

# مطالعه تجربی و بهینه‌سازی جذب سطحی گاز کربن دی‌اکسید توسط جاذب پلیمری میکرومتخلخل

حمید رضائی پور پنجاه

گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

احمد قائمی\* +

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

حسین قنادزاده گیلانی

گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

**چکیده:** پلیمرهای با اتصال‌های عرضی زیاد (HCPs) از انواع پلیمرهای میکرومتخلخل با اندازه روزنه‌هایی در حدود نانومتر هستند که به منظور جذب سطحی و ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید بسیار مورد توجه می‌باشد. در این پژوهش با استفاده از جاذب‌های HCP بر پایه بنزن که بر اساس واکنش فریدل - کرافتس سنتز شدند به بررسی تجربی جذب سطحی گاز کربن دی‌اکسید پرداخته شد. روش سطح - پاسخ به منظور بهینه‌سازی پارامترهای فرایندی و ساختاری برای افزایش ظرفیت جذب سطحی کربن دی‌اکسید استفاده شد. فشار و دما به عنوان پارامترهای فرایندی و نسبت اتصال‌دهنده عرضی به بنزن و زمان سنتز به عنوان پارامترهای ساختاری جاذب و ظرفیت جذب سطحی هم به عنوان پاسخ در نظر گرفته شده است. مقدارهای بهینه فشار، دما، نسبت اتصال‌دهنده عرضی به بنزن و زمان سنتز که باعث بیشینه کردن ظرفیت جذب سطحی می‌شوند به ترتیب ۵/۹ بار، ۲۱°C، ۲/۲ و ۱۴/۵ ساعت می‌باشند. بر اساس این مقادارها، ظرفیت جذب سطحی کربن دی‌اکسید بر پایه بنزن ۲۴۴/۵ mg/g به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** جذب سطحی، کربن دی‌اکسید، پلیمرهای با اتصال‌های عرضی زیاد، بهینه‌سازی.

**KEYWORDS:** Adsorption, CO<sub>2</sub>, Hyperlinked polymers, Optimization.

## مقدمه

به صورت فزاینده‌ای افزایش یافته است [۱]. در حال حاضر غلظت CO<sub>2</sub> در جو بیش‌تر از ۴۰۰ ppm است و به طور پیوسته از زمان آغاز

برای پاسخگویی به تقاضای انرژی جهان، انتشار گاز گلخانه‌ای مانند CO<sub>2</sub> روزبه‌روز به دلیل وابستگی رو به رشد به سوخت‌های فسیلی

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

\* عهده‌دار مکاتبات

HCP ها به‌عنوان گروهی از انواع پلیمرهای میکرو متخلخل و دارای روزنه‌هایی در اندازه نانو، دارای توجه بسیاری در زمینه جذب سطحی کربن دی اکسید به دلیل‌های گوناگونی مانند دانسیته کم، پایداری فیزیکی و شیمیایی بالا و سطح ویژه بالا می‌باشد. HCPها همچنین از عنصرهای سبک ساخته شده و ارزان قیمت می‌باشند [۲۱-۱۶]. بیش‌ترین مواد هایپرکراس لینک شده که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته است، رزین‌های نوع داونکف<sup>۱</sup>، تهیه‌شده از شبکه‌های پلی‌استیرن، می‌باشند [۲۳، ۲۲]. این مواد دارای مساحت سطح ظاهری BET<sup>۲</sup> بالا، در حدود  $2090 \text{ m}^2/\text{g}$  هستند و به‌عنوان جاذب بخار آلی، جاذب آلودگی‌های آلی از آب و در کروماتوگرافی استفاده شده‌اند. در میان ویژگی‌های دیگر، HCP ها استحکام<sup>۱۱</sup> و مقیاس‌پذیری<sup>۱۱</sup> (توانایی تنظیم شکل و اندازه با شرایط نوین) بالایی دارند. این مواد پایداری دمایی خوبی دارند و همچنین پایداری شیمیایی بالایی نسبت به بازها و اسیدهای قوی دارند و می‌توان آن‌ها را در مقیاس زیاد نیز تولید نمود. از دیگر برتری‌های HCP ها این است که HCP ها گرمای جذب سطحی به‌نسبت پایینی در مقایسه با دیگر مواد جاذب دارند [۱۶]. در این پژوهش، جاذب پلیمری HCP بر پایه بنزن به‌صورت آزمایشگاهی سنتز شده و برای بررسی پتانسیل این جاذب، از آن در جذب سطحی کربن دی اکسید استفاده شد. پس از ساخت جاذب HCP، به کمک آزمون‌های آزمایشگاهی مانند SEM و BET می‌توان ریخت‌شناسی و ساختار ترکیب نوین را تشخیص داد. به‌منظور بهینه‌سازی شرایط آزمایش‌ها و تعداد آن‌ها طراحی آزمایش‌ها با روش پاسخ سطح (RSM)<sup>۱۲</sup> انجام شد. پس از این مرحله، فرایند جذب سطحی کربن دی اکسید به‌وسیله جاذب‌های پلیمری هایپرکراس لینک شده به‌طور تجربی در شرایط گوناگون عملیاتی انجام شد.

## بخش تجربی

### مواد

در این پژوهش، بنزن، فرمالدهید دی متیل استال<sup>۱۳</sup> (FDA)، دی کلرو اتان<sup>۱۴</sup> (DCE)، آهن III کلرید و اتانول از شرکت مرک<sup>۱۵</sup> آلمان تهیه شدند. از آب مقطر برای شست و شوی مواد استفاده شد.

انقلاب صنعتی در حال افزایش بوده است. با توجه به نرخ رشد فعلی، پیش‌بینی می‌شود غلظت CO<sub>2</sub> در سال ۲۱۰۰ میلادی به  $1000-500 \text{ ppm}$  برسد. نگرانی‌های بسیاری در مورد عواقب ناشی از غلظت‌های بالای CO<sub>2</sub> که افزون بر گرم شدن کره زمین، بر رشد و فیزیولوژی گیاهان نیز تأثیر گذار است، وجود دارد. بنابراین، توجه جهانی به جذب سطحی کارآمد CO<sub>2</sub> از جو متمرکز شده است [۲]. فناوری‌های حذف و ذخیره کربن، پتانسیل خوبی را برای کاهش مقدار انتشار کربن دی اکسید در جو فراهم می‌کنند [۳]. جذب سطحی که در مقایسه با دیگر فرایندهای جذب گاز - مایع باعث ذخیره انرژی می‌شود، به‌عنوان یک فرایند مفید برای حذف کربن دی اکسید در نظر گرفته می‌شود [۷-۴]. در طول چند دهه گذشته توسعه مواد میکرو متخلخل به‌طور گسترده‌ای صورت گرفته و پژوهش‌های صنعتی و دانشگاهی بسیاری در زمینه‌های گوناگون، مانند فناوری جاذب‌ها، کاتالیست‌ها، خالص‌سازی مواد گازی، ذخیره‌سازی هیدروژن و جذب سطحی گاز کربن دی اکسید انجام شده است [۹-۱۱].

تاکنون مواد جاذب گوناگونی با ویژگی‌ها و کاربردهای گوناگون ساخته شده است. در چند دهه گذشته پلیمرهای آلی میکرومتخلخل و مزو متخلخل به‌طور گسترده‌ای در ذخیره و جداسازی گازی، پایه‌های کاتالیستی و حسگر، رسانش دارو و کروماتوگرافی استفاده شده‌اند. گاهی اصطلاح "نانو متخلخل" برای هر دو نوع پلیمرهای میکرو و مزو به کار برده می‌شود [۱۰]. بر اساس روش‌های گوناگون سنتز و ساختار نهایی، پلیمرهای آلی نانو متخلخل به زیرگروه‌های گوناگونی مانند پلیمرهای چهارچوب آلی کووالانسی<sup>۲</sup> (COFs) [۱۲]، پلیمرهای میکرومتخلخل درهم آمیخته شده<sup>۳</sup> (CMPs) [۱۳]، پلیمرهای هایپرکراس لینک شده<sup>۴</sup> (HCPs) [۹]، چهارچوب‌های کووالانسی تریازین<sup>۵</sup> (CTFs) [۱۴] و چهارچوب‌های آروماتیکی متخلخل<sup>۶</sup> (PAFs) [۱۵] و غیره تقسیم‌بندی می‌شوند. در میان این مواد، HCP ها به تقریب اولین مواد پلیمری میکرومتخلخل بوده‌اند [۸]. برتری اصلی پلیمرهای آلی میکرو متخلخل در مقایسه با دیگر مواد میکرو متخلخل مانند شبکه‌های فلز - آلی<sup>۷</sup> (MOFs)، زئولیت‌ها و کربن‌های فعال، تنوع سنتز این مواد است که می‌تواند با به هم پیوستن قسمت‌های گوناگون، ساختارهای گوناگونی را تشکیل دهد [۱۶].

(۱) Part Per Million

(۳) Conjugated Micro porous Polymers

(۵) Covalent Triazine-Based Frameworks

(۷) Metal-Organic Frameworks

(۹) Brunauer, Emmett, Teller

(۱۱) Scalability

(۱۳) Formaldehyde Dimethyl Acetal

(۱۵) Merck

(۲) Covalent Organic Frameworks

(۴) Hypercrosslinked Polymers

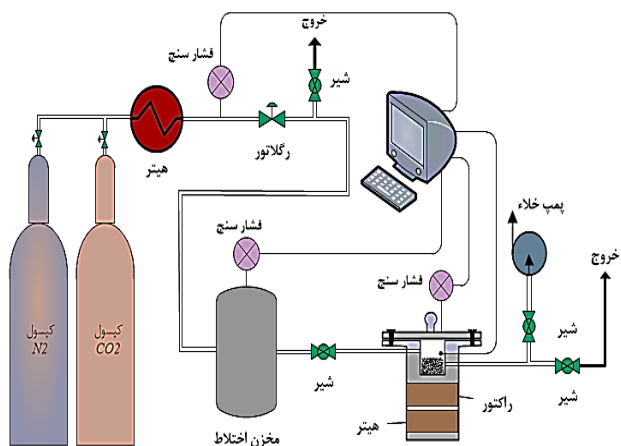
(۶) Porous Aromatic Frameworks

(۸) Davankov

(۱۰) Robustness

(۱۲) Response Surface Methodology

(۱۴) 1, 2-dichloroethane



شکل ۱: دستگاه جذب سطحی ناپیوسته گاز کربن دی‌اکسید

جریان فشاری به محفظه راکتور منتقل می‌شود. افزون بر این، راکتور به کمک یک ترموکوپل متصل به بدنه گرمای مورد نیاز آزمایش را تأمین می‌کند. شایان ذکر است که به منظور افزایش دمای گاز ورودی به مخزن اختلاط می‌توان از هیتر برقی پس از کپسول CO<sub>2</sub> استفاده نمود. تغییر دما بر روی صفحه نمایشگر فشار قابل دیدن و تنظیم بود. حجم محفظه واکنش، حدود ۲۰۰ میلی‌لیتر بود. تغییر فشار محفظه دارای جذب و کربن دی‌اکسید تزریقی به‌طور مداوم تحلیل و اندازه‌گیری می‌شد. بازه‌ی دما، ۲۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس و فشار در بازه فشار جوی تا ۱۰ بار بود. با توجه به ثابت بودن حجم راکتور و محفظه، واکنش جذب سطحی کربن دی‌اکسید منجر به کاهش فشار در محفظه می‌شد که با توجه به میزان کاهش فشار با رابطه‌های مربوط به جذب سطحی (معادله‌های (۱) و (۲)) می‌توان مقدار جذب سطحی شده گاز کربن دی‌اکسید را محاسبه نمود. در شکل ۱ شمای کلی دستگاه جذب سطحی راکتور ناپیوسته نمایش داده شده است.

$$q = (m_i - m_f) / w = (VM_w / Rw) (P_i / Z_i T_i - P_f / Z_f T_f) \quad (1)$$

$$Z = 1 + BP + CP^2 + \dots \quad (2)$$

که در آن‌ها  $q$  ظرفیت جذب سطحی برحسب  $m$ ، (mg/g) جرم گاز برحسب  $P$ ، (mg) فشار برحسب  $P$ ، (bar)، حجم راکتور برحسب  $V$ ، (mL)، جرم مولکولی کربن دی‌اکسید،  $R$  ثابت جهانی گازها،  $T$  دما برحسب  $(K)$ ،  $Z$  ضریب تراکم‌پذیری،  $B$  و  $C$  معادله ویریال،

همچنین گاز کربن دی‌اکسید مورد استفاده برای انجام آزمایش‌ها به‌صورت به تقریب خالص (۹۹/۹۹٪) توسط شرکت سبلان گاز تهران تأمین شد.

## روش ساخت جاذب

روش ساخت جاذب همانند مطالعه لی<sup>۱</sup> و همکاران می‌باشد [۲۲]. نخست بنزن (۰/۰۱ مول، ۰/۷۸ گرم) را درون یک بالون سه دهانه دارای ۲۵ میلی‌لیتر ۲-دی‌کلرو اتان به‌عنوان حلال ریخته و سپس فرمالدهید دی‌متیل استال (۰/۰۳ مول، ۲/۲۸ گرم) به‌عنوان اتصال‌دهنده به مخلوط افزوده شد. مخلوط به دست آمده در دمای اتاق و جو نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس آهن III کلرید (۰/۰۳ مول، ۴/۸۶ گرم) به‌عنوان کاتالیست واکنش فریدل - کرافتس به مخلوط افزوده شد. و دما به ۴۵°C افزایش یافت و مخلوط به مدت ۳ ساعت در این دما هم زده شد. شایان ذکر است که واکنش فریدل - کرافتس<sup>۲</sup> مجموعه‌ای از واکنش‌های جابجایی است که طی آن یک گروه آلکیل یا آسیل، با یکی از اتم‌های هیدروژن موجود در حلقه بنزنی جابه‌جا می‌شود. این واکنش در حضور کاتالیست اسید لوئیس انجام گرفت. سپس دما تا ۸۰°C افزایش می‌یابد و مخلوط تحت بازروانی و جو نیتروژن هم زده شد. سرانجام، پس از پایان زمان سنتز، مخلوط تا دمای اتاق خنک شد و پس از آن صاف شد و چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. شبکه تولیدشده توسط دستگاه سوکسوله به مدت ۱۰ ساعت خالص‌سازی شده و پس از آن به مدت یک شبانه‌روز در آون در دمای ۱۵۰°C خشک شد. به‌منظور حذف حلال از درون روزنه‌ها، جاذب به مدت ۸ ساعت در آون خلا با دمای ۸۰°C قرار داده شد تا سرانجام پودر قهوه‌ای رنگ به دست آید.

## دستگاه جذب سطحی

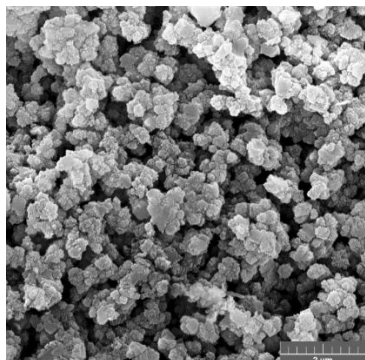
واکنش‌های جذب سطحی در راکتور ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام می‌پذیرد، این راکتور دارای حجم ثابت است و دارای فشارسنج (ترانسدمتر فشار مدل Wika-S10 و حساسیت ۱ میلی‌بار) و دماسنج (PT-100 و حساسیت ۰/۱ درجه) می‌باشد. همان‌گونه که در شکل ۱ نشان داده شده است، دستگاه به‌طور عمده از سه بخش سامانه تزریق گاز، راکتور ناپیوسته و آنالیز تغییر فشار گاز کربن دی‌اکسید در راکتور باگذشت زمان تشکیل می‌شود. کربن دی‌اکسید با خلوص بالا از سیلندر تأمین و با کنترل‌کننده‌های

(۱) Li

(۲) Friedel-Crafts reaction

جدول ۱: متغیرهای فرایندی و سطوح آن‌ها در طراحی سطح - پاسخ

متغیرها	واحد	نشان	کمینه	بیشینه
نسبت اتصال دهنده عرضی به بنزن	-	۱ X	۱	۵
زمان سنتز جاذب	h	۲ X	۳	۲۳
فشار	bar	۳ X	۱	۹
دما	°C	۴ X	۲۰	۸۰



شکل ۲: تصویر Fe-SEM از نمونه جاذب با نسبت کراس لینکر به بنزن برابر ۳ و زمان سنتز ۱۳ ساعت

به منظور تولید جاذب HCP بر پایه بنزن در مقیاس صنعتی، تأثیر پارامترهای عملیاتی بر روی جذب سطحی CO<sub>2</sub> باید به طور دقیق تعیین و شرایط بهینه عملیاتی مشخص شوند. از آنالیز واریانس به منظور بررسی درستی و دقت مدل طراحی آزمایش استفاده شد و پس از آن بهینه‌سازی فرایند انجام گرفت.

### مشخصه‌های جاذب

#### آنالیز SEM

تأثیر واکنش فریدل - کرافتس بر روی ریخت‌شناسی<sup>۲</sup> جاذب و مشخصه‌های روزه‌های جاذب توسط آنالیز<sup>۳</sup> FE-SEM (FEI Sirion 200) انجام گرفت. به طور نمونه برای نسبت کراس لینکر به بنزن برابر ۳ و زمان سنتز برابر ۱۳ ساعت، آنالیز FE-SEM در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس این شکل جاذب دارای روزه‌های بسیار ریز در مقیاس نانو می‌باشد

#### آنالیز BET

آنالیز جذب سطحی - واجذب سطحی نیتروژن و مشخصات جاذب با استفاده از آنالایزر Micromeritics ASAP 2020 M در ۷۷/۳ K انجام گرفت. همان‌گونه که از شکل ۳ دیده می‌شود،

w جرم جاذب برحسب (g) و زیرنویس‌های i و f ضریب‌های ترتیب مربوط به حالت‌های اولیه و نهایی می‌باشند.

### روش انجام آزمایش

برای انجام آزمایش‌های تجربی در ابتدای هر آزمایش، دما و فشار با مقدارهای مشخص تنظیم می‌شوند. سپس مقدار ۰/۵۰۰۰ گرم جاذب با ترازوی دیجیتال با دقت چهار رقم اعشار اندازه‌گیری شده و درون راکتور قرار داده می‌شود و درب راکتور محکم بسته شد. سپس با استفاده از فشارسنج نصب‌شده بر روی کپسول گاز، فشار گاز ورودی روی مقدار اولیه موردنظر تنظیم شد. پس از ورود گاز کربن دی اکسید خالص (۹۹/۹۹٪) 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 سطحی به آرامی و برای مدت یک ساعت و ذخیره‌سازی ۳۶۰۰ داده دما، فشار و زمان انجام شود. ثبت فشار داخلی در زمان‌های گوناگون ادامه داشت تا جایی که فشار درون راکتور به تقریب به مقدار ثابتی برسد. تغییر نکردن فشار نشان‌دهنده آن است که فرایند جذب سطحی به پایان رسیده است؛ بنابراین شیرهای خروجی گاز باز شد تا کربن دی اکسید باقی‌مانده از درون محفظه خارج شود. سپس درب محفظه باز می‌شود و جاذب مصرف‌شده خارج شود و دستگاه برای آزمایش بعدی تمیز و به طور کامل آب‌بندی و این مرحله‌ها برای آزمایش‌های گوناگون تکرار می‌شود.

### طراحی آزمایش‌ها

آنالیز و بهینه‌سازی فرایند جذب سطحی توسط نرم‌افزار طراحی آزمایش و روش سطح - پاسخ انجام شد [۲۵]. به منظور طراحی آزمایش‌ها از روش طراحی مرکب مرکزی<sup>۱</sup> (CCD) استفاده شد تا بتوان تأثیر پارامترهای فرایندی را بر ظرفیت جذب سطحی بررسی نمود. سطح‌های کمینه، مرکزی و بیشینه در طراحی CCD در جدول ۱ وجود دارند. بازه پارامترهای سنتز جاذب از مقاله‌های بسیار و همچنین بازه پارامترهای فرایندی از بازه ی عملکرد دستگاه جذب سطحی به دست آمده است. طراحی سطح - پاسخ یک مدل تجربی بر اساس متغیرهای مستقل تولید می‌کند که می‌تواند پاسخ آزمایش‌ها را پیش‌بینی نمایند.

### نتیجه‌ها و بحث

پس از سنتز جاذب HCP بر پایه بنزن آنالیز SEM و BET به منظور شناسایی و ارزیابی ساختار حفره جاذب انجام گرفت.

(۱) Central Composite Design

(۳) field emission scanning electron microscope

(۲) morphology

جدول ۲: ویژگی‌های تخلخل جاذب HCP بر پایه بنزن با نسبت کراس لینکر ۳ و زمان سنتز برابر با ۱۳ ساعت

ویژگی جاذب	مساحت سطح BET	مساحت سطح لانگمویر	مساحت میکرو روزنه	حجم میکرو روزنه	عرض جاذب
واحد	m <sup>2</sup> /g	m <sup>2</sup> /g	m <sup>2</sup> /g	cm <sup>3</sup> /g	nm
مقدار	۸۲۳/۹	۱۲۱۵/۷	۱۹۱/۱	۰/۱۴۰	۵/۴

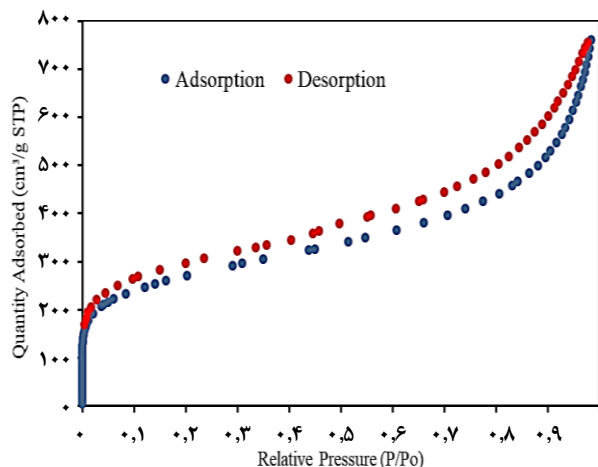
جدول ۳: نتیجه‌های آنالیز واریانس طراحی مکعب مرکزی روش روبه-پاسخ برای q

منبع	مجموع مربعات	df	متوسط مربعات	ارزش F-	ارزش p-
مدل	۱/۱۹۳E+۵	۱۰	۱۱۹۲۵/۲۹	۹۸/۳۲	> ۰/۰۰۰۱
نسبت اتصال دهنده (X <sub>1</sub> )	۲۰۶۸/۶۶	۱	۲۰۶۸/۶۶	۱۷/۰۶	> ۰/۰۰۰۶
زمان سنتز (X <sub>2</sub> )	۲۱/۲۹	۱	۲۱/۲۹	۰/۱۷۵۵	> ۰/۶۷۹۹
فشار (X <sub>3</sub> )	۳۲۲۶۶/۹۷	۱	۳۲۲۶۶/۹۷	۲۶۵/۷۸	> ۰/۰۰۰۱
دما (X <sub>4</sub> )	۵۹۵۵۲/۵۴	۱	۵۹۵۵۲/۵۴	۴۹۰/۹۹	> ۰/۰۰۰۱
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	۱۱۱۱/۷۴	۱	۱۱۱۱/۷۴	۹/۱۷	> ۰/۰۰۶۹
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	۶۶۷/۴۳	۱	۶۶۷/۴۳	۵/۵۰	> ۰/۰۳۰۰
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	۴۹۷۱/۶۹	۱	۴۹۷۱/۶۹	۴۰/۹۹	> ۰/۰۰۰۱
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	۱۵۷۷۶/۲۷	۱	۱۵۷۷۶/۲۷	۱۳۰/۰۷	> ۰/۰۰۰۱
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	۷۹۰۵/۱۵	۱	۷۹۰۵/۱۵	۶۵/۱۸	> ۰/۰۰۰۱
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	۳۲۹۷/۸۲	۱	۳۲۹۷/۸۲	۲۷/۱۹	> ۰/۰۰۰۱
باقیمانده	۲۳۰۴/۵۰	۱۹	۱۲۱/۲۹		
مؤلفه عدم برازش	۲۱۲۳/۲۹	۱۴	۱۵۱/۶۶	۴/۱۸	> ۰/۰۶۱۴
خطای محض	۱۸۱/۲۲	۵	۳۶/۲۴		
مجموع	۱/۲۱۶E+۵	۲۹			

### معادله تجربی ظرفیت جذب سطحی جاذب

طراحی روبه - پاسخ یک معادله نیمه تجربی را برحسب پارامترهایی که در پاسخ تأثیرگذار هستند را تولید می‌کند. تأثیر پارامترهای فشار، دما، نسبت و زمان سنتز بر روی ظرفیت جذب سطحی جاذب (mg/g) برحسب پارامترهای کدگذاری شده در معادله زیر ارایه شده است.

$$q = 172.98 - (9.28 \times X_1) - (0.9419 \times X_2) + (36.65 \times X_3) - (49.81 \times X_4) - (8.34 \times X_1 \times X_2) - (6.46 \times X_3 \times X_4) - (13.46 \times X_2 \times X_4) - (16.98 \times X_3 \times X_4) - (23.98 \times X_3 \times X_4) - (10.97 \times X_3^2) - (10.97 \times X_3^2)$$



شکل ۳: هم‌دمای جذب سطحی - واجذب سطحی نیتروژن برای HCP بر پایه بنزن با نسبت کراس لینکر ۳ و زمان سنتز برابر با ۱۳ ساعت در ۳۷/۳K

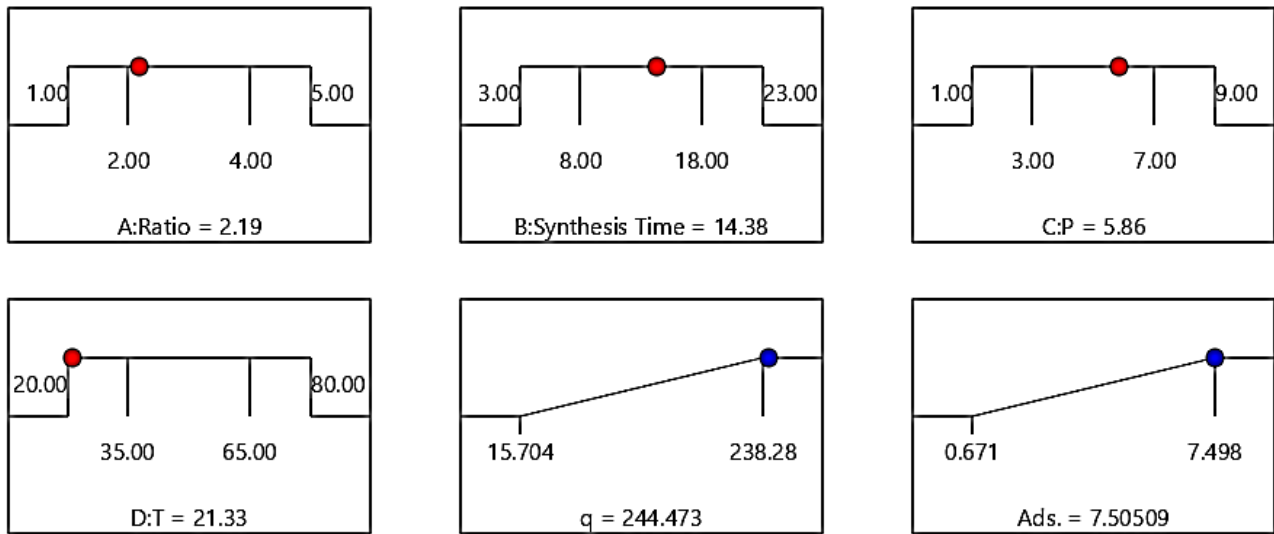
جاذب در فشارهای نسبی کم دارای ساختار میکرو - حفره می‌باشد و با افزایش مقدار فشار، مقدار جذب سطحی نیز با شدت کم‌تر افزایش می‌یابد که وجود ساختار مزو<sup>۱</sup> و ماکرو<sup>۲</sup> را در شبکه جاذب اثبات می‌نماید [۲۶]. ویژگی‌های تخلخلی جاذب HCP از جمله مساحت سطح BET و لانگمویر و مساحت، حجم و اندازه حفره‌های میکرو در جدول ۲ ارایه شده‌اند. بر اساس این جدول مساحت سطح BET و لانگمویر به ترتیب ۸۲۳ m<sup>2</sup>/g و ۱۲۱۵ m<sup>2</sup>/g می‌باشند.

### آنالیز واریانس

آنالیز واریانس ظرفیت جذب سطحی کربن دی اکسید برحسب پارامترهای نسبت کراس لینکر به بنزن، زمان سنتز، فشار و دما در جدول ۳ ارایه شده است. همان‌گونه که در این جدول نشان داده شده است مقدار ارزش p - مدل، که نشان دهنده معنی دار بودن یا نبودن مدل می‌باشد، کم‌تر از ۰/۰۰۰۱ به دست آمد. مقدار ارزش p - بیش‌تر از ۰/۱ نشان می‌دهد که جمله‌های مدل معنی‌دار نیستند. مقدار ارزش p - کم‌تر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که جمله‌های مدل معنی‌دار می‌باشند. مقدار ارزش F - مدل برابر ۹۸/۳۲ به دست آمد که نشان می‌دهد مدل معنی‌دار می‌باشد. مقدارهای R<sup>2</sup>، بیش‌تر از ۰/۸ نشان می‌دهد که انطباق‌پذیری مناسبی بین داده‌های آزمایشگاهی و محاسباتی وجود دارد [۲۷]. همچنین مقدار R<sup>2</sup> پیش‌بینی شده برابر با ۰/۹۳۷۱ و R<sup>2</sup> تنظیم شده برابر ۰/۹۷۷۱ به دست آمدند.

(۱) Meso

(۲) Macro



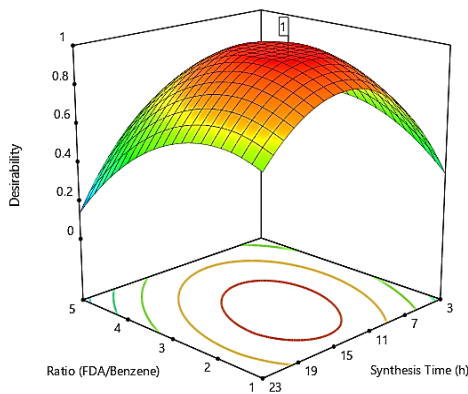
شکل ۴: نمودارهای رمپ به منظور محاسبه نقطه بهینه

### بهینه‌سازی فرایند جذب سطحی

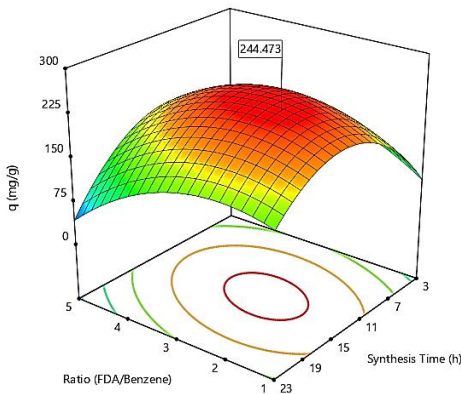
در این شکل‌ها مشخص شده‌اند. همان‌گونه که از این شکل‌ها مشخص می‌شود نقطه بهینه ظرفیت جذب سطحی در بالاترین بخش‌های سطح رویه قرار گرفته‌اند. همچنین در این شکل‌ها می‌توان تأثیر هر یک از پارامترها را بر روی پاسخ دید. به‌طور نمونه براساس شکل ۷، با افزایش مقدار اتصال‌دهنده عرضی از نسبت بهینه آن، مقدار ظرفیت جذب سطحی جذب کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل کاهش اندازه روزنه‌ها به علت انجام واکنش فریدل - کرافتس بیش‌تر باشد. کاهش مقدار اتصال‌دهنده عرضی نیز باعث کاهش مقدار حجم روزنه‌های میکرو و در نتیجه کاهش مساحت سطح جذب می‌شود، به همین دلیل مقدار ظرفیت جذب سطحی جذب کاهش می‌یابد. زمان سنتز جذب پارامتر مهمی در ظرفیت جذب سطحی آن می‌باشد. با توجه به شکل ۷ می‌توان گفت که در زمان سنتز زیاد، روزنه‌های جذب به علت داشتن زمان کافی بسته شده و این موضوع باعث کاهش مقدار ظرفیت جذب سطحی جذب می‌شود، از سویی زمان سنتز کم، باعث کامل نشدن انجام واکنش و همچنین کاهش مقدار حجم میکرو حفره در جذب می‌شود و به همین دلیل ظرفیت جذب سطحی جذب کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۸ می‌توان گفت که با توجه به ماهیت جذب سطحی فیزیکی، این پدیده در دمای پایین و فشار بالا دارای بیش‌ترین مقدار ظرفیت جذب سطحی می‌باشد. شرایط بهینه بوسیله انجام پنج آزمایش در شرایط همانند صحنه‌گذاری شدند که براساس نتیجه آن، ظرفیت جذب سطحی جذب  $244 \pm 5$  به‌دست آمد.

به‌منظور به‌کارگیری جاذب HCP بر پایه بنزن جهت جذب سطحی کربن دی‌اکسید در فرایندهای صنعتی، بیش‌ترین مقدار ظرفیت جذب سطحی توسط جاذب دارای اهمیت می‌باشد به همین دلیل پارامترهای فرایند جذب سطحی به‌منظور بیش‌ترین کردن ظرفیت و درصد جذب سطحی جاذب توسط نرم‌افزار Design Expert بهینه‌سازی می‌شوند. هدف نرم‌افزار بیشینه کردن ظرفیت جذب سطحی جاذب در بازه پارامترها می‌باشد. در جدول مقادیر شرایط عملیاتی بهینه به همراه ظرفیت جذب سطحی بیش‌ترین آرایه شده است. برای بهینه‌سازی از نمودارهای رمپ ۱ استفاده می‌شود که دارای دو سطح بوده به‌طوری که سطح یک مربوط به بازه‌های قابل قبول و معنی‌دار و سطح صفر مربوط به بازه‌های غیرقابل قبول و بی‌معنی است. با توجه به نقطه‌های بهینه به‌دست‌آمده، نمودار رمپ پاسخ به‌صورت شکل ۴ خواهد بود. شکل ۵ نشان‌دهنده تطابق مناسب بین داده‌های پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار با داده‌های آزمایشگاهی و همچنین نرمال بودن باقی‌مانده‌ها است. زیرا همان‌گونه که دیده می‌شود نقطه‌های به خط راستی نزدیک می‌باشند، بنابراین فرض نرمال بودن آن‌ها قابل پذیرش می‌باشد. در شکل ۶ میزان دلخواه بودن با توجه به محدودیت‌های تعریف‌شده و توانایی نرم‌افزار در استفاده کردن و یا رسیدن به این مقادیر با برحسب زمان سنتز و نسبت کراس‌لینکر به بنزن رسم شده است. در شکل ۷ و ۸ ظرفیت جذب سطحی جاذب HCP برحسب زمان سنتز، نسبت کراس‌لینکر به بنزن، دما و فشار رسم شده و مقدار بهینه ظرفیت جذب سطحی

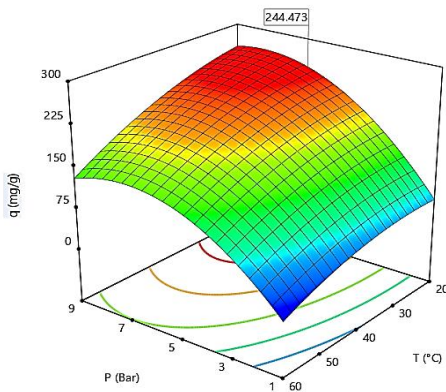
(۱) Ramp



شکل ۶: نقطه بهینه مقدار مطلوبیت برحسب زمان سنتز و نسبت کراس لینکر به بنزن



شکل ۷: نقطه بهینه ظرفیت جذب سطحی جاذب HCP بر پایه بنزن برحسب زمان سنتز و نسبت کراس لینکر به بنزن

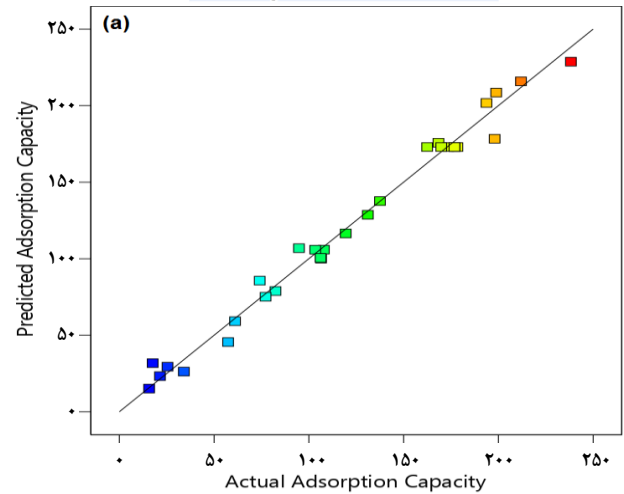
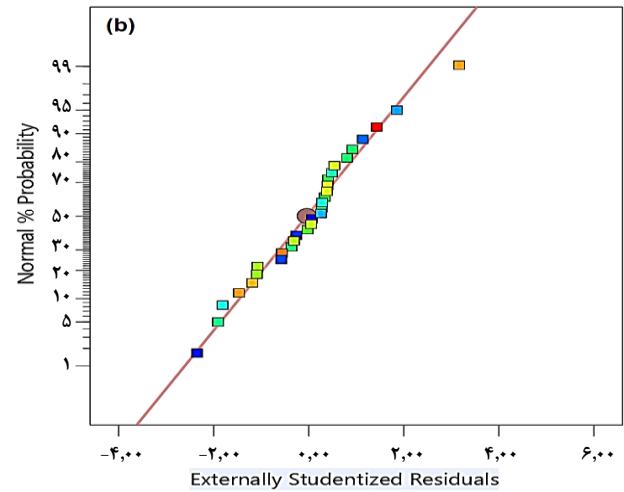


شکل ۸: نقطه بهینه ظرفیت جذب سطحی جاذب HCP بر پایه بنزن برحسب فشار و دما

تعیین شرایط بهینه و بررسی هر یک از متغیرها انجام گرفت. آنالیز BET و SEM برای بررسی ریخت‌شناسی جاذب انجام شد

جدول ۴: شرایط بهینه سنتز جاذب HCP بر پایه بنزن به منظور جذب سطحی CO<sub>2</sub>

پارامترها و پاسخ	قید	کمینه	بیشینه	نقطه بهینه
نسبت اتصال‌دهنده عرضی به بنزن	در بازه	۱	۵	۲/۲
زمان سنتز جاذب (ساعت)	در بازه	۳	۲۳	۱۴/۵
فشار (بار)	در بازه	۱	۹	۵/۹
دما (درجه سلسیوس)	در بازه	۲۰	۸۰	۲۱
شدت جذب سطحی (q)	بیشینه			۲۴۴/۵



شکل ۵: مقادیر پیش‌بینی شده برحسب واقعی (a)، درصد احتمال نرمال برحسب مقادیر باقیمانده (b)

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش بررسی تجربی و آزمایشگاهی جذب سطحی کربن دی‌اکسید بر روی جاذب HCP بر پایه بنزن در یک راکتور ناپیوسته انجام شد و تأثیر پارامترهای گوناگون مانند دما، فشار، زمان سنتز و نسبت اتصال‌دهنده عرضی به بنزن بر این فرایند بررسی شد. با استفاده از نرم‌افزار Design Expert و روش RSM-CCD طراحی آزمایش برای

که نشان داد جاذب HCP بر پایه بنزن دارای روزه ها در مقیاس نانو و میکرو می باشد. به منظور استفاده از جاذب HCP بر پایه بنزن در کاربردهای صنعتی، بهینه سازی فرایند جذب سطحی و متغیرهای آن انجام گرفت و مقادیرهای بهینه فشار، دما، نسبت اتصال دهنده عرضی به بنزن و زمان سنتز به ترتیب ۵/۹ بار، ۲۱ °C، ۲/۲ و ۱۴/۵ ساعت به دست آمدند. تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۰۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۰۸

## مراجع

- [1] 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*, **65**(12): 1465-1475 (2018).
- [۲] فاطمه فشی، احد قائمی، پیمان مرادی، مقایسه عملکرد جاذب های زئولیت و آلومینا با محلول پیرازین برای افزایش شدت جذب کربن دی اکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۹: صفحه ۹۹ تا ۱۱۰ (۱۳۹۹).
- [۳] مرضیه مهدی زاده، احد قائمی، مدل سازی و شبیه سازی ستون بستر ثابت جذب واکنش دار کربن دی اکسید توسط پلی اسپارتامید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴) ۳۸: صفحه ۱۸۹ تا ۱۹۸ (۱۳۹۸).
- [۴] زهرارستگار، احد قائمی، منصور شیروانی، مطالعه تجربی کربن دی اکسید با استفاده از محلول آبی پتاسیم هیدروکسید، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۰: ۱۱۵ تا ۱۲۶ (۱۴۰۰).
- [5] Karbalaei Mohammad N., Ghaemi A., Tahvildari K., Mehrdad Sharif A.A., [Experimental Investigation and Modeling of CO<sub>2</sub> Adsorption Using Modified Activated Carbon](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **39**(1): 177-192 (2020).
- [6] Karbalaei Mohammad N., Ghaemi A., Tahvildari K., [Hydroxide Modified Activated Alumina as an Adsorbent for CO<sub>2</sub> Adsorption: Experimental and Modeling](#), *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **88**: 24-37 (2019)
- [7] Taheri F.S., Ghaemi A., Maleki A., Shahhosseini S., [High CO<sub>2</sub> Adsorption on Amine-Functionalized Improved Mesoporous Silica Nanotube as an Eco-Friendly Nanocomposite](#), *Energy and Fuels*, **33**: 5384-5397, (2019).
- [8] 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*, **9**(1): 37-51, (2019)
- [9] Davankov V.A., Tsyurupa M.P., "Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials: Synthesis, Properties, Structure, and applications". Elsevier: Amsterdam, **56**: (2010).
- [10] Dawson R., Cooper A.I., Adams D.J., [Nanoporous Organic Polymer Networks](#), *Progress in Polymer Science*. **37**: 530-563 (2012).
- [11] Taheri F.S., Ghaemi A., Maleki A., [High Efficiency and Eco-Friendly TEPA-Functionalized Adsorbent with Enhanced Porosity for CO<sub>2</sub> Capture](#), *Energy & Fuels*, (2019).
- [12] Ding S.-Y., Wang W., [Covalent Organic Frameworks \(COFs\): From Design to Applications](#), *Chemical Society Reviews*. **42**(2): 548-568 (2013).



- [13] Ren S., Dawson R., Laybourn A., Jiang J.-X., Khimyak Y., Adams D.J., Cooper A.I., [Functional Conjugated Microporous Polymers: from 1,3,5-Benzene to 1,3,5-Triazine](#), *Polymer Chemistry*. **3**: 928-934 (2012).
- [14] Ren S., Bojdys M.J., Dawson R., Laybourn A., Khimyak Y.Z., Adams D.J., Cooper A.I., [Porous, Fluorescent, Covalent Triazine-Based Frameworks via Room-Temperature and Microwave-Assisted Synthesis](#), *Advanced Materials*. **24**: 2357-2361 (2012).
- [15] Ben T., Qiu S., [Porous Aromatic Frameworks: Synthesis, Structure and Functions](#), *Cryst. Eng. Communications*. **15**(1): 17-26, (2013).
- [16] Martin C.F., Stockel E., Clowes R., Adams D.J., Cooper A.I., Pis J.J., Rubiera F., Pevida C., [Hypercrosslinked Organic Polymer Networks as Potential Adsorbents for Pre-Combustion CO<sub>2</sub> Capture](#), *Journal of Materials Chemistry*. **21**: 5475-5483 (2011).
- [17] Luo Y., Li B., Wang W., Wu K., Tan B., [Hypercrosslinked Aromatic Heterocyclic Microporous Polymers: A New Class of Highly Selective CO<sub>2</sub> Capturing Materials](#), *Advanced Materials*. **24**: 5703-5707 (2012).
- [18] Saleh M., Lee, H.M., Kemp K.C., Kim K.S., [Highly Stable CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Selectivity in Hyper-Cross-Linked Heterocyclic Porous Polymers](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*. **6**(10): 7325-7333 (2014).
- [19] Wang J., Song W., Yi, G., Zhang Y., [Imidazolium Salts-Modified Porous Hypercrosslinked Polymers for a Synergistic CO<sub>2</sub> Capture and Conversion](#), *Chemical Communications*. **51**(60): 12076-12079 (2015).
- [20] N., F., M.R. M., B. F., C. P.A.G., [Hypercrosslinked Materials: Preparation, Characterisation and Applications](#), *Polymer Chemistry*. **6**(41): 7231-7244, (2015).
- [21] Rajangam Vinodh, E. Min Jung, Mani Ganesh, M. Mei Peng, Aziz Abidov, Muthiahpillai Palanichamy., Seog Cha, W., Tae Jang, H., [Novel Microporous Hypercross-Linked Polymers as Sorbent for Volatile Organic Compounds and CO<sub>2</sub> Adsorption](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **21**: 1231-1238, (2015).
- [22] V., D., R. V., T. M., [Macronet Polystyrene Structures for Ionites and Method of Producing Same](#), *U. Patent, Editor*. (1973).
- [23] Davankov V.A., Tsyurupa M.P., [Structure and Properties of Hypercrosslinked Polystyrene the First Representative of a New Class of Polymer Networks](#), *Reactive Polymers*. **13**: 27-42 (1990).
- [24] Li B., Gong R., Wang W., Huang X., Zhang W., Li H., Hu C., Tan B., [A New Strategy to Microporous Polymers: Knitting Rigid Aromatic Building Blocks by External Cross-Linker](#), *Macromolecules*. **44**: 2410-2414 (2011).
- [25] Myers R.H., Montgomery D.C., Anderson-Kook, C.M., ["Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments"](#) 4th ed., John Wiley & Son Inc. (2016).

- [26] Wang S., Song K., Zhang C., Shu Y., Li T., Tan B., [Novel Metalporphyrin-Based Microporous Organic Polymer with High CO<sub>2</sub> Uptake and Efficient Chemical Conversion of CO<sub>2</sub> Under Ambient Conditions](#), *Journal of Materials Chemistry A*. **5**: 1509-1515, (2017).
- [27] Bashir M.J.K., Aziz H.A., Yusoff M.S.a., Adlan M.N., [Application of Response Surface Methodology \(RSM\) for Optimization of Ammoniacal Nitrogen Removal from Semi-Aerobic Landfill Leachate Using Ion Exchange Resin](#), *Desalination*. **254**: 154-161, (2010).