan, F. J. Lopez-Garzon, S. Galli, N. Masciocchi, J. A. R. Navarro, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 931; B. Wang, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, *453*, 207; R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939.
- [58] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, Wiley, Hoboken, **2003**.
- [59] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11*, 121.
- [60] F. Notaro, J. T. Mullhaupt, F. W. Leavitt, M. W. Ackley, Praxair, US Patent 5,810,909, **1998**.
- [61] S. U. Rege, R. T. Yang, *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36*, 3355.
- [62] M. Palomino, A. Corma, F. Rey, S. Valencia, *Langmuir* **2010**, *26*, 1910.
- [63] J. H. Park, J. N. Kim, S. H. Cho, J. D. Kim, R. T. Yang, *Chem. Eng. Sci.* **1998**, *53*, 3951.
- [64] H. Frost, T. Düren, R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9565.