مقایسه مدلهای DA ، HK و DS در تعیین توزیع اندازه حفرات جاذبهای کربنی ریز حفره با استفاده از جذب دی اکسید کربن

تاريخ دريافت مقاله: ۸۹/۸/۱۰ ؛ تاريخ پذيرش مقاله ۹۰/۹/۲۹

عباس آلغفوری'، محمد مهدیارفر^ه'، علی مهاجری'، محسن محسن نیا' و مرتضی اصغری' ۱-دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی ۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز Mahdyarfarm@ripi.ir

پروکسریت سال بیست و یکم شماره ۶۸ صفحه ۴۲-۳۲، ۱۳۹۰

چکیدہ

در این مقاله، ایزوترم جذب دی اکسید کربن در دمای ۲۷۳ K بر روی پنج جاذب کربنی تجاری، به روش حجمی اندازه گیری شده است. در ادامه به کمک دادههای تعادلی جذب، توزیع اندازه حفرات این جاذبها، با سه مدل DS d و HK تعیین و مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد، هر چند متوسط قطر حفرات به دست آمده از این مدلها، تقریباً یکسان است ولی این مدلها توزیع اندازه حفرات متفاوتی را ارائه می کنند. در ادامه نتایج حاصل از آنالیز عکسهای HRTEM یکی از نمونهها با نتایج مدلهای مذکور، مقایسه شده است. نتایج نشان می دهد که میزان خطای متوسط برای مدلهای JA، HK و DS می دهد که میزان خطای متوسط برای مدلهای مای L، معرفی به ترتیب برابر ۲/۰۶، ۲/۷۳ و ۲۵/۲ می باشد. بنابراین مدل SD می شود و مدل AD از نظر دقت پیش بینی، در رتبه آخر قرار می گیرد.

واژههای کلیدی: جاذب کربنی، ایزوترم جذب، توزیع اندازه حفرات، مدل HK، مدل DS، مدل DS

مر چند متوسط مریباً یکسان است است است مرا ارائه می کنند. مرا ارائه می کنند. مختلف شیمیایی مسأله تخمین دقیق توزیع اندازه حفرات مختلف شیمیایی، مسأله تخمین دقیق توزیع اندازه حفرات مختلف شیمیایی، مسأله تخمین دقیق توزیع اندازه حفرات مواد ریز حفره به شدت مورد توجه قرار گرفته است. دلیل مواد ریز حفره به شدت مورد توجه قرار گرفته است. دلیل مواد ریز حفره به مندت مورد توجه قرار گرفته است. دلیل مواد ریز حفره به ساختار و اندازه حفرات آن ها نسبت بنابراین مدل S ما نموا مواد ریز حفره ایه ساختار و اندازه حفرات آن ها نسبت مواد ریز موان به وابستگی زیاد ویژگی های جذب و مانتقال این جاذبها به ساختار و اندازه حفرات آن ها نسبت مواد روزیع آخر قرار مواد روز موات توسعه داده شده است که یکی از کارآمدترین

اندازه حفرات توسعه داده شده است که یکی از کارآمدترین روشها، تفسیر دادههای جذب توسط جاذبها است. زیرا رفتار جذب یک جاذب کاملاً با ساختار تخلخل آن در ارتباط است. یکی از روشهای کاملاً شناخته شده در این

جاذبهای کربنی نظیر کربن فعال و غربال های مولکولی

کربن به طور گسترده در بسیاری از فرآیندها استفاده می شوند

که از این میان می توان به رنگزدایی محلولها، بازیافت

حلالها، حذف مواد آلى فرار، جداسازى و خالص سازى

حوزه، روشی است که در سال ۱۹۳۸ توسط برونر'، امت' و تلر^۳ پیشنهاد شده، و به روش BET معروف است. در این روش بر اساس رفتار جذب گاز نیتروژن در دمای K ۷۷، اطلاعات با ارزشی از تخلخل جاذب بهدست میآید [۱]. بعضى از جاذبهاي كربني ريزحفره نظير غربالهاي مولکولی کربنی و همچنین بعضی از کربن فعالها، دارای بخش زیادی حفره در محدوده حفرههای فوق ریز (حفرههای کوچکتر از ۱m ۰/۷ هستند. سرعت گاز نیتروژن در دمای VV K بسیار پایین بوده و قادر به نفوذ در این حفرات نمی باشد. لذا روش استاندارد BET قادر به تعیین توزیع اندازه حفرات آنها نخواهد بود [۲-٤]. به همین دلیل تلاش های بسیاری برای یافتن جذب شوندههای مناسب صورت گرفته است. مارش^٤ و وین جونز [٥] در سال ۱۹٦٤ براي اولين بار پيشنهاد استفاده از دی اکسید کربن در دمای ۲۷۳ K را دادند. پس از آن محققان بسیاری جهت تعیین مشخصات جاذبهای ریزحفره از جذب دی کسید کربن در این دما استفاده کرده اند [۱۵-۱]. از طرفی برای تعیین توزیع اندازه حفرات به کمک ایزوترم جذب، به مدلهای فیزیکی خاصی نیاز است که برای این منظور در جاذبهای ریزحفره، روشهای مختلفی نظیر DK ،DA و DS بهطور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند [70-17]

راسل[°] و لوان^۲ [۱٦] برای کربن فعال تجاری BPL، جذب نیتروژن در دمای VV K را اندازه گیری کرده و توزیع اندازه حفرات آن را با روش های مختلفی از جمله HK و DS تعیین نمودند، نتایج این تحقیق نشان میدهد که روش های مختلف، توزیع اندازه حفرات متفاوتی را خواهد داشت.

والادارس^v و همکارانش [۱۷] با اندازهگیری جذب نیتروژن در دمای ۲۷ K برای چندین کربن فعال، توزیع اندازه حفرات را با روشهای HK و DS ارائه نموده و در ادامه به کمک شبیهسازی به روش مونت کارلو، نتایج بهدست آمده را با هم مقایسه کردند. این محققان نشان دادهاند که روشهای مختلف، توزیع اندازه حفرات متفاوتی را نشان میدهند و میزان انحراف توزیع اندازه حفرات بهدست آمده از هر دو روش HK و CS با نتایج

حاصل از شبیه سازی مونت کارلو تقریباً یکسان میباشد. در این مقاله ایزوترم جذب دی اکسید کربن در دمای ۲۷۳K برای چند جاذب کربنی ریز حفره اندازه گیری شده و توزیع DS فرات آنها به کمک سه روش AG، HK و CS تعیین و مقایسه شده است. در پایان به کمک مقایسه با نتایج تفسیر عکس HRTEM، بهترین روش انتخاب شده است. لازم به ذکر است که مقایسه این روش ها بر اساس جذب دی اکسید کربن در دمای ۲۷۳ K، پیش از این طورت نگرفته است. همچنین استفاده از عکس HRTEM برای مقایسه نتایج این روش ها یک تکنیک جدید محسوب می شود.

تئوری مدل HK

این مدل تئوری که توسط هوروس^{*} و کاوازو^{*} [۲۲] توسعه داده شده، براساس پرشدن تدریجی ریزحفرات جاذب با افزایش جذب شونده استوار است. این مدل انرژی آزاد چذب را به کمک برهمکنشهای لنارد – جونز به انرژی برهمکنش مولکولهای جذب شونده در حفره مرتبط می سازد. به علاوه در این مدل فرض شده است که برای هر فشار نسبی ماده جذب شونده، فقط حفرات با اندازههای کوچکتر از یک اندازه خاص پر می شوند [۲۲]. معادله زیر رابطه اولیه برای مدل HK می باشد:

 $RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = U_0 + P_a$ (1) $P/P_0 \quad \text{(1)} \quad R \text{ for } R \text{ for }$

هوروس و کاوازو این انرژی های برهم کنش برای مولکول های جذب شده را بهصورت زیر بیان نمودند:

- 2 .Emmett
- 3 .Teller
 4. Marsh
- 5. Russell
- 6. Levan
- 7. Valladares
- 8. Horvath
- 9. Kawazoe

www.SID.ir

^{1.} Brunauer

$$\varepsilon(z) = \frac{N_S A_S + N_A A_A}{2\sigma^4}$$

$$\left[-\left(\frac{\sigma}{z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{2d-z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{2d-z}\right)^{10} \right]$$
(Y)

که σ فاصله بین مولکولی در حالتی است که انرژی برهمکنش صفر است. $N_A e_A N_F$ به ترتیب تعداد مولکولهای جاذب و جذب شونده بر واحد سطح، z فاصله بین مولکولهای جاذب و جذب شونده و A_A به ترتیب ثابت پراکندگی' جاذب و جذب شونده میباشد. بنابراین مدل HK برای حفره شکافی شکل به صورت زیر به دست میآید [۲۲]: (۳) × ($\frac{P}{P} = N_{AF} \frac{N_s A_s + N_s A_a}{\sigma^4 (D-2d)}$

$$\left[\frac{\sigma^{4}}{3(2d-d_{0})^{3}} - \frac{\sigma^{10}}{9(2d-d_{0})^{9}} - \frac{\sigma^{4}}{3d_{0}^{3}} + \frac{\sigma^{10}}{9d_{0}^{9}}\right]$$

مدل DA

برای جذب گازها و بخارات بر روی کربن های ریز حفره یک مدل تجربی براساس تئوری پر شدگی حجم توسط دوبینین و رادشکوویچ ¹ [۲۷] ارائه شده است که به منظور انعطاف پذیری بیشتر برای استفاده در اکثر مواد، این مدل تعمیم داده شد و مدل دوبینین استاخوو⁶ [۲۸] به صورت زیر پیشنهاد شده است:

(٤) $V = V_0 \exp \left[-\left(\frac{A}{E}\right)^n \right] = V_0 \exp \left[-\frac{A}{E}\right]^n$ $\sum_{n=1}^{\infty} V = V_0 \exp \left[-\frac{A}{E}\right]^n + \frac{A}{E} + \frac{$

شده صورت نمی گیرد و پتانسیل جذب در ریز حفرات به صورت زیر به شعاع ریز حفره مرتبط می شود [۲۸]:

 $A = \emptyset = \alpha CNr^3 = Kr^3$ (۵) که C مقداری ثابت، N تعداد اتمهای جاذب در واحد

حجم، r شعاع ریزحفره، α تابع محیط حفره، Ø پتانسیل جذب و k ثابت برهمکنش می باشد. بنابراین منحنی توزیع اندازه حفرات به صورت زیر خواهد بود [۲۹]:

 $\frac{d\theta}{dr} = \frac{dV}{dr} = 3nV_0 \left(\frac{k}{E}\right)^n r^{-(3n+1)} \exp\left[-\left(\frac{k}{E}\right)^n r^{-3n}\right]$ (7)

www.SID.ir

θ نسبت V به V₀ تعریف می شود و مقدار k برای دیاکسیدکربن ۳/۱٤٥ KJ.nm³.mol⁻¹ گزارش شده است [۲۹].

پژهش نفت و شماره ۶۸

مدل DS

این مدل براساس تئوری پر شدگی حجم ارائه شده توسط دوبینین و رادشکوویچ میباشد که توسط استووکلی^۲ و همکارنش [۱۸] توسعه داده شده است. در این روش فرض میشود که تخلخلهای ریز، ترکیبی از دسته حفرات متفاوت هستند که جذب موضعی در هر دسته می تواند با معادله DA توصیف شود. توان معادله DA، در این مدل ۳ در نظر گرفته می شود.

برای حفرات شکافی شکل، توزیع اندازه حفرات بهوسیله ایزوترم جذب تعمیم یافته ^۷ به صورت زیر تخمین زده می شود [۱۸]: $N(P) = \int^{L_{Max}} \theta(P,L) f(L) dl$ (۷)

 $N(P) = \int_{A_{klin}} \theta(P, L) f(L) dl \tag{V}$

که (N(P) مقدار جذب شده در فشار P میباشد که بهصورت آزمایشگاهی اندازه گیری شده است. (*P*, *L*) بهصورت آزمایشگاهی اندازه گیری شده است. (*P*, *L*) ایزوترم موضعی و (*L*) تابع توزیع اندازه حفرات میباشد. در روش استووکلی برای دسته حفرات متفاوت تابع توزیع گاما (Υ) فرض شده که بهصورت زیر بیان می شود [۱۸]: (A) $\Gamma(m)$ (۲) حجم ریز حفرات و ثوابت a و m به ترتیب مربوط به میانگین و پراکندگی توزیع میباشند.

آزمايشات

در این پژوهش پنج جاذب کربنی تجاری ریزحفره که شامل ۲ غربال مولکول کربنی و ۳ کربن فعال میباشند، مورد استفاده قرار گرفته است. هر دو غربال مولکول کربنی محصول شرکت تاکدا^۹ ژاپن است که با نامهای تجاری

- 2. Theory of Volume Filling
- 3. Dubinin
- 4. Radushkevich
 5. Astakhov
- Astaknov
 Stoeckli
- 7. Stoeckli 8. generalize
- generalized adsorption isotherm (GAI)
 Takeda

^{1.} Dispersion Constants

M ۹۳۸ و ۵۰۵ M شناخته می شود. سه کربن فعال به کار گرفته شده که محصول شرکت های سیلکربن آلمان، نوریت آمریکا و کالگن آمریکا می باشند به ترتیب با نام های تجاری K835، RB3 و ASZM-TEDA معرفی می گردند.

ایزوترمهای جذب دی اکسید کربن در دمای ۲۷۳ K، برای هر پنج جاذب به روش حجمی و به وسیله دستگاه موجود در پژوهشکده گاز پژوهشگاه صنعت نفت اندازه گیری شده است. همان طور که در شکل ۱ نشانداده شده، این دستگاه دارای دو مخزن گاز و جاذب، حمام آب فشاه، این دستگاه دارای دو مخزن گاز و جاذب، حمام آب فشار با دقت ۲۰/۰±بار (محصول شرکت آلکاتل^٤ فرانسه) فشار با دقت ۲۰/۰±بار (محصول شرکت آلکاتل^٤ فرانسه) فشار با دقت ۲۰/۰±بار (محصول شرکت آلکاتل^٤ فرانسه) نعاده می شود. در این سیستم، ابتدا جرم معینی از نمونه استفاده می شود. در این سیستم، ابتدا جرم معینی از نمونه خلاء حرارت داده می شود تا کلیه گازهای جذب شده بر روی آن دفع گردد. سپس مخزن محتوی نمونه و همچنین مخزن گاز جذب شونده در یک حمام با دمای ثابت ۲۷۳ K قرار داده می شود. برای اندازه گیری میزان جذب نمونه در هر فشار و ترسیم ایزوترم جذب، ابتدا به کمک شیر ۱ فشار مخزن گاز را تنظیم کرده، سپس با باز کردن شیر ۲

نمونه در معرض گاز قرار می گیرد. با جذب گاز، فشار سیستم کاهش یافته و پس از رسیدن به نقطه تعادل فشار ثابت می شود. با معلوم بودن حجم اجزای سیستم، تغییرات فشار گاز به تغییرات تعداد مول گاز جذب شونده به ازای می شود. بدین ترتیب تعداد مول گاز جذب شونده به ازای گرم جاذب در هر فشار تعادلی محاسبه و ترسیم می گردد. قابل ذکر است که این ایزوترمها از فشار ۰/۱ بار تا حدود ۳۰ بار اندازه گیری شده است.

> نتایج و بحث ایزوترمهای جذب دی اکسید کربن

شکل ۲ ایزوترمهای جذب دی اکسید کربن اندازه گیری شده در دمای K ۲۷۳ را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشخص است، ایزوترم حاصل شده برای تمامی نمونهها از نوع I است که نشان دهنده وجود ریز حفرات در نمونهها می باشد [۲۲]. لازم به ذکر است که جذب نیتروژن نیز بر روی نمونههای غربال مولکول کربنی بررسی شده است. نتایج نشان می دهد این نمونهها قادر به جذب نیتروژن نمی باشند. لذا اندازه گیری جذب دی اکسید کربن جهت تعیین توزیع اندازه حفرات آنها، الزامی است.



شکل ۱- نمایی از دستگاه اندازه گیری ایزوترم جذب به روش حجمی

- 2. Norit
- 3. Calgon
- 4. Alkatel

^{1.} Silcarbon



بر این، نتایج نشان می دهد که هرچند متوسط قطر حفرات در مدلهای مختلف، تقریباً یکسان است ولی این مدلها توزیع متفاوتی را ارائه می نمایند. به عنوان مثال قطر متوسط حفرات به دست آمده براساس مدلهای DA، HK و DS جرای نمونه X ۳۵ به ترتیب برابر ۰/۸۹٦، ۰۵۵/۰ و ۰/۸ نانومتر می باشد.

توزیع اندازه حفرات برای نمونههای جاذب با مدلهای DA،HK و DS محاسبه شده و در شکلهای ۳ تا ۷ نشان داده شده است. مقادیر عددی پارامترهای لازم برای ترسیم این منحنیها در جدولهای ۱ تا ۳ ارائه شده است. همانطورکه در این شکلها نیز مشخص است، حفرات نمونهها همگی در محدوده ریزحفرات توزیع گردیده است که نتایج بهدست آمده در شکل ۲را تأیید میکنند. علاوه

پارامتر	واحد	مقدار
N _{AV}	mole ⁻¹	٦/•٢×١٠ ^{٣٣}
$A_A(CO_2$ -Carbon)	(gr.nm ⁸ .s ⁻²)	•/•11
$A_{s}(CO_{2}\text{-}Carbon)$	(gr.nm ⁸ .s ⁻²)	1/09×1·-7
a _{co2}	cm ³	۲/0٦×۱٠ ^{-۲٤}
$lpha_{\it Carbon}$	cm ³	۱/• ۲×۱۰ ^{-۲٤}
x _{co2}	<i>x</i> _{co2} cm ³	
x_{Carbon}	cm ³	۱۳/٥×۱ • ^{-۲۹}
N _{co2}	mole/cm ²	0/22×1.12
N _{Carbon}	mole/cm ²	۳۸/٤0×۱۰ ^{۱٤}
d _{co2}	nm	• / ٣ • ٤
d_{Carbon}	nm	•/٣٤

جدول ۱ – مقادیر پارامترهای لازم برای ترسیم توزیع اندازه حفرات با مدل HK

نمونه جاذب	n	V_0 (cm ³ /gr)	E (kJ/mol)
M 938	1/775	•/١٩٦	V/IAI
M 955	۲/۱۳٥	•/\\٦	V/JAA
K 835	١/٧٩٧	•/٤١٩	7/272
RB3	١/٨٥٠	•/٣٦٦	٥/٩٢٦
ASZM-TEDA	١/٩٦٠	۰/۳۱۱	٦/٢٥٢

جدول۲- یارامترهای معادله DA بر اساس دادههای جذب CO

جدول۳ – پارامترهای معادله DS بر اساس دادههای جذب CO ₂									
نمونه جاذب	$V_{0} ({\rm cm^{3/gr}})$	a (nm ⁻³)	m						
M 938	•/184	۲/۱٤.	1/129						
M 955	•/1٧1	٣/٩٣٥	1/712						
K 835	•/٤•٨	1/058	1/222						
RB3	۰/۳٥۲	7/.77	1/. 1						
ASZM-TEDA	• /٣• •	1/900	1/5.5						

1 1 DC .1.1 .1 1.1 **w** t . . 00



شکل ٤- توزیع اندازه حفرات نمونه M 955 با استفاده از سه مدل DS ،DA و HK

www.SID.ir

پژوش نفت و شماره ۶۸



شكل٧- توزيع اندازه حفرات نمونه ASZM-TEDA با استفاده از سه مدل DS ،DA و HK

www.SID.ir

مقایسه توزیع اندازه حفرات با نتایج حاصل از عکس HRTEM جهت مقایسه توزیع اندازه حفرات به دست آمده از مدلهای DS ،DA و HK، از کربن فعال 835 K عکس HRTEM با کیفیت بسیار بالا تهیه گردید و آنالیزی با استفاده از نرمافزار اندازه گیری ریزساختار (شرکت نهامین پردازان آسیا، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران) بر روی آن انجام گرفت. این عکس در شکل ۸ نشان داده شده است.

شکل ۹ توزیع اندازه حفرات بهدست آمده از آنالیز عکس HRTEM را نشان میدهد. محور افقی نشان دهنده محدوده حفرات و محور عمودی درصد حفرات موجود در محدودهها را نشان میدهد. به عنوان مثال با توجه به این شکل، ۱۷٪ از حفرات موجود در نمونه دارای اندازهای بین ۲/۰ تا ۰/۷ نانومتر میباشند.

از آنجایی که محور عمودی نمودار فوق با محور عمودی موجود در منحنی های مرسوم توزیع اندازه حفرات از نظر بعد متفاوت است، جهت مقایسه نتایج توزیع اندازه حفرات به دست آمده از هر سه مدل با شکل ۸ مساحت زیر منحنی های توزیع حاصل شده از این مدل ها در محدوده هایی به اندازه ۰/۱ نانومتر محاسبه و به صورت درصدی از مساحت کل زیر نمودار در هر محدوده تعیین شده است.

نتایج مقایسه انجام شده در شکل های ۱۰ تا ۱۲ ارائه گردیده است. به منظور مقایسه بهتر این مدلها خطای متوسط محاسبه شده است. برای این منظور تفاضل مقادیر موجود بر روی محور عمودی در هر بازه، برای نتایج هر یک از مدلها و أناليز عكس HRTEM محاسبه و مجموع قدر مطلق آنها بر تعداد بازهها تقسیم شده است. نتایج نشان میدهد که میزان خطای متوسط برای مدل های DA، HK و DS بهترتیب برابر ۲/۰۶، ۲/۷۳ و ۱/٤۲ میباشد. بنابراین با توجه به این نتایج و همان طور که در این شکلها نیز مشخص است، سازگاری نتایج حاصل از تفسیر عکس HRTEM با مدل DS بیشتر از مدل HK می باشد و مدل DA از این نظر در رتبه آخر قرار می گیرد. دلیل این امر را می توان در فرضیات این مدل ها جستجو کرد. در مدل DS حفرات بهصورت دستههای مختلف با اندازههای متفاوت و یا به عبارت دیگر بهصورت غیر همگن در نظر گرفته می شوند [۱۸]. در مدل HK با در نظر گرفتن نیروهای بين مولكولي، معادله ۳ جهت تعيين توزيع اندازه حفرات ارائه شده است. در این مدل فرض می شود که حفرات بهصورت تدریجی پر میشوند، به این صورت که متناسب با هر فشار نسبی اعمال شده فقط حفرات با یک اندازه خاص و کوچک تر از آن پر شدهاند [۳۰].



شکل۸- عکس HRTEM از نمونه 835 K

^{1.} Microstructure Measurement



شکل۱۱- مقایسه توزیع اندازه حفرات بهدست آمده از مدل DA، با آنالیز عکس HRTEM برای نمونه 835 K

www.SID.ir



نتيجهگيري

حفرات بهدست آمده از مدلهای DA، DS و HK تقریباً يكسان است ولى اين مدلها توزيع اندازه حفرات متفاوتي را ارائه مي كنند. علاوه بر اين، با توجه به نتيجه حاصل از تفسير عكس HRTEM براي نمونه كربن فعال 835 K و نیستند، استفاده از جذب دی اکسید کربن جهت تعیین مقایسه آن با نتایج بهدست آمده از سه مدل بهکار رفته در تعیین توزیع اندازه حفرات، به ترتیب مدل های DS و HK به عنوان مدل های برتر برای تخمین توزیع اندازه حفرات تعیین گردید و مدل DA در رتبه آخر قرار گرفت، که دلیل این امر، فرضیات بهکار رفته در این مدلها میباشد.

با توجه به بررسی های انجام شده و مطابق با آنچه در مراجع ۲ تا ۵ ذکر شده است، می توان نتیجه گرفت که برای جاذبهای کربنی ریزحفره که قادر به جذب نیتروژن توزيع اندازه حفرات آنها، مفيد خواهد بود. همچنين ایزوترم جذب دی اکسید کربن، برای تمامی نمونههای تجاری بهکار رفته در این مقاله، از نوع I میباشد که نشان دهنده وجود ریزحفرات در این نمونهها است. یکی دیگر از نتایج این مطالعه این است که هر چند متوسط قطر

۴۲ (شری ۲۸ مهاره ۴۸ مهر ۴۸ مهر ۴۸ مهر ۲۰

منابع

[1] Bansal R.C. & Goyal M., Activated carbon adsorption, Taylor & Francis Group, 2005.

[2] Frère M, De Weireld G & Jadot R., "Characterization of porous carbonaceous sorbents using high pressure CO, adsorption data", J Porous Mater, Vol. 5, No. 3-4, pp.275-287, 1998.

[3] Marsh H & Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, 2006.

[4] Rege S U & Yang R T, in Tóth J (ed.). Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis, Marcel Dekker, Inc., 2002.

[5]. Marsh H. & Wynne-Jones W.T.K., "The surface properties of carbon-I the effect of activated diffusion in the determination of surface area", Carbon, Vol. 1, No. 3, pp. 269-279, 1964.

[6]. Debelak K.A. & Schrodt J.T., "Comparison of pore structure in Kentucky coals by mercury penetration and carbon dioxide adsorption", Fuel, Vol. 58, No. 10, pp. 732-736, 1979.

[7]. Rodriguez-Reinoso F., Lbpez-Gonzalez J.D. & Berenguer C., "Activated carbons from almond shells-I: Preparation and characterization by nitrogen adsorption", Carbon, Vol. 20, No. 6, pp. 513-518, 1982.

[8] Rodriguez-Reinoso F., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., PBrez-Lledb I. & Prado-Burguete C., "A comparison of the porous texture of two CO₂ activated botanic materials", Vol. 23, No. 1, pp. 19-24, 1985.

[9] Rodriguez-Reinoso F., Rodriguez-Ramos I., Moreno-Castilla C., Guerrero-Ruiz A. & Ldpez-Gonzdez J.D., *"Platinum catalysts supported on activated carbons: I. Preparation and characterization*", J. Catal., Vol. 99, No. 1, pp. 171-183, 1986.

[10] Cazorla-Amoros D., Alcaiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A. & Linares-Solano A., "CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons", Langmuir, Vol. 14, No. 16, pp. 4589-4596, 1998.

[11] Garrido J., Linares-Solano A., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. & Torregrosa R., "Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons", Langmuir, Vol. 3, No. 1, pp. 76-81, 1987.

[12] Cazorla-Amors D., Alcaiz-Monge J. & Linares-Solano A., "*Characterization of activated carbon fibers by CO*₂ adsorption", Langmuir, Vol. 12, No. 11, pp. 2820-2824, 1996.

[13] Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D. & Linares-Solano A., "Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons", Carbon, Vol. 42, , No. 7, pp. 1233-1242, 2004.

[14] Konstantakou M., Steriotis Th.A., Papadopoulos G.K., Kainourgiakis M., Kikkinides E.S., Stubos A.K., "*Characterization of nanoporous carbons by combining* CO_2 *and* H_2 *sorption data with the Monte Carlo simulations*", Appl. Surf. Sci., Vol. 253, No. 13, pp. 5715-5720, 2007.

[15] Jagiello J. & Thommes M., "Comparison of DFT characterization methods based on N2, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions", Carbon, Vol. 42, No. 7, pp. 1227-1232, 2004.

[16]. Russel B.P., LeVan M.D., "Pore size distribution of BPL activated carbon determined by different methods", Carbon, Vol. 32, No. 5, pp. 845-855, 1994.

[17] Valladares D.L., Rodriguez-Reinoso F. & Zgrablich G., "Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution", Carbon, Vol. 36, No. 10, pp. 1491-1499, 1998.

[18] Stoeckli F., Guillot A., Cleary D.H., Slasli A.M., "Pore size distributions of active carbons assessed by different

[19] Jaroniec M. & Madey R., Physical Adsorption on Heterogeneous Solid, Elsevier, 1988.

[20] Trznadel B.J., Zietek S. & Swiatkowski A., "Validation of the reliability of the porous structure parameters for activated carbons as evaluated on the basis of adsorption isotherms from the gaseous phase", Ads. Sci. Tech., Vol. 17, No. 1, pp. 11-24, 1999.

[21] Ryu Z., Zheng J. & Wang M., "Porous structure of pan-based activated carbon fibers", Carbon, Vol. 36, No.4, pp. 427-432, 1998.

[22] Do D.D., Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, 1998.

[23] Borghard W.S., Sheppard E.W. & Schoennagel H. J., "An automated, high precision unit for low-pressure physisorption", Rev. Sci. Instrum., Vol. 62, No. 11, pp. 2801 – 2809, 1991.

[24] Gill A. & Grange P., "Comparison of the microporous properties of an alumina pillared montmorillonite and an activated carbon from nitrogen adsorption at 77 K", Langmuir, Vol. 13, pp. 4483-4486, 1997.

[25] Kruk M., Jaroniec M. & Choma J., "*Critical discussion of simple adsorption methods used to evaluate the micropore size distribution*", Adsorption, Vol. 3, No. 3, pp. 209-219, 1997.

[26] Horvath G., Kawazoe K., "Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve car-

bon", J. Chem. Eng. Japan, Vol. 16, No. 6, pp. 470-475, 1983.

[27] Dubinin M.M., Radushkevich L.V., "The equation of the characteristic curve of activated charcoal", Dokl. Akad. Nauk SSSR vol. 55, pp:327–329, 1947.

[28] Dubinin M.M. & Astakhov V.A. "Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure", Adv. Chem. Soc., Vol. 102, pp. 69-85, 1971.

[29] Medek J., "Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm", Fuel, Vol. 56, No. 2, pp. 131-133, 1977.

[30] Sun J., Chen S., Rood M.J. & Rostam-Abadi M., "Correlating N_2 and CH_4 adsorption on microporous carbon using a new analytical model", Energy and Fuels, Vol. 12, No. 6, pp. 1071-1078, 1998.