



Journal of Environmental Studies

Vol. 46, No. 2, Summer 2020

Journal Homepage: www.Jes.ut.ac.ir

Print ISSN: 1025-8620 Online ISSN 2345-6922

The performance of modified pumice by TEPA in adsorption of CO₂ in process industries

Alireza Noorpoor^{1*}, Saeed Nazari Kudahi², Maryam Avishan³

¹ Department of Environmental Engineering, School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

² Department of Environment, Energy and Environment Research Center, Nirop Research Institute, Tehran, Iran

³ Air Pollution Group, Department of Environment, Tehran, Iran Iran

DOI: [10.22059/JES.2021.293859.1007953](https://doi.org/10.22059/JES.2021.293859.1007953)

Document Type
Research Paper

Received
December 3, 2019

Accepted
April 8, 2020

Abstract

Due to the large amount of greenhouse gases, in particular CO₂, emitted, development and implementation of new and efficient schemes and technologies to reduce this amount seems necessary, and various amine CO₂ adsorbents, because of their considerable advantages, are considered as appropriate replacements to help moderate the operational costs of adsorption in industry. This study compared the experimental results of the adsorption capacity of raw pumice and 6% TEPA-modified pumice. In the sample of pumice modified by amine, the CO₂ adsorption capacity (0.510 mmol/g) was almost twice as much as the same figure for raw pumice (0.230 mmol/g). Examining the effect of temperature revealed that the adsorption capacity at all three temperatures of 298K, 328K, and 348K in modified pumice was higher than that of natural pumice at 298K. Also, the highest adsorption rate was measured at 298K. The study also revealed that the lower the percentage of CO₂ concentration is, the better performance the adsorbent could have in terms of its performance and selectivity. Furthermore, the thermodynamical parameters proved the physical adsorption of CO₂ on modified pumice.

Keywords: Adsorbent performance indicator, CO₂ adsorption capacity, Pumice, Selectivity

Expanded Abstract

Introduction

The overuse of fossil fuels to supply the fast-growing population of the earth with their needed energy, as well as advanced technologies and industrial development have led to the emission of great amount of greenhouse gases. From among the greenhouse gases, CO₂ is of particular importance and accounts for around 60% of the effects of global warming. The best long-term solution to reduce the amount of released CO₂ is through its adsorption and sedimentation. As the adsorption stage in carbon capture and storage (CCS) technology is the most expensive phase (70-90% of the total costs), conducting research into solid adsorbents and increasing their CO₂ adsorption capacity seems reasonable. As a result, adsorbents made of natural and eco-friendly materials, which are economical and do not necessitate the use of complicated synthesis processes, are of considerable importance. In order to fulfill such a goal, this study, for the first time, examined the CO₂ adsorption capacity of raw (natural) pumice as a green adsorbent. A considerable body of previous research has focused different applications of pumice since 1995. The majority of the studies were related to the removal of pollutants in water and wastewater treatment. After an exhaustive review of the literature, it seems that the available body of research is void of any findings regarding the use of pumice modified with Tetraethylenepentamine (TEPA) as a CO₂ adsorbent. Having large contact surface, high porosity (90% on average), and -OH group, this igneous rock seems a suitable choice for the adsorption process. The performance of the adsorbent could be improved if functional groups with high affinity to adsorb CO₂ is added to it. Highly porous solids and amine groups can make a very suitable compound to achieve high adsorption rates. According to the recent studies on the selective adsorption of CO₂ by amine compounds, TEPA enjoyed the highest adsorption, and therefore was selected in this study as the added substance to pumice.

Materials and Methods

In this study, a new method was used to modify the pumice taken from Maragheh mine. In this method, 0.01 moles of 2-(3,4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane (2.88 grams) to increase adhesion, and 0.01 moles of tetraethylenepentamine (1.89 grams) were mixed in a 50cc beaker containing 10 milliliters of isopropylamine with oxirene ring. The product was used as the modifying agent and was added to powdered pumice at the mass percentage of 6%. This involved adding 10 milliliters of the solution of water: ethanol (1:10 volume fraction) to 10 gr of the powder and the modifying agent (6%) was added to the beaker while being stirred. The content of the beaker was mixed with 0.01% ammonia solution for 1 hour at 60°C. The sediment was poured on filter paper, rinsed three times with 60% ethanol, and left in the oven for four hours at 60°C to completely dry. First, the CO₂ adsorption capacity of raw pumice and then that of pumice modified with 6% TEPA were measured using the BELSORP-max instrument. Then, the Ideal Adsorption Solution Theory equations were calculated. The analytical equation of spreading pressure is presented based on Toth isotherm:

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \frac{y_i P_{tot} K_{Ti} Q_{S,i}}{x_i} {}_2F_1 \left(\frac{1}{t_i}; \frac{1}{t_i}; \left(1 + \frac{1}{t_i} \right); - \left(\frac{y_i P_{tot} K_{Ti} Q_{S,i}}{x_i} \right)^{t_i} \right) \quad (1)$$

The selectivity of CO₂ to N₂ is calculated using the following formula:

$$\text{Selectivity} = \left(\frac{x_{CO_2}/x_{N_2}}{y_{CO_2}/y_{N_2}} \right) \quad (2)$$

The adsorbent performance indicator (API) is calculated using the material balance equation for the three parameters of adsorption capacity, selectivity, and adsorption enthalpy.

$$\text{API} = \frac{(S_{1/2}-1)^A \times WC_1^B}{|Q_{ST,1}|^C} \quad (3)$$

According to the following equations, the shares of physical and chemical adsorption on the total amount of adsorption (of the adsorbate on the selected adsorbent) can be calculated.

$$q = \left[\frac{q_s K_T P}{(1 + (K_T P)^t)^{1/t}} \right]_{\text{Chem}} + \left[\frac{q_s K_T P}{(1 + (K_T P)^t)^{1/t}} \right]_{\text{Phys}} \quad (4)$$

Discussion of results

The results of the XRF test revealed SiO₂ and Al₂O₃ to be the main constituents of pumice. In the XRD results of pumice (from Maragheh) crystal phase was seen when $2\theta = 23, 25.28, 5, 31, 32.5, 33, 41.5$. According to the FT-IR results, in this sample features of SiO₄ group was observed at 1033 cm⁻¹, 1037 cm⁻¹, 1048 cm⁻¹, 461 cm⁻¹, and 780 cm⁻¹ wavelengths. The morphology of the sample pumice examined using *scanning electron microscope (SEM) demonstrated that in the sample*, the amorphous structure of lamella is split into uneven phases and bonds which shows evenly spread pores are extruded in nature. According to the results, the CO₂ adsorption capacity of pumice from Maragheh was around 0.230 mmol/g. This figure for the modified pumice was around 0.510 mmol/g, which is twice as much as that of raw (natural) pumice. Increasing the temperature affected the CO₂ adsorption capacity negatively and at 298K, 328K, and 348K, the adsorption capacity was calculated to be around 0.510 mmol/g, 0.402 mmol/g, and 0.357 mmol/g, respectively. The values of reduced spreading pressure were measured as molar fractions of the adsorbed CO₂ on 6% TEPA modified pumice at 298K and different CO₂ concentrations of 5%, 15%, 25%, and 35% by volume, and were 0.2, 0.4, 0.5, and 0.6, respectively. Consequently, the adsorbent's selectivity of CO₂ molecules compared to N₂ is possible to estimate. The results reflecting the CO₂ working capacity after the alteration of the concentration of CO₂ revealed that the higher the concentration of CO₂ is the better the modified pumice adsorbent performs. The selectivity of CO₂ on modified pumice showed that if the CO₂ concentration (partial pressure) rises, the rate of adsorption decreases. This point is justified because molecules of CO₂ have high affinity for the sites with more adsorption energy in comparison with N₂ molecules. Moreover, when the pressure increases and high-energy sites get full, CO₂ and N₂ molecules compete to sit on the sites with lower energy (which are of less value in terms of selectivity). When the volume percentages of CO₂ were 35 and 25 (which is the common case in cement industry), the rates of selectivity were 2.79 and 3, respectively. When the concentration of CO₂ was 15% by volume (the common case at coal power plants), the amount of selectivity was equal to 3.76. This amount with CO₂ at 5% by volume (common in combined cycle and gas turbine power plants) was 4.75.

The calculation of the adsorbent performance indicator (API) leads to the fact that the performance of the adsorbent is better at lower rates of CO₂ concentration. The change in the heat stemming from adsorption (Q_{is}) during the process at different percentages of CO₂ proved that adsorption actually took place and that the process was an exothermic one. The calculations of thermodynamical parameters of the adsorption of CO₂ on 6% TEPA modified pumice, at 298K, revealed that -5.2 KJ/mol and -0.008 KJ/mol are needed to, respectively, change the enthalpy (ΔH°) and the entropy (ΔS°) of the reaction between the adsorbate and adsorbent. The subtraction of these two figures gives us the changes in Gibbs free energy (ΔG°), which equals -5.192 (K). Following the experimental findings, the negative value of (ΔH°) shows that the process of adsorbing CO₂ is exothermic. In addition, this value shows

the type of the adsorption process. The value below 20 means that physical adsorption is at work. The negative value of (ΔG°) at low temperatures shows that the adsorption process was spontaneous. The investigation of CO₂ concentration effect on the adsorption capacity and adsorption performance indicator (API) of modified pumice in process units revealed that the lower the concentration of CO₂ had the better performance of the adsorbent. In addition, the thermodynamic parameters proved that the process of CO₂ adsorption on modified pumice was physisorption as well as exothermic and spontaneous. Despite the lower CO₂ adsorption capacity for pumice in comparison with other synthesized adsorbents, it has the lower cost of production when compared to other adsorbents, along with its accessibility due to the large number of mines in the country which illustrates its commercial use.

Conclusion

In this study, the experimental results of CO₂ adsorption capacity of raw pumice and amine-modified pumice were compared. The natural (raw) pumice demonstrated the CO₂ adsorption capacity of 0.230 mmol/g. There was a considerable increase in the amount of CO₂ adsorption capacity when pumice was modified using 6% TEPA content (0.510 mmol/g), which showed the adsorbents better performance next to the amine compound. This point has already been proved in several other studies on adsorbents. Upon alterations of the temperature, the adsorption capacity at 298K, 328K, and 348K was higher than that of raw pumice at 298K. Additionally, the highest rate of CO₂ adsorption in the modified sample was observed at 298K, which signals that a lower temperature is more favorable for 6% TEPA-modified pumice. When the volume percentages of CO₂ were 35 vol% and 25 vol% (which is the common case in cement industry), the selectivity of CO₂ over N₂ were 2.79 and 3, respectively. When the concentration of CO₂ was 15 vol% (the common case at coal power plants), the amount of selectivity was equal to 3.76. This amount with CO₂ at 5 vol% (common in combined cycle and gas turbine power plants) was 4.75.

تعیین کارایی جذب گاز CO₂ صنایع مختلف فرایندی بر روی جاذب پومیس اصلاح شده با TEPA

علیرضا نورپور^{۱*}، سعید نظری کودهی^۲، مریم آویشن^۳

۱ گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست، دانشکده‌گان فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

۲ گروه پژوهشی محیط زیست، پژوهشکده انرژی و محیط زیست، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

۳ گروه بررسی آلودگی هوا، سازمان حفاظت محیط، تهران، ایران

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۹/۰۱/۲۰

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۸/۰۹/۱۲

چکیده

با توجه به انتشار حجم عظیمی از گازهای گلخانه‌ای به‌ویژه گاز دی‌اکسید کربن (CO₂)، توسعه و پیاده‌سازی فناوری‌های جدید و کارآمد برای کاهش انتشار این گاز ضروری بوده و انواع جاذب‌های جامد آمینی با توجه به مزایای قابل توجه، جایگزین‌های مناسب برای تعدیل هزینه‌های عملیاتی جذب در صنعت مطرح شده‌اند. در این مطالعه نتایج تجربی ظرفیت جذب گاز CO₂ روی جاذب پومیس طبیعی و اصلاح شده با ۶ درصد ترکیب آمینی TEPA مقایسه شد. در نمونه پومیس اصلاح آمینی، ظرفیت جذب گاز CO₂ (mmol/g) تقریباً دو برابر ظرفیت جذب در پومیس طبیعی (mmol/g) (۰/۵۱) به دست آمد. نتایج حاصل از تغییر پارامتر دما نشان داد ظرفیت جذب در هر سه دما (۲۹۸ K، ۳۲۸ K، ۳۴۸ K) در پومیس اصلاح شده بالاتر از ظرفیت جذب CO₂ طبیعی در دمای ۲۹۸K بوده که بهترین جذب در دمای ۳۴۸K اندازه‌گیری شد. نتایج بررسی تأثیر متغیر درصد غلظت گاز CO₂ بر انتخاب‌گری و شاخص کارایی جاذب مورد مطالعه، نشان داد جاذب پومیس اصلاح شده آمینی در واحدهای فرایندی که درصد غلظت گاز CO₂ کمتر است، کاربرد مناسب‌تری خواهد داشت. همچنین مقادیر به دست آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی، نشان دهنده جذب فیزیکی گاز CO₂ بر جاذب پومیس اصلاح شده است.

کلیدواژه‌ها: انتخاب‌گری جاذب، پومیس، شاخص کارایی جاذب، ظرفیت جذب CO₂

سراغاز

al., 2014). میانگین غلظت CO₂ در سال ۲۰۱۵ نسبت به اواسط سال ۱۸۰۰ حدود ۴۰ درصد افزایش داشته که در ده سال گذشته رشد متوسط ۲ ppm_v را نشان می‌دهد. این امر به افزایش ۵۵ درصدی درجه حرارت در سراسر جهان شده است (IEA, 2016). توافقنامه پاریس در تاریخ ۱۲ دسامبر ۲۰۱۵ با شرکت ۱۹۶ کشور جهان و در چارچوب کنوانسیون تغییر اقلیم سازمان ملل متحد، با هدف

صرف بی‌رویه سوخت‌های فسیلی به منظور تأمین نیاز انرژی ناشی از رشد سریع جمعیت، کاربرد فناوری‌های پیشرفته و توسعه صنعتی، باعث افزایش قابل توجه انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو زمین شده است (Song et al., 2016). موارد ذکر شده مهم‌ترین عوامل افزایش ۷۸ درصدی انتشارات جهانی شناخته شده‌اند (Pachauri et

محیط‌زیست را می‌توان در سه بخش تصفیه آب و پساب و هوا تقسیم نمود. طیف گسترده‌ای از تحقیقات بر جنبه‌های کاربردی پومیس از سال‌های ۱۹۹۵ تا کنون انجام شده است. عمده این تحقیقات در زمینه حذف انواع آلاینده‌ها در آب و فاضلاب بوده است (Çifçi and Meriç, 2016). طبق جستجوی گسترده اینترنتی تحقیقی در خصوص استفاده از پومیس اصلاح شده با ترکیب شیمیایی تترا اتیلن پنتا آمین (TEPA) به منظور جذب گاز CO₂ به عنوان پارامتر اصلی، مطالعه‌ای یافت نشد. با توجه به فرایند تشکیل این سنگ که در اثر انتشار گازها در طول انجماد ماگمای آتشفشانی بوده است، ساختار سلولی پومیس (سطح متخلخل و ساختار نامنظم) دارای سطح تماس بزرگ و اسکلت ماندی است که امکان حرکت آب و یونها به داخل و خارج ساختار بلوری از طریق کانال‌های باز موجود در آن را مقدور می‌سازد. سطح تماس زیاد، درصد تخلخل بالا (متوسط ۹۰ درصد) و دارا بودن گروه -OH این سنگ آذرین را برای فعالیت‌های جذب سطحی مناسب کرده است (Fauria et al., 2017).

بر اساس تحقیقات انجام شده در زمینه اصلاح سطح جاذب و بالا بردن ظرفیت جذب گاز CO₂ ترکیبات آمین از پیشینه مطالعاتی قوی برخوردار بوده و اثرگذاری قابل توجه آن در روش‌های CCS به اثبات رسیده است (Chen et al., 2014, Hahn et al., 2016). عملکرد فرایند جذب گاز CO₂ می‌تواند با افزودن یک گروه عامل با تمایل جذب CO₂ (مانند گروه آمین) بهبود یابد. مواد جامد دارای تخلخل بالا و گروه‌های آمینی می‌توانند یک ترکیب مناسب برای جذب بالا تشکیل دهند. این گروه آمینی را می‌توان مستقیم یا به روش سنتز از طریق اشباع فیزیکی یا روش شیمیایی به مواد متخلخل پیوند داد (Ojeda et al., 2017). با توجه به تحقیقات اخیر که روی بررسی قدرت جذب انتخابی گاز دی‌اکسید کربن توسط ترکیبات آمینی انجام شده است ترکیب TEPA بالاترین جذب را نشان داده است (Chen and Bhattacharjee 2017, Ojeda et al., 2017).

جلوگیری از افزایش دمای زمین بیش از ۲ درجه سلسیوس در قرن جاری و تلاش برای محدودیت افزایش آن به زیر ۱/۵ درجه سلسیوس نسبت به سطح آن، قبل از صنعتی شدن، تهیه و تدوین شد. در بین گازهای گلخانه‌ای گاز دی‌اکسید کربن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و حدود ۶۰ درصد از آثار گرمایش جهانی را به خود اختصاص داده است. برای به حداقل رساندن این آثار ضروری است بر روش‌های کاهش این گاز ناشی از منابع مختلف انسان ساز تمرکز کرد. کاهش انتشار CO₂ از طریق جذب و ترسیب کربن عملی‌ترین راه حل در دراز مدت است. روش‌های مبتنی بر جذب می‌تواند برای کاربردهای مختلف با تجهیزات عملیاتی کم و سهولت در کنترل دنبال شود (McEwen et al., 2013, Wang et al., 2016). هزینه بالا و راندمان کم جداسازی مهم‌ترین چالش‌ها برای توسعه این فناوری در منابع ثابت و متحرک است. این امر موجب تمرکز تحقیقات اخیر بر حل دو معضل فوق و رفع موانع کاربرد و توسعه آن به‌ویژه در منابع ساکن شده است. با توجه به اینکه مرحله جذب، بیشترین هزینه (۷۰-۹۰ درصد) را در فناوری جذب و ذخیره‌سازی (CCS) به خود اختصاص می‌دهد (Patel et al., 2017)، پژوهش در زمینه ساخت جاذب‌های جامد و بالا بردن ظرفیت جذب گاز CO₂ از بستر پژوهشی مناسبی برخوردار بوده، لذا شناسایی جاذب‌هایی بر پایه مواد طبیعی و سازگار با محیط‌زیست که نیاز به فرایندهای سنتز پیچیده نداشته و مقرون به صرفه باشد از اهمیت خاصی در توسعه این روش برخوردار خواهد بود و ساخت جاذبی با مزایای ذکر شده، کاربرد آن را در بخش صنعت تسهیل کرده و زمینه‌های تجاری شدن آن را فراهم می‌سازد. در راستای تحقق اهداف فوق، این مطالعه برای نخستین بار قابلیت جذب گاز CO₂ توسط سنگ طبیعی پومیس، به عنوان جاذب، با هدف دسترسی به روش جذب آسان، ارزان قیمت و سازگار با محیط‌زیست را بررسی کرده است. کاربرد سنگ پومیس در تحقیقات علمی در زمینه مهندسی

صافی ریخته شده و با اتانول ۶۰ درصد ۳ بار شسته شد و در آن خلأ به مدت ۴ ساعت در دمای ۳۳۳K کاملاً خشک شد.

اندازه‌گیری ظرفیت جذب گاز CO₂ روی جاذب طبیعی و اصلاح شده پومیس

نخست ظرفیت جذب گاز خالص دی‌اکسید کربن بر نمونه جاذب خام (طبیعی) و پومیس با ۶ درصد TEPA با دستگاه Belsorp-max انجام گرفت. آماده‌سازی نمونه‌ها به منظور جذب رطوبت در دمای ۳۹۳ درجه کلین و تحت شرایط خلأ به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. ایزوترم‌های جذب در محدوده فشار ۰-۱ Bar اندازه‌گیری شده و درصد خلوص گاز دی‌اکسید کربن ۹۹/۹۹ درصد بوده است.

پیش‌بینی میزان ظرفیت جذب گاز CO₂ با استفاده از تئوری محلول جذب ایدئال (IAST)

اساس تئوری محلول جذب ایدئال Ideal Adsorption Solution Theory) بر این فرض استوار است که گاز جذب شده روی جاذب در فاز جذب شونده و گاز جذب شونده در فاز گازی از قانون راتول پیروی کرده و در تعادل با یکدیگر هستند. رابطه‌های (۱) تا (۴) برای پیش‌بینی میزان جذب یک گاز در یک مخلوط گازی شامل چند جز باید حل شوند (Santori et al., 2014).

$$P_{\text{tot}}y_i = P_i^0 x_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (2)$$

$$n_i = f_i(P_i^0, T) \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \int_0^{P_i^0} n_i d(\ln(P_i^0)) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (4)$$

در این معادلات P_{tot} و y_i به ترتیب فشار کل مخلوط گازی بر سطح جاذب و کسر مولی جز i جذب نشده روی سطح جاذب (کسر مولی جز i در مخلوط گازی) هستند. کسر مولی جز i در فاز جذب شده، تعداد کل اجزا و مقدار جذب شده جز i به ترتیب به صورت N, x_i و n_i (mol/kg) ارائه می‌شود. همچنین فشار سطحی جز i دمای تعادلی،

(2017). بنابراین در این تحقیق به عنوان ماده افزودنی انتخاب شده است.

مواد و روش‌ها

اصلاح سطح سنگ پومیس با ترکیب شیمیایی تترا اتیلن پنتاآمین (TEPA)

سنگ پومیس از معدن مراغه تهیه شده و مواد شیمیایی مورد نیاز برای اصلاح سطح آن عبارت‌اند از: ایزوپروپیل آمین^۱، اتانول^۲، محلول آمونیاک^۳، تترا اتیلن پنتا آمین (TEPA)^۴ و اپوکسی سیلیکوهگزیل اتیل تری متکسی سیلان^۵ (C₁₄H₂₈O₄Si). همه مواد شیمیایی به‌کار رفته در این تحقیق متعلق به شرکت آلمانی Merck بوده و از خلوص ۹۹/۸ درصد برخوردار هستند. این مواد شیمیایی بدون هیچ‌گونه خلوص‌سازی استفاده شده‌اند. روش Xu و همکارانش در اصلاح سطح جاذب‌های سیلیکایی با ترکیبات آمینی (تترا اتیلن پنتا آمین) در بسیاری از مطالعات، استفاده شده است (Chen and Bhattacharjee, 2017, Ojeda et al., 2017). هرچند سنگ پومیس در ساختار خود دارای ترکیب SiO₂ (بالای ۵۰ درصد) است ولی به دلیل ساختار طبیعی آن، نمی‌توان از روش مذکور برای پیوند ترکیبات آمینی بر سطح پومیس استفاده کرد. لذا در این تحقیق روش سنتز جدیدی پیشنهاد شده است. در این روش ۰/۰۱ گرم اپوکسی سیلیکوهگزیل اتیل تری متوکسی سیلان معادل ۲/۸۸ گرم (برای ارتقا چسبندگی) و ۰/۰۱ مول تترا اتیلن پنتا آمین معادل ۱/۸۹ گرم داخل بشر ۵۰ سی‌سی حاوی ۱۰ میلی‌لیتر ایزوپروپیل آمین، مخلوط شد. محلول حاصل به عنوان عامل اصلاح‌کننده پومیس با درصد وزنی ۶ به پومیس پودر شده افزوده شد. روش کار بدین صورت بود که به یک نمونه ۱۰ گرمی از پودر ۱۰ میلی‌لیتر از محلول با نسبت حجمی ۱:۱۰ آب و اتانول اضافه شد و عامل اصلاح‌کننده (۶ درصد) به محتویات بشر در حال هم زدن افزوده شد. محتویات داخل بشر در مجاورت محلول آمونیاک به میزان ۰/۰۱ درصد به مدت ۱ ساعت در دمای ۳۳۳K هم زده شد. رسوبات روی کاغذ

$$\text{Selectivity} = \left(\frac{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{N}_2}}{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{N}_2}} \right) \quad (9)$$

در این رابطه x_{CO_2} و x_{N_2} کسر مولی اجزا گاز CO_2 و N_2 جذب شده بر جاذب و y_{CO_2} و y_{N_2} کسر مولی اجزا گازی CO_2 و N_2 در فاز گازی است. در این تحقیق برای به دست آوردن پارامترهای ایزوترم Toth با استفاده از داده‌های آزمایشگاهی از الگوریتم Levenberg-Mrquardt با استفاده از نرم‌افزار LAB Fit curve fitting استفاده شده است.

تعیین شاخص کارایی جاذب

مقایسه جاذب‌های مختلف با ماهیت ساختاری متفاوت برای فرایند جداسازی مشخص تأثیر بسیار مهمی بر توسعه آن‌ها دارد. برای جداسازی گازها در فرایند جذب سطحی داشتن ظرفیت جذب و انتخاب‌گری بالا به همراه آنتالپی جذب سطحی پایین از مهم‌ترین پارامترهای جهت ارزیابی محسوب می‌شود. از طرف دیگر نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد که این پارامترها به تنهایی برای غربال کردن توانایی جاذب‌ها در جداسازی گازها مناسب نیست. بنابراین لازم است شاخص جدیدی با استفاده از ترکیب سه پارامتر فوق ارائه شود. به این منظور پژوهش‌هایی توسط Álvarez-Gutiérrez و همکاران (۲۰۱۶) و Wiersum و همکاران (۲۰۱۳) انجام گرفت تا شاخص جدیدی به نام شاخص کارایی جاذب (API) از موازنه سه پارامتر فوق معرفی شود. رابطه (۱۰) برای محاسبه این شاخص به کار می‌رود.

$$API = \frac{(S_{1/2}-1)^A \times W C_1^B}{|Q_{ST,1}|^C} \quad (10)$$

در رابطه فوق $W C_1$ ، $S_{1/2}$ و $Q_{ST,1}$ به ترتیب انتخاب‌گری جز ۱ به جز ۲، ظرفیت جذب جز ۱ و گرمای ناشی از جذب سطحی جز ۱ است. در این پژوهش شاخص کارایی جذب سطحی به منظور مقایسه توانایی جاذب پومیس در جذب مولکول‌های گاز CO_2 از مولکول‌های گاز N_2 در مقایسه با سایر جاذب‌های نوظهور و متداول استفاده شد. با توجه به تحقیق انجام شده در مقاله Álvarez-Gutiérrez در سال ۲۰۱۶ به منظور جداسازی یک جز گازی از جز دیگر

فشار پخش ویژه جز i و سطح مخصوص جاذب به ترتیب برحسب پارامترهای P^0_i (KPa)، T (k)، π_i (KPa m) و A (m^2/Kg) معرفی می‌شود. هنگامی که فشار پخش $(\pi_i A/RT)$ هریک از اجزا مقدار یکسانی داشته باشند آنگاه آن سیستم در حال تعادل معرفی می‌شود. بنابراین در شرایط تعادل رابطه (۵) برقرار است (Santori et al., 2014).

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \text{Constant} \quad i = 1, 2, 3 \dots N \quad (5)$$

اگر پارامترهای شامل P_{tot} و y_i و اطلاعات ایزوترم تعادلی اجزا منفرد مشخص باشد، مسئله قابل حل است. پخش فشاری برحسب کسر مولی گاز جذب شونده روی فاز جاذب از طریق جایگزینی متغیر P^0_i به x_i در معادلات فوق قابل محاسبه است. فشار پخش به دست آمده با این تغییر متغیر به صورت رابطه (۶) تعریف می‌شود (Santori et al., 2014).

$$d \ln \left(\frac{P_{\text{tot}} y_i}{x_i} \right) = -\frac{1}{x_i} dx_i \quad (6)$$

رابطه (۷) حل تحلیلی فشار پخشی براساس ایزوترم Toth را ارائه می‌دهد (Santori et al., 2014).

$$\frac{\pi_i A}{RT} = \frac{y_i P_{\text{tot}} K_{Ti} Q_{s,i}}{x_i} {}_2F_1 \left(\begin{matrix} \frac{1}{t_i}; \frac{1}{t_i}; \left(1 + \frac{1}{t_i}\right); \\ - \left(\frac{y_i P_{\text{tot}} K_{Ti} Q_{s,i}}{x_i} \right)^{t_i} \end{matrix} \right)$$

در رابطه فوق مقادیر q_i ، K_{Ti} و t به ترتیب مقادیر ماکزیم ظرفیت جذب گاز بر جاذب، ثابت مدل و پارامتر مشخص کننده ناهمگونی سطح در ایزوترم Toth است. همچنین عبارت ${}_2F_1$ مشخص کننده تابع Gauss Hypergeometric است. از رابطه (۸) برای محاسبه تابع هدف مسئله در یک سیستم دو تایی استفاده می‌شود (Santori et al., 2014).

$$f_{\text{binary}}(x_i) = \left| \frac{\pi_1(x_1)A}{RT} \right| - \left| \frac{\pi_2(x_2)A}{RT} \right| \quad (8)$$

انتخاب‌گری گاز CO_2 به گاز N_2

انتخاب‌گری گاز CO_2 به گاز N_2 با استفاده از رابطه (۹) تعیین می‌شود (Santori et al., 2014).

در اینجا q جذب کل و q_{chem} و q_{phys} به ترتیب جذب گاز CO₂ با اثر متقابل شیمیایی و تعامل فیزیکی روی سطح جاذب است.

گازی توان A برای ظرفیت جذب معادل ۲ و بقیه توانها یعنی B و C معادل ۱ در نظر گرفته می شود. مطابق این تحقیق در فرایند خالص سازی توان A معادل ۱ لحاظ می شود.

نتایج

نتایج ساختار شناسی سنگ پومیس

نتایج حاصل از آزمون XRF سنگ پومیس در جدول (۱) ارائه شده است.

در نتایج الگوی XRD نمونه پومیس (مراغه) وجود فازهای کریستالی در ۴۱/۵، ۳۳، ۳۲/۵، ۳۱، ۲۵/۲۸، ۲۳ = ۲θ فازهای کریستالی جاذب را نشان می دهند. این نمونه دارای مواد کریستالی نظیر کوارتز و آلbite است (Ojeda et al., 2017). در شکل (۱) نتایج آزمون XRD نمونه پومیس ارائه شده است.

تعیین ایزوترم جذب فیزیکی و جذب شیمیایی گاز CO₂ بر جاذب پومیس اصلاح شده

جذب سطحی هر گاز بر یک جاذب در نتیجه تجمع دو پدیده جذب سطحی شیمیایی و جذب سطحی فیزیکی است. مطابق رابطه های (۱۱) و (۱۲) اثر این دو پدیده بر جذب کل جذب شونده روی جاذب مورد مطالعه، قابل محاسبه است (Serna-Guerrero et al., 2010).

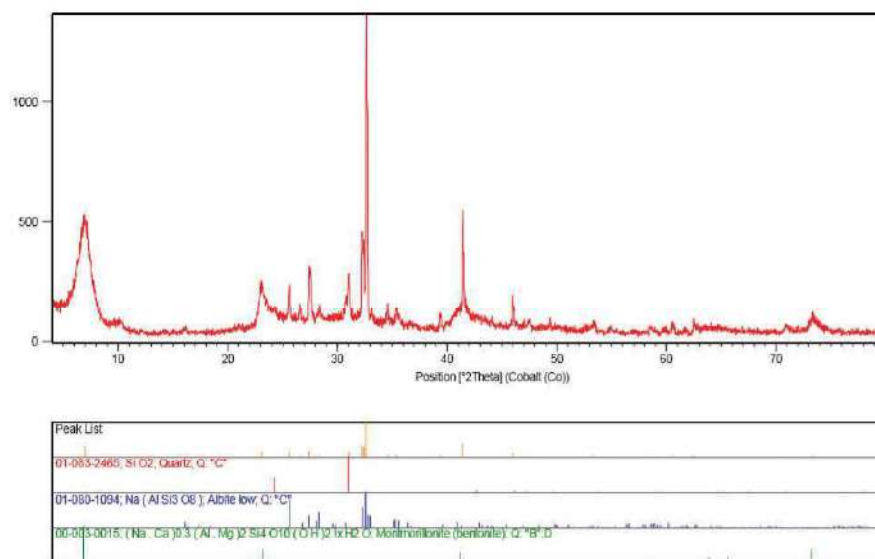
$$q = q_{Chem} + q_{phys} \quad (11)$$

$$q = \left[\frac{q_s K_T P}{(1 + (K_T P)^t)^{1/t}} \right]_{Chem} + \left[\frac{q_s K_T P}{(1 + (K_T P)^t)^{1/t}} \right]_{Phys} \quad (12)$$

جدول ۱. ویژگی های شیمیایی سنگ طبیعی پومیس معدن مراغه

ترکیب	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	ZnO	Cl
Unit (%)	۵۱/۴۵	۱۶/۴۲	۳/۴۸	۲/۵۴	۰/۳۷	۳/۳۲	< ۰/۱	< ۰/۱	۰/۱۱	۰/۶۹	۱/۱۵	< ۰/۱	< ۰/۱	< ۰/۱

مأخذ: یافته های پژوهش



شکل ۱. نتایج تست XRD نمونه پومیس مراغه
مأخذ: یافته های پژوهش

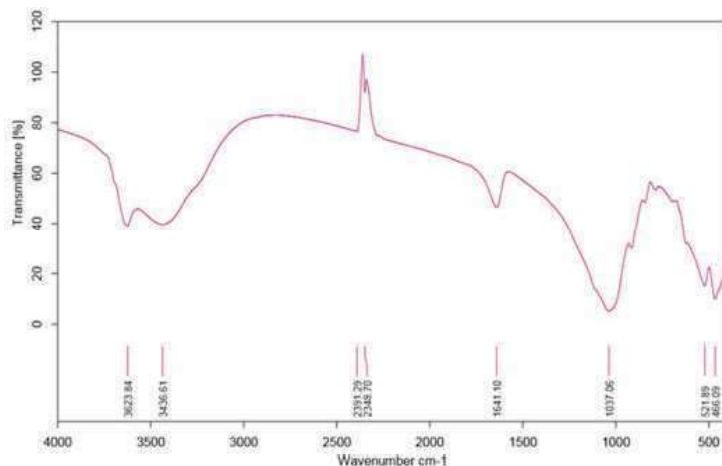
مولکولی آن و فعل و انفعالات بین مولکولی را ارائه می دهد.

طیف FTIR اطلاعات مربوط به گروه های عامل، هندسه

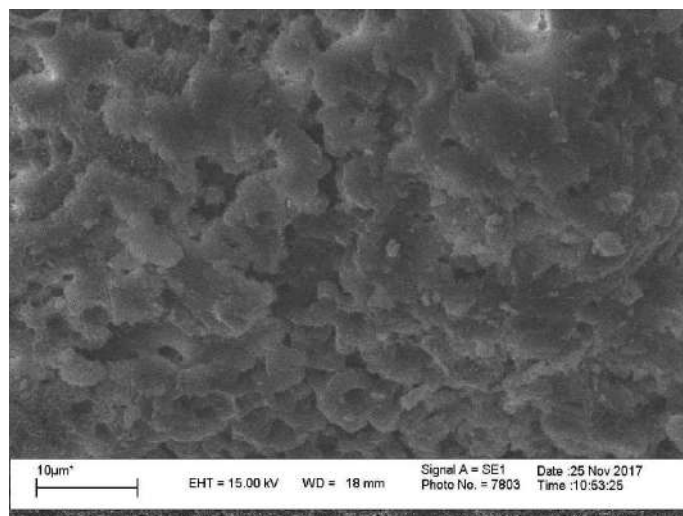
مورفولوژی نمونه پومیس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل‌های (۳) ارائه شده است. در نمونه پومیس مراغه ساختار آمورف لاملا به فازها و باندهای نامنظم تقسیم شده که ماهیت اکستروود شده مواد، با منافذ توزیع شده یکسان را آشکار می‌کند.

(Parker, 1978). نتایج BET نمونه پومیس پودر شده دارای سطح قابل قبولی بود. به‌طور کلی سطح مخصوص پس از آسیاب شدن از ۴۰/۴۲۶ متر مربع بر گرم به ۴۵/۹۴۷ متر مربع بر گرم افزایش یافته، اما حجم تخلخل از ۰/۱۱۷۹ سانتی‌متر مکعب بر گرم به ۰/۱۹۸ سانتی‌متر مکعب بر گرم کاهش نشان داد.

طول موج‌ها بین $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ تعیین شده‌اند. در این نمونه ویژگی‌های گروه (SiO_4)، در طول موج‌های 1033 cm^{-1} ، 1037 cm^{-1} ، 1048 cm^{-1} و طول موج‌های 461 cm^{-1} و 461 cm^{-1} مشخص شده است. به عبارتی این طول موج نمایانگر باند ترکیبات سیلیس و اکسیژن است. طول موج‌های 3479 cm^{-1} ، 3478 cm^{-1} و 3633 cm^{-1} مربوط به پیوندهای H-OH-OH هستند. ارتعاش خمشی H-O در طول موج‌های 1641 cm^{-1} و 1641 cm^{-1} نشان داده شده است (Mourhly et al., 2015, Malakootian et al., 2016, Chen and Bhattacharjee, 2017). در شکل (۲) طیف FT-IR نمونه پومیس نشان داده شده است.



شکل ۲. طیف FT-IR نمونه پومیس مراغه (مأخذ: یافته‌های پژوهش)



شکل ۳. SEM نمونه پومیس مراغه (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

مقدار جذب CO₂ به ترتیب mmol/g ۰/۵۱۰، mmol/g ۰/۴۰۲ و mmol/g ۰/۳۵۷ کاهش نشان می‌دهد. هر چند ظرفیت‌های جذب CO₂ به دست آمده نسبت به ظرفیت جذب پومیس طبیعی در دمای ۲۹۸K افزایش نشان می‌دهد. ولی بالاتر ظرفیت جذب در دمای ۲۹۸k توسط جاذب اصلاح شده آمینی به دست آمد. شکل (۶) منحنی فشار پخش کاهش یافته برحسب کسر مولی گاز CO₂ جذب شده بر سطح جاذب پومیس اصلاح شده (۶ درصد TEPA) را در دمای ۲۹۸K و غلظت‌های مختلف گاز CO₂ نشان می‌دهد. کسر مولی تعادلی (شرایط مساوی فشار پخش) در دمای مذکور و فشار ۱ bar برای مخلوط‌های گازی با غلظت CO₂ معادل ۵، ۱۵، ۲۵ و ۳۵ درصد حجمی به ترتیب معادل ۰/۲، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ است.

نتایج مقایسه میزان جذب CO₂ در نمونه طبیعی

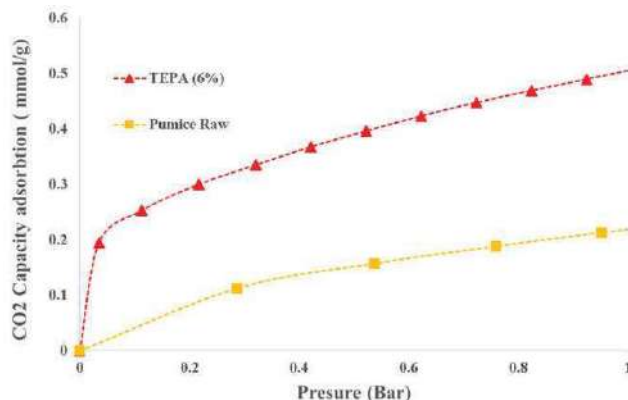
پومیس و پومیس اصلاح شده (۶٪ TEPA)

نتایج حاصل از جذب CO₂ در دمای ۲۹۸ K روی نمونه پومیس طبیعی و نمونه اصلاح شده با ۶ درصد TEPA در شکل (۴) ارائه شده است. طبق نتایج حاصله ظرفیت جذب گاز CO₂ در نمونه پومیس مراغه تقریباً به میزان (mmol/g) ۰/۲۳۰ بود. این مقدار در پومیس اصلاح شده (mmol/g) ۰/۵۱۰ محاسبه شد که تقریباً بیش از دو برابر ظرفیت جذب گاز CO₂ در پومیس طبیعی است.

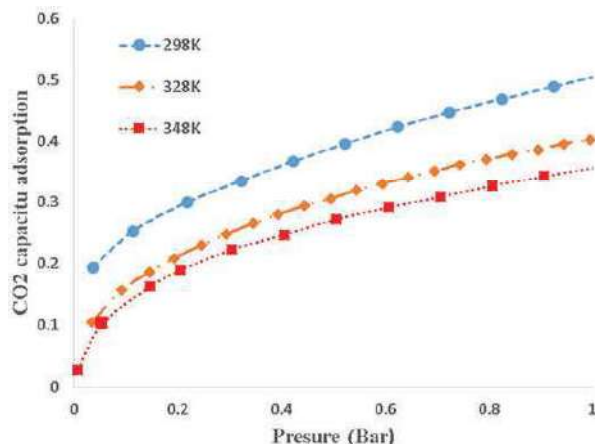
نتایج بررسی تأثیر دما بر ظرفیت جذب گاز CO₂ در

پومیس اصلاح شده با ۶ درصد TEPA

میزان ظرفیت جذب در سه دمای ۲۹۸K، ۳۲۸ K و ۳۴۸ K بررسی شد. مطابق نتایج ارائه شده در شکل (۵) که تأثیر دما بر میزان جذب CO₂ را ارائه کرده است، با افزایش دما



شکل ۴. مقایسه ظرفیت جذب گاز CO₂ پومیس طبیعی با پومیس اصلاح شده با ۶ درصد TEPA (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

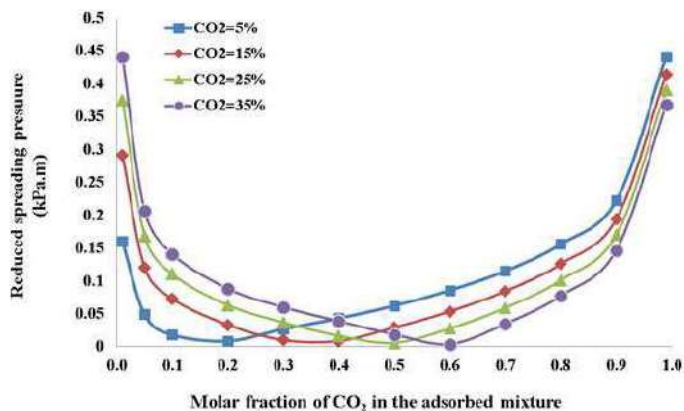


شکل ۵. بررسی تأثیر دما بر ظرفیت جذب پومیس اصلاح شده با ۶٪ TEPA (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

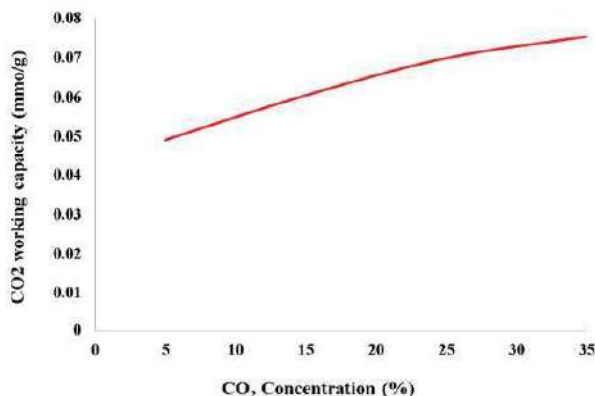
قرارگیری روی سایت‌هایی با انرژی پایین‌تر که ارزش انتخاب‌گری کمتری دارند رقابت می‌کنند (Rios et al., 2013).

برای غلظت CO_2 معادل ۳۵ و ۲۵ درصد حجمی که متعلق به صنایعی مانند سیمان است مقدار انتخاب‌گری به ترتیب ۲/۷۹ و ۳ و برای غلظت CO_2 معادل ۱۵ درصد حجمی که متعلق به نیروگاه‌ها با سوخت زغال سنگ است، مقدار انتخاب‌گری ۳/۷۶ است. این مقدار در CO_2 غلظت معادل ۵ درصد حجمی که متعلق به نیروگاه‌های سیکل ترکیبی و توربین گازی است معادل ۴/۷۵ است. محاسبات شاخص کارایی جاذب (API) پومیس اصلاح شده حاکی از آن است که کارایی جاذب در غلظت‌های پایین گاز CO_2 بیشتر است.

متعاقباً انتخاب‌گرایی مولکول‌های گاز CO_2 نسبت به گاز N_2 روی جاذب قابل محاسبه خواهد بود. ظرفیت کاری گاز CO_2 با تغییر غلظت آن روی جاذب مورد نظر، در شکل (۷) ارائه شده است و نتایج حاکی از افزایش جذب گاز CO_2 روی جاذب پومیس اصلاح شده با افزایش غلظت این گاز است. شکل (۸) مقادیر انتخاب‌گرایی گاز CO_2 روی جاذب مورد نظر را ارائه کرده که با افزایش غلظت گاز CO_2 (فشار جزئی) میزان جذب کاهش می‌یابد. این امر به این صورت توجیه می‌شود که مولکول‌های گاز CO_2 به عنوان جذب شونده قوی‌تر، سایت‌های جذب با انرژی بالاتر را در مقایسه با مولکول‌های N_2 به عنوان جذب شونده ضعیف‌تر ترجیح می‌دهند. همچنین هنگامی که فشار افزایش می‌یابد و سایت‌های با انرژی بالاتر پر می‌شوند. مولکول‌های گاز CO_2 با مولکول‌های گاز N_2 در



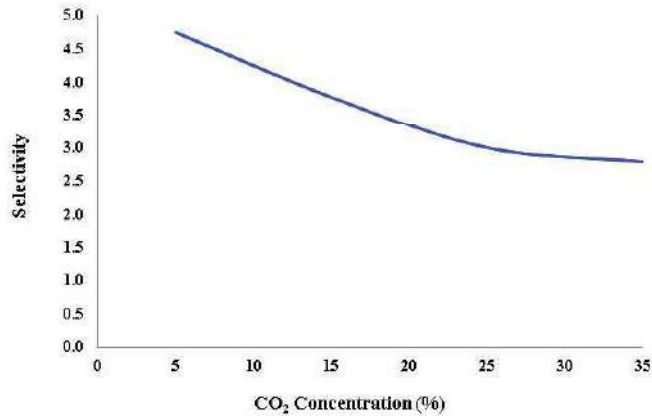
شکل ۶. منحنی Reduced spreading pressure تابعی از کسر مولی گاز CO_2 جذب شده روی جاذب پومیس اصلاح شده با ۶ درصد TEPA در غلظت‌های مختلف CO_2 (مأخذ: یافته‌های پژوهش)



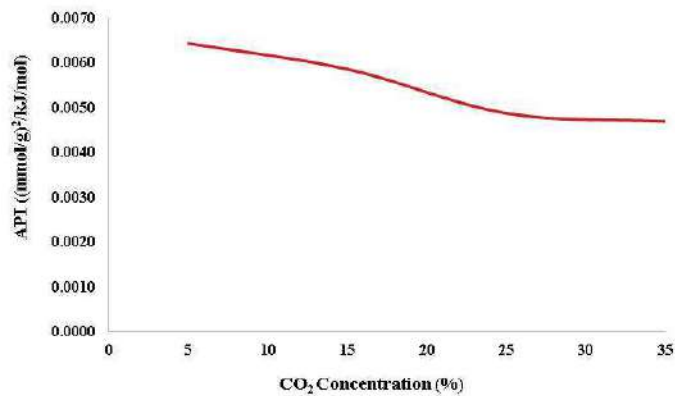
شکل ۷. منحنی ظرفیت کاری CO_2 با تغییر غلظت آن (مأخذ: یافته‌های پژوهش)

گاز CO₂ بوده که گرمایابی و جذب فیزیکی فرایند را تأیید می‌کند. تمامی پارامترهای محاسبه شده جذب گاز CO₂ در جدول (۲) ارائه شده است.

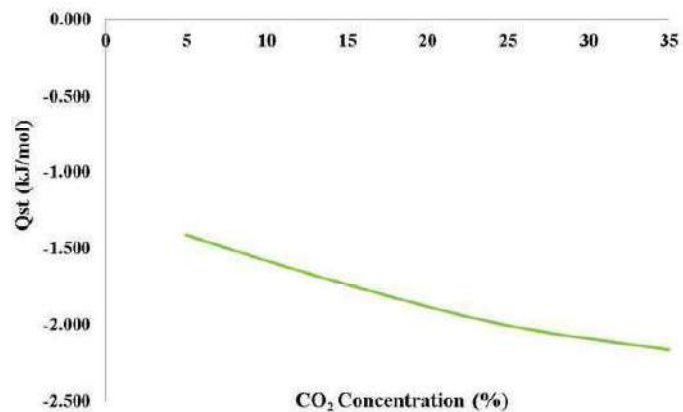
منحنی این شاخص در شکل (۹) مشاهده می‌شود. شکل (۱۰) نیز نشان دهنده تغییر پارامتر گرمای ناشی از جذب سطحی (Q_{st}) در فرایند جذب در درصدهای مختلف



شکل ۸. منحنی انتخاب‌گری گاز CO₂ بر جاذب پومیس اصلاح شده با ۶ درصد TEPA (مأخذ: یافته‌های پژوهشی)



شکل ۹. منحنی شاخص انتخاب‌گری گاز CO₂ بر جاذب پومیس اصلاح شده با ۶ درصد TEPA (مأخذ: یافته‌های پژوهشی)



شکل ۱۰. منحنی گرمای ناشی از جذب سطحی (Q_{st}) در غلظت‌های مختلف گاز CO₂ (مأخذ: یافته‌های پژوهشی)

جدول ۲. تمامی پارامترهای محاسبه شده جذب گاز CO₂ بر جاذب پومیس اصلاح شده با ۶ درصد TEPA

درصد غلظت گاز CO ₂	انتخاب‌گری جاذب	ظرفیت کاری گاز CO ₂ (mmol/g)	گرمای آزاد شده Q _{st} (KJ/mol)	API (mmol ² /kJ/mol)
۵	۴/۷۵	۰/۰۴۹۲	-۱/۴۱۱	۰/۰۰۶۴
۱۵	۳/۷۸	۰/۰۶۰۵	-۱/۷۳۵	۰/۰۰۵۹
۲۵	۳/۰۰	۰/۰۶۹۹	-۲/۰۰۵	۰/۰۰۴۹
۳۵	۲/۷۹	۰/۰۷۵۴	-۲/۱۶۳	۰/۰۰۴۷

مأخذ: یافته‌های پژوهش

از تغییر پارامتر دما نشان داد ظرفیت جذب در هر سه دما (۲۹۸۸، ۳۲۸، ۳۴۸) در پومیس اصلاح شده بالاتر از ظرفیت جذب CO₂ طبیعی در دمای ۲۹۸۸ بوده که بهترین جذب در دمای ۳۴۸K اندازه‌گیری شد و حاکی از مطلوب بودن دماهای پایین برای جذب گاز CO₂ با جاذب پومیس اصلاح شده با ۶ درصد TEPA است. نتایج بررسی تأثیر متغیر درصد غلظت گاز CO₂ بر انتخاب‌گری و شاخص کارایی جاذب مورد مطالعه نشان داد جاذب پومیس اصلاح شده آمینی در واحدهای فرایندی که درصد غلظت گاز CO₂ کمتر است، کاربرد مناسب‌تر و مطلوبی خواهد داشت. همچنین مقادیر به دست آمده برای پارامترهای ترمودینامیکی، نشان‌دهنده ماهیت گرمایی و وقوع خود به خودی فرایند جذب بوده و همچنین فرایند جذب فیزیکی گاز CO₂ روی جاذب پومیس اصلاح شده را تأیید می‌کند. هر چند ظرفیت جذب گاز CO₂ اندازه‌گیری شده در جاذب پومیس نسبت به جاذب‌های سنتز شده در این زمینه کمتر است، هزینه بسیار ناچیز تهیه جاذب پومیس اصلاح شده در مقایسه با سایر جاذب‌ها سنتز شده و همچنین قابل دسترس بودن این سنگ به دلیل وجود معادن زیاد در کشور، کاربرد تجاری آن را توجیه می‌کند.

پیشنهادات

با توجه به دستاوردها و نتایج این تحقیق پیشنهادهای زیر برای ادامه پژوهش در زمینه جذب گاز CO₂ روی جاذب پومیس اصلاح شده ارائه می‌شود:

- استفاده از سایر ترکیبات شیمیایی برای اصلاح سطح

مقادیر محاسبه شده برای پارامترهای ترمودینامیکی فرایند جذب گاز CO₂ بر جاذب پومیس اصلاح شده با ۶ درصد TEPA در دمای ۲۹۸۸K معادل (KJ/mol) $-5/2$ برای تغییر در آنتالپی واکنش (ΔH°) و (KJ/molK) $0/008$ - برای تغییر در آنتروپی جذب شوند و جاذب بود. از تفاضل این دو پارامتر تغییر انرژی آزاد گیبز (ΔG°) معادل (K) $5/192$ - به دست می‌آید. براساس یافته‌های تجربی علامت منفی در (ΔH°) نشان دهنده ماهیت گرمایی فرایند جذب CO₂ در جاذب است. علاوه بر این مقدار (ΔH°) نشان دهنده نوع فرایند جذب نیز است که مقادیر کمتر از ۲۰ حاکی از فرایند جذب فیزیکی است. مقدار منفی (ΔG°) در دماهای پایین نشان دهنده وقوع جذب مطلوب و خودبه‌خودی در فرایند جذب است (Rashidi et al., 2016).

بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه نتایج تجربی ظرفیت جذب گاز CO₂ بر جاذب پومیس طبیعی و اصلاح شده با ۶ درصد ترکیب آمینی TEPA مقایسه شد. در نمونه پومیس طبیعی ظرفیت جذب گاز CO₂ (۰/۲۳۰ mmol/g) به دست آمد. افزایش قابل توجهی در ظرفیت جذب گاز CO₂ در پومیس اصلاح شده با ۶ درصد بارگذاری ترکیب آمینی مشاهده شد (۰/۵۱ mmol/g) که نشان دهنده بهبود عملکرد جاذب در کنار ترکیب آمینی است. این امر در بسیاری از تحقیقات در زمینه تهیه جاذب‌ها نیز به اثبات رسیده است (Chen and Bhattacharjee, 2017, Ojeda et al., 2017). نتایج حاصل

محاسبات این تحقیق

یادداشت‌ها

1. Isopropylamine
2. Ethanol
3. Ammonia solution
4. Tetraethylenepentamine (TEPA)
5. C₁₄H₂₈O₄Si

- پومیس طبیعی، به منظور ارتقا ظرفیت جذب گاز CO₂
- بررسی روش‌های جدید اصلاح سطح پومیس، با هدف بهبود ظرفیت جذب گاز CO₂
- بررسی تأثیر رطوبت بر ظرفیت جذب جاذب پومیس طبیعی و اصلاح شده با ترکیبات TEPA
- طراحی و شبیه‌سازی پایلوت جذب گاز CO₂ در یک واحد صنعتی با استفاده از نتایج آزمایشگاهی و

منابع

- Álvarez-Gutiérrez, N., Gil, M., Rubiera, F., & Pevida, C. (2016). Adsorption performance indicators for the CO₂/CH₄ separation: Application to biomass-based activated carbons. *Fuel Processing Technology*, 142, 361-369 .
- Chen, C., & Bhattacharjee, S. (2017). Mesoporous silica impregnated with organoamines for post-combustion CO₂ capture: a comparison of introduced amine types. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 7(6), 1116-1125 .
- Chen, C., Kim, J., & Ahn, W.-S. (2014). CO₂ capture by amine-functionalized nanoporous materials: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(11), 1919-1934 .
- Çiğçi, D. İ., & Meriç, S. (2016). A review on pumice for water and wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 57(39), 18131-18143 .
- Fauria, K. E., Manga, M., & Wei, Z. (2017). Trapped bubbles keep pumice afloat and gas diffusion makes pumice sink. *Earth and Planetary Science Letters*, 460, 50-59 .
- Hahn, M. W., Jelic, J., Berger, E., Reuter, K., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2016). Role of amine functionality for CO₂ chemisorption on silica. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(8), 1988-1995 .
- Malakootian, M., Bahraini, S., & Malakootian, M. (2016). Removal of Tetracycline antibiotic from aqueous solutions using natural and modified pumice with magnesium chloride. *Advances in Environmental Biology* .
- McEwen, J., Hayman, J.-D., & Yazaydin, A. O. (2013). A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon. *Chemical Physics*, 412, 72-76 .
- Mourhly, A., Khachani, M., Hamidi, A. E., Kacimi, M., Halim, M., & Arsalane, S. (2015). The synthesis and characterization of low-cost mesoporous silica SiO₂ from local pumice rock. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 5, 35 .
- Ojeda, M., Mazaj, M., Garcia, S., Xuan, J., Maroto-Valer, M. M., & Logar, N. Z. (2017). Novel amine-impregnated mesostructured silica materials for CO₂ capture. *Energy Procedia*, 114, 2252-2258 .
- Pachauri, R. K., Allen, M. R., Barros, V. R., Broome, J., Cramer, W., Christ, R., Dasgupta, P. (2014). Climate change: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Ipcc.

- Parker, R. (1978). Quantitative determination of analcime in pumice samples by X-ray diffraction. *Mineralogical Magazine*, 42(321), 103-106 .
- Patel, H. A., Byun, J., & Yavuz, C. T. 2017. Carbon dioxide capture adsorbents: chemistry and methods. *ChemSusChem*, 10(7), 1303-1317 .
- Rashidi, N. A., Yusup, S., & Borhan, A. (2016). Isotherm and thermodynamic analysis of carbon dioxide on activated carbon. *Procedia engineering*, 148, 630-637 .
- Rios, R., Stragliotto, F., Peixoto, H., Torres, A., Bastos-Neto, M., Azevedo, D., & Cavalcante Jr, C. (2013). Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon. *Brazilian journal of chemical engineering*, 30(4), 939-951 .
- Santori, G., Luberti, M., & Ahn, H. (2014). Ideal adsorbed solution theory solved with direct search minimisation. *Computers & Chemical Engineering*, 71, 235-240 .
- Serna-Guerrero, R., Belmabkhout, Y., & Sayari, A. (2010). Modeling CO₂ adsorption on amine-functionalized mesoporous silica: 1. A semi-empirical equilibrium model. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 173-181 .
- Song, G., Zhu, X., Chen, R., Liao, Q., Ding, Y.-D., & Chen, L. (2016). An investigation of CO₂ adsorption kinetics on porous magnesium oxide. *Chemical Engineering Journal*, 283, 175-183 .
- Wang, F., Gunathilake, C., & Jaroniec, M. (2016). Development of mesoporous magnesium oxide–alumina composites for CO₂ capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 13, 114-118 .
- Wiersum, A. D., Chang, J.-S., Serre, C., & Llewellyn, P. L. (2013). An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: application to metal–organic frameworks. *Langmuir*, 29(10), 3301-3309 .