

کاربرد تئوری محلول جذب شده ایده آل برای بررسی جداسازی گازهای دی اکسید کربن / نیتروژن بر روی کربن متخلخل دوپه شده با نیتروژن سنتز شده از نانوپلی انیلین

سودابه خلیلی^۱، محسن جهانشاهی^{۲*}

۱ دکتری، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

۲ استاد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۶/۱۱

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۸/۱۴

چکیده

در این مطالعه کربن متخلخل دوپه شده با نیتروژن با استفاده از پلیمر پلی انیلین به عنوان پیش ساز و عامل فعالساز KOH در دمای فعالسازی °C ۸۰۰ سنتز شد. ساختار پلیمر و جذب سنتز شده به وسیله میکروسکوپ نیروی اتمی، آنالیز جذب-و جذب نیتروژن، طیف‌سنجی مادون قرمز و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد ارزیابی قرار گرفت. جذب سطحی هر یک از گازهای CO₂ و N₂ به صورت جداگانه بر روی جذب بررسی شده و نتایج حاصل با ایزوترم سیپس مورد برازش قرار گرفت. سطح ویژه جذب سنتز شده ۷۲۳ m²/g و میزان جذب CO₂ در شرایط فشار ۱ بار و دمای ۲۹۸ K مقدار ۱/۹۰ mmol/g بوده است. گزینش پذیری CO₂ نسبت به N₂ (CO₂/N₂) با استفاده از تئوری محلول جذب شده ایده آل و بر روی کربن فعال دوپه شده در شرایط فشار ۱ بار، دمای ۲۹۸ K و ترکیب درصد N₂:CO₂=۵۰:۵۰ مقدار ۳/۰۲ به دست آمده است. با استفاده از رابطه کلازیوس-کلاپیرون گرمای ایزواستریک محاسبه شد و نتایج بدست آمده گرمازا بودن و نیز جذب فیزیکی فرایند جذب سطحی گازها را تأیید می‌کند. همچنین مقادیر بیشتر گرمای جذب برای گاز CO₂، برهم‌کنش قوی‌تر میان مولکول‌های آن با سطح جذب دوپه شده با نیتروژن را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از میزان جذب گاز و نیز گرمای جذب نشان داد که جذب سنتز شده می‌تواند به عنوان جاذبی مطلوب در فرایندهای سیکلی مانند فرایند PSA کاربرد داشته باشد.

جذب سطحی، پلی انیلین، کربن متخلخل دوپه شده با نیتروژن، دی اکسید کربن، IAST.

واژگان کلیدی

Application of Ideal Adsorption Solution Theory (IAST) for Investigation of Separation of Carbon Dioxide / Nitrogen Gases on Nitrogen-doped Porous Carbon Synthesized from Nano-polyaniline

S. Khalili¹, M. Jahanshahi^{2*}

1. Ph.D, Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran.
2. Professor, Department of Chemical Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

Abstract

In this study, nitrogen-doped porous carbon was prepared using a nitrogen containing polymer (polyaniline) as a precursor with KOH activation at activation temperature of 800°C. The porous structure of polyaniline and synthesized adsorbent were analyzed with atomic force microscopy (AFM), N₂ adsorption-desorption isotherm, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The adsorption of CO₂ and N₂ by nitrogen-doped porous carbon were measured and correlated Sips model. The BET surface area and CO₂ adsorption of prepared adsorbent (at 298K and 1ba) was achieved 723 m²/g and 1.90 mmol/g, respectively. The selectivity of CO₂ over N₂ (CO₂: N₂ =50: 50, 298 K, 1 bar), predicted by the ideal adsorbed solution theory (IAST) model, was achieved 3.02. The isostrict heat of adsorption was calculated by using Clausius-Clapiron equation and the results confirmed the exothermic nature of adsorption for both gases. Also, the higher value of heat of adsorption CO₂ than N₂, showed the stronger interaction between CO₂ molecules with the nitrogen-doped porous carbon surface. Results obtained from gas adsorption and heat of adsorption proved the suitability of nitrogen-doped carbon in cyclic processes such as the PSA process.

Keywords

Adsorption, Polyaniline, Nitrogen-doped porous carbons, CO₂, IAST

۱- مقدمه

افزایش غلظت CO_2 اتمسفر در سال های اخیر سبب تاثیر منفی شدید بر آب و هوای جهانی شده است. بنابراین کاهش غلظت و انتشار CO_2 تبدیل به یک نگرانی بین المللی شده است [۱]. تاکنون روش ها و تکنولوژی های مختلفی برای جذب و جداسازی CO_2 به کار گرفته شده است که از آن جمله می توان به جذب از طریق جاذب های جامد [۲-۵]، جذب توسط محلول های مایع آمین [۶ و ۷]، جذب از طریق مایعات یونی [۸] و جداسازی غشایی [۹] اشاره کرد. در میان روش های مختلف برای جداسازی CO_2 جذب از طریق مواد جامد دارای مزایای زیادی همچون سرمایه گذاری اولیه اندک، راندمان جذب بالا، عملکرد ساده، روش های احیا آسان برای جاذب ها، مصرف کم انرژی و ویژگی های سازگار با محیط زیست اشاره کرد [۱۰-۱۲].

در طی سال های اخیر، جاذب هایی همچون غربال های مولکولی، کربن متخلخل، سیلیس متخلخل، زئولیت، چارچوب آلی فلزی، پلیمرهای متخلخل و غیره، به دلیل داشتن تخلخل زیاد، کاربری آسان و انرژی پایین برای احیا، بعنوان گزینه های مناسب برای جایگزینی آمین های مایع در نظر گرفته شده اند [۱۳-۱۵].

با توجه به موادی که تاکنون برای جذب CO_2 مورد مطالعه قرار گرفته، مشخص شده است که عملکرد موثر جذب این گاز به ترکیبی از نفوذ و گزینش پذیری جذب بستگی دارد. بنابراین، یک جاذب خوب برای CO_2 هم شامل میکروحفرات زیاد با اندازه منافذ مناسب (میکروحفره با قطر کمتر از ۰/۷ نانومتر) برای جذب بالای CO_2 ، و هم وجود منافذ بزرگتر، برای افزایش نفوذ است [۱۶]. از دیگر عوامل تاثیرگذار در جذب CO_2 ، وجود گروه های عاملی سطح مانند نیتروژن است که سبب افزایش برهمکنش بین مولکول های جذب CO_2 و سطح جاذب خواهد شد. بنابراین، یک استراتژی که اخیراً در تهیه جاذب های کربنی مورد استفاده قرار گرفته است، ساخت جاذب هایی با میکروحفرات بیشتر و گروه های نیتروژنی بیشتر است. در واقع این دو عامل از فاکتورهای تاثیرگذار در جذب CO_2 با استفاده از جاذب های گوناگون است [۱۷]. کربن های دوپ شده با نیتروژن، را می توان با استفاده مستقیم از پیش سازهای غنی از نیتروژن مانند پلی پیرول [۱۸]، پلی آنیلین [۱۹]، پلی اکریلونیتریت [۲۰] و .. به دست آورد. پلی آنیلین به عنوان یک پلیمر هادی، کاربرد بسیار زیادی در علم مواد مانند سنسورها و یا سیم های هادی دارند. اما از کاربردهای دیگر این مواد که اخیراً به آن توجه شده است استفاده از این پیش ساز برای تبدیل به کربن های فعال برای جذب CO_2 به دلیل داشتن نیتروژن فراوان در ساختار آن می باشد [۲۱ و ۲۲]. در سنتز کربن فعال و برای ایجاد خلل و فرج در ساختار پیش ساز از روش های فعال سازی فیزیکی یا شیمیایی استفاده می شود. در فعالسازی فیزیکی مواد اولیه در ابتدا در اتمسفر خنثی کربونیزه شده و سپس با بخار آب و یا گاز دی اکسید کربن کربونیزه می شوند. در فعالسازی شیمیایی، ابتدا مواد اولیه با عامل های فعالساز همچون H_2SO_4 ، H_3PO_4 ، $ZnCl_2$

KOH یا K_2CO_3 آغشته شده و سپس در معرض فعالسازی حرارتی قرار می گیرند تا خلل و فرج در ساختار جاذب شکل گیرد. در مقایسه با فعال سازی فیزیکی، فعالسازی شیمیایی نیاز به دماهای بالا ندارد [۲۳ و ۲۴]. فعال سازی شیمیایی با KOH به طور گسترده در سنتز کربن های متخلخل به کار گرفته شده است. در حقیقت، بیشتر مواد کربنی با ظرفیت جذب CO_2 بالا (بیشتر از ۴/۵ میلی مول بر گرم در دمای $25^\circ C$ و فشار ۱ بار) با فعال سازی با عامل KOH به دست آمده اند [۲۵-۲۷].

در این مطالعه در ابتدا پودر پلی آنیلین سنتز شده و سپس از عامل فعالساز KOH برای آغشته سازی و ایجاد خلل و فرج در ساختار آن استفاده شده است. از جنبه های نوآوری این کار می توان به ساخت کربن فعال از پلی آنیلینی که از DBSNa به عنوان dopant در تهیه آن استفاده شده است، اشاره کرد. از جاذب ساخته شده (جاذب دوپه شده با نیتروژن) برای بررسی جداسازی گازهای دی اکسید کربن و نیتروژن استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

برای ساخت پلیمر پلی آنیلین، دودسیل بنزن سولفونات سدیم (DB-SNa) و آنیلین با خلوص آنالیزی، پرسولفات آمونیوم (APS) با درصد خلوص ۹۸٪ و اتانول با درصد خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت مرک (Merck) و اسید سولفوریک ۹۵٪ (H_2SO_4) از شرکت شارلو (Scharlau) تهیه شده اند. جهت ساخت کربن فعال دوپه شده با نیتروژن، هیدروکسید پتاسیم با در صد خلوص ۸۵٪ (KOH) و اسید هیدروکلریک ۳۷٪ (HCL) از شرکت شارلو (Scharlau) تهیه شده اند. گازهای دی اکسید کربن با خلوص ۹۹/۹۹٪ و نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ از شرکت اماراتی Technical Gas Services خریداری شده اند. همچنین آب مورد استفاده در کل این تحقیق آب مقطر بوده است.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- سنتز پلی آنیلین

مطالعات صورت گرفته نشان می دهد که استفاده از سورفکتانت DB-SNa سبب تولید نانوساختارهای فیبری پلی آنیلین خواهد شد [۲۸ و ۲۹]. در ابتدا به منظور حذف ناخالصی های موجود، مونومر آنیلین دوبار تقطیر شد. [۳۰ و ۳۱] ۱ گرم APS به عنوان اکسیدانت و ۰/۵ گرم از DBSNa هر کدام به طور جداگانه در ۵۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۱ مولار حل کرده و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شدند. سپس این دو محلول با هم مخلوط و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شدند. سپس ۱ میلی لیتر از مونومر آنیلین به صورت قطره قطره به محلول تحت هم زدن شدید اضافه شد. واکنش به مدت ۳ ساعت و در حمام یخ بر روی همزن مغناطیسی

از گازها در دماهای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین و تا فشار ۱۰ بار مورد آزمایش قرار گرفت. با استفاده از معادله حالت SRK به منظور اندازه گیری ضریب تراکم پذیری و نیز موازنه جرم میزان جذب هر یک از گازها توسط جاذب سنتز شده به دست خواهد آمد.

۲-۲-۲-۴- مدلسازی

مدل هم دمای سیپس یا لانگمایر-فرندلیچ را می توان ترکیبی از دو همدمای لانگمایر و فرندلیچ دانست که با رابطه زیر بیان شده است [۳۳]:

$$q = q_m \frac{bP^n}{1 + bP^n} \quad (1)$$

در این معادله، q_m (mmol g⁻¹) بیشینه جذب، b (bar⁻¹) ثابت از نوع ثابت لانگمایر و n فاکتور عدم تجانس می باشد که از برازش داده های آزمایشگاهی با این معادله حاصل خواهند شد. مقادیر $n > 1$ نشان دهنده ناهمگنی سطح جاذب بوده در صورتی که مقادیر مساوی یک، نشان دهنده همگنی سطوح فعال ماده جاذب می باشد.

تئوری محلول جذب شده ایده آل توسط مایرز (Myers) و پراسنیتز (Prasnitz) در سال ۱۹۶۵ میلادی برای پیش بینی تعادل جذب مخلوط گازها از هم دمای اجزای خالص توسعه یافت. زمانی از این تئوری استفاده می شود که رابطه تعادلی مخلوط جذب شده مستقیماً از روی داده های مربوط به هم دماهای تک جزئی استخراج شود [۳۳]. بر اساس این تئوری هیچ نوع برهم کنشی در فاز جذب شده بین مولکول ها صورت نمی گیرد و تعادل در دمای ثابت و برابری فشار نشر همه ی اجزای خالص با فشار نشر مخلوط به دست می آید. همچنین در این تئوری فرض بر آن است که ضریب فعالیت برای همه اجزا در مخلوط جذب شده برابر یک می باشد. بنابراین برای یک مخلوط گازی دوجزئی، فشار نشر با استفاده از هم دمای گیبس به صورت زیر بیان می شود:

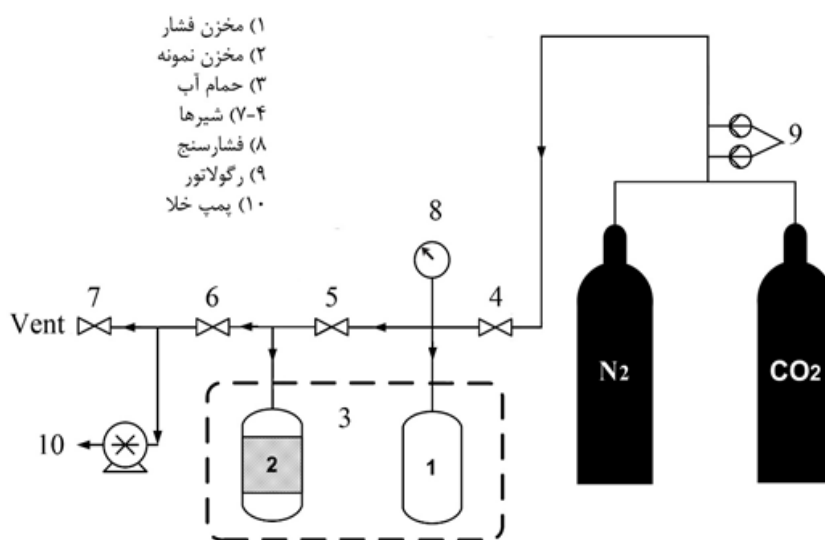
انجام شد. در نهایت پلیمرهای سنتز شده، فیلتر و با اتانول و سپس با آب مقطر چندین مرتبه شستشو داده شد. سپس پلی آنیلین در دمای ۶۰ °C به مدت ۲۴ ساعت در آون خلا خشک شد.

۲-۲-۲-۲- سنتز جاذب کربنی دوپه شده با نیتروژن

فعال سازی شیمیایی پلیمر با آغشته سازی آن با KOH و با نسبت ۱ به ۲ (پلیمر به KOH) صورت گرفته و سپس در دمای ۸۰ °C به مدت ۳ ساعت بر روی استیرر مخلوط شد. پس از مخلوط کردن، دوغاب به مدت ۲۰ ساعت در آون و در دمای ۱۱۰ °C خشک شد. سپس پلیمر آغشته سازی شده در درون محفظه واکنش لوله ای از جنس کوارتز که در داخل کوره الکتریکی قرار داشت، با نرخ حرارتی ۵ درجه سانتیگراد در دقیقه به مدت ۱ ساعت و در دمای ۸۰۰ °C تحت محیط نیتروژن قرار داده شد. پس از فرایند تجزیه حرارتی، کربن فعال دوپه شده با نیتروژن از راکتور خارج و با محلول هیدروکلراید ۰/۵ مولار شسته شد. سپس جاذب سنتز شده فیلتر و چندین بار با آب مقطر داغ و سپس سرد شسته شد تا pH محلول به محدوده خنثی برسد و سپس به مدت یک شب در آون خلاء خشک شد.

۲-۲-۳- دستگاه جذب گازهای CO₂ و N₂

در این مطالعه برای بررسی جذب گازهای CO₂ و N₂ از دستگاه جذب گاز که بر پایه روش حجم-سنجی استوار است، استفاده شده است. شکل ۱ نمایی شماتیک از این دستگاه را نشان می دهد. این دستگاه شامل ۲ مخزن فشار و مخزن جذب از جنس استیل ضد زنگ بوده که به منظور تثبیت دما در حین آزمایشات، در حمام آب قرار داده می شوند. پیش از آزمایشات جذب گاز، جاذب سنتز شده در آون الکتریکی در دمای ۱۰۰ °C و به مدت ۲۴ ساعت گاززدایی شد. از گاز هلیوم به عنوان گاز خنثی برای محاسبه حجم دقیق مخازن و لوله های اتصال استفاده شد. به منظور بررسی تاثیر فشار و دما، میزان جذب هریک



شکل ۱: نمایی شماتیک از دستگاه جذب گاز

انرژی سطح باشد. محاسبه گرمای جذب، عموماً از طریق منحنی‌های جذب همدم در دماهای مختلف انجام می‌شود. برای محاسبه گرمای ایزواستریک جذب (ΔH_{sta}) در مقادیر q_e ثابت از معادله کلایزیوس-کلایپرون که به صورت زیر تعریف می‌شود استفاده می‌گردد:

$$\Delta H_{st} = R \left[\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_q \quad (8)$$

در رابطه (8)، فشار تعادلی (pa)، p ، دمای مطلق (k) و R ثابت گازها ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) میباشد. در نمودارهای $\ln p$ بر حسب $1/T$ ، شیب هر منحنی، گرمای مربوط به جذب را میدهد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعات ساختاری

شکل ۲ آنالیز AFM پلی آنیلین سنتز شده به عنوان ماده اولیه جهت سنتز کربن فعال را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصویر مشخص است با روش به کار برده شده، پلیمرهای نانوساختار فیبری با اندازه طول‌ها و قطرهای متفاوت تشکیل شده است.

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی پلی آنیلین و کربن فعال تهیه شده از پلیمر را نشان می‌دهد. تصاویر بدست آمده برای پلیمر (شکل ۳-ا) نشان می‌دهد که پلی آنیلین سنتز شده در حضور سورفکتانت دارای ساختار نانوفیبری و با طول‌ها و قطرهای متفاوت است. کربن فعال سنتز شده از پلیمر نیز دارای ساختار متخلخل گسترده‌ای از حفرات با اندازه‌های متفاوت است که منجر به مساحت سطح بالای آن جهت بهره‌گیری از آن در فرایند جذب و جداسازی گازها می‌گردد (شکل ۳-ب).

شکل ۴ منحنی جذب-واحد نیتروژن را برای کربن فعال دوپه شده با نیتروژن نشان میدهد. در واقع این نمودار میزان حجم گاز نیتروژن جذب و واحد جذب شده توسط ماده را بر اساس فشار نسبی بیان می‌کند. شکل این نمودار معرف بازهی ابعادی حفره‌های جاذب نیز میباشد. با توجه به نمودار، ایزوترم نمونه با شکل اول از شش ایزوترم طبقه‌بندی شده توسط IUPAC مطابقت دارد. برای این جاذب منحنی ایزوترم بالا می‌رود و در فشار نسبی اولیه به حالت صاف و موازی با محور فشار نسبی می‌رسد. این مطلب نشان‌دهنده توزیع اندازه حفره عمدتاً در محدوده میکرو است. بخش اولیه ایزوترم‌ها مربوط به جذب در میکرو حفره‌ها و جذب در فشارهای بالاتر نشان‌دهنده جذب نیتروژن در مزوحفره‌ها می‌باشد. ویژگی‌های ساختاری جاذب‌ها شامل سطح

$$\int_0^{P_i^0} \frac{q_i}{P} dp = \frac{\pi_i A}{RT} = \pi^* \quad (2)$$

که A سطح ویژه جاذب است. رابطه بین کسر مولی در فاز جذب‌شده (X_i) و کسر مولی در در فاز گاز (y_i) توسط قانون راولت برای محلول‌های ایده آل به صورت زیر بیان می‌شود:

$$P y_i = P_i^0 x_i \quad (3)$$

در حالت کلی P_i^0 فشار بخارمیع خالص اشباع i در دمای محلول است، اما در رابطه بالا $P_i^0(\pi)$ ، فشار تعادلی جز خالص i در حالت استاندارد می‌باشد که این حالت استاندارد در واقع تساوی فشار نشر اجزای خالص با فشار نشر مخلوط است. بنابراین، $P_i^0(\pi)$ را می‌توان فشار بخار جز خالص i در دما و فشار نشر مخلوط در نظر گرفت که تحت عنوان فشار مجازی نام‌گذاری می‌شود. این روابط باید به طور همزمان جهت تعیین داده‌های تعادلی جذب سطحی مخلوط حل شوند. برای حل این معادلات باید روابط مربوط به مجموع کسر مولی اجزا در فاز گاز و فاز جذب‌شونده نیز در نظر گرفته شود:

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (5)$$

میزان جذب کل مخلوط گازها که هم تابع میزان جذب در حالت استاندارد و هم کسر مولی اجزا در فاز جذب شده می‌باشد، به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{1}{q_i} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{q_i^0 (P_i^0)} \quad (6)$$

گزینش‌پذیری تعادلی جاذب سنتز شده در جداسازی دو گاز به صورت زیر تعریف میشود:

$$S = \frac{\frac{x_A}{y_A}}{\frac{x_B}{y_B}} \quad (7)$$

که در آن x_A, x_B, y_A, y_B به ترتیب جزء مولی گازهای A و B در جاذب و فاز گاز در حالت تعادل می‌باشد. بیشتر بودن گزینش‌پذیری تعادلی جاذب نشان‌دهنده جداسازی راحت‌تر دو گاز با استفاده از آن جاذب می‌باشد [۳۴ و ۳۵]. جدول ۱ حل تحلیلی انتگرال هم‌دمای گیبس را برای ایزوترم سیپس نشان می‌دهد.

گرمای جذب ایزواستریک، معیاری جهت ارزیابی برهم‌کنش بین اتم‌های جاذب و مولکول‌های جذب‌شونده می‌باشد که گاهی از آن برای سنجش غیر یکنواختی انرژی سطح جامد استفاده می‌شود. اصولاً ناهمگنی سطح می‌تواند ناشی از ناهمگنی ساختاری، هندسی و

جدول ۱: حل تحلیلی انتگرال هم‌دمای گیبس برای هم‌دمای سیپس [۳۴].

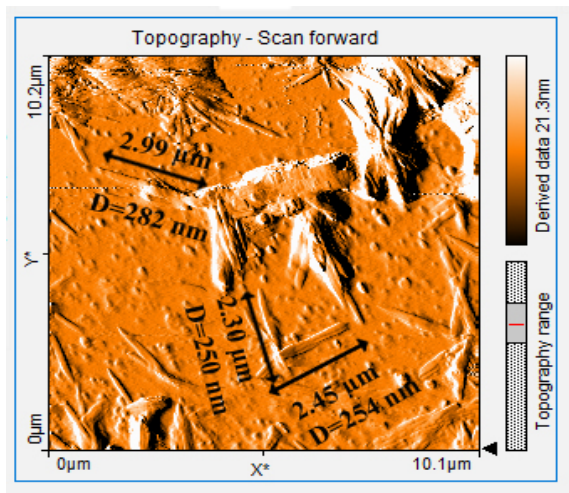
هم‌دمای جذب سطحی	معادله هم‌دم	فشار نشر	فشار مجازی (P_i^0)
سیپس	$q = q_m \frac{(bP)^{\frac{1}{n}}}{1 + (bP)^{\frac{1}{n}}}$	$\pi^* = nq_m \ln(1 + (bP^0)^{1/n})$	$P^0 = \frac{1}{b} \left[\exp\left(\frac{\pi^*}{nq_m}\right) - 1 \right]^n$

است. توزیع اندازه حفرات جاذب، به دست آمده از نمودار میکروحفره (MP) و مزوحفره (BJH) در ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل میزان جذب گاز در محدوده های پایین حفرات بیشتر بوده که نشان دهنده میکروحفره بودن جاذب سنتز شده است.

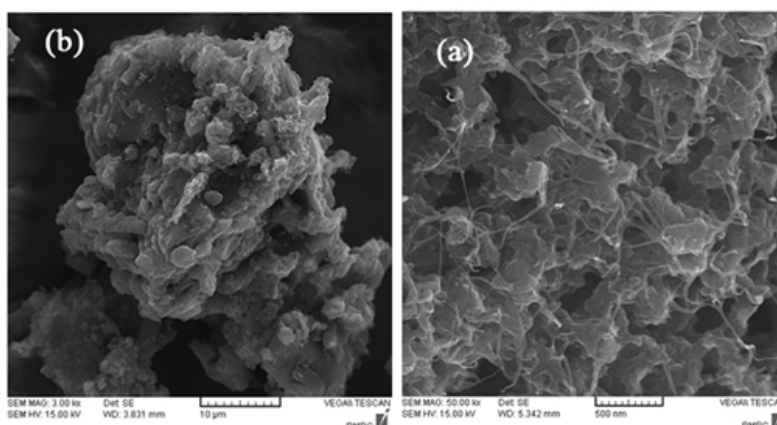
شکل ۶، تصاویر FTIR مربوط به پلی آنیلین (الف) و کربن فعال دوپه شده با نیتروژن (ب) را نشان می‌دهد. برای پلی آنیلین، پیک ظاهر شده 1118 cm^{-1} و 1295 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-N می‌باشد. پیک های ظاهر شده در محدوده

1467 cm^{-1} و 1562 cm^{-1} به ارتعاشات C=C در حلقه بنزن موجود در ساختار پلیمر اختصاص دارد. جذب در 3214 cm^{-1} نیز به دلیل ارتعاشات کشش N-H می‌باشد. برای جاذب کربنی سنتز شده، حضور پیک در 1057 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات مربوط به ارتعاشات کششی C-N می‌باشد. پیک‌های جذبی که در 2854 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} ظاهر شده‌اند به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه CH- نسبت داده می‌شوند. همچنین پیک پهن و شدید در 3430 cm^{-1} مربوط به گروه N-H است که با گروه O-H هم پوشانی داشته است. پیک ظاهر شده در 1651 cm^{-1} مربوط به

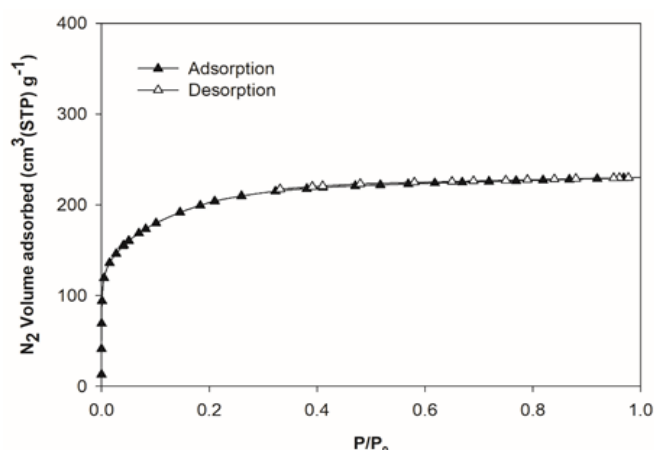
ویژه (S_{BET}) ، حجم میکروحفره (V_{mic}) ، حجم مزوحفره (V_{mes}) ، حجم کلی حفره (V_{total}) و متوسط قطر حفره (D_p) در جدول ۲ ارائه گردیده است. با توجه به جدول ۲، برای کربن فعال سنتز شده اندازه قطر حفره کمتر از ۲ نانومتر است که نشان دهنده میکروحفره بودن این جاذب



شکل ۲: نانوفیبرهای پلی آنیلین سنتز شده به عنوان ماده اولیه.



شکل ۳: تصاویر SEM مربوط به نانوفیبرهای آنیلین (a) و کربن فعال دوپه شده با نیتروژن (b).



شکل ۴: ایزوترم جذب-وا جذب N_2 مربوط به کربن فعال.

مورد مطالعه قرار گرفت. برطبق طبقه بندی برونر(Brunauer) و با توجه به شکل ۷ جذب هر دو گاز CO_2 و N_2 بر روی جاذب سنتز شده از نوع ایزوترم جذب سطحی نوع I بوده که برای جاذب مولکول‌های کوچک بر روی جاذب‌های میکروحفرة قابل پیش‌بینی است. در فشارهای پایین به دلیل وجود مکان‌های خالی بیشتر برای جذب، یک شیب تند در جذب هر دو گاز قابل مشاهده است اما در فشارهای بالاتر به دلیل اشغال فضاهای فعال جذب و نیز افزایش مقدار جذب، میزان جذب گاز با افزایش فشار، افزایش کمتری را نشان می‌دهد.

همچنین از نمودارها می‌توان فهمید که ظرفیت جذب سطحی هر دو گاز با افزایش دما از ۲۹۸ تا ۳۱۸ کلوین کم شده است که نشان‌دهنده گرمازا بودن فرایند جذب بر روی جاذب سنتز شده بوده است. در واقع با افزایش دما، به دلیل ضعیف شدن پیوند بین مولکول‌های گاز و مکان‌های فعال جاذب، مولکول‌های جذب شده بر روی سطح جاذب انرژی کافی برای غلبه بر نیروی بین مولکول‌های گاز و جاذب را پیدا کرده و به فاز گاز برمی‌گردند و در

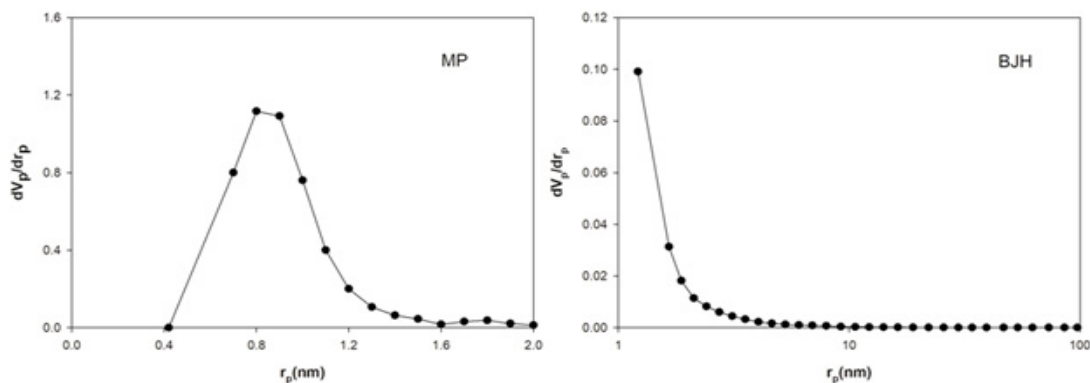
ارتعاشات کشش $\text{C}=\text{N}$ می‌باشد. پیک ظاهر شده در 1700 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $\text{C}=\text{O}$ است. بنابراین نتایج حاصل از آنالیز FTIR نشان می‌دهد که گروه‌های نیتروژنی بر روی سطح کربن فعال دوپه شده با نیتروژن قرار دارند [۳۶-۳۹].

۳-۲- بررسی میزان جذب گازهای CO_2 و N_2

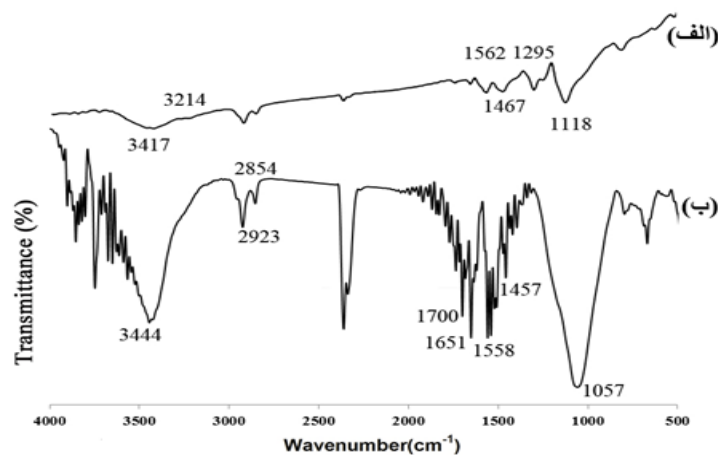
به منظور بررسی ساختار جاذب سنتز شده بر میزان جذب گازهای CO_2 و N_2 و نیز بررسی قابلیت جداسازی این گازها با جاذب سنتز شده، میزان جذب هر یک از این گازها بر روی کربن فعال دوپه شده در ۳ دمای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلوین و فشار ۰-۱۰ بار

جدول ۲: مشخصات ساختاری مربوط به کربن فعال

۷۲۳	سطح ویژه BET (m^2/g)
۰/۳۲	حجم کل حفره (cm^3/g)
۰/۳۰	حجم میکروحفرة (cm^3/g)
۰/۰۲	حجم مزوحفره (cm^3/g)
۹۳	درصد حجم میکروحفرة (cm^3/g)
۱/۸	قطر متوسط حفره (nm)



شکل ۵: نمودارهای توزیع اندازه حفره‌های کربن فعال سنتز شده.



شکل ۶: آنالیز FTIR مربوط به پلی آنیلین (الف) و کربن فعال دوپه شده با نیتروژن (ب).

است.

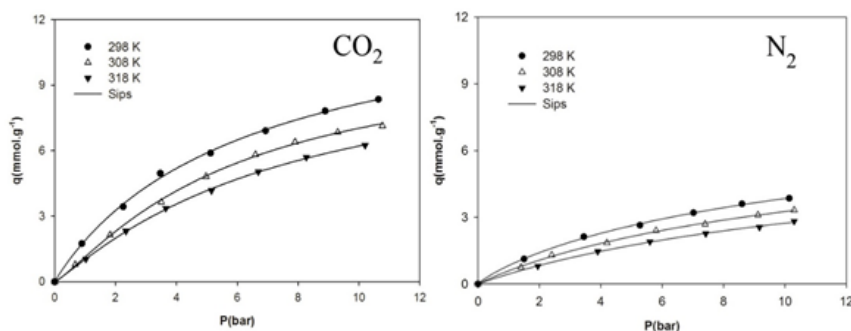
با بررسی مقادیر پارامترهای بدست آمده، مشخص است که افزایش دمای جذب از ۲۹۸ K تا ۳۱۸ K سبب کاهش مقادیر تمامی پارامترهای ایزوترم جذب شده است. کاهش این پارامترها نشاندهنده تمایل سطح جاذب و افزایش ظرفیت آن در دمای جذب پایین تر می باشد. با افزایش دما میزان q_{max} برای هر دو گاز کاهش یافته است که این گرمازا بودن فرایند جذب را نشان می دهد. در تمامی دماها میزان پارامتر b برای گاز CO_2 بیشتر از N_2 بوده است که نشاندهنده برهمکنش قویتر میان سطح جاذب و مولکول های CO_2 بوده است [۴۱]. برای هر دو جاذب مقدار n بزرگتر از یک بوده است که نشاندهنده مطلوب بودن فرایند جذب است.

جهت بررسی بهتر عملکرد جاذب سنتز شده در جداسازی CO_2 از N_2 پارامتر گزینش پذیری تعادلی (S) جاذب دوپه شده با نیتروژن محاسبه گردید. همچنین به منظور بررسی اثر فشار بر پارامتر گزینش پذیری تعادلی، محاسبات در ۲ فشار ۰/۵ و ۱ و در دماهای ثابت ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلون انجام گرفت.

شکل ۸ گزینش پذیری جاذب سنتز شده در دما و فشارهای مختلف برای دو گاز را نشان می دهد. با توجه به جدول ۱ ایزوترم سیپس با تئوری IAS ترکیب شده و برای محاسبه گزینش پذیری CO_2 نسبت به N_2 (CO_2/N_2) استفاده شده است. برای جاذب کربنی سنتز شده گزینش پذیری با افزایش فشار و کاهش ترکیب درصد مولی گاز N_2 تقریباً کاهش می یابد. این کاهش در دمای ۳۰۸ کلون با شیب بیشتری بوده است. در صورتی که در دو دمای

نتیجه میزان جذب گاز با افزایش دما کم می شود. با افزایش فشار میزان جذب هر دو گاز افزایش داشته است که این به دلیل برخورد مولکول های گاز بیشتری با سایت های فعال جذب بوده است [۴۰]. همانطور که از نمودارهای جذب دو گاز دیده می شود، دی اکسید کربن بیشترین میزان جذب را بر روی جاذب نسبت به گاز نیتروژن در تمامی دماها داشته است. این افزایش از یک طرف به دلیل ساختار جاذب سنتز شده است که یک ماده بسیار متخلخل بوده و به احتمال زیاد دارای منافذ انتخابی کوچک در محدوده ابعاد مولکول های CO_2 می باشد. از طرف دیگر، جداسازی مولکول های CO_2 و N_2 با استفاده از کربن فعال به عنوان جاذب می تواند با اثر جذب انتخابی اتفاق بیفتد. بنابراین در مخلوط گاز های دوتایی، دو عامل گزینش پذیری و غربال مولکولی جاذب دو عامل مهم در جذب گاز به شمار می روند. جاذب دوپه شده با نیتروژن در جداسازی گازهای CO_2/N_2 به دلیل داشتن گروه های نیتروژنی سطح نسبت به گاز CO_2 بسیار گزینش پذیر بوده و این سبب افزایش جذب این گاز نسبت به N_2 شده است.

به منظور بررسی و مقایسه، میزان جذب هریک از گازهای CO_2 و N_2 بر روی جاذب سنتز شده در ۳ دمای ۲۹۸، ۳۰۸ و ۳۱۸ کلون تا فشار ۱۰ بار اندازه گیری شد و نتایج حاصل از آن با ایزوترم جذب سیپس برازش شد. شکل ۷ برازش غیر خطی نمودارهای جذب هر دو گاز با ایزوترم سیپس را نشان می دهند. پارامترهای بدست آمده از برازش داده های آزمایشگاهی با این مدل جذب تعادلی همراه با ضرایب همبستگی رگرسیون غیر خطی در جدول ۲ درج گردیده



شکل ۷: ایزوترم های جذب گازهای CO_2 و N_2 در دماهای مختلف و برازش غیرخطی آن ها با ایزوترم سیپس.

جدول ۳: ثوابت ایزوترم سیپس برای جذب گازهای خالص CO_2 و N_2 بر روی جاذب

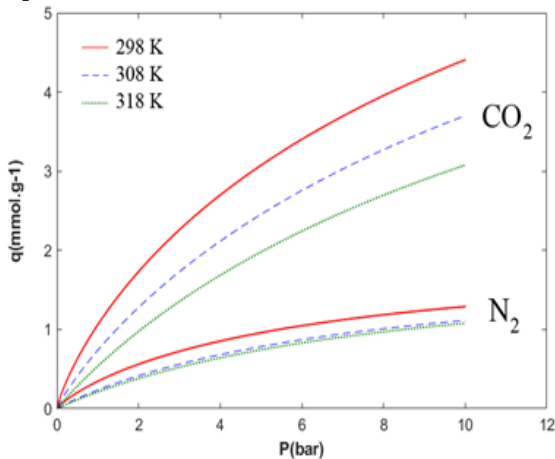
T (K)	CO_2				N_2			
	q_m (mmol.g ⁻¹)	b (bar ^{-1/n})	n	R ²	q_m (mmol.g ⁻¹)	b (bar ^{-1/n})	n	R ²
298	13.649	0.161	1.211	0.999	8.711	0.105	1.168	0.999
308	12.643	0.120	1.114	1.000	7.403	0.087	1.046	0.998
318	10.739	0.106	1.037	1.000	6.575	0.073	1.013	0.999

تئوری IAS با نسبت ۵۰:۵۰ دو گاز نسبت به هم را نشان می دهد. همانطور که از نمودارها مشخص است در صورت حضور دو گاز به صورت مخلوط ۵۰:۵۰ جذب سنتز شده جذب بالاتری نسبت به CO_2 دارد. به طوری که در فشار ۱۰ بار و دمای ۲۹۸ کلون میزان جذب هر یک از گازهای CO_2 و N_2 به ترتیب برابر ۴/۳۴ و ۱/۳۰ میلی مول بر گرم بوده است.

۳-۳- ترمودینامیک جذب

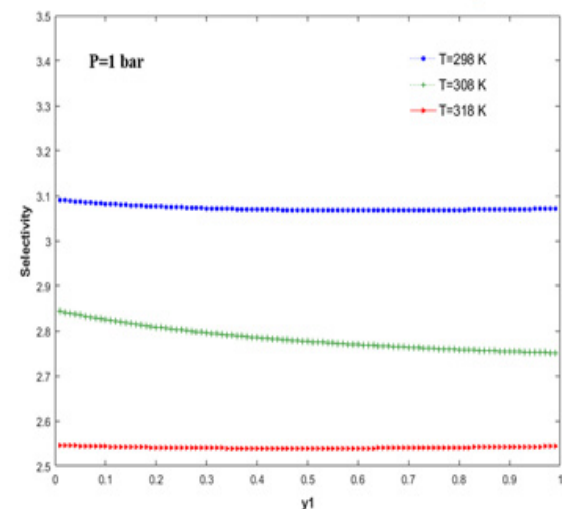
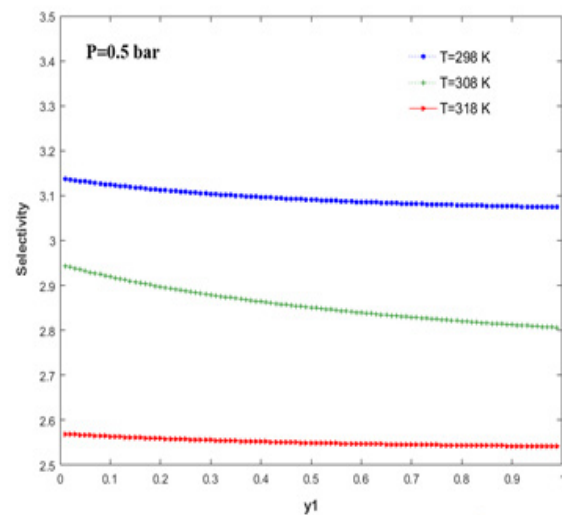
دانستن اطلاعات مربوط به گرمای جذب جهت طراحی و عملکرد بهتر فرایندهای جذب ضروری است که توسط نمودارهای جذب گاز در دماهای مختلف قابل محاسبه است. در این مطالعه برای محاسبه گرمای ایزواستریک جذب (ΔH) در مقادیر q ثابت از معادله کلایوس-کلاپیرون استفاده شد. در نمودارهای $\ln p$ بر حسب $1/T$ ، شیب هر منحنی، گرمای مربوط به جذب در مقادیر q ثابت را می دهد.

شکل ۱۰ گرمای جذب هر یک از گازها را به عنوان تابعی از میزان جذب نشان می دهد. برای CO_2 گرمای جذب بالاتری در مقادیر جذب پایین اتفاق می افتد. معمولاً در فشارهای پایین گرمای جذب برای بررسی مکانیسم جذب مورد استفاده قرار می گیرد. مقادیر بالای گرمای جذب برای مقادیر اولیه آنتالپی نشان دهنده برهم کنش قوی تر بین مولکولهای CO_2 و گروههای نیتروژنی سطح جذب می باشد. در فشارهای پایین تر (میزان پوشش کم) مولکولهای گاز در تماس مستقیم با گروههای آمینی هستند بنابراین فعل و انفعالات قوی تری میان مولکولهای گاز و سطح جذب ایجاد می شود که مقادیر بالای گرمای جذب را به دنبال دارد. در صورتی که در فشارهای بالاتر (میزان پوشش زیاد) به دلیل پر شدن سایت های جذب، این فعل و انفعالات کاهش می یابد که در نتیجه گرمای جذب ایزواستریک نیز کم می شود [۴۲]. برای گاز N_2 ،



شکل ۹: ایزوترم های جذب پیش بینی شده توسط تئوری IAS با نسبت ۵۰:۵۰ دو گاز نسبت به هم.

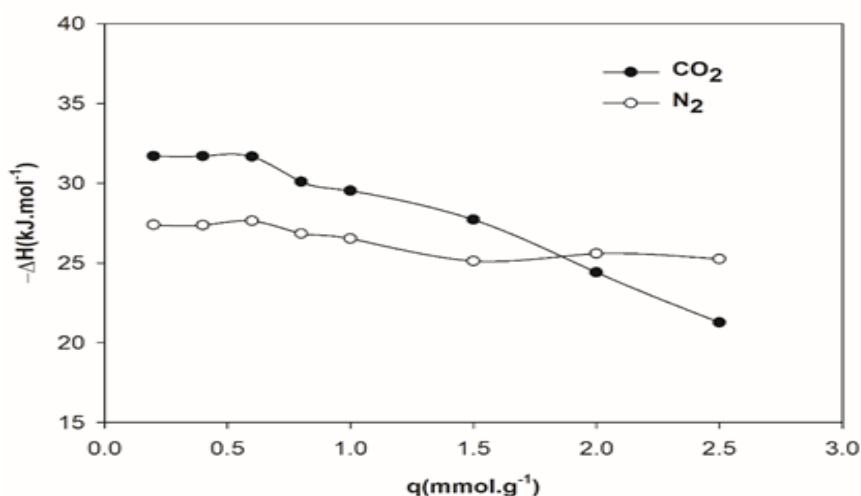
دیگر و در فشار ۱ بار با افزایش جز مولی CO_2 ، گزینش پذیری تقریباً ثابت است. با توجه به نمودارها، جذب حاصل گزینش پذیری بالایی داشته که نشان دهنده این واقعیت است که قرار گرفتن گروه های نیتروژنی بر روی سطح کربن فعال سبب بهبود جذب CO_2 ، انرژی پیوندی قوی تر و در نتیجه افزایش گزینش پذیری CO_2 نسبت به N_2 شده است. گزینش پذیری CO_2 نسبت به N_2 بر روی کربن فعال دوپه شده در شرایط فشار ۱ بار، دمای ۲۹۸ K و ترکیب درصد CO_2 : N_2 = ۵۰:۵۰ مقدار ۳/۰۲ به دست آمده است. بنابراین جذب کربنی سنتز شده نه تنها گزینش پذیری بالایی برای CO_2 نسبت به N_2 داشته است از طرفی جذب CO_2 آن نیز بالا بوده است. از آنجایی که ساختار ایده آل برای یک جذب داشتن هم گزینش پذیری بالا و هم جذب سطحی بالاست بنابراین جذب کربنی سنتز شده دوپه شده با نیتروژن می تواند در فرایند جذب سطحی با نوسان فشار (PSA) در جداسازی CO_2 از N_2 کاربرد داشته باشد. شکل ۹ ایزوترم های جذب پیش بینی شده توسط



شکل ۸: گزینش پذیری جذب سنتز شده در دما و فشارهای مختلف.

سطح کربن فعال کاهش داشته است. در واقع تغییر گرمای جذب با مقدار جذب سطحی نشاندهنده حضور سطوح مختلف انرژی سطح و ناهمگنی سطح جذب سنتز شده است. مقادیر اندک گرمای جذب برای هر دو گاز نشان می‌دهد که برهمکنش میان جاذب سنتز شده و مولکول‌های CO₂ و N₂ به طور عمده فیزیکی است.

در پوشش‌های سطح کمتر گرمای جذب تقریباً مستقل از میزان جذب سطح بوده و تقریباً ثابت است. این واقعیت نشان‌دهنده این امر است که در فشارهای پایین برهم‌کنش بین مولکول‌های گاز N₂ با سطح بسیار بیشتر از برهم‌کنش بین مولکول‌های گاز است. بنابراین میزان گرمای جذب تقریباً ثابت است. با افزایش فشار به دلیل پر شدن سایت‌های جذب، میزان گرمای جذب گاز N₂ بر روی



شکل ۱۰: میزان گرمای جذب ایزواستریک محاسبه شده از معادله کلایرون-کلاپیرون به صورت تابعی از مقدار جذب.

جدول ۴: جذب CO₂ بر روی جاذب‌های مختلف

منابع	ظرفیت جذب (mmol/g)	سطح ویژه (m ² /g)	دما (K)	فشار (bar)	جاذب
۴۳	۱/۶۰	۲۴۱	۳۰۳	۱	AC/MEA
۴۴	۱/۹۱	۱۴۷۰	۲۹۸	۱	AC
۴۵	۲/۰۰	۷۰۴	۲۹۸	۱	PTHB
۴۶	۳/۰۰	۱۰۱۲	۲۹۸	۱	C-650-3-N
۴۷	۳/۳۲	۱۰۸۸	۲۹۸	۱	C-650-2
۴۸	۱/۸۶	۳۳۶	۲۹۸	۱	MFB500
۴۸	۲/۲۵	۴۹۰	۲۹۸	۱	MFB700
۴۹	۳/۱۰	۶۴۵	۲۹۸	۱	NDC-urea
۵۰	۳/۱۰	۱۵۶۱	۲۹۸	۱	NDC- polyimine
این مطالعه	۱/۹۰	۷۲۳	۲۹۸	۱	کربن متخلخل دوبه شده با نیتروژن

۳-۴- مقایسه ظرفیت جذب جاذب سنتز شده با دیگر جاذب ها

عملکرد جذب CO_2 نمونه ساخته شده در این کار با برخی جاذب های گزارش شده در منابع به صورت خلاصه در جدول ۴ آورده شده است. مطابق با جدول مطالعات زیادی در مورد جذب CO_2 با استفاده از انواع مختلف جاذب وجود دارد. با این وجود، ظرفیت جذب هر جاذب با توجه به نوع ماده اولیه و مراحل آماده سازی که بر نوع ساختار جاذب اثر می گذارد، متفاوت است. در واقع به دلیل متفاوت بودن عواملی همچون سطح ویژه جاذب، حجم میکرو حفرات، میزان گروه های عاملی سطح و نیز دما و فشار آزمایش میزان جذب CO_2 توسط جاذب ها متفاوت می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه کربن متخلخل دوپه شده با نیتروژن از پلی انیلین به عنوان ماده اولیه و از هیدروکسید پتاسیم به عنوان عامل فعالساز ماده اولیه به دست آمد. بررسی جذب سطحی هریک از گازهای CO_2 و N_2 بر روی جاذب سنتز شده نشان داد که CO_2 جذب بالاتری نسبت به گاز N_2 داشته است که نشان دهنده این است که جاذب کربنی سنتز شده گزینش پذیری بیشتری نسبت به CO_2 داشته است. علت این امر به تفاوت خواص الکترواستاتیکی همچون گشتاور چهار قطبی و قطبش پذیری بالاتر CO_2 نسبت به N_2 ، اندازه و شکل این گازها و نیز گزینش پذیری جاذب به دلیل داشتن گروه های نیتروژنی سطح نسبت داده می شود. با افزایش دما از ۲۹۸ K تا ۳۱۸ K میزان جذب هر دو گاز کاهش یافت که نشان دهنده گرمازا بودن فرایند جذب بوده است. به منظور محاسبه گزینش پذیری CO_2 نسبت به N_2 (CO_2/N_2) ایزوترم سیپس با تئوری IAS ترکیب شده و نتایج نشان داد که گزینش پذیری CO_2 نسبت به N_2 بر روی کربن فعال دوپه شده در شرایط فشار ۱ بار، دمای ۲۹۸ K و ترکیب درصد $\text{CO}_2:\text{N}_2 = 50:50$ مقدار $3/02$ به دست آمده است. بنابراین جاذب کربنی ساخته شده نه تنها جذب CO_2 بالاتری داشته است بلکه گزینش پذیری بالایی برای CO_2 نسبت به N_2 نیز داشته است. با انجام مطالعات ترمودینامیکی و با استفاده از رابطه کلازیوس-کلاپیرون گرمای ایزواستریک محاسبه شد. نتایج بدست آمده گرمازا بودن فرایند جذب سطحی گازها را تأیید می کند. همچنین مقادیر بیشتر گرمای جذب برای گاز CO_2 ، برهم کنش قوی تر میان مولکول های آن را با سطح جاذب دوپه شده با نیتروژن را نشان می دهد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل برای حمایت مالی این اثر از طریق برنامه کمک مالی شماره ۹۸/۳۷۰۳۰۲ / BNUT تشکر می کند.

۵- مراجع

- [1] L. Wang, L. Rao, B. Xia, L. Wang, L. Yue, Y. Liang, H. DaCosta, X. Hu, Highly efficient CO₂ adsorption by nitrogen-doped porous carbons synthesized with low-temperature sodium amide activation. *Carbon* 130 (2018), 31-40.
- [2] F. Valdebenito, R. García, K. Cruces, G. Ciudad, G. Chinga-Carrasco, Y. Habibi, CO₂ Adsorption of Surface-Modified Cellulose Nanofibril Films Derived from Agricultural Wastes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018), 12603-12612.
- [3] S. RODRÍGUEZ-GARCÍA, R. Santiago, D. López-Díaz, M. D. Merchán, M. M. Velázquez, J. L. G. Fierro, J. Palomar, The role of the structure of graphene oxide sheets on the CO₂ adsorption properties of nanocomposites based on graphene oxide and Polyaniline or Fe₃O₄-nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019), 12464-12473.
- [4] K. Rahimi, S. Riahi, M. Abbasi, Z. Fakhroueian, Modification of multi-walled carbon nanotubes by 1, 3-diaminopropane to increase CO₂ adsorption capacity. *J. environ. Manag.* 242 (2019), 81-89.
- [5] Y. Wang, T. Du, X. Fang, H. Jia, Z. Qiu, Y. Song, Synthesis of CO₂-adsorbing ZSM-5 zeolite from rice husk ash via the colloidal pretreatment method. *Mater. Chem. Phys.* 232 (2019), 284-293.
- [6] F. Chu, L. Yang, X. Du, Y. Yang, Mass transfer and energy consumption for CO₂ absorption by ammonia solution in bubble column. *Appl. energy* 190 (2017), 1068-1080.
- [7] I. M. Bernhardsen, H. K. Knuutila, A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pK_a. *Int. J. Greenh. Gas Con.* 61 (2017), 27-48.
- [8] Z. Zhang, J. Cai, F. Chen, H. Li, W. Zhang, W. Qi, Progress in enhancement of CO₂ absorption by nanofluids: A mini review of mechanisms and current status. *Renew. Energy* 118 (2018), 527-535.
- [9] B. Prasad, R. M. Thakur, B. Mandal, B. Su, Enhanced CO₂ separation membrane prepared from waste by-product of silk fibroin. *J. Memb. Sci.* 587(2019), 117170.
- [10] G. Crini, E. Lichtfouse, L. D. Wilson, N. Morin-Crini, Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019), 195-213.
- [11] Y. Chiang, R. Juang, Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 71 (2017), 214-234.
- [12] C. Song, Q. Liu, N. Ji, S. Deng, J. Zhao, Y. Li, Y. Song, H. Li, Alternative pathways for efficient CO₂ capture by hybrid processes—a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018), 215-231.
- [13] L. Estevez, D. Barpaga, J. Zheng, S. Sabale, R. L. Patel, J.-G. Zhang, B. P. McGrail, R. K. Motkuri, Hierarchically porous carbon materials for CO₂ capture: the role of pore structure. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018), 1262-1268.
- [14] M. Niu, H. Yang, X. Zhang, Y. Wang, A. Tang, Amine-impregnated mesoporous silica nanotube as an emerging nanocomposite for CO₂ capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016), 17312-17320.
- [15] J. W. To, J. He, J. Mei, R. Haghpanah, Z. Chen, T. Kurosawa, S. Chen, W.-G. Bae, L. Pan, J. B.-H. Tok, Hierarchical N-doped carbon as CO₂ adsorbent with high CO₂ selectivity from rationally designed polypyrrole precursor. *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016), 1001-1009.
- [16] A. Silvestre-Albero, S. Rico-Francés, F. Rodríguez-Reinoso, A. M. Kern, M. Klumpp, B. J. Etxold, J. Silvestre-Albero, High selectivity of TiC-CDC for CO₂/N₂ separation. *Carbon* 59 (2013), 221-228.
- [17] J. Yang, L. Yue, B. Lin, L. Wang, Y. Zhao, Y. Lin, K. Chang, H. DaCosta, X. Hu, CO₂ Adsorption of nitrogen-doped carbons prepared from nitric acid preoxidized petroleum coke. *Energy Fuels* 31 (2017), 11060-11068.
- [18] M. Sevilla, P. Valle-Vigón, A. B. Fuertes, N-doped polypyrrole-based porous carbons for CO₂ capture. *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011), 2781-2787.
- [19] J. Han, G. Xu, B. Ding, J. Pan, H. Dou, D. R. MacFarlane, Porous nitrogen-doped hollow carbon spheres derived from polyaniline for high performance supercapacitors. *J. Mat. Chem. A* 2 (2014), 5352-5357.
- [20] L. Li, X.-F. Wang, J.-J. Zhong, X. Qian, S.-L. Song, Y.-G. Zhang, D.-H. Li, Nitrogen-enriched porous polyacrylonitrile-based carbon fibers for CO₂ capture. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018), 11608-11616.
- [21] J. He, J. W. To, P. C. Psarras, H. Yan, T. Atkinson, R. T. Holmes, D. Nordlund, Z. Bao, J. Wilcox, Tunable Polyaniline-Based Porous Carbon with Ultrahigh Surface Area for CO₂ Capture at Elevated Pressure. *Adv. Energy Mater.* 6 (2016), 1502491.
- [22] Z. Rozlivkova, M. Trchová, M. Exnerová, J. Stejskal, The carbonization of granular polyaniline to produce nitrogen-containing carbon. *Synth. Met.* 161 (2011), 1122-1129.
- [23] J. Song, T. Guo, W. Ding, M. Yao, F. Bei, X. Zhang, J. Huang, X. Fang, Study on thermal behavior and kinetics of Al/MnO₂ poly(vinylidene fluoride) energetic nanocomposite assembled by electrospray. *RSC Adv.* 9 (2019), 25266-25273.
- [24] M. B. Ahmed, M. A. H. Johir, J. L. Zhou, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, C. Richardson, M. A. Moni, M. R. Bryant, Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption. *J. Clean. Prod.* 225 (2019), 405-413.
- [25] S. Deng, H. Wei, T. Chen, B. Wang, J. Huang, G. Yu, Superior CO₂ adsorption on pine nut shell-derived activated carbons and the effective micropores at different temperatures. *Chem. Eng. J.* 253 (2014), 46-54.
- [26] J. Chen, J. Yang, G. Hu, X. Hu, Z. Li, S. Shen, M. Radosz, M. Fan, Enhanced CO₂ capture capacity of nitrogen-doped biomass-derived porous carbons. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016), 1439-1445.
- [27] B. Adeniran, R. Mokaya, Compactation: A mechanochemical approach to carbons with superior porosity and exceptional performance for hydrogen and CO₂ storage. *Nano Energy* 16 (2015), 173-185.

- [28] X. Zhang, R. Chan-Yu-King, A. Jose, S. K. Manohar, Nano-fibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization. *Synth. Met.* 145 (2004), 23-29.
- [29] P. Saini, M. Arora, Formation mechanism, electronic properties & microwave shielding by nano-structured polyanilines prepared by template free route using surfactant dopants. *J. Mater. Chem. A* 1 (2013), 8926-8934.
- [30] F. Xiao, C. Qian, M. Guo, J. Wang, X. Yan, H. Li, L. Yue, Anticorrosive durability of zinc-based waterborne coatings enhanced by highly dispersed and conductive polyaniline/graphene oxide composite. *Prog. Org. Coat.* 125 (2018), 79-88.
- [31] M. Peyravi, Synthesis of nitrogen doped activated carbon/polyaniline material for CO₂ adsorption. *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018), 319-328.
- [32] M.-J. López-Muñoz, A. Arencibia, L. Cerro, R. Pascual, Á. Melgar, Adsorption of Hg (II) from aqueous solutions using TiO₂ and titanate nanotube adsorbents. *Appl. Surf. Sci.* 367 (2016), 91-100.
- [33] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* 11 (1965), 121-127.
- [34] D. Do Duong, *Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics (With Cd Containing Computer Matlab Programs)*, World Scientific, London, 1998.
- [35] R. S. Pillai, S. A. Peter, R. V. Jasra, Adsorption of carbon dioxide, methane, nitrogen, oxygen and argon in NaETS-4. *Microporous and Mesoporous Mater.* 113 (2008), 268-276.
- [36] B. Chang, W. Shi, H. Yin, S. Zhang, B. Yang, Poplar catkin-derived self-templated synthesis of N-doped hierarchical porous carbon microtubes for effective CO₂ capture. *Chem. Eng. J.* 358 (2019), 1507-1518.
- [37] A. Alabadi, H. A. Abbood, Q. Li, N. Jing, B. Tan, Imine-Linked Polymer Based Nitrogen-Doped Porous Activated Carbon for Efficient and Selective CO₂ Capture. *Scientific reports* 6 (2016), 38614.
- [38] L. Liu, Q.-F. Deng, T.-Y. Ma, X.-Z. Lin, X.-X. Hou, Y.-P. Liu, Z.-Y. Yuan, Ordered mesoporous carbons: citric acid-catalyzed synthesis, nitrogen doping and CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), 16001-16009.
- [39] J. Yu, M. Guo, F. Muhammad, A. Wang, F. Zhang, Q. Li, G. Zhu, One-pot synthesis of highly ordered nitrogen-containing mesoporous carbon with resorcinol-urea-formaldehyde resin for CO₂ capture. *Carbon* 69 (2014), 502-514.
- [40] A. Heidari, H. Younesi, A. Rashidi, A. A. Ghoreyshi, Evaluation of CO₂ adsorption with eucalyptus wood based activated carbon modified by ammonia solution through heat treatment. *Chem. Eng. J.* 254 (2014), 503-513.
- [41] C. S. Araújo, I. L. Almeida, H. C. Rezende, S. M. Marcionilio, J. J. Léon, T. N. de Matos, Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb (II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. *Microchem. J.* 137 (2018), 348-354.
- [42] W. Rudzinski, D. H. Everett, Adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Academic Press, London, 2012, 64-66.
- [43] M. M. Maroto-Valer, Z. Lu, Y. Zhang, Z. Tang, Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. *Waste Manage. (Oxford)* 28 (2008), 2320-2328.
- [44] S. Khalili, B. Khoshandam, M. Jahanshahi, Optimization of production conditions for synthesis of chemically activated carbon produced from pine cone using response surface methodology for CO₂ adsorption. *RSC Adv.* 5 (2015), 94115-94129.
- [45] Z. Tian, J. Huang, X. Zhang, G. Shao, Q. He, S. Cao, S. Yuan, Ultra-microporous N-doped carbon from polycondensed framework precursor for CO₂ adsorption. *Micropor. Mesopor. Mater.* 257 (2018), 19-26.
- [46] J. Chen, J. Yang, G. Hu, X. Hu, Z. Li, S. Shen, M. Radosz, M. Fan, Enhanced CO₂ capture capacity of nitrogen-doped biomass-derived porous carbons. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016), 1439-1445.
- [47] R. Bai, M. Yang, G. Hu, L. Xu, X. Hu, Z. Li, S. Wang, W. Dai, M. Fan, A new nanoporous nitrogen-doped highly-efficient carbonaceous CO₂ sorbent synthesized with inexpensive urea and petroleum coke. *Carbon* 81 (2015), 465-473.
- [48] C. Pevida, T. Drage, C. Snape, Silica-templated melamine-formaldehyde resin derived adsorbents for CO₂ capture. *Carbon* 46 (2008), 1464-1474.
- [49] J. Yu, M. Guo, F. Muhammad, A. Wang, F. Zhang, Q. Li, G. Zhu, One-pot synthesis of highly ordered nitrogen-containing mesoporous carbon with resorcinol-urea-formaldehyde resin for CO₂ capture. *Carbon* 69 (2014), 502-514.
- [50] J. Wang, I. Senkowska, M. Oschatz, M. R. Lohe, L. Borchardt, A. Heerwig, Q. Liu, S. Kaskel, Highly porous nitrogen-doped polyimine-based carbons with adjustable microstructures for CO₂ capture. *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013), 10951-10961.