

# Analiza statystyczna przebiegu i parametrów procesów sorpcyjnych PSA na MOFach wykryształizowanych na wymienniku ciepła

KATARZYNA KOZIEL, ALEKSANDRA GAJDA

*Instytut Mechaniki Górotworu PAN; ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków*

GRZEGORZ KUROWSKI, KORNELIA HYJEK

*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 30-155 Kraków*

AGATA BATKO, NATALIA DZIURIAN, MARTYNA KLASA

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

PRZEMYSŁAW JODŁOWSKI

*Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 30-155 Kraków*

## Streszczenie

W pracy przedstawiono statystyczną charakterystykę przebiegu procesów sorpcji i desorpcji CO<sub>2</sub> oraz CH<sub>4</sub> na strukturach metaloorganicznych wykryształizowanych bezpośrednio na powierzchni miedzianego wymiennika ciepła. Badaniom poddano trzy materiały: Co-MOF-74, Cu-HKUST-1 oraz Ni-MOF-74. Eksperymenty polegały na cyklicznej zmianie ciśnienia od próżni do 0,1 MPa, rejestrując zmiany temperatury towarzyszące adsorpcji i desorpcji gazów. Dla każdego układu MOF-wymiennik ciepła wykonano analizę statystyczną temperatur bazowych, maksymalnych i minimalnych oraz oceniono powtarzalność odpowiedzi termicznej w kolejnych cyklach. Najsilniejszą odpowiedź termiczną zaobserwowano dla układu Cu-HKUST-1 podczas adsorpcji CO<sub>2</sub>, dla którego amplituda zmian temperatury była wyraźnie większa niż w przypadku pozostałych materiałów. Podczas eksperymentów adsorpcji CH<sub>4</sub> układy charakteryzowały się niższymi amplitudami zmian temperatury i większą stabilnością przebiegu cykli. Uzyskane wyniki wskazują, że MOFy zintegrowane z wymiennikiem ciepła mogą stanowić interesujący kierunek rozwoju układów adsorpcyjnych, w których istotna jest zarówno efektywność wychwytywania gazów cieplarnianych, jak i kontrola efektów cieplnych towarzyszących procesom sorpcyjnym.

**Słowa kluczowe:** Sorpcja CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>, sorpcja zmiennociśnieniowa, PSA, GHG, struktury metaloorganiczne, MOF, wymiana cieplna, przewodnictwo cieplne

## Wstęp

Intensywny rozwój przemysłowy, trwający od połowy XVIII wieku oraz spalanie paliw kopalnych doprowadziły do wzrostu emisji gazów cieplarnianych i nasilenia problemów środowiskowych. Stężenie CO<sub>2</sub> w atmosferze osiągnęło poziom 412 ppm w 2020 roku, co stanowi najwyższą wartość od co najmniej 2 mln lat, przy czym istotny wzrost obserwuje się od okresu przedindustrialnego (ok. 280 ppm) [Erans i in., 2022]. W 2023 roku średnia temperatura powierzchni Ziemi wyniosła 14,98°C, co oznacza wzrost o 1,48°C względem lat 1850-1900 [Global Climate Highlights 2023]. Prognozy wskazują na dalszy wzrost o 1,42-1,92°C do końca XXI wieku [Rogelj i in., 2016], co wiąże się z poważnymi konsekwencjami środowiskowymi. Oczyszczanie powietrza atmosferycznego z gazów cieplarnianych (GHG), takich jak CO<sub>2</sub> czy CH<sub>4</sub>, jest kluczowym wyzwaniem w walce ze zmianami klimatu. Jedną z obiecujących metod jest adsorpcja fizyczna, polegająca na wychwytywaniu cząsteczek GHG na powierzchni porowatych nanomateriałów, np.

grafenu, nanorurek węglowych czy zeolitów modyfikowanych nanotechnologicznie [Pajdak i inni, 2019; Mansour i inni, 2025; Saleh 2022; Ramírez-De-Arellano i in., 2021]. Materiały te charakteryzują się wysoko rozwiniętą powierzchnią właściwą (nawet do 3000 m<sup>2</sup>/g), co umożliwia selektywny wychwyty gazów bez chemicznej reakcji, co czyni proces odwracalny i energooszczędny.

Związki metaloorganiczne, określane jako metal-organic frameworks (MOF), stanowią klasę porowatych materiałów krystalicznych zbudowanych z węzłów metalicznych (jonów lub klastrów metali) połączonych ligandami organicznymi. Ich hybrydowa, uporządkowana struktura umożliwia uzyskanie bardzo wysokiej powierzchni właściwej i rozwiniętej struktury porów oraz szerokiej możliwości modyfikacji chemicznej. Dzięki tym cechom MOFy znajdują zastosowanie w wielu obszarach nauki i przemysłu, m.in. w magazynowaniu i separacji gazów, katalizie, sensorach, medycynie oraz technologiach związanych z ochroną środowiska, w tym wychwytem i sekwestracją CO<sub>2</sub> [Gajda i in., 2024b; Dymek i in., 2025; Hyjek i in., 2025; Jodłowski i in., 2023].

Wstępne badania dotyczące transportu ciepła podczas adsorpcji CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> na MOF typu HKUST-1 zsyntetyzowanym bezpośrednio na radiatorze miedzianym przedstawiono w pracy Gajda i inni [Gajda i in., 2024a], a innowacyjność rozwiązania potwierdza patent [Skoczylas i in., 2021]. Dotychczas brak jest danych literaturowych dotyczących sorpcji GHG tych gazów na warstwach MOF osadzonych bezpośrednio na wymiennikach ciepła oraz związanych z tym efektów termicznych w cyklach adsorpcja/desorpcja. Dostępne prace koncentrują się głównie na syntezie materiałów lub analizie sorpcji innych czynników roboczych, takich jak woda, metanol czy etanol [Jeremias i in., 2014; Campagnol i in., 2013; Kummer i in., 2017].

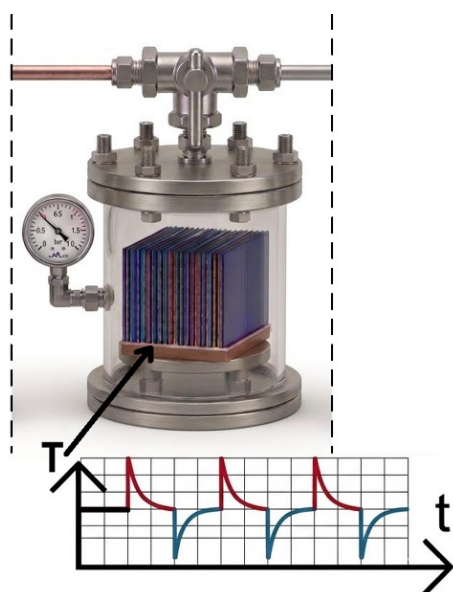
Kierunkiem rozwoju prowadzonym od kilku lat w Instytucie Mechaniki Górnotworu jest wykorzystanie właściwości sorpcyjnych MOFów bezpośrednio krystalizowanych na powierzchni wymienników ciepła. Przeprowadzono syntezę trzech MOFów na miedzianych radiatorach o wysokim przewodnictwie cieplnym i znacznej powierzchni wymiany ciepła. Powierzchnię każdego wymiennika pokryto równomiernie adsorbentem i przeprowadzono eksperymenty cyklicznej zmiany ciśnienia na izolowanym układzie, w tym po 20 cyklach adsorpcji/desorpcji CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>. W oparciu o nie wyznaczono zmiany temperatury towarzyszące procesom sorpcyjnym. Podejście to umożliwia nie tylko efektywny wychwyty gazów, lecz także wykorzystanie efektów termicznych towarzyszących adsorpcji do poprawy bilansu energetycznego metod adsorpcyjnych. W artykule zaprezentowano analizę statystyczną z powyższych eksperymentów.

## Metodyka badawcza

Eksperymenty zakładały badania transferu ciepła pomiędzy warstwą MOF a wymiennikiem ciepła podczas sorpcji CO<sub>2</sub> lub CH<sub>4</sub> w warunkach izolowanych. Układ poddawano cyklicznym zmianom ciśnienia w zakresie od próżni do 0.1 MPa. W efekcie tych zmian dochodziło do procesów adsorpcji i desorpcji,

którym towarzyszył wzrost i spadek temperatury w układzie. Konstrukcja tego układu oraz mechanizm procesów adsorpcji i desorpcji zawarto w pracy Gajda i inni [Gajda i in., 2024a]. Rys. 1 przedstawia koncepcję izolowanego układu z warstwą MOF zsyntetyzowaną bezpośrednio na powierzchni wymiennika ciepła.

Do opracowania danych z naprzemiennych cykli adsorpcji i desorpcji CO<sub>2</sub> oraz CH<sub>4</sub> na strukturach MOF wykryzalizowanych bezpośrednio na powierzchni wymienników ciepła wykorzystano środowisko Python wraz z bibliotekami przeznaczonymi do analizy danych, obliczeń numerycznych oraz wizualizacji wyników. Analizę przeprowadzono oddzielnie dla każdego układu MOF-wymiennik ciepła, uwzględniając kolejne cykle pomiarowe zarejestrowane podczas zmian ciśnienia. Dla każdej serii pomiarowej wykonano statystykę opisową obejmującą podstawowe parametry charakteryzujące odpowiedź termiczną układu. Wyznaczono średnią temperaturę maksymalną, odpowiadającą etapowi adsorpcji, średnią temperaturę minimalną, związaną z etapem de-

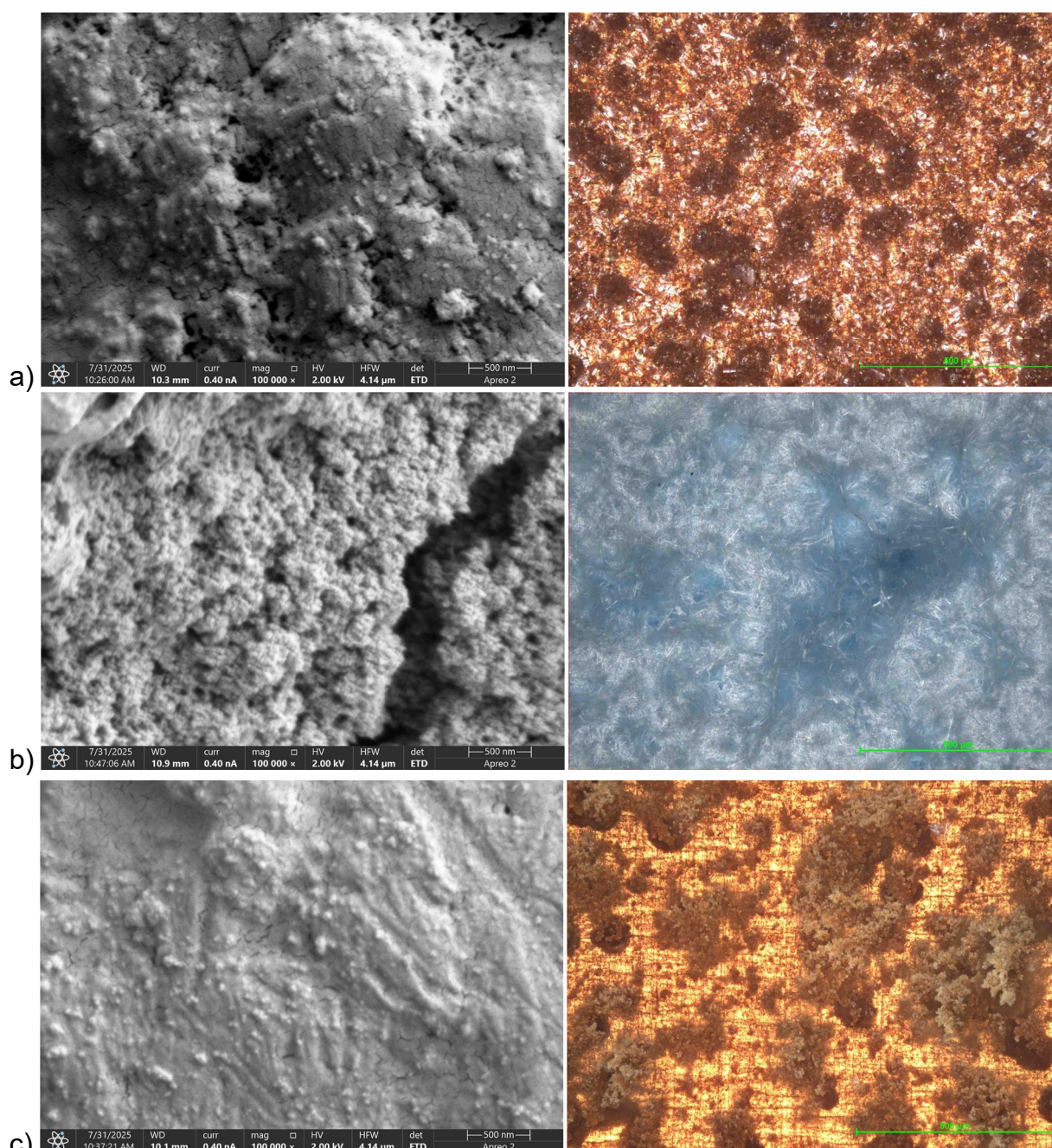


Rys. 1. Schemat izolowanego układu z warstwą MOF zsyntetyzowaną na wymienniku ciepła

sorpcji oraz średnią temperaturę odniesienia, określając warunki początkowe danego cyklu. Dodatkowo obliczono odchylenia standardowe, które pozwoliły ocenić zmienność wyników pomiędzy kolejnymi cyklami pomiarowymi. Do graficznej prezentacji rozkładu danych wykorzystano wykresy pudełkowe, które przedstawiają medianę, zakres międzykwartylowy, wartości skrajne oraz potencjalne wartości odstające. Taka forma wizualizacji pozwoliła jednocześnie ocenić poziom centralny analizowanych parametrów, ich rozrzut oraz powtarzalność odpowiedzi termicznej w kolejnych cyklach adsorpcji i desorpcji.

## Materiały

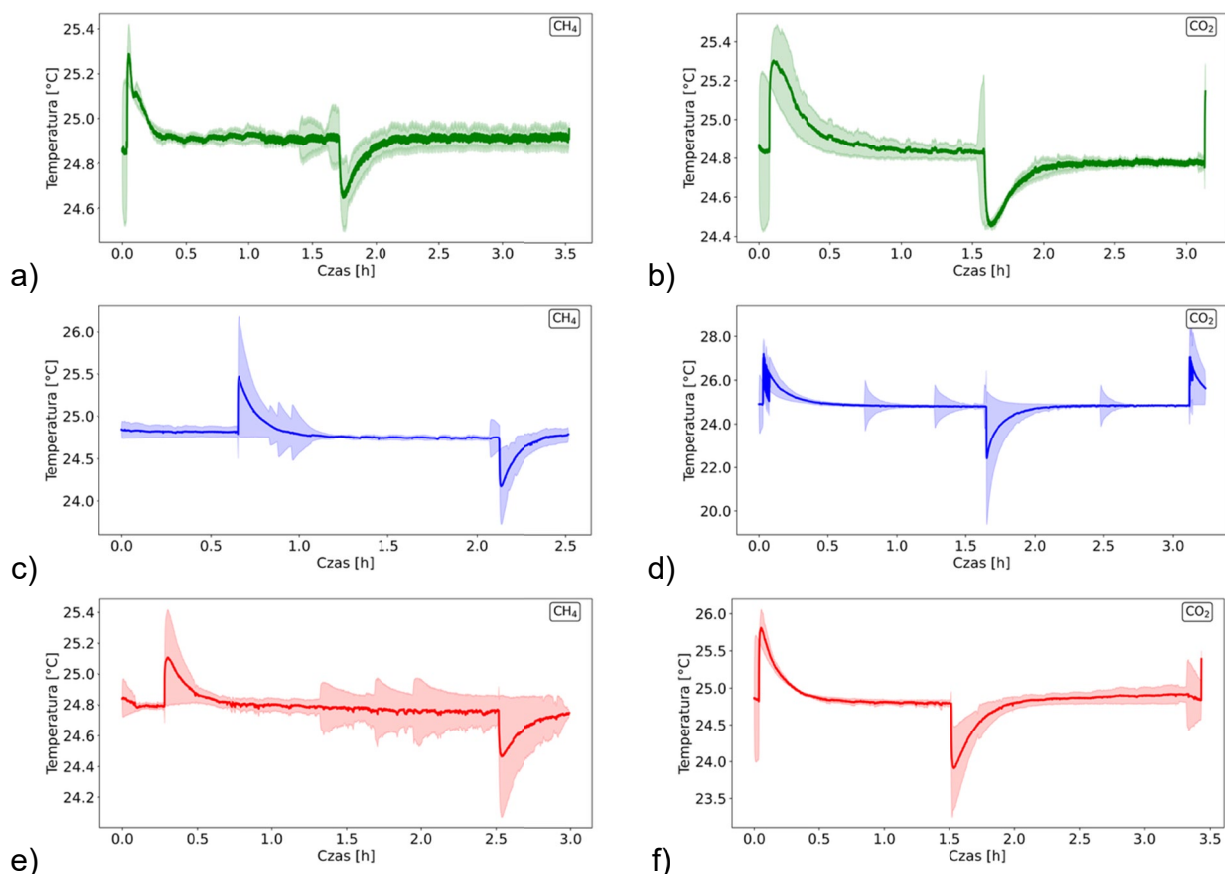
W eksperymentach wykorzystano trzy typy MOFów różniących się metalem w strukturze węzła. Na miedzianych wymiennikach ciepła trwale wykrystalizowano trzy rodzaje MOFów: z kobaltem (Co-MOF-74), miedzią (Cu-HKUST-1) i niklem (Ni-MOF-74) (Rys. 2). Wymiennikiem ciepła był miedziany radiator powietrzny żeberkowy o wymiarach 14×14×14 mm.



Rys. 2. Zdjęcia warstw wykrystalizowanych na wymienniku ciepła; po lewej zdjęcia SEM, a po prawej zdjęcia mikroskopowe: a) Co-MOF-74, b) Cu-HKUST-1 oraz c) Ni-MOF-74

## Statystyka eksperymentów

Na wykresach przedstawiono przebiegi zmian temperatury w kolejnych cyklach adsorpcji i desorpcji dla badanych układów MOF-wymiennik ciepła. Ciemną linią zaznaczono pojedynczy, reprezentatywny cykl, natomiast na półprzezroczystym tle zobrazowano zakres zmian uzyskanych dla pozostałych cykli. Taki sposób prezentacji umożliwia jednoczesną ocenę typowego przebiegu procesu oraz powtarzalności odpowiedzi termicznej układu.



**Rys. 3.** Przebiegi zmian temperatury dla badanych układów MOF-wymiennik ciepła: a) Co-MOF-74\_CH<sub>4</sub>, b) Co-MOF-74\_CO<sub>2</sub>, c) Cu-HKUST-1\_CH<sub>4</sub>, d) Cu-HKUST-1\_CO<sub>2</sub>, e) Ni-MOF-74\_CH<sub>4</sub>, f) Ni-MOF-74\_CO<sub>2</sub>

We wszystkich analizowanych przypadkach zaobserwowano charakterystyczny wzrost temperatury w etapie adsorpcji oraz spadek temperatury w etapie desorpcji, co jest zgodne z egzotermicznym charakterem adsorpcji i endotermicznym charakterem desorpcji. Kształt pojedynczych przebiegów był zbliżony pomiędzy kolejnymi cyklami, natomiast szerokość poświaty wskazała na stopień zmienności odpowiedzi termicznej w czasie.

Podczas eksperymentów adsorpcji CH<sub>4</sub> (Rys. 3, strona lewa) przebiegi były relatywnie bardziej zwarte, a amplitudy zmian temperatury były mniejsze niż dla CO<sub>2</sub>. Oznacza to, że proces adsorpcji CH<sub>4</sub> przebiegał z niższym efektem termicznym i jednocześnie z dość dobrą powtarzalnością między cyklami. Największe odchylenie temperatury maksymalnej dla CH<sub>4</sub> zaobserwowano dla MOFa Cu-HKUST-1, co wskazało na silniejszy efekt cieplny adsorpcji w tym układzie niż w przypadku Co-MOF-74 i Ni-MOF-74. Jednocześnie szerokość zakresu dla Cu-HKUST-1 pozostała umiarkowana, co zasugerowało stosunkowo stabilny przebieg cykli.

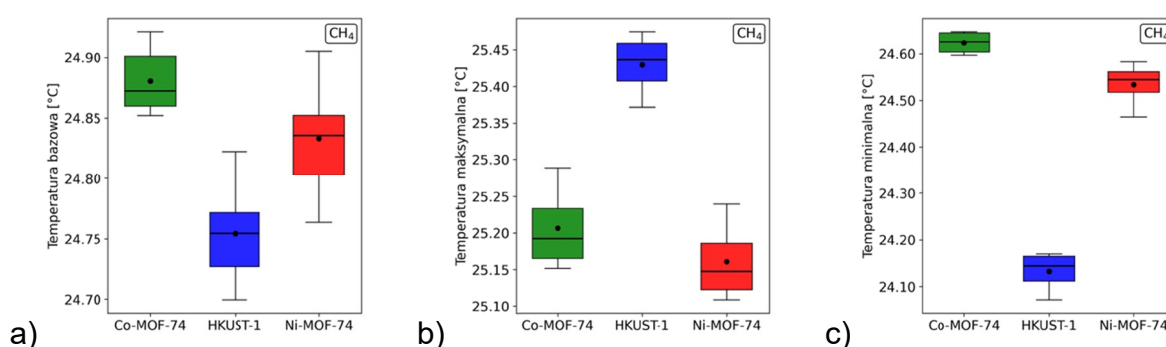
Podczas eksperymentów adsorpcji CO<sub>2</sub> efekty termiczne były wyraźnie silniejsze (Rys. 3, strona prawa). Zarówno wzrost temperatury podczas adsorpcji, jak i spadek temperatury podczas desorpcji miały większą amplitudę niż dla metanu, co wskazało na intensywniejsze oddziaływanie dwutlenku węgla z badanymi materiałami. Najbardziej wyraźny efekt zaobserwowano dla Cu-HKUST-1, dla którego pojedynczy cykl osiągnął najwyższe temperatury maksymalne i jednocześnie najniższe temperatury minimalne. Oznacza to, że materiał ten generował najsilniejszą odpowiedź termiczną spośród analizowanych struktur. Jednocześnie

poświata dla Cu-HKUST-1 w układzie z CO<sub>2</sub> była szersza niż dla pozostałych materiałów, co zasugerowało większą zmienność między cyklami.

W przypadku Co-MOF-74 przebiegi zarówno dla CH<sub>4</sub>, jak i CO<sub>2</sub> były bardziej skupione, a zakres poświaty pozostawał stosunkowo wąski. Wskazywało to na dobrą powtarzalność procesów i stabilną odpowiedź termiczną w kolejnych cyklach. Dla Ni-MOF-74 amplitudy zmian temperatury były pośrednie: większe niż dla Co-MOF-74, ale mniejsze niż dla HKUST-1, szczególnie w układzie z CO<sub>2</sub>.

Z punktu widzenia interpretacji statystycznej wykresy te wskazały jako istotne dwa parametry: siłę efektu termicznego wyrażoną amplitudą zmian temperatury oraz powtarzalność procesu widoczną jako szerokość zakresu obejmującego pozostałe cykle. Im węższy był zakres, tym uzyskiwana była większa stabilność przebiegu, natomiast im większa była amplituda, tym silniejsza była odpowiedź cieplna układu.

Na Rys. 4 zawarto wykresy pudełkowe, przedstawiające rozkład temperatur bazowych, maksymalnych i minimalnych uzyskanych w kolejnych cyklach adsorpcji i desorpcji gazów. Linia wewnątrz pudełka odpowiadała medianie, czarny punkt oznaczał wartość średnią, granice pudełka wyznaczały pierwszy i trzeci kwartyl, a „wąsy” pokazywały zakres danych bez wartości odstających. Taka forma prezentacji umożliwiła jednoczesną ocenę poziomu centralnego badanej cechy oraz rozrzutu wyników.



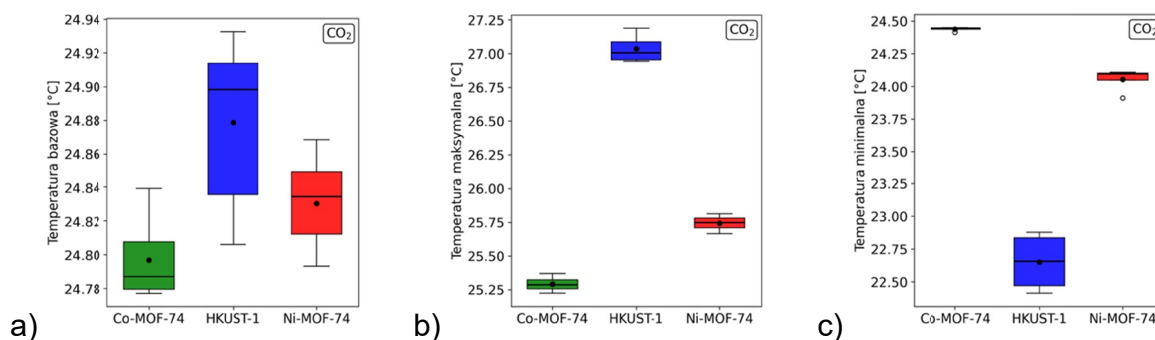
**Rys. 4.** Wykresy pudełkowe charakterystycznych temperatur podczas eksperymentów dla badanych układów MOF-wymiennik ciepła względem CH<sub>4</sub>: a) temperatura bazowa, b) temperatura maksymalna, c) temperatura minimalna

Dla eksperymentów z użyciem metanu temperatury bazowe były zbliżone dla poszczególnych MOFów, co wskazywało na porównywalne warunki początkowe cykli (Tab. 1). Najwyższe wartości temperatury bazowej zaobserwowano dla Co-MOF-74, nieco niższe dla Ni-MOF-74, a najniższe dla Cu-HKUST-1. Jednocześnie rozrzut wyników był niewielki, co świadczy o dobrej stabilności warunków pomiarowych. Najwyższe temperatury maksymalne podczas adsorpcji metanu uzyskano dla Cu-HKUST-1. Co-MOF-74 i Ni-MOF-74 osiągnęły wyraźnie niższe wartości, przy czym Ni-MOF-74 wykazał najniższy poziom temperatur maksymalnych. Rozrzut dla Cu-HKUST-1 był nadal umiarkowany, więc różnica miała tu nie tylko charakter pojedynczych obserwacji, ale utrzymywała się w kolejnych cyklach. Najniższe temperatury minimalne, czyli najsilniejsze wychłodzenie w fazie desorpcji, zaobserwowano również w przypadku Cu-HKUST-1. Co-MOF-74 osiągnął najwyższe temperatury minimalne, a Ni-MOF-74 utrzymywał pozycję pośrednią. W praktyce oznacza to, że również w etapie desorpcji Cu-HKUST-1 wykazywał najsilniejszy efekt termiczny względem metanu.

**Tab. 1.** Zestawienie statystyczne średnich temperatur wraz z odchyleniem standardowym dla eksperymentu sorpcja-desorpcja układu MOF-wymiennik ciepła względem CH<sub>4</sub>

Gaz	Typ MOFa	Średnia temperatura bazowa ± odchylenie standardowe [°C]	Średnia temperatura maksymalna ± odchylenie standardowe [°C]	Średnia temperatura minimalna ± odchylenie standardowe [°C]
CH <sub>4</sub>	CoMOF-74	24.88 ± 0.028	25.21 ± 0.061	24.62 ± 0.025
	HKUST-1	24.75 ± 0.035	25.43 ± 0.045	24.13 ± 0.045
	NiMOF-74	24.83 ± 0.050	25.16 ± 0.058	24.53 ± 0.050

Dla procesu adsorpcji dwutlenku węgla temperatury bazowe pozostawały względnie podobne, choć ich rozrzut był większy niż dla metanu (Rys. 5). Najwyższą medianę temperatury bazowej zaobserwowano dla Cu-HKUST-1, natomiast Co-MOF-74 i Ni-MOF-74 przyjęły wartości niższe i bardziej zbliżone do siebie. To zasugerowało porównywalny punkt startowy cykli, ale z większą zmiennością w układzie Cu-HKUST-1.



**Rys. 5.** Wykresy pudełkowe charakterystycznych temperatur podczas eksperymentów dla badanych układów MOF-wymiennik ciepła względem CO<sub>2</sub>: a) temperatura bazowa, b) temperatura maksymalna, c) temperatura minimalna

Najbardziej wyraźne różnice między materiałami podczas adsorpcji CO<sub>2</sub> uzyskano dla temperatur maksymalnych (Tab. 2). Cu-HKUST-1 osiągnął tu zdecydowanie najwyższe wartości, wyraźnie przewyższając Co-MOF-74 i Ni-MOF-74. To potwierdza, że spośród analizowanych materiałów właśnie Cu-HKUST-1 wykazywał najsilniejszy efekt cieplny adsorpcji CO<sub>2</sub>. Pudełko dla Cu-HKUST-1 jest przy tym stosunkowo zwarte, co oznacza, że mimo dużej amplitudy odpowiedź pozostawała dość regularna. W odniesieniu do temperatur minimalnych dla CO<sub>2</sub> najniższe wartości uzyskano dla Cu-HKUST-1. Ni-MOF-74 wykazywał wartości pośrednie, natomiast Co-MOF-74 pozostawał przy najwyższych temperaturach minimalnych. Zestawienie to jest spójne z obserwacją z wykresów przebiegów cyklicznych: Cu-HKUST-1 wykazywał największą amplitudę zmian temperatury, Co-MOF-74 najmniejszą, a Ni-MOF-74 pośrednią.

**Tab. 2.** Zestawienie statystyczne średnich temperatur wraz z odchyleniem standardowym dla eksperymentu sorpcja-desorpcja układu MOF-wymiennik ciepła względem CO<sub>2</sub>

Gaz	Typ MOFa	Średnia temperatura bazowa ± odchylenie standardowe [°C]	Średnia temperatura maksymalna ± odchylenie standardowe [°C]	Średnia temperatura minimalna ± odchylenie standardowe [°C]
CO <sub>2</sub>	CoMOF-74	24.80 ± 0.025	25.29 ± 0.062	24.44 ± 0.016
	HKUST-1	24.88 ± 0.053	27.04 ± 0.113	22.65 ± 0.233
	NiMOF-74	24.83 ± 0.029	25.74 ± 0.063	24.05 ± 0.095

## Podsumowanie i wnioski

W pracy przeprowadzono analizę statystyczną zmian temperatury towarzyszących cyklicznym procesom adsorpcji i desorpcji CO<sub>2</sub> oraz CH<sub>4</sub> na strukturach MOF wykrystalizowanych bezpośrednio na miedzianym wymienniku ciepła. Analizie poddano trzy materiały: Co-MOF-74, Cu-HKUST-1 oraz Ni-MOF-74. Dla każdego układu MOF-wymiennik ciepła względem CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> oceniono temperaturę bazową, temperaturę maksymalną podczas adsorpcji oraz temperaturę minimalną podczas desorpcji. We wszystkich badanych przypadkach zaobserwowano powtarzalny przebieg zmian temperatury w kolejnych cyklach, co wskazywało na stabilność odpowiedzi termicznej układów MOF zintegrowanych z wymiennikiem ciepła.

Największe efekty cieplne stwierdzono dla układów z CO<sub>2</sub>, szczególnie dla materiału Cu-HKUST-1. Dla tego układu uzyskano najwyższą średnią temperaturę maksymalną oraz najniższą średnią temperaturę minimalną, co wskazywało na największą całkowitą amplitudę zmian temperatury. W przypadku CH<sub>4</sub> efekty termiczne były znacznie słabsze, a przebiegi cykli bardziej zwarte, co zasugerowało niższą intensywność oddziaływań sorpcyjnych metanu z badanymi materiałami.

Na podstawie przeprowadzonych analiz sformułowano następujące wnioski:

- 1) Wszystkie badane materiały MOF wykazały mierzalną odpowiedź termiczną podczas cyklicznych procesów adsorpcji i desorpcji CO<sub>2</sub> oraz CH<sub>4</sub>.
- 2) Efekt termiczny podczas adsorpcji CO<sub>2</sub> był wyraźnie większy niż w przypadku CH<sub>4</sub>, co wskazywało na silniejsze oddziaływanie CO<sub>2</sub> z analizowanymi MOFami.
- 3) Spośród badanych materiałów największą amplitudę zmian temperatury uzyskano dla Cu-HKUST-1, szczególnie w układzie z CO<sub>2</sub>.
- 4) Co-MOF-74 charakteryzował się najmniejszymi zmianami temperatury, ale jednocześnie dobrą powtarzalnością przebiegu cykli.

- 5) Integracja warstw MOF z miedzianym wymiennikiem ciepła umożliwiła bezpośrednią obserwację efektów cieplnych procesów sorpcyjnych i może być użyteczna w projektowaniu układów do wychwytu gazów cieplarnianych oraz odzysku lub zarządzania ciepłem procesowym.

## Literatura

- Erans M., Sanz-Pérez E.S., Hanak D.P., Clulow Z., Reiner D.M., Mutch G.A., (2022): Direct air capture: process technology, techno-economic and socio-political challenges. *Energy & Environmental Science* **15**, pp. 1360-1405.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/D1EE03523A>
- Global Climate Highlights 2023: Copernicus: 2023 is the hottest year on record, with global temperatures close to the 1.5°C limit. Implemented by ECMWF as Part of The Copernicus Programme.  
<https://climate.copernicus.eu/copernicus-2023-hottest-year-record>, access: 16.04.2024.
- Rogelj J., den Elzen M., Höhne N., Fransen T., Fekete H., Winkler H., et al., (2016): Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2°C. *Nature* **534**, pp. 631-639.  
DOI: <https://doi.org/10.1038/nature18307>
- Pajdak A., Skoczylas N., Dębski A., Grzegorek J., Maziarz W., Kudasik M., (2019): CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> sorption on carbon nanomaterials and coals – Comparative characteristics. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **72**, 103003.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.103003>
- Mansour B., Hjiri M., Djeridi W., Mir E., (2025): Study of carbon matrix and hybrid nanocomposite for greenhouse gas storage. *RSC Advances* **15**, pp. 12076-12085.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/d5ra00502g>
- Saleh T., (2022): Nanomaterials and hybrid nanocomposites for CO<sub>2</sub> capture and utilization: environmental and energy sustainability. *RSC Advances* **12**, pp. 23869-23888.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ra03242b>
- Ramírez-De-Arellano J., Canales M., Magaña L., (2021): Carbon Nanostructures Doped with Transition Metals for Pollutant Gas Adsorption Systems. *Molecules* **26**.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26175346>
- Gajda A., Jodłowski P., Koziel K., Kurowski G., Hyjek K., Skoczylas N., Pajdak A., (2024b): Adsorption of selected GHG on metal-organic frameworks in the context of accompanying thermal effects. *Archives of Environmental Protection* **50** (4), pp. 51-63.  
DOI: <https://doi.org/10.24425/aep.2024.152895>
- Dymek K., Mazur M., Kurowski G., Pajdak A., Sawoszczuk T., Kuterasiński Ł., Szumera M., Jeleń P., Sitarz M., Piskorz W., Jodłowski P., (2025): Sonication-assisted synthesis of CuPd-HKUST-1 catalysts for cyclohexene oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C* **129**, pp. 8717–8729. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c00385>
- Hyjek K., Dymek K., Kurowski G., Boguszewska-Czubara A., Wnorowska S., Pajdak A., Kuterasiński Ł., Piskorz W., Gancarczyk A., Iwaniszyn M., Cubi A., Khalavka M., (2025): Enhancing Lung Cancer Treatment with Metal-Organic Frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **395**, 113665.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113665>
- Jodłowski P.J., Kurowski G., Dymek K., Oszajca M., Piskorz W., Hyjek K., Wach A., Pajdak A., Mazur M., Reiner D.N., Wierzbiński D., Jeleń P., Sitarz M., (2023): From crystal phase mixture to pure metal-organic frameworks – Tuning pore and structure properties. *Ultrasonics Sonochemistry* **95**, 106377.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106377>
- Gajda A., Pajdak A., Skoczylas N., Kudasik M., Koziel K., Kurowski G., Hyjek K., Dymek K., Sitarz M., Jodłowski P., (2024a): Effective heat transfer associated with CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption on HKUST-1 metal-organic framework deposited in situ on heat exchanger. *Energy* **307**, 132525.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.132525>
- Skoczylas N., Koziel K., Gajda A., Skiba M., Anioł Ł., Jodłowski P., et al., (2021): Sposób i układ wychwytu gazów cieplarnianych z mieszaniny tych gazów z powietrzem. Patent nr 244081.
- Jeremias F., Fröhlich D., Janiak C., Henninger S.K., (2014): Water and methanol adsorption on MOFs for cycling heat transformation processes. *New Journal of Chemistry* **38**, pp. 1846-1852.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/C3NJ01556D>
- Campagnol N., Van Assche T., Boudewijns T., Denayer J., Binnemans K., De Vos D., et al., (2013): High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: films of MIL-100(Fe) and HKUST-1 in different morphologies. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 5827.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/c3ta10419b>
- Kummer H., Jeremias F., Warlo A., Földner G., Fröhlich D., Janiak C., et al., (2017): A Functional Full-Scale Heat Exchanger Coated with Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework for Adsorption Heat Transformation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **56**, pp. 8393-8398.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00106>

## **Statistical analysis of the course and parameters of PSA sorption processes on MOFs crystallized on a heat exchanger**

### **Abstract**

This paper presents a statistical characterization of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption and desorption processes on metal-organic frameworks crystallized directly on the surface of a copper heat exchanger. Three materials were investigated: Co-MOF-74, Cu-HKUST-1, and Ni-MOF-74. The experiments involved cyclically pressure-swing from vacuum to 0.1 MPa, while recording temperature changes accompanying gas adsorption and desorption. For each MOF-gas system, a statistical analysis of baseline, maximum, and minimum temperatures was performed, and the repeatability of the thermal response in consecutive cycles was evaluated.

The strongest thermal response was observed for the Cu-HKUST-1 system during CO<sub>2</sub> adsorption, for which the amplitude of temperature changes was clearly larger than in the case of the other materials. The CH<sub>4</sub> systems were characterized by lower amplitudes of temperature changes and greater cycle stability. The obtained results indicate that MOFs integrated with a heat exchanger may represent a promising direction for the development of adsorption systems in which both greenhouse gas capture and the control of thermal effects accompanying sorption processes are important.

Keywords: CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> sorption, pressure swing sorption, PSA, GHG, metal-organic frameworks, MOF, heat transfer, thermal conductivity