

# مقایسه عملکرد اصلاح جاذب‌های زئولیت و آلومینا با محلول پیرازین برای افزایش شدت جذب گاز کربن دی‌اکسید

فاطمه فشی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

احمد قائمی\*

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

پیمان مرادی

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

**چکیده:** در این پژوهش جاذب‌های زئولیت ۱۳x و آلومینای فعال برای افزایش شدت جذب کربن دی‌اکسید با محلول پیرازین اصلاح یافتند. تأثیر شرایط گوناگون عملیاتی از جمله دما، فشار، مقدار جاذب، اندازه ذره‌ها و غلظت محلول پیرازین بر فرایند جذب سطحی بررسی شد. نتیجه‌های آزمایش‌های جذب نشان داد که با افزایش فشار و کاهش دما، میزان جذب افزایش می‌یابد و بیش‌ترین میزان جذب کربن دی‌اکسید مربوط به دما ۲۵ درجه سلسیوس، فشار ۸ بار، مقدار یک گرم جاذب، اندازه ذره‌ها ۲۰۰ میکرون و غلظت ۲ درصد وزنی پیرازین می‌باشد. ظرفیت جذب برای آلومینای فعال از مقدار ۱۶۶/۵۱۶ به ۲۲۲/۰۰۸ میلی‌گرم بر گرم جاذب و برای زئولیت ۱۳x از مقدار ۱۹۳/۸۴۴ به ۲۴۲/۰۸۴ میلی‌گرم بر گرم جاذب افزایش یافت. همچنین در حالت کلی جاذب زئولیت ۱۳x اصلاح یافته در مقایسه با آلومینای فعال اصلاح یافته دارای میزان جذب بالاتری می‌باشد ولی اصلاح سطح میزان جذب آلومینای فعال را بیش‌تر افزایش داده است. بنابراین، بر اساس نتیجه‌های این پژوهش، جاذب‌های اصلاح یافته با پیرازین کارایی بالایی برای جذب کربن دی‌اکسید دارند.

**واژه‌های کلیدی:** جذب سطحی؛ کربن دی‌اکسید؛ زئولیت؛ آلومینا؛ پیرازین؛ اصلاح جاذب.

**KEYWORDS:** Adsorption; CO<sub>2</sub>; Zeolite; Alumina; Piperazine; Adsorbent improvement.

## مقدمه

به ویژه برای کشورهای تولیدکننده‌ی مقدارهای زیاد کربن دی‌اکسید مانند ایران، بیش از پیش اهمیت یافته است [۱-۳]. برای این منظور تاکنون تلاش‌های زیادی از جوامع علمی صورت گرفته است و

با توجه به مشکل‌های زیست‌محیطی ایجاد شده در نتیجه‌ی انتشار گازهای گلخانه‌ای، به ویژه گاز کربن دی‌اکسید، انتخاب یک روش مناسب و کارآمد برای حذف کامل یا بخشی از این گاز،

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: aghaemi@iust.ac.ir

جاذب‌های معدنی با اصلاح آمین‌های گوناگون افزایش یافته است. بنابراین محلول‌های آمینی حلال‌های مناسبی برای اصلاح جاذب‌های معدنی می‌باشند.

برای دستیابی به حلال‌هایی با کارایی بهتر نسبت به آمین‌های مرسوم و در دسترس، پژوهش‌ها به سمت آزمایش و سنتز آمین‌های نوین پیشرفته و تلاش‌های چشمگیری در این زمینه انجام شده است. در سال‌های اخیر گونه‌های گوناگونی از آمین‌ها برای حذف کربن دی‌اکسید توسط پژوهشگران گوناگون پیشنهاد شده است. یکی از محلول‌هایی که به تازگی مورد استقبال قرار گرفته است، پپرازین می‌باشد. پپرازین یک زنجیره حلقوی با دو عامل آمین می‌باشد و آن را در دسته آلکانول آمین‌های نوع دوم دسته‌بندی می‌کنند [۲۷]. پپرازین به‌عنوان یکی از مهم‌ترین جاذب‌ها برای حذف گازهای اسیدی یا ترش و همچنین به‌عنوان یک افزودنی با غلظت پایین به جاذب‌های متداول مطرح‌شده و مورد توجه فراوان قرار گرفته است. پپرازین از یک سو ظرفیت بالایی در جذب گازهای اسیدی دارد و از سوی دیگر سرعت واکنش بالایی از خود نشان می‌دهد [۲۸]. به‌علاوه فراریت این حلال در بازه‌ی دمایی ۴۰ سلسیوس بین ۱۹-۱۰ ppm بوده و تجزیه گرمایی آن تا دمایی ۱۵۰ سلسیوس ناچیز است [۲۹]. پپرازین واکنش‌پذیری بسیار بالایی با کربن دی‌اکسید داشته و ظرفیت بسیار بالایی برای جذب آن دارد. این ویژگی‌های پپرازین بدین خاطر است که این ماده یک آمین نوع دوم حلقه‌ای<sup>(۱)</sup> محسوب می‌شود. بدین معنی که دی‌آمین<sup>(۲)</sup> بوده، یعنی دو گروه آمینی در هر مولکول خود دارد [۳۰]. از این رو، در این پژوهش به بررسی شرایط آزمایشگاهی جذب سطحی کربن دی‌اکسید توسط پایه‌های زئولیت ۱۳X و آلومینای فعال که توسط محلول پپرازین اصلاح شده‌اند، پرداخته می‌شود و تأثیر شرایط عملیاتی شامل دما، فشار، غلظت، مقدار جاذب و اندازه ذره‌ها بر شدت جذب کربن دی‌اکسید مورد بحث و مقایسه قرار می‌گیرد.

## بخش تجربی

### مواد

در این پژوهش، زئولیت ۱۳X و آلومینای فعال گرانول صنعتی به‌عنوان پایه، از فروشگاه اسپانیایی شارلاو<sup>(۳)</sup> پپرازین خشک با جرم مولکولی ۸۶/۱۴ گرم بر مول به‌عنوان آمین و متانول<sup>(۴)</sup> با جرم مولکولی ۴۶/۰۷ گرم بر مول و درجه خلوص ۹۹/۹٪ به‌عنوان حلال

روش‌های گوناگون و زیادی از جمله جذب فیزیکی، جذب شیمیایی، جذب سطحی، فرایندهای غشایی، تقطیر تبریدی و فرایندهای زیستی به‌منظور جداسازی این گاز توسعه داده شده است که هر کدام برتری‌ها و عیب‌هایی دارند [۷، ۴]. بیش‌ترین شیوه‌های جداسازی کربن دی‌اکسید در حال حاضر، بر اساس جذب فیزیکی یا شیمیایی در یک حلال مناسب استوار است. این حلال‌ها شامل حلال‌های آمینی، هیدروکسیدی و نمک‌های قلیایی شامل پتاسیم کربنات می‌باشد [۶-۷]. از میان این حلال‌ها، جذب توسط حلال‌های آمینی متداول‌تر است. ایجاد فراورده‌های آلاینده محیط‌زیست در صورت به کارگیری حلال‌های آمینی و عدم امکان بازیافت و استفاده دوباره از آمین‌ها، پژوهشگران را بر آن داشته تا آن‌ها را بر روی جاذب‌های جامد تثبیت کنند. جذب بر روی جامد به علت سهولت و هزینه پایین و نیز امکان دست‌یابی به مقادیر حذف بالای کربن دی‌اکسید مورد توجه قرار گرفته است [۹، ۸]. جاذب‌های اصلاح‌یافته ویژگی‌های بسیار دلخواهی از نظر میزان جذب و انتخاب‌پذیری نسبت به جاذب‌های معمولی نشان می‌دهند [۱۱، ۱۰، ۴]. این جاذب‌ها شامل طیف گسترده‌ای از مواد متشکل از ساختارهای آلی، معدنی، بسپار طبیعی و زیست‌بسیار می‌باشند و به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد، کنترل‌پذیری و اندازه روزنه‌های یکنواخت بسیار مورد توجه پژوهشگران می‌باشند که برای این امر جاذب‌ها و آمین‌های گوناگونی مورد استفاده قرار می‌گیرند که نوع جاذب و آمین بسته به شرایط عملیاتی و گازی که باید جذب شود انتخاب می‌شود. جاذب‌های معدنی شامل مواد موجود در طبیعت هستند و بنابراین ارزان و در دسترس می‌باشند [۱۲]. برای افزایش قابلیت‌های اساسی و بهبود برخی از ویژگی‌های جاذب‌های معدنی و رفع نقص‌های محلول‌های آمینی در این جاذب‌ها، مواد آمینی بر روی آن‌ها نشانده می‌شوند و یا ساختار جاذب با آمین اصلاح می‌شود و سپس برای جذب

کربن دی‌اکسید مورد استفاده قرار می‌گیرد. آمین‌های نشانده شده روی پایه‌های جامد دارای برتری‌های محلول‌های آمین هستند با این تفاوت که این نوع از جاذب‌ها مقرون به‌صرفه هستند و قادر به کاهش مصرف انرژی مورد نیاز برای احیاء، افزایش ظرفیت جذب و انتخاب‌پذیری کربن دی‌اکسید هستند. همچنین باعث خوردگی کم‌تر دستگاه می‌شوند و آلودگی محیطی کم‌تری دارند [۱۴-۱۳، ۵]. مطالعه‌های صورت گرفته در زمینه جاذب‌های اصلاح‌یافته آمینی در جدول ۱ ارایه شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که شدت جذب

(۱) Cyclic

(۲) Diamine

(۳) Scharlau chemicals raw material co.

(۴) Methanol

جدول ۱- جاذب‌های اصلاح یافته آمینی، شرایط عملیاتی و ظرفیت جذب آن‌ها

مرجع	q(mg/g)	P(bar)	T(K)	غلظت آمین (%w)	آمین	پایه	نویسنده
[۱۶]	۳/۰۲	۱	۳۴۸	۷۵	PEI	MCM-41	زو و همکاران <sup>(۱)</sup>
	۲/۰۵	۰/۱	۳۴۸	۵۰	PEI	MCM-41	
[۱۷]	۲/۹۳	۰/۰۵	۲۹۸	۷۷	DEA	PE <sup>(۳)</sup> -MCM-41	فرانکی و همکاران <sup>(۲)</sup>
	۲/۸۱	۰/۰۵	۲۹۸	۷۳	DEA	PE-MCM-41	
[۱۸]	۳/۲۳	۰/۰۵	۳۴۸	۵۰	TEPA	SBA-15	یو و همکاران <sup>(۴)</sup>
[۱۹]	۱/۰	۰/۱۵	۳۰۳	۱۰	MEA	Zeolite 13X	جاده‌او و همکاران <sup>(۵)</sup>
[۲۰]	۱/۹۵	۰/۰۵	۳۴۸	۵۰	PEI	KIT-6	سان و همکاران <sup>(۶)</sup>
[۲۱]	۲/۴	۱	۳۴۸	۴۰	PEI	Silica	دراگ و همکاران <sup>(۷)</sup>
[۱۸]	۴/۵۴	۰/۰۵	۳۴۸	۵۰	TEPA	MCM-41	یو و همکاران
[۲۲]	۱۴/۰۳	۰/۱۵	۳۴۳	۴۱	TPEA	PMMA	لی و همکاران <sup>(۸)</sup>
[۲۳]	۳/۰	۰/۱۰	۲۹۸	۲۹	DBU	PMMA	گری و همکاران <sup>(۹)</sup>
[۲۴]	۳/۱۸	۰/۱۵	۳۴۸	۵۰	PEI	SBA-15	ما و همکاران <sup>(۱۰)</sup>
[۲۵]	۲/۰۸	۰/۱۰	۳۰۳	۳۸	TEPA	Zeolit $\beta$	فیشر و همکاران <sup>(۱۱)</sup>
[۲۶]	۴/۲۷	۰/۱۵	۳۳۳	۵۰	TEPA	Zeolite Y60	سو و همکاران <sup>(۱۲)</sup>
[۱۳]	۱/۲۷	-	۳۰۸	۳۸	DEA	Activated Alumina	اوتا و حامد <sup>(۱۳)</sup>

Lee et al. (۸) .Drage et al. (۷) .Son et al. (۶) .Jadhav et al. (۵) .Yue et al. (۴) .Pore-expanded (۳) .Franchi et al. (۲) .Xu et al. (۱)  
Auta and Hamed (۱۳) .Su et al. (۱۲) .Fisher et al. (۱۱) .Ma et al. (۱۰) .Gray et al. (۹)

افزوده شد و روی هم‌زن برای مدت دو ساعت با سرعت ۵ دور بر دقیقه در دمای ۳۵ درجه سلسیوس هم‌زده شد. با استفاده از یک دماسنج جیوه‌ای دمای محلول کنترل شد. دوغاب آماده شده توسط کاغذ صافی صاف شده و با متانول شست و شو داده شد. پس از آن در آون برای مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد تا متانول به‌طور کامل تبخیر شود. برای تهیه نمونه‌های ۲٪، ۳٪ و ۴٪ وزنی، فرایند با حل کردن ۲، ۳ و ۴ گرم پپیرازین در ۹۸، ۹۷ و ۹۶ گرم متانول تکرار شد.

#### دستگاه جذب

دستگاه استفاده‌شده برای انجام آزمایش‌ها شامل یک راکتور ناپیوسته از جنس فولاد ضد زنگ (به طول ۹ سانتی‌متر، شعاع درونی ۳ سانتی‌متر و حجم درونی ۲۵۴/۳۴ سانتی‌متر مکعب)، کپسول گاز خالص کربن دی‌اکسید، شیرهای تنظیم فشار و گاز، هیتر، مخزن

از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. از آب مقطر برای شست و شوی مواد استفاده شد. همچنین گاز کربن دی‌اکسید مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها به‌صورت به تقریب خالص (۹۹/۹۹٪) می‌باشد که توسط شرکت سیلان گاز تهران تأمین شد.

#### روش اصلاح جاذب

جاذب‌های اصلاح یافته به روش آغشته‌سازی تهیه شدند. برای این منظور، نخست پایه‌های انتخاب‌شده (زئولیت ۱۳X و آلومینا ای فعال) با آب مقطر چندین بار شست‌وشو داده شدند و در آون برای مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شدند. سپس غلظت‌های متفاوتی از پپیرازین (۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ وزنی) تهیه شد. برای تهیه نمونه ۱٪ وزنی، یک گرم پپیرازین به ۹۹ گرم متانول افزوده شد و روی استیرر به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد تا پپیرازین به‌طور کامل حل شود، سپس ۵ گرم پایه به محلول

مخلوط شونده، فشارسنج و یک صفحه‌نمایش دیجیتال می‌باشد. راکتور دستگاه توانایی کنترل پارامترهای اصلی مؤثر در فرایند حذف

خروجی گاز را باز کرده تا کربن دی‌اکسید باقی‌مانده درون محفظه خارج شود. سپس درب محفظه باز شد و جاذب مصرف شده خارج شد و دستگاه برای آزمایش بعدی تمیز و به طور کامل آب‌بندی شد. این روند برای مرحله‌های گوناگون تکرار شد.

### آزمایش‌های تجربی جذب

آزمایش‌های تجربی جذب در یک راکتور آزمایشگاهی انجام شده است. تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل دما، فشار، غلظت محلول پیپرازین، مقدار جاذب و اندازه ذره‌ها برای به دست آوردن بیش‌ترین میزان جذب کربن دی‌اکسید توسط جاذب‌های اصلاح یافته زئولیت ۱۳X و آلومینای فعال مورد بررسی قرار گرفت. اثر دماهای گوناگون با مقدارهای ۲۵، ۴۵، ۶۵ و ۸۵ درجه سلسیوس، اثر فشارهای متفاوت با مقدارهای ۲، ۴، ۶ و ۸ بار، اثر غلظت‌های گوناگون محلول پیپرازین با مقدارهای ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ وزنی، اثر مقدار جاذب با مقدارهای ۱/۵، ۱ و ۲ گرم و اثر اندازه ذره‌ها با مقدارهای ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۸۰۰ میکرون مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. اثر پارامترهای ذکر شده با ثابت نگه‌داشتن همه پارامترها و تغییر دادن یکی از آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

**تأثیر مقدار جاذب:** آزمایش‌ها در چهار مقدار گوناگون جاذب ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم برای تعیین میزان جذب و وزن بهینه جاذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۵ بار انجام شدند.

**تأثیر اندازه ذره‌ها:** هنگامی که جاذب در بستر راکتور قرار می‌گیرد، عملکرد جاذب در برابر واکنش مولکول‌های گاز کربن دی‌اکسید و مولکول‌های جاذب در اندازه‌های گوناگون متفاوت می‌باشد. طبق اصول اولیه انتقال جرم، ذره‌ها با سطح مقطع و اندازه متفاوت، زمان و سرعت متفاوتی برای رسیدن به تعادل شیمیایی و فیزیکی دارند. این که مشخص شود جاذب‌های آلومینای فعال و زئولیت نیز مطابق با همین رفتار و اصول واکنش می‌دهند امری است که منجر به انتخاب مقدارهای اندازه ذره‌های ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۸۰۰ میکرون شد. نخست گرانول‌های زئولیت 13X و آلومینای فعال در هاون خردشده و سپس از الک‌های متوالی برای اندازه بندی عبور داده شدند. آزمایش‌ها برای مطالعه اثر اندازه ذره‌ها بر میزان جذب و اندازه بهینه جاذب، در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار و مقدار گرم ۱ انجام شد.



شکل ۱- دستگاه جذب سطحی کربن دی‌اکسید.

کربن دی‌اکسید از هوا نظیر دما، فشار و میزان واکنش‌دهنده‌ها را دارد. درب این محفظه به گونه‌ای طراحی شده است که محیط به طور کامل ایزوله باشد و اتلاف گاز در زمان فرایند به کم‌ترین میزان ممکن برسد. جاذب مورد نظر نیز در داخل یک سل توری در محل تعبیه شده در داخل محفظه قرار می‌گیرد. این محفظه به یک پنل کنترلی برای نمایش دما و فشار درونی در زمان فرایند متصل است. دستگاه آزمایش در شکل ۱ نمایش داده شده است.

### روش انجام آزمایش

برای انجام آزمایش‌های تجربی در ابتدای هر آزمایش، دما و فشار با مقدارهای مشخص تنظیم شدند. سپس مواد مورد استفاده در آزمایش، بیرون از راکتور و با ترازوی دیجیتال اندازه‌گیری شده و به درون سل راکتور ریخته شد، سل درون راکتور قرار گرفت و درب محفظه محکم بسته شد. سپس با استفاده از فشارسنج نصب شده بر روی کپسول گاز، فشار گاز ورودی روی مقدار اولیه موردنظر تنظیم شد. پس از ورود گاز کربن دی‌اکسید و رسیدن فشار درونی محفظه به مقدار موردنظر، کلیه شیرهای ورود و خروج گاز بسته و اجازه داده شد تا با گذشت زمان فرایند جذب به آرامی و برای مدت یک ساعت و ذخیره‌سازی ۳۶۰۰ داده دما، فشار و زمان انجام شود. ثبت فشار درونی در زمان‌های گوناگون ادامه داشت تا جایی که فشار به تقریب به مقدار ثابتی رسید. تغییر نکردن فشار نشان‌دهنده این است که فرایند جذب به پایان رسیده است؛ بنابراین شیرهای

تأثیر غلظت محلول پپیرازین: نخست پایه‌ها با روشی که در قسمت تهیه جاذب‌های اصلاح یافته توضیح داده شد، آماده شدند و سپس آزمایش‌ها برای بررسی اثر غلظت محلول پپیرازین بر میزان جذب و تعیین غلظت بهینه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار، مقدار گرم ۱ و اندازه ذره‌های ۲۰۰ میکرون انجام شدند.

جدول ۲- متغیرهای عملیاتی و مقدارهای آن‌ها.

نام متغیر	مقدار متغیر				واحد متغیر
مقدار جاذب (m)	۰/۵	۱	۱/۵	۲	گرم
اندازه ذرات (S)	۲۰۰	۳۰۰	۵۰۰	۸۰۰	میکرومتر
غلظت محلول (C)	۱	۲	۳	۴	% وزنی
دما (T)	۲۵	۴۵	۶۵	۸۵	سلسیوس
فشار (P)	۲	۴	۶	۸	بار

که در آن‌ها  $q_e$  ظرفیت جذب برحسب میلی گرم بر گرم،  $P_i$  فشار اولیه برحسب بار،  $P_e$  فشار تعادلی برحسب بار،  $P_f$  فشار پایانی برحسب بار،  $V$  حجم راکتور برحسب لیتر،  $M_{CO_2}$  جرم مولکولی کربن دی‌اکسید،  $R$  ثابت جهانی گازها برحسب  $(L.mbar.mol^{-1}.K)$ ،  $T$  دما برحسب کلون و  $m$  جرم جاذب برحسب گرم می‌باشند.

### نتیجه‌ها و بحث

آنالیز XRD در محدوده  $2\theta$  بین ۴ تا ۸۴ درجه برای بررسی ترکیب و ساختار بلوری جاذب‌ها و شناسایی فازهای آن‌ها انجام شد. برای انجام آنالیزها از دستگاه XRD مدل STOE STADI-MP Germany با تابش  $Cu-K\alpha$  با ولتاژ ۴۰ kv و جریان ۳۰ mA استفاده شد. همچنین آنالیز فازی با نرم‌افزار Pluse High Score X' Pert انجام شد. الگوی XRD آلومینای فعال پیش و پس از اصلاح با پپیرازین در شکل ۲ آمده است. نتیجه‌های آنالیز پرتو ایکس نشان داد که نمونه آلومینای فعال یک‌فاز اصلی با فرمول تجربی  $Al_2O_3$  و فرمول شیمیایی  $AlO(OH)$  دارد. پیک‌های پراش نمونه آلومینای فعال به شکل اورتورومبیک<sup>(۱)</sup> با پارامترهای کریستالوگرافی ( $a=3/6936 \text{ \AA}$ ،  $b=12/2140 \text{ \AA}$  و  $c=2/8679 \text{ \AA}$ ) می‌باشند و با نمونه استاندارد به طور کامل مطابقت دارد و هیچ پیکی که نشان از ناخالصی باشد در الگو دیده نمی‌شود. در این الگو، پیک‌های تند و تیز نشان از ساختار بلوری آلومینای فعال دارد. مهم‌ترین پیک‌ها در الگوی نشان داده شده مربوط به  $2\theta$  های  $28/250$ ،  $14/535$ ،  $28/250$ ،  $72/170$  و  $65/30$ ،  $64/255$ ،  $55/530$ ،  $49/380$ ،  $38/470$ .

تأثیر دما: با استفاده از مقدار ۱ گرم جاذب، فشار ۵ بار و اندازه ذره‌های ۲۰۰ میکرون، تأثیر دما بر میزان جذب و دمای بهینه عملیات جذب بررسی شد. با توجه به کارهای پیشین انجام شده در این زمینه و علاقه به داشتن اطلاعات بیش‌تر در دماهای بالاتر، مقدارهای دما ۲۵، ۴۵، ۶۵ و ۸۵ درجه سلسیوس انتخاب شدند.

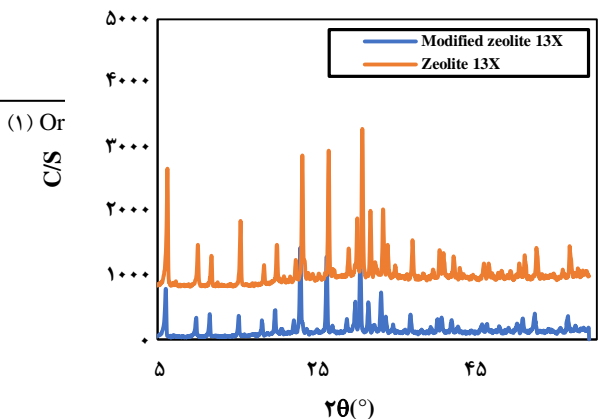
تأثیر فشار: با توجه به این‌که فرایند جذب سطحی کربن دی‌اکسید وابسته به تغییرهای فشار می‌باشد، مطالعه اثر فشارهای گوناگون با مقدارهای ۲، ۴، ۶ و ۸ بار بر میزان جذب و فشار بهینه عملیات جذب در دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار ۱ گرم جاذب و اندازه ذره‌های ۲۰۰ میکرون انجام شد. تعیین نوع هم‌دما جذب در شناخت ویژگی‌های یک جاذب نقش کلیدی دارد. این‌که رفتار جاذب متناسب با کدام نوع هم‌دما می‌باشد وابسته به نوع رفتار آن در فشارهای بالا و پایین می‌باشد.

تجزیه و تحلیل داده‌های آزمایشگاهی به کمک نرم‌افزار متلب انجام شد. با شرایط آزمایشگاهی یاد شده بهترین نتیجه‌ها به صورت الف) مقدار جاذب ۱ گرم، ب) اندازه ذره‌های ۲۰۰ میکرون، ج) غلظت محلول پپیرازین ۲٪ وزنی، چ) دمای ۲۵ درجه سلسیوس و د) فشار ۸ بار به دست آمدند. در جدول ۲ متغیرهای عملیاتی و مقدار آن‌ها آورده شده است. ظرفیت و درصد جذب جاذب‌ها از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شدند [۳۱]:

$$q_e = \frac{(P_i - P_e) V M_{CO_2}}{R T m} \times 1000 \quad (1)$$

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (2)$$

نشان می‌دهد که زئولیت 13X دارای یک‌فاز اصلی بی شکل با فرمول ساختاری  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2408.8,6.7 \text{H}_2\text{O}$  و یک‌فاز فرعی کوآرتز سیلیس



شکل ۳- الگوی XRD زئولیت 13X پیش و پس از اصلاح با پیرازین.

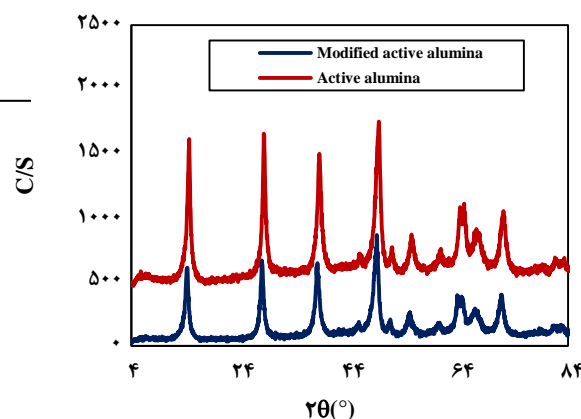
کربن دی‌اکسید متعلق به غلظت ۲٪ می‌باشد. با افزایش غلظت، سایت‌های خالی جاذب‌ها پر می‌شوند و افزایش غلظت تا جایی که سایت‌های فعال خالی وجود دارد باعث افزایش جذب می‌شود و از آن به بعد روند کاهشی دارد. در درصدهای پایین محلول پیرازین، جذب به صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شود و فضای نفوذ کربن دی‌اکسید به پایه وجود دارد؛ اما در درصدهای بالا، مولکول‌های پیرازین روی هم نشسته و مکان‌های جذبی فعال روی سطح جاذب‌ها توسط مقدار زیاد پیرازین احاطه می‌شوند و در نتیجه ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید کاهش می‌یابد و همچنین این امر باعث جذب نشدن کربن دی‌اکسید توسط پایه می‌شود که در این صورت، جذب فقط با پیرازین صورت گرفته است. هرچقدر پیرازین افزایش پیدا کند خلل و فرج پر شده و در میزان جذب تأثیری ندارد. بنابراین در غلظت ۲٪ وزنی، جذب هم‌زمان به صورت فیزیکی توسط پایه و شیمیایی توسط پیرازین انجام می‌شود.

#### تأثیر اندازه ذره‌های جاذب

اثر اندازه ذره‌های آلومینای فعال و زئولیت 13X بر روی شدت جذب کربن دی‌اکسید و به دست آوردن اندازه بهینه در شرایط (دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار، مقدار یک گرم جاذب) بررسی شد. اندازه‌های ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۸۰۰ میکرون انتخاب شدند که با خرد کردن گرانول‌های جاذب‌ها در هاون و سپس عبور آن‌ها از الک‌های متوالی

می‌باشند. پس از اصلاح با پیرازین، هیچ تغییری در الگوی XRD آلومینای فعال ایجاد نشده است.

الگوی به دست آمده از XRD برای زئولیت 13X و زئولیت 13X اصلاح شده در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌های پرتو ایکس



شکل ۲- الگوی XRD آلومینای فعال پیش و پس از اصلاح با پیرازین.

با فرمول ساختاری  $\text{SiO}_2$  می‌باشد. پیک‌های پراش نمونه زئولیت 13X به شکل مکعبی با پارامترهای کریستالوگرافی ( $a = 24/6760 \text{ \AA}$ ,  $b = 24/6760 \text{ \AA}$ ,  $c = 24/6760 \text{ \AA}$ ) می‌باشند و با نمونه استاندارد به طور کامل مطابقت دارد و هیچ پیکی که نشان از ناخالصی باشد در الگو دیده نمی‌شود. پیک‌های زیاد و تند و تیز نشان از ساختار بلوری و کریستالینیته بالای زئولیت 13X دارد. پس از اصلاح با پیرازین، هیچ تغییری در الگوی XRD آلومینای فعال و زئولیت 13X ایجاد نشده است. در واقع اصلاح با آمین هیچ تأثیری بر ساختار و بلورینگی جاذب‌ها نداشته است و پیک‌های اصلی بدون تغییر باقی‌مانده‌اند اما شدت پیک‌ها کاهش یافته‌اند که این به دلیل پر شدن نسبی روزنه‌ها و کاهش نظم ساختاری روزنه‌ها در ساختار ماده است و این تأیید می‌کند که پیرازین با موفقیت روی آلومینای فعال و زئولیت 13X بارگذاری شده است [۱۹].

#### تأثیر درصد محلول پیرازین بر شدت جذب

آزمایش‌ها برای بررسی اثر غلظت محلول پیرازین بر شدت جذب کربن دی‌اکسید و به دست آوردن غلظت بهینه در شرایط (دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار، اندازه ذره‌های ۲۰۰ میکرون، مقدار یک گرم جاذب) انجام شد. غلظت‌های ۱٪، ۲٪، ۳٪ و ۴٪ وزنی از پیرازین آماده شدند. نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۴ آمده است. نتیجه‌ها نشان داد که بیش‌ترین میزان جذب



با کاهش اندازه ذره‌ها، خلل و فرج ریز در ذره‌های کوچک‌تر نسبت به ذره‌های بزرگ‌تر افزایش می‌یابد و باعث افزایش میزان جذب می‌شود. با توجه به این که اندازه ذره‌های و مساحت سطح ذره‌ها در زمان رسیدن به تعادل بسیار مهم است. بر طبق

شکل ۶ - اثر مقدار آلومینای فعال و زئولیت 13X بر شدت جذب کربن دی‌اکسید.

قانون‌های انتقال جرم هر چه مساحت سطح ذره کوچک‌تر باشد سریع‌تر به تعادل می‌رسد و انتقال جرم از گاز به جامد اتفاق می‌افتد. بنابراین اندازه ۲۰۰ میکرون به‌عنوان اندازه بهینه برای ذره‌های جاذب‌ها انتخاب شد.

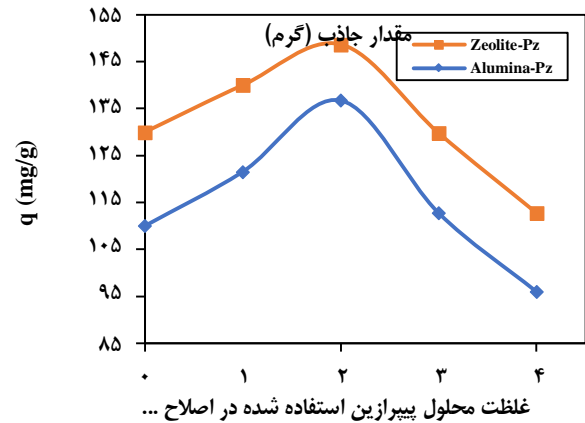
#### تأثیر مقدار جاذب

آزمایش‌ها در ۴ مقدار گوناگون ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم برای بررسی اثر مقدار آلومینای فعال و زئولیت 13X بر روی شدت جذب کربن دی‌اکسید و به دست آوردن وزن بهینه جاذب در شرایط (دمای ۲۵ درجه سلسیوس، فشار ۵ بار) انجام شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده در شکل ۶ ارائه شده است. با افزایش مقدار جاذب‌ها تعداد سایت‌های آزاد برای جذب افزایش می‌یابد تا جایی که همه مولکول‌های کربن دی‌اکسید جذب سایت‌های فعال موجود بر سطح جاذب‌ها می‌شوند. در مقدارهای بالا، مقدار افت فشار بیش‌تر است ولی با توجه این که معیار، شدت جذب می‌باشد، در گرم‌های بیش‌تر، شدت جذب که مقدار کربن دی‌اکسید جذب‌شده بر گرم جاذب می‌باشد، کاهش می‌یابد. همان‌گونه که شکل‌ها نشان می‌دهند، میزان جذب با کاهش مقدار جاذب افزایش می‌یابد. در گرم‌های پایین، سطح جاذبی که در معرض کربن دی‌اکسید است، زیاد می‌باشد و این باعث می‌شود که گاز کربن دی‌اکسید بتواند در سطح‌های بیش‌تر به ازای گرم جاذب نفوذ کرده و جذب را افزایش بدهد. در آزمایش‌هایی که مقدار جاذب زیاد بوده، کربن دی‌اکسید را جذب کرده و مانع نفوذ کربن دی‌اکسید به لایه‌های دیگر جاذب می‌شود؛ بنابراین مقدار ۱ گرم به‌عنوان وزن بهینه انتخاب شد.

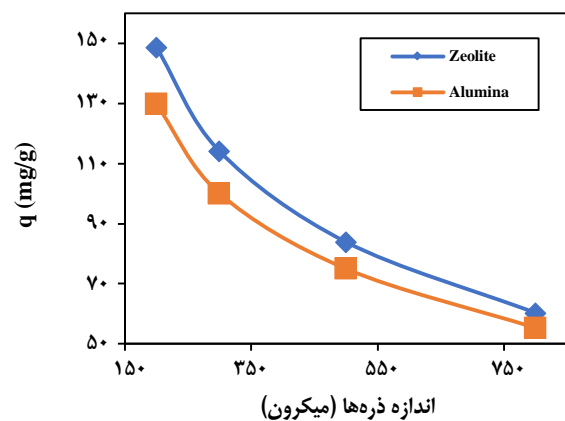
#### تأثیر دما بر شدت جذب

در این مرحله، شدت جذب کربن دی‌اکسید در دماهای ۲۵، ۴۵، ۶۵ و ۸۵ درجه سلسیوس و با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها (فشار ۵ بار، مقدار یک گرم جاذب، اندازه ذره‌های ۲۰۰ میکرون و

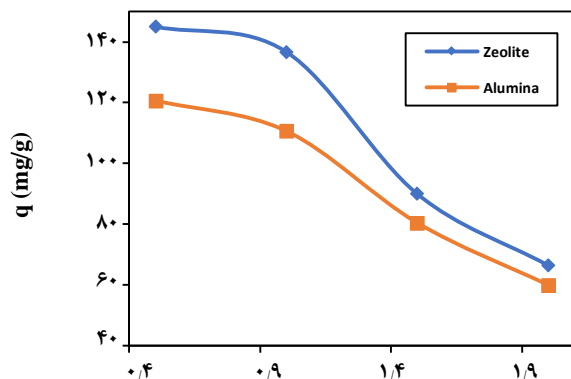
آماده شدند. همان‌گونه که از شکل ۵ مشخص است، با افزایش اندازه ذره‌ها، شدت جذب کربن دی‌اکسید کاهش می‌یابد، زیرا سطح و زمان تماس ذره‌های آلومینای فعال و زئولیت 13X با کربن دی‌اکسید، با افزایش اندازه کاهش می‌یابد. همچنین



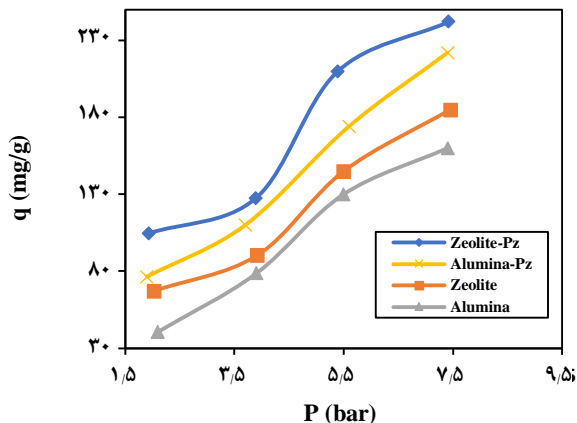
شکل ۴- اثر غلظت محلول پیرازین بر شدت جذب کربن دی‌اکسید توسط آلومینای فعال و زئولیت 13X.



شکل ۵- اثر اندازه ذره‌های آلومینای فعال و زئولیت 13X بر شدت جذب کربن دی‌اکسید.



کربن دی‌اکسید، کاهش می‌یابد و در دمای پایین‌تر میزان جذب بیشتری دیده می‌شود که یکی از ویژگی‌های جذب سطحی فیزیکی است، زیرا در دماهای بالاتر تحرک و آشفتگی مولکول‌های گاز بیشتر می‌شود و کمتر روی سطح جاذب می‌نشینند، از سویی

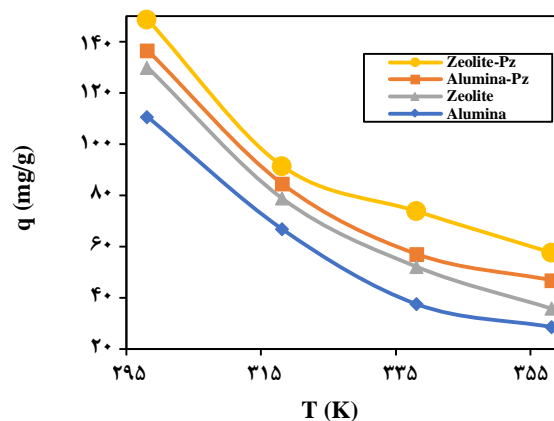


شکل ۸- اثر فشار بر شدت جذب کربن دی‌اکسید توسط آلومینای فعال، آلومینای فعال اصلاح‌شده، زئولیت 13X و زئولیت 13X اصلاح‌شده.

شرایط بهینه انجام شد. افزایش فشار باعث رسیدن سریع‌تر جاذب به جذب تعادلی می‌شود. مولکول‌های کربن دی‌اکسید در فشار بالاتر سریع‌تر به سطح جاذب رسیده و واکنش انجام می‌شود. با توجه به این که جذب سطحی کربن دی‌اکسید توسط جاذب‌های اصلاح یافته گرمازا می‌باشد، افزایش فشار اثر مثبت بر آن دارد. همان‌گونه که از نتیجه‌های نشان داده شده در شکل ۸ مشخص است، با افزایش فشار، شدت جذب افزایش یافته است و فشار، تأثیر مثبتی بر میزان جذب داشته است. چرا که در نتیجه افزایش فشار شانس برخورد ذره‌های گاز با سطح جاذب افزایش می‌یابد. سرانجام فشار ۸ بار برای رسیدن به بالاترین ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید به دست آمد. مقایسه ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید روی آلومینای فعال، آلومینای فعال اصلاح‌شده، زئولیت 13X و زئولیت 13X اصلاح‌شده در شرایط یکسان نشان داد که جاذب‌های اصلاح یافته میزان جذب بیشتری دارند و پس از اصلاح، شدت جذب کربن دی‌اکسید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۸ بار برای آلومینای فعال از مقدار ۱۶۶/۵۱۶ به ۲۲۲/۰۰۸ میلی‌گرم بر گرم و برای زئولیت 13X از مقدار ۱۹۳/۸۴۴ به ۲۴۲/۰۸۴ میلی‌گرم بر گرم افزایش یافت.

#### بررسی زمان جذب

غلظت محلول پیرازیت ۲ درصد) بررسی شد. همچنین دمای بهینه تعیین شد. از آنجا که جذب سطحی به طور معمول گرمازا است، انتظار می‌رود که در دماهای پایین‌تر بهتر انجام شود. همان‌گونه که از نتیجه‌ها نشان داده شده در شکل ۷ پیداست، با افزایش دما میزان جذب



شکل ۷- اثر دما بر شدت جذب کربن دی‌اکسید توسط آلومینای فعال، آلومینای فعال اصلاح‌شده، زئولیت 13X و زئولیت 13X اصلاح‌شده.

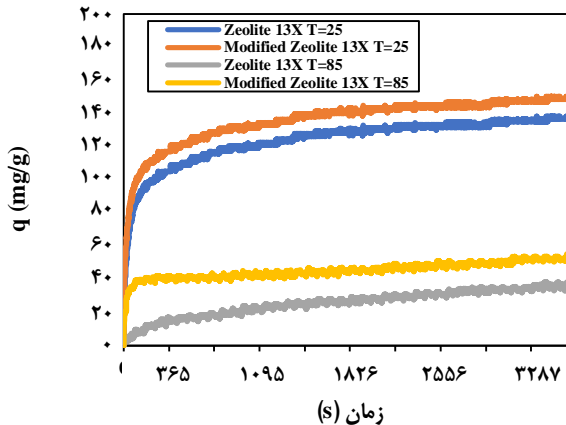
کاهش دمای بیش از حد برای افزایش مقدار جذب نیز مناسب نیست، زیرا در دماهای خیلی پایین مولکول‌ها تحرک لازم برای انتقال جرم و نفوذ به درون روزه‌های جاذب را ندارند و کاهش دما مشکل‌های عملیاتی و اقتصادی خاص خود را دارد، بنابراین باید برای دما یک مقدار بهینه در نظر گرفت که با توجه به شرایط انجام آزمایش‌ها، دمای ۲۵ درجه سلسیوس به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. گفتنی است که ارتباط دما با درصد حذف خطی نیست. شدت جذب کربن دی‌اکسید در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۵ بار برای آلومینای فعال پیش از اصلاح و بعد از اصلاح به ترتیب مقدارهای ۱۱۰/۶۸۶ میلی‌گرم بر گرم، ۱۳۶/۷۳۴ میلی‌گرم بر گرم و برای زئولیت 13X و زئولیت 13X اصلاح‌شده به ترتیب مقدارهای ۱۳۰/۴۵۶ میلی‌گرم بر گرم، و ۱۴۸/۷۲۵ میلی‌گرم بر گرم به دست آمدند که نشان‌دهنده افزایش شدت جذب بعد از اصلاح جاذب‌ها می‌باشد.

#### تأثیر فشار بر شدت جذب

آزمایش‌ها در ۴ فشار گوناگون ۲، ۴، ۶ و ۸ بار با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها (دمای ۲۵ درجه سلسیوس، مقدار یک گرم جاذب، اندازه ذرات ۲۰۰ میکرون، غلظت محلول پیرازیت ۲ درصد وزنی) برای بررسی اثر فشار بر شدت جذب کربن دی‌اکسید و به دست آوردن



در دماهای ۲۵ و ۸۵ درجه سلسیوس و شکل ۱۰ تأثیر زمان بر جذب کربن دی‌اکسید روی زئولیت 13X و زئولیت اصلاح 13X یافته در دماهای ۲۵ و ۸۵ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از شکل‌ها مشخص است شیب نمودار در ۲۰ دقیقه آغازین فرایند



شکل ۱۰- اثر زمان جذب بر شدت جذب کربن دی‌اکسید توسط زئولیت 13X و زئولیت اصلاح‌شده در دماهای ۲۵ و ۸۵ سلسیوس.

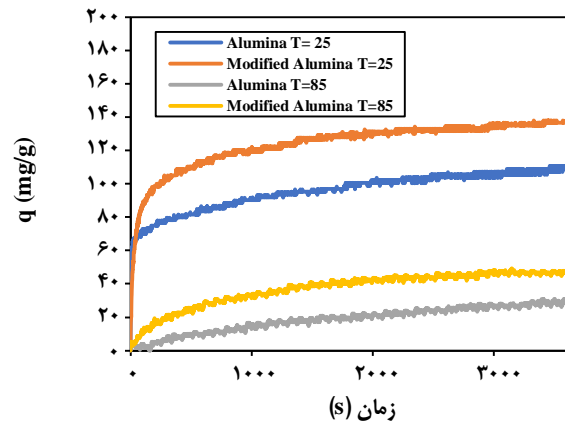
اصلاح یافته با پپرازین در یک راکتور ناپیوسته انجام شد و تأثیر پارامترهای گوناگون مانند دما، فشار، مقدار جاذب، اندازه ذره‌ها و غلظت محلول پپرازین بر این فرایند بررسی شد. با استفاده از نرم‌افزار متلب تأثیر پارامترهای مورد آزمایش برای تعیین شرایط بهینه و بررسی هر یک مورد بازبینی قرار گرفت. مطالعاتی به‌منظور بررسی پارامترهای گوناگون، طراحی و عملکرد فرایند جذب بستر ثابت صورت پذیرفت که نتیجه‌ها نشان داد:

۱- با کاهش مقدار جاذب، شدت جذب که مقدار کربن دی‌اکسید جذب شده بر گرم جاذب می‌باشد، افزایش یافت، زیرا سطح جاذبی که در معرض کربن دی‌اکسید است افزایش می‌یابد و این باعث می‌شود که گاز کربن دی‌اکسید بتواند در سطح‌های بیش‌تر به ازای گرم جاذب نفوذ کرده و جذب را افزایش بدهد.

۲- با کاهش اندازه ذره‌ها، منحنی جذب کربن دی‌اکسید شیب بیشتری یافت و ظرفیت جذب افزایش یافت که این به علت آن است که هرچه اندازه ذره‌های ریزتر باشد، واکنش سریع‌تر انجام شده و سطح تماس افزایش می‌یابد. در واقع در ذره‌های ریزتر، تعادل زودتر به دست می‌آید.

۳- افزایش دما به شدت به گرماگیر و گرمازا بودن فرایند و به دنبال آن فیزیکی و شیمیایی بودن جذب وابسته است و با توجه

سرعت جذب یکی از مهم‌ترین فاکتورهایی است که در آزمایش‌های جذب در محیط‌های آزمایشگاهی مورد توجه قرار می‌گیرد و باید وابستگی به زمان در این سامانه‌ها تحت شرایط گوناگون فرایند تعیین شود. شکل ۹ تأثیر زمان بر جذب کربن دی‌اکسید روی آلومینای فعال و آلومینای فعال اصلاح یافته



شکل ۹- اثر زمان جذب بر شدت جذب کربن دی‌اکسید توسط آلومینای فعال و آلومینای فعال اصلاح‌شده در دماهای ۲۵ و ۸۵ سلسیوس.

بسیار زیاد است و این به دلیل سرعت جذب بالای کربن دی‌اکسید توسط جاذب‌هاست. میزان زیاد فضای خالی روی جاذب‌ها در ابتدای فرایند باعث جذب سریع می‌شود. از ۲۰ دقیقه تا ۶۰ دقیقه در ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید تغییر خاصی دیده نشده است. پس زمان ۱ ساعت می‌تواند زمان کافی برای رسیدن به تعادل در نظر گرفته شود.

#### درصد افزایش جذب

با توجه به اینکه اصلاح جاذب‌ها باعث افزایش شدت جذب آن‌ها می‌شود و این افزایش در دماهای گوناگون متفاوت می‌باشد و جاذب‌ها در دماهای گوناگون عملکرد متفاوتی دارند، در نتیجه نتیجه‌ها در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که در دمای بالا افزایش شدت جذب نسبت به دمای پایین بیش‌تر می‌باشد. در دمای بالا کربن دی‌اکسید با پپرازین واکنش داده و باعث افزایش شدت جذب شده است. این در حالی است که قبل از اصلاح پایه‌ها جذب کم‌تری دارند.

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش بررسی تجربی و آزمایشگاهی جذب سطحی کربن دی‌اکسید بر روی جاذب‌های آلومینای فعال و زئولیت 13X

در فشارهای بالاتر نزدیک تر شدن بیش تر مولکول های گاز را به سطح جاذب به دنبال دارد.

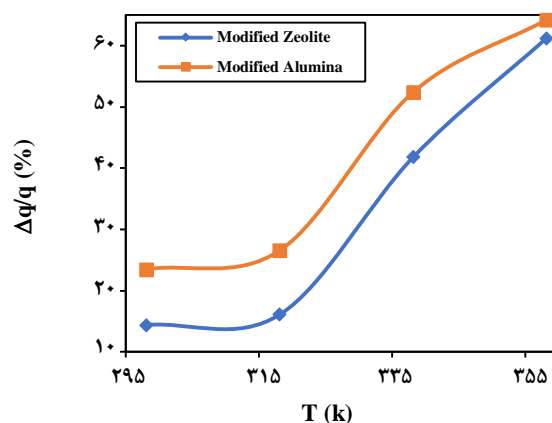
۵- در زمینه افزایش غلظت و درصد محلول پپرازین در اصلاح جاذب های آلومینای فعال و زئولیت 13X، مقدار بهینه در نظر گرفته می شود،

چراکه مولکول های پپرازین با افزایش از یک مقدار، روزه های پایه ها را به طور کامل پر کرده و افزایش غلظت، بهبود ظرفیت جذب را به دنبال ندارد.

۶- در حالت کلی جاذب زئولیت 13X اصلاح یافته در مقایسه با آلومینای فعال اصلاح یافته دارای میزان جذب بالاتری می باشد، ولی اصلاح سطح میزان جذب آلومینای فعال را بیش تر افزایش داده است. این امر می تواند ناشی از قدرت بیش تر آلومینای فعال برای پذیرش پپرازین در سطح خود باشد.

به گرمازا بودن فرایند صورت گرفته، افزایش دما باعث کاهش ظرفیت کربن جذب دی اکسید شده است. همچنین در دماهای بالاتر تحرک و آشفته گی مولکول های گاز بیش تر می شود و کم تر روی سطح جاذب می نشینند.

۴- افزایش فشار به طور کلی افزایش و بهبود ظرفیت جذب کربن دی اکسید در جاذب ها را به دنبال داشته است، چراکه



شکل ۱۱- درصد افزایش ظرفیت جذب جاذب های اصلاح شده در دماهای گوناگون.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۶/۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۱۷

## مراجع

- [1] Amiri, M., Shahhosseini, S., Ghaemi, A., Optimization of CO<sub>2</sub> Capture Process from Simulated Flue Gas by Dry Regenerable Alkali Metal Carbonate Based Adsorbent Using Response Surface Methodology, *Energy & Fuels*, **31**: 5286-5296 (2017).
- [2] Fashi F., Ghaemi A., Moradi P., Piperazine-Modified Activated Alumina as a Novel Promising Candidate for CO<sub>2</sub> Capture: Experimental and Modeling, *Greenhouse Gases: Science and Technology*, online published, 21 November (2018).
- [3] Naeem S., Ghaemi A., Shahhosseini S., Experimental Investigation of CO<sub>2</sub> Capture Using Sodium Hydroxide Particles in a Fluidized Bed, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **33**: 1278-1285 (2016).
- [4] Pashaei H., Ghaemi A., Nasiri M., Heydarifard M., Experimental Investigation of the Effect of Nano Heavy Metal Oxide Particles in Piperazine Solution on CO<sub>2</sub> Absorption Using Stirrer Bubble Column, *Energy & Fuels*, **32** (2): 2037-2052 (2018).
- [5] Naeem S., Shahhosseini Sh., Ghaemi A., Simulation of CO<sub>2</sub> Capture Using Sodium Hydroxide Solid Sorbent in a Fluidized Bed Reactor by a Multi-Layer Perceptron Neural Network, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **31**: 305-312 (2016).

- [6] Pashaei H., Ghaemi A., Nasiri M., [Experimental Investigation of CO<sub>2</sub> Removal Using Piperazine Solution in a Stirrer Bubble Column](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **63**: 226-240 (2017).
- [7] Pashaei H., Ghaemi A. Nasiri M., [Modeling and Experimental Study on the Solubility and Mass Transfer of CO<sub>2</sub> Into Aqueous DEA Solution Using a Stirrer Bubble Column](#), *RSC Advances*, **6**: 108075-108092(2016).
- [۸] مرضیه مهدی زاده، احد قائمی، مدل‌سازی و شبیه‌سازی ستون بسترثابت جذب واکنش‌دار کربن‌دی‌اکسید توسط پلی‌اسپارتامید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۸: صفحه ۱۸۹ تا ۱۹۸ (۱۳۹۸).
- [9] Zhang G., Zhao P., Hao L., Xu Y., [Amine-Modified SBA-15 \(P\): A Promising Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture](#), *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **24**: 22-33 (2018).
- [10] Tan Y.L., Islam M.A., Asif M., Hameed B.H., [Adsorption of Carbon Dioxide by Sodium Hydroxide-Modified Granular Coconut Shell Activated Carbon in a Fixed Bed](#). *Energy*, **77**: 926-931 (2014).
- [11] Minju N., Abhilash P., Balagopal N. Nair A., [Amine Impregnated Porous Silica Gel Sorbents Synthesized From Water–Glass Precursors for CO<sub>2</sub> Capturing](#), *Chemical Engineering Journal*, **269**: 335-342 (2015).
- [12] Lara Y., Romeo L.M., [Amine-impregnated Alumina Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture. Lessons learned](#). *Energy Procedia*, **114**: 2372-2379 (2017).
- [13] Auta M., Hameed B., [Adsorption of Carbon Dioxide by Diethanolamine Activated Alumina Beads in a Fixed Bed](#), *Chemical Engineering Journal*, **253**: 350-355 (2014).
- [14] Bansawal, A., Kumar, V., Pillewan, P., Labhsetwar, N., Biniwale, R., & Rayalu, S., [Functionalised Adsorbents for Carbon dioxide Capture, in Materials Challenges and Testing for Manufacturing, Mobility, Biomedical Applications and Climate.](#), 231-245 (2014).
- [15] Sánchez-Zambrano, K.S. et al. [CO<sub>2</sub> Capture with Mesoporous Silicas Modified with Amines by Double Functionalization: Assessment of Adsorption/Desorption Cycles](#), *Materials*, **11(6)**: 887- (2018).
- [16] Xu, X. et al. [Novel Polyethylenimine-Modified Mesoporous Molecular Sieve Of MCM-41 Type as High-Capacity Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture](#), *Energy & Fuels*, **16(6)**: 1463-1469 (2002).
- [17] Franchi, R.S. P.J. Harlick, and A. Sayari ,[Applications of Pore-Expanded Mesoporous Silica. 2. Development of a High-Capacity, Water-Tolerant Adsorbent for CO<sub>2</sub>](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44(21)**: 8007-8013 (2005).
- [18] Yue, M. B., Sun, L. B., Cao, Y., Wang, Y., Wang, Z. J., & Zhu, J. H., [Efficient CO<sub>2</sub> Capturer Derived from As-Synthesized MCM- 41 Modified with Amine](#). *Chemistry-A European Journal*, **14(11)**: 3442-3451 (2008).
- [19] Jadhav, P. D., Chatti, R. V., Biniwale, R. B., Labhsetwar, N. K., Devotta, S., & Rayalu, S. S., [Monoethanol Amine Modified Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Adsorption At Different Temperatures](#), *Energy & Fuels*, **21(6)**: 3555-3559 (2007).

- [20] Son W.J., Choi J.S., Ahn W.S., Adsorptive Removal of Carbon Dioxide Using Polyethyleneimine-Loaded Mesoporous Silica Materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **113(1)**: 31-40 (2008).
- [21] Drage, T. C., Arenillas, A., Smith, K. M., & Snape, C. E., Thermal Stability of Polyethylenimine Based Carbon Dioxide Adsorbents and Its Influence on Selection Of Regeneration Strategies, *Microporous and Mesoporous Materials*, **116(1)**: 504-512 (2008).
- [22] Gerente C., Lee V.K.C., Cloirec P.L., McKay G., Application of Chitosan for the Removal of Metals from Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **37(1)**: 41-127 (2007).
- [23] Gray M.L., Champagne K.J., Fauth D., Baltrus J.P., Pennline H., Performance of Immobilized Tertiary Amine Solid Sorbents for the Capture of Carbon Dioxide. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2(1)**: 3-8 (2008).
- [24] Ma X.X., Wang Song C., “Molecular Basket” Sorbents for Separation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S From Various Gas Streams, *Journal of the American Chemical Society*, **131(16)**: 5777-5783 (2009).
- [25] Fisher J.C., Tanthana J., Chuang S.S., Oxide- Supported Tetraethylenepentamine for CO<sub>2</sub> Capture. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **28(4)**: 589-598 (2009).
- [26] Su F., Lu C., Kuo S.C., Zeng W., Adsorption of CO<sub>2</sub> on Amine-Functionalized Y-Type Zeolites, *Energy & Fuels*, **24(2)**: 1441-1448 (2010).
- [27] Sema T., Naami A., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Correlations For Equilibrium Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 4-(Diethylamino)-2-Butanol Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50(24)**: 14008-14015 (2011)
- [28] Abkhiz V., Heydari I., Comparison of Amine Solutions Performance for Gas Sweetening, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, **9(5)**: 656-662 (2014).
- [29] Mondal M.K., Balsora H.K., Varshney P., Progress and Trends in CO<sub>2</sub> Capture/Separation Technologies: A Review. *Energy*, **46(1)**: 431-441 (2012).
- [30] Huttenhuis P.J.G., Mohan A., Van Loo S., Versteeg G.F., Absorption of Carbonyl Sulphide in Aqueous Piperazine, in: "Institution of Chemical Engineers Symposium Series".. Institution of Chemical Engineers; (2006).
- [31] Saeidi M., Ghaemi A., Tahvildari K., Derakhshi P., Exploiting Response Surface Methodology (RSM) as a Novel Approach for the Optimization of Carbon Dioxide Adsorption by Dry Sodium Hydroxide, *Journal of the Chinese Chemical Society*, **5(12)**: 1465-1475 (2018).