

ویژه نامه توسعه زنجیره فناوری های هیدروژنی

ساخت و ارزیابی عملکرد پلیمر آلی متخلخل
آمورف در فرآیند جذب دی اکسید کربن
به منظور تولید هیدروژن آبیسید مهدی مجمریان^۱، ناهید خندان^{۲*} و یاسمین بیده^{۱*}

۱- گروه صنایع شیمیای آلی و دارویی، پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۲- گروه فناوری های شیمیایی سبز، پژوهشکده فناوری های شیمیایی، سازمان پژوهش های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۶

چکیده

مصرف بی رویه سوخت های فسیلی نگرانی های جدی در مورد افزایش تولید گاز های گلخانه ای و در نتیجه آلودگی هوا و همچنین تغییرات آب و هوایی ایجاد کرده است. تولید هیدروژن آبی یک روش جدید برای جلوگیری از تولید دی اکسید کربن به شمار می آید. پلیمر های آلی متخلخل با توجه به پایداری حرارتی و شیمیایی آنها جاذب های مناسبی برای جذب گاز دی اکسید کربن هستند و توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. از این رو در این مطالعه پلیمر آلی متخلخل آمیدی (AM-POP) از ملامین، ترفتالویل کلراید تحت شرایط رفلکس به مدت ۶ h سنتز شد و به وسیله روش های FTIR، SEM و جذب-وا جذب گاز نیتروژن شناسایی شد. متوسط اندازه حفرات ۱۵ nm و مساحت سطح جاذب برابر $339 \text{ m}^2/\text{g}$ بدست آمد. اندازه ذرات گرفته شده در محدوده ۱۴ nm تا ۱۸ nm هستند. میزان ظرفیت جذب دی اکسید کربن روی نانوساختار سنتز شده با روش حجم سنجی در دمای ۲۹۸ K و فشار ۱۶ bar اندازه گیری شد. نتایج بدست آمده نشان می دهد که ظرفیت جذب این ساختار برابر $2/3 \text{ mmol}$ به ازای هر گرم جاذب است.

کلمات کلیدی: پلیمر آلی متخلخل، ملامین، جذب سطحی، دی اکسید کربن، هیدروژن آبی.

مقدمه

مالیات بر کربن و اعمال مقررات سخت گیرانه، انتشار دی اکسید کربن مرتبط با انرژی جهانی در سال ۲۰۱۸ به بالاترین حد خود رسیده است. آلودگی هوای محیط نیز همچنان یک مشکل جدی باقی مانده است و سالانه حدود ۳ میلیون نفر در دنیا بر اثر این آلودگی جان خود را از دست می دهند [۱]. گاز های گلخانه ای عمده شامل دی اکسید کربن، نیتروژن، بخار آب و متان است که از این میان دی اکسید کربن بیشترین تأثیر را بر آلودگی هوا دارد، لذا یافتن راه هایی برای کاهش تولید این

در دهه های اخیر مصرف بی رویه سوخت های فسیلی نگرانی های جدی در مورد افزایش تولید گاز های گلخانه ای و در نتیجه آلودگی هوا و همچنین تغییرات آب و هوایی ایجاد کرده است. علی رغم تعهدات کشورها در معاهده پاریس، از طریق اعمال

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکیkhandan@irost.org
y.bide@irost.ir

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2024.5384.3396)

گازها امری بسیار مهم است. کاهش گازهای گلخانه‌ای از طریق کاهش مصرف سوخت‌های فسیلی، استفاده از زغال سنگ‌های گیاهی و در نهایت جذب و ذخیره‌سازی دی‌اکسیدکربن حاصل از احتراق امکان پذیر است [۲-۹]. از سال ۱۹۹۰ میلادی تولید هیدروژن پاک به عنوان یک روش برای جلوگیری تولید دی‌اکسیدکربن مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰].

هیدروژن به عنوان ماده اولیه برای بسیاری از صنایع نظیر تولید آمونیاک، متانول، پالایش نفت و ... کاربرد دارد [۱۱ و ۱۲]. کشورهایی مانند چین، ایالات متحده، اتحادیه اروپا، هند، ژاپن و کره جنوبی از جمله متقاضیان اصلی هیدروژن هستند؛ در حالی که کشورهایی نظیر شیلی و مراکش در زمره صادرکنندگان این حامل انرژی قرار می‌گیرند. همچنین، کشورهایی همچون استرالیا، عمان، عربستان سعودی و امارات متحده عربی که عمدتاً صادرکننده سوخت‌های فسیلی هستند، در حال بررسی و توسعه روش‌هایی برای استفاده از هیدروژن به‌عنوان یک گزینه جایگزین و پایدار می‌باشند. هیدروژن را می‌توان از منابع مختلفی مانند سوخت‌های فسیلی، زیست‌توده، انرژی خورشیدی، انرژی بادی، انرژی هسته‌ای و سایر منابع تولید کرد. بسته به روش تولید، هیدروژن به انواع مختلفی تقسیم می‌شود که معمولاً با رنگ‌های خاصی دسته‌بندی می‌گردند. یکی از این انواع، هیدروژن آبی است که به عنوان گزینه‌ای کم‌کربن شناخته می‌شود. هیدروژن آبی از گاز طبیعی و از طریق فرآیندی به نام «اصلاح بخار متان» تولید می‌گردد. در این فرآیند، گاز طبیعی (عمدتاً متان) با بخار آب واکنش داده و منجر به تولید هیدروژن و دی‌اکسید کربن می‌شود. اصطلاح آبی به این دلیل به کار می‌رود که دی‌اکسیدکربن تولیدشده در طی فرآیند، جذب و ذخیره‌سازی می‌شود و از انتشار آن به جو جلوگیری به عمل می‌آید. بدین ترتیب، تولید هیدروژن آبی به‌عنوان راهکاری مؤثر

در کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و حرکت به سوی انرژی پاک مطرح می‌شود [۱۳-۱۶]. جذب و ذخیره‌سازی دی‌اکسیدکربن را می‌توان از طریق چهار روش اصلی انجام داد: جذب دی‌اکسیدکربن پس از احتراق، جذب دی‌اکسیدکربن پس از احتراق سوخت با استفاده از اکسیژن خالص، و جداسازی دی‌اکسیدکربن با بهره‌گیری از فرآیندهای شیمیایی. دی‌اکسیدکربن حاصل از فرآیندهای پس از احتراق را می‌توان با استفاده از روش‌هایی مانند جذب سطحی، جذب با استفاده از حلال‌ها، جذب به روش برودتی، و همچنین جذب با بهره‌گیری از غشا، جداسازی کرد [۱۷-۲۱]. از بین روش‌های ذکر شده، جذب دی‌اکسیدکربن پس از احتراق به دلیل این که روی تجهیزات و امکانات موجود در صنعت قابل پیاده سازی است نسبت به روش‌های دیگر ارجحیت دارد. این روش نیازی به تغییرات کلی در فرآیندها ندارد و با اضافه کردن ادوات در پایان فرآیند که معمولاً دودکش‌ها قرار دارند می‌توان جذب و ذخیره سازی دی‌اکسیدکربن را انجام داد. جذب سطحی در فرایند جذب دی‌اکسیدکربن بسیار امیدوارکننده‌تر نسبت به سایر روش‌ها است. از جاذب‌های مختلفی برای جذب گاز استفاده می‌شود و می‌توان با تغییر در پارامترهای نظیر دما، میزان جریان گاز و غلظت گاز، بسترهای مختلفی را طراحی و ارزیابی کرد. مواد مختلفی براساس نوع و اندازه حفرات برای جذب کردن دی‌اکسیدکربن وجود دارد که می‌توان به هیدروتالسیت‌ها، مواد متخلخل میکروپور و مزوپور مثل زئولیت‌ها، مواد پایه کربنی، چارچوب‌های فلزی-آلی و پلیمرهای آلی متخلخل اشاره کرد [۵، ۲۲، ۲۳]. از میان جاذب‌های گفته شده، پلیمرهای آلی متخلخل (POPs) یک دسته از مواد شبکه‌ای متخلخل چند بعدی هستند که از طریق پیوندهای کووالانسی قوی بین بلوک‌های ساختمانی آلی مختلف با هندسه و ساختارهای مختلف ساخته می‌شوند و اخیراً به یک

زمینه تحقیقاتی رو به رشد در مواد متخلخل تبدیل شده‌اند. پلیمرهای آلی متخلخل را می‌توان به طور کلی به دو دسته شامل آمورف (به عنوان مثال، پلیمرهای با پیوند بیش از حد متقاطع، پلیمرهای میکرو متخلخل مزدوج، پلیمرهای میکرومتخلخل ذاتی، چارچوب‌های آروماتیک متخلخل و کریستالی (به عنوان مثال، چارچوب‌های آلی کووالانسی) تقسیم کرد. با توجه به مزایای برجسته‌ای چون وزن کم، تخلخل ذاتی بالا، پایداری عالی و قابلیت تنظیم عملکردها به صورت از پیش طراحی شده، این مواد توانسته‌اند توجه و علاقه زیادی را در عرصه تحقیقات به خود جلب کنند. این مواد کاربردهای فراوانی در زمینه‌های ذخیره‌سازی و جداسازی گاز، کاتالیست‌های ناهمگن، تبدیل فوتوالکتریک، سنجش شیمیایی و زیستی، ذخیره و تبدیل انرژی و سایر حوزه‌ها دارند. ساختار متخلخل، اندازه منافذ و سطوح این مواد به گونه‌ای است که می‌توان با تغییر در واحدهای سازنده آن‌ها، ساختار را برای هر کاربرد خاص به‌طور دقیق طراحی و تنظیم کرد [۲۴-۳۶]. روش‌های متداول سنتز POPها عبارتند از: سنتز یونوترمال، سولوترمال، سنتز به وسیله ماکروویو، سنتز در دمای اتاق، سنتز به وسیله خشک‌کن پاششی [۳۸-۳۴، ۳۶]. انواع مختلفی از روش‌های آزمایش جذب دی‌اکسیدکربن با جاذب‌های جامد وجود دارد، از جمله می‌توان به روش‌های وزن‌سنجی [۳۹]، حجمی [۴۰ و ۴۱]، جذب نوسان دما [۴۲]، جذب نوسان فشار [۴۳]، منحنی پیشرفت [۴۴] و ... اشاره کرد. تا به امروز پلیمرهای آلی متخلخل متنوعی سنتز شده است و تحقیقات متنوعی در مورد جذب دی‌اکسیدکربن توسط این چارچوب‌ها به انجام رسیده است که نتایج امیدوارکننده‌ای را از خود نشان داده‌اند. در ادامه چند مورد از نتایج حاصل از این تحقیقات ارائه می‌شود. یاغی و همکاران در سال‌های ۲۰۰۵ تا ۲۰۰۹ چارچوب‌های COF-6، COF-8، COF-10، COF-102، COF-1، COF-5، و COF-

103 را سنتز و جذب دی‌اکسیدکربن آنها را بررسی کردند که COF-102 و COF-103 بهترین عملکرد را برای جذب دی‌اکسیدکربن در پی داشت [۴۵-۴۷]. سال ۲۰۱۴ توسط پی لی چارچوب آلی کووالانسی بر پایه آزین ایجاد شد و مورد بررسی قرار گرفت و مقدار جذب دی‌اکسیدکربن (در دمای ۲۷۳ K و فشار ۱ bar) ۱۷۷ mg به ازای هر گرم جاذب بدست آمد [۴۸]. سال ۲۰۱۹ وانگ و همکاران چارچوب‌های مبتنی بر تریازین با سایت‌های نیتروژن، که جذب دی‌اکسیدکربن را افزایش می‌دهد، سنتز کردند [۴۹]. سال ۲۰۲۰ پوتیاراج و همکاران TPA-TCIF را بر مبنای ایمین سنتز کردند و مقدار جذب دی‌اکسیدکربن (در دمای ۲۷۳ K و فشار ۱ bar) ۷۷/۳ mg به ازای هر گرم جاذب بدست آوردند [۵۰]. پلیمرهای آلی متخلخل آمورف نسبت به نوع کریستالی آنها از شرایط سنتز راحت‌تری برخوردارند و برای صنعتی شدن مناسب‌تر هستند. به طور مثال چند مورد از این ساختارهای آمورف POP در اینجا آورده شده است. تنگ بن و همکاران نوعی از چارچوب‌های آروماتیک متخلخل مخفف PAF را سنتز کردند. میزان جذب دی‌اکسیدکربن را برای این ساختارها در دمای محیط و فشار ۱ bar و دمای ۲۷۳ K، ۸۰ mg به ازای هر گرم جاذب برای PAF-3 و ۵۰ mg به ازای هر گرم جاذب برای PAF-4 گزارش کردند. این مواد پایداری خوبی در اکثر حلال‌ها نظیر DMF، استون و الکل‌ها دارند [۳۹]. امین ابید و همکاران POPهای در دسته‌ای از پلیمرها با پیوند بیش از حد متقاطع سنتز کردند و نام این ماده را HCP-PN گذاشتند. میزان جذب دی‌اکسیدکربن این ساختار را در دمای ۲۷۳ K تقریباً برابر ۷۲ mg به ازای هر گرم جاذب و در دمای ۲۹۸ K تقریباً برابر ۵۷ mg به ازای هر گرم جاذب بدست آوردند [۵۱]. در این کار ما ابتدا POP آمورف به نام AM-POP را سنتز خواهیم کرد و آنالیزهای FT-IR و آنالیز جذب-و جذب گاز نیتروژن را برای تعیین گروه‌های عاملی و اندازه حفرات و سطح ساختار می‌گیریم. سپس میزان

جذب دی اکسید کربن این ساختار را بررسی می کنیم.

روش کار

مواد

ملامین (۲۵۲ mg)، حلال دی متیل سولفکساید (۱۵ mg)، تری اتیل آمین (۱۵ mL)، ترفتالویل کلراید (۶۰۹ mg)، متانول (۶۰ mg) همگی مواد از شرکت مرک آلمان تهیه شده اند.

تجهیزات

دستگاه های مورد استفاده برای شناسایی ساختاری جاذب های سنتز شده شامل دستگاه الکترونی روبشی (PHILIPS XL 30) (SEM)، دستگاه اندازه گیری جذب - واجذب نیتروژن (Belsorp- mini II)، دستگاه طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (Tensor 27) (FTIR) ساخت شرکت Bruker ساخت کشور آلمان است.

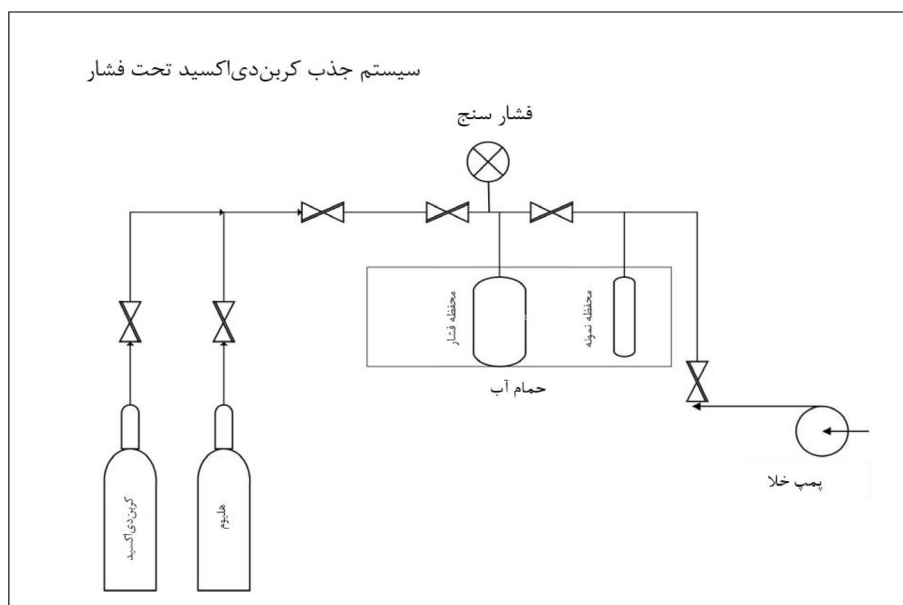
سنتز AM-POP

مقدار ۱۵ mL دی متیل سولفکساید داخل بالن ریخته شد و نیم میلی لیتر تری اتانول آمین اضافه کردیم و ۲۵۲ mg و در آخر ۶۰۹ mg ترفتالیک کلراید اضافه شد بعد محلول حدود ۲۰ min توسط همزن مغناطیسی همزده شد و کاملاً یکنواخت شد. بعد از ترکیب مواد و یکنواخت شدن محلول در سیستم

بازگشت مایع قراردادده شد. حمام روغن روی روی استیرر با دما 190°C تنظیم گردید و به مدت ۶ h سنتز انجام شد. بعد از آن نمونه سه مرتبه با متانول شسته شد و با سانتریفیوژ جداسازی شد. سرعت و زمان سانتریفیوژ به ترتیب ۵۰۰۰ rpm و ۵ min تنظیم شد. بعد از آن پودر جمع آوری شد و به مدت ۲۴ h در دمای محیط خشک شد.

آزمایش جذب دی اکسید کربن

آزمایش جذب دی اکسید کربن با POP سنتز شده با استفاده از روش حجم سنجی انجام شد. شکل ۱ طرح کلی از سیستم حجم سنجی را نشان می دهد. که شامل دو محفظه از جنس فولاد ضد زنگ (محفظه تحت فشار و محفظه نمونه)، چند عدد شیرسوزنی و دو عدد فشارسنج با دقت ۰/۰۱ bar است. حجم محفظه تحت فشار و نمونه به ترتیب ۱۴۴ mL و ۳۰ mL می باشد. به منظور ثابت نگهداشتن دما در طی آزمایشات جذب، محفظه تحت فشار و محفظه نمونه در حمام ترمواستاتیکی با سیستم چرخشی آب قرار داده شد. به علاوه قبل از شروع آزمایش جذب، تست نشتی با گاز هلیوم در فشار ۱۶ bar از سیستم گرفته شد. قبل از هر آزمایش جذب، سلول جذب تمیز گردید و یک گرم از جاذب در سلول نمونه قرار داده شد.



شکل ۱ طرح کلی سیستم حجم سنجی برای جذب دی اکسید کربن

ترفتالویل کلراید و ملامین تحت شرایط بازگشت مایع سنتز شد. این ساختار را می‌توان از روش‌های نظیر ماکروویو و مکانیکی نیز سنتز کرد [۵۲]. شکل ۲ طرح کلی سنتز AM-POP را نشان می‌دهد.

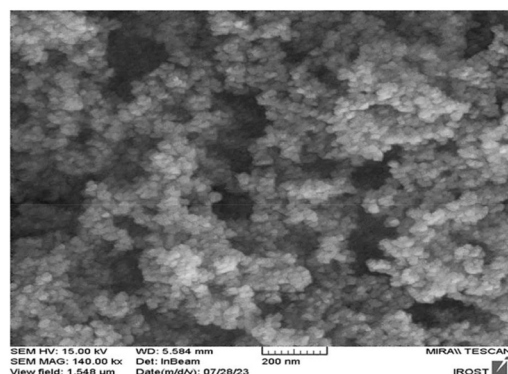
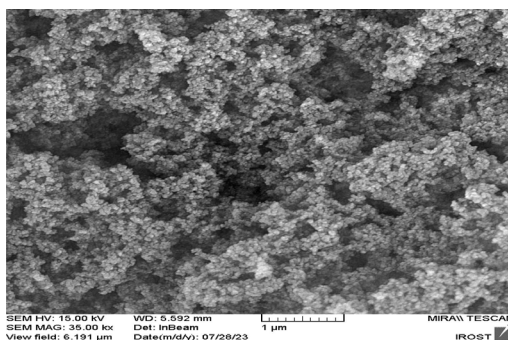
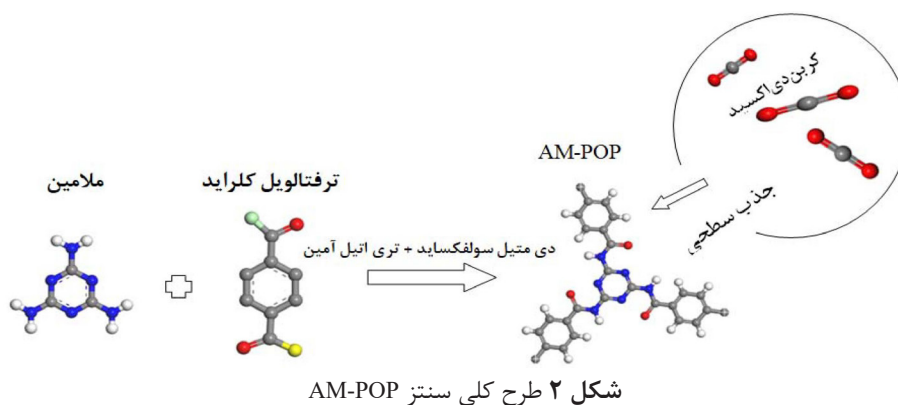
نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

ریخت‌شناسی سطح جاذب‌های سنتز شده با روش میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. در شکل ۳ تصاویر SEM نمونه AM-POP با بزرگنمایی $1\text{ }\mu\text{m}$ و 200 nm مشاهده می‌شود. این تصاویر مورفولوژی آمورف و شبه کروی ذرات را نشان می‌دهند.

سیستم به مدت ۲ h با پمپ خلا در دمای $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ گاززدایی شد. آزمایشات جذب در فشار در محدوده $0-16\text{ bar}$ در دمای محیط انجام شد. برای تعیین حجم مرده کل سیستم جذب گاز، از گاز هلیوم استفاده شد. مقدار کلی دی‌اکسیدکربن جذب شده با اندازه‌گیری حجم سلول نمونه، فشار دی‌اکسیدکربن قبل و بعد از جذب و با اندازه‌گیری دمای سیستم به دست آمد.

نتایج و بحث

پلیمر آلی متخلخل آمورف AM-POP از تراکم



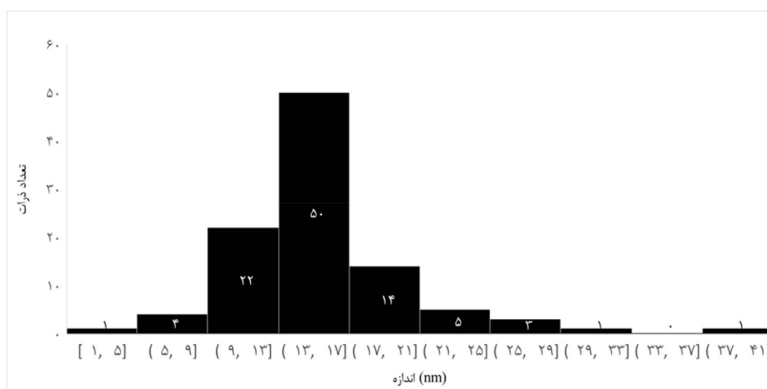
شکل ۳ تصاویر SEM گرفته شده از AM-POP

ایزوترم جذب و دفع نیتروژن از نوع IV می باشد که این نوع از ایزوترم نشان دهنده این است که در فشارهای پایین تشکیل تک لایه روی سطح جاذب وجود دارد و جاذب سنتز شده در دسته مزومتخلخل ها قرار دارد [۵۳]. میانگین اندازه حفرات ۱۵ nm و مساحت سطح جاذب برابر ۳۳۹ m²/g می باشد.

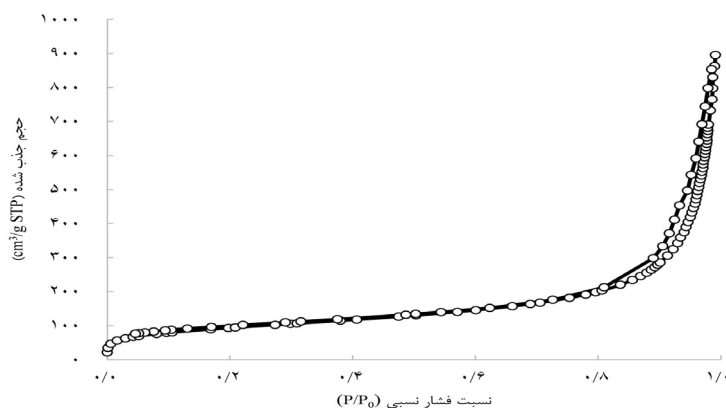
شکل ۴ هیستوگرام اندازه ذرات را نشان می دهد که اغلب اندازه ذرات سنتز شده در محدوده ۱۴ nm تا ۱۸ nm می باشند.

بررسی آزمایش جذب - واجذب نیتروژن

از POP سنتز شده آنالیز جذب - واجذب نیتروژن گرفته شد. همان طور که در شکل ۵ دیده می شود



شکل ۴ نمودار اندازه ذرات AM-POP



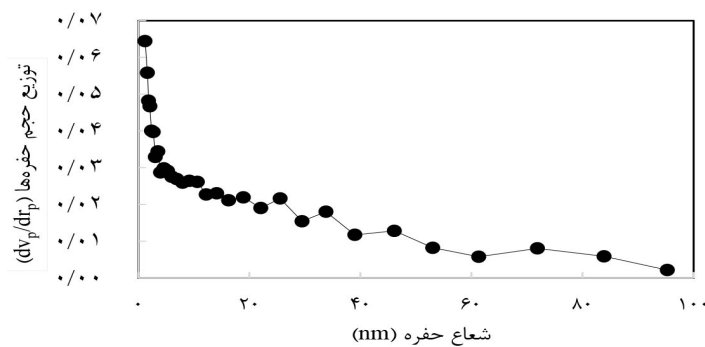
شکل ۵ ایزوترم جذب - واجذب گاز نیتروژن AM-POP

در ناحیه‌ی حدود ۳۶۰۰ cm⁻¹ مربوط به گروه‌های آمینی (NH₂) و پیک‌های حوالی ۱۶۰۰ cm⁻¹ نیز به ساختار حلقه‌ای تری‌آزین اختصاص دارند. با مقایسه طیف‌های FT-IR مواد اولیه با طیف مربوط به محصول نهایی (AM-POP)، می‌توان تشکیل صحیح ساختار پلیمری را تأیید کرد. حضور پیک‌های کششی مربوط به پیوندهای آمیدی در ناحیه ۳۲۰۰ cm⁻¹ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹ و همچنین پیک‌های کربونیل آمیدی در محدوده ۱۶۰۰ cm⁻¹ تا ۱۸۷۰ cm⁻¹ نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای آمیدی و موفقیت آمیز بودن فرآیند سنتز است [۵۴-۵۶].

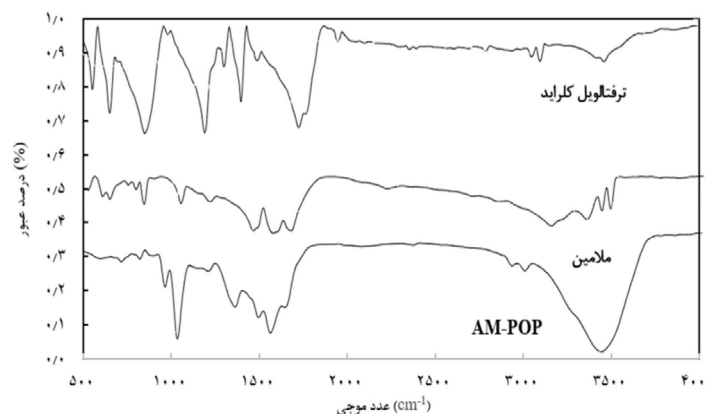
شکل ۶ نمودار BJH نمونه AM-POP را نشان می دهد که میانگین اندازه حفرات ۲/۱ nm است.

نتایج طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوری

شکل ۷ طیف FT-IR مربوط به ترفتالویل کلراید، ملامین و AM-POP سنتز شده را نشان می دهد. در طیف ترفتالویل کلراید، حضور پیک‌های جذب در ناحیه ۳۱۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ به ارتعاشات کششی پیوند C-H در ساختار آروماتیک نسبت داده می شود. همچنین، پیک‌های مشاهده شده در ناحیه ۱۷۷۰-۱۸۰۰ cm⁻¹ نشان‌دهنده وجود گروه‌های کربونیل در این ترکیب هستند. در طیف FT-IR ملامین، پیک جذبی



شکل ۶ نمودار BJH نمونه AM-POP

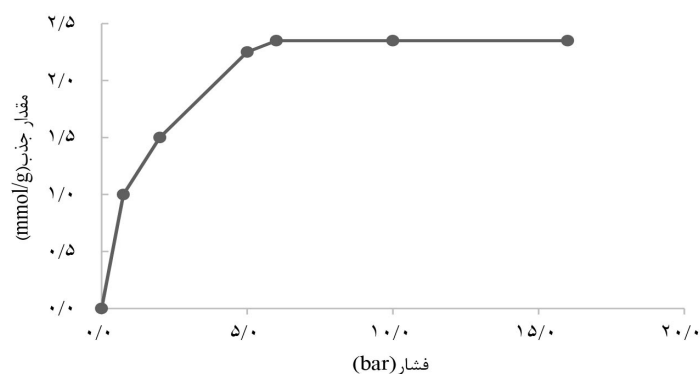


شکل ۷ طیف FTIR نمونه‌های ترفتالویل کلراید، ملامین و AM-POP سنتز شده

نتیجه تست جذب دی‌اکسیدکربن

شده را نشان می‌دهد. این منحنی در فشار گاز دی‌اکسیدکربن ۰ تا ۱۶ bar در دمای ۲۹۸ K و پس از گذشت ۵ min به دست آمد.

شکل ۸ منحنی هم‌دمای جذب سطحی دی‌اکسیدکربن بر حسب میلی مول گاز جذب شده به ازای هر گرم جاذب، بر روی POP سنتز



شکل ۸ منحنی هم‌دمای جذب سطحی دی‌اکسیدکربن AM-POP

دی‌اکسیدکربن مناسب است. در این کار ابتدا POP آمورف را سنتز شد و پس از مشخصه‌یابی با آنالیزهای گوناگون، میزان جذب دی‌اکسیدکربن به روش حجم‌سنجی در فشار ۱۶ bar و دمای محیط اندازه‌گیری شد. پلیمر آلی متخلخل سنتز شده در

نتیجه‌گیری در این مطالعه پلیمر آلی متخلخل AM-POP به‌منظور جذب دی‌اکسیدکربن سنتز شده است. بر اساس نتایج، این ساختار متخلخل سنتز شده در دسته مزوپروس ها قرار می‌گیرد و برای جذب

دسته آمورف قرار دارد و روش سنتز راحتی نسبت به نوع کریستالی آنها دارد که برای صنعتی شدن گزینه مناسبتری می باشد. متوسط اندازه حفرات nm ۱۵ و مساحت سطح جاذب برابر $339 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد. اندازه ذرات سنتز شده در محدوده nm ۱۴ تا nm ۱۸ می باشند. بیشترین مقدار جذب دی اکسید کربن این ماده برابر $2/3 \text{ mmol}$ به ازای هر گرم جاذب به دست آمده است.

مراجع

- [1]. Mehndiratta, M. M., & Garg, D. (2023). Beware! We are Skating on a thin Ice: air pollution is a killer. The Journal of the Association of Physicians of India, 71(7), 11-12. PMID: 37449683.
- [۲]. مالکی، ن. و مطهری ک. (۲۰۱۹). عملکرد جاذب دی اکسید کربن در محلول پی زایلین دی آمین: اندازه گیری آزمایشگاهی و مدل سازی با استفاده از تئوری پاسخ سطح. پژوهش نفت. ۲۹، ۹۸-۱، ۱۴۵-۱۳۵. doi: 10.22078/pr.2018.3420.2566
- [3]. Ritchie, H., Rosado, P., & Roser, M. (2023). CO₂ and greenhouse gas emissions. Our world in data.
- [4]. D'Alessandro, D. M., & McDonald, T. (2010). Toward carbon dioxide capture using nanoporous materials. Pure and Applied Chemistry, 83(1), 57-66. doi.org/10.1351/PAC-CON-10-09-18/html.
- [5]. Ben-Mansour, R., Habib, M., Bamidele, O., Basha, M., Qasem, N., Peedikakkal, A., Laoui, T., & Ali, M. (2016). Carbon capture by physical adsorption: materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations—a review. Applied Energy, 161, 225-255. doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011.
- [6]. Aslannezhad, M., Sayyafzadeh, M., Iglauer, S., & Keshavarz, A. (2024). Identification of early opportunities for simultaneous H₂ separation and CO₂ storage using depleted coal seams. Separation and Purification Technology, 330, 125364. doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125364.
- [7]. Aniruddha, R., Sreedhar, I., & Reddy, B. M. (2020). MOFs in carbon capture—past, present and future. Journal of CO₂ Utilization, 42, 101297. doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101297.
- [۸]. عبادی عموقین، سنایی پور ح.، مقدسی ع.، کارگری ع.، قنبری د.، شیخی مهرآبادی ز. و قائمی، م. (۲۰۱۱). جداسازی دی اکسید کربن/نیتروژن با استفاده از غشای آلیاژی ABS/PEG. پژوهش نفت. ۲۰، ۶۴، ۱۶-۱۲.
- [9]. Lee, H., Calvin, K., Dasgupta, D., Krinner, G., Mukherji, A., Thorne, P., Trisos, C., Romero, J., Aldunce, P., & Barrett, K. (2023). Climate change 2023: synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the sixth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. The Australian National University.
- [10]. Pistidda, C. (2021). Solid-state hydrogen storage for a decarbonized society. Hydrogen, 2(4), 428-443.
- [11]. Levin, D. B., & Chahine, R. (2010). Challenges for renewable hydrogen production from biomass. International Journal of Hydrogen Energy, 35(10), 4962-4969. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.08.067
- [12]. Rambhujun, N., Salman, M., Wang, T., Prathana, C., Sapkota, P., Costalin, M., Lai, Q., & Aguey-Zinsou, K. (2020). Renewable hydrogen for the chemical industry. MRS Energy & Sustainability, 7, E33.
- [13]. Yang, M., Ma, C., Xu, M., Wang, S., & Xu, L. (2019). Recent advances in CO₂ adsorption from air: a review. Current Pollution Reports, 5, 272-293. doi.org/10.1007/s40726-019-00128-1.
- [14]. Matus, E., Sukhova, O., Kerzhentsev, M., Ismagilov, I., Yashnik, S., Ushakov, V., Larina, T., Gerasimov, E. Y., Stonkus, O., & Nikitin, A. (2024). Hydrogen Production from Methane with CO₂ Utilization over Exsolution Derived Bimetallic NiCu/CeO₂ Catalysts. Catalysis Letters, 154(5), 2197-2210. doi.org/10.1007/s10562-023-04454-4.
- [15]. Massarweh, O., Al-khuzaei, M., Al-Shafi, M., Bicer, Y., & Abushaikh, A. S. (2023). Blue hydrogen production from natural gas reservoirs: A review of application and feasibility. Journal of CO₂ Utilization, 70, 102438. doi.org/10.1007/s10562-023-04454-4.
- [16]. Jung, J., Seo, Y., & Wood, C. D. (2024). Application of amine infused hydrogels (AIHs) for selective capture of CO₂ from H₂/CO₂ and N₂/CO₂ gas mixture. Chemical Engineering Science, 288, 119799. doi.org/10.1016/j.ces.2024.119799
- [17]. Carpenter, S. M., & Long III, H. A. (2017). Integration of carbon capture in IGCC systems. In Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies (pp. 445-463). Elsevier.
- [18]. Sreedhar, I., Nahar, T., Venugopal, A., & Srinivas, B. (2017). Carbon capture by absorption—Path covered and ahead. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76, 1080-1107. doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.109.
- [19]. Salvinder, K., Zabiri, H., Taqvi, S. A., Ramasamy, M., Isa, F., Rozali, N., Suleman, H., Maulud, A., & Shariff, A. (2019). An overview on control strategies for CO₂ capture using absorption/stripping system. Chemical

- Engineering Research and Design, 147, 319-337. doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.034.
- [20]. Raganati, F., Miccio, F., & Ammendola, P. (2021). Adsorption of carbon dioxide for post-combustion capture: a review. *Energy & Fuels*, 35(16), 12845-12868. doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01618.
- [21]. Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., & Kuś, T. (2022). Methods and techniques for CO₂ capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies. *Energies*, 15(3), 887. doi.org/10.1007/s10562-023-04454-4.
- [22]. Panda, P. K., Sahoo, B., & Ramakrishna, S. (2023). Hydrogen Production, Purification, Storage, Transportation, and Their Applications: A Review. *Energy Technology*, 11(7), 2201434. doi.org/10.1002/ente.202201434
- [23]. Seong, G., Yoko, A., Tomai, T., Naka, T., Wang, H., Frenkel, A. I., & Adschiri, T. (2024). Effect of exposed Facets And Oxidation State of CeO₂ Nanoparticles on CO₂ Adsorption And Desorption. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12(19), 7532-7540. doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c01322
- [24]. Zhu, X., Tian, C., Veith, G. M., Abney, C. W., Dehaut, J., & Dai, S. (2016). In situ doping strategy for the preparation of conjugated triazine frameworks displaying efficient CO₂ capture performance. *Journal of the American Chemical Society*, 138(36), 11497-11500. doi.org/10.1021/jacs.6b07644
- [25]. Xiao, J., Chen, J., Liu, J., Ihara, H., & Qiu, H. (2023). Synthesis strategies of covalent organic frameworks: An overview from nonconventional heating methods and reaction media. *Green Energy & Environment*, 8(6), 1596-1618. doi.org/10.1016/j.gee.2022.05.003
- [26]. Wang, T.-X., Liang, H.-P., Anito, D. A., Ding, X., & Han, B.-H. (2020). Emerging applications of porous organic polymers in visible-light photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(15), 7003-7034. doi.org/10.1039/D0TA00364F
- [27]. Uribe-Romo, F. J., Hunt, J. R., Furukawa, H., Klock, C., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2009). A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 131(13), 4570-4571. doi.org/10.1021/ja8096256
- [28]. Osadchii, D. Y., Olivos-Suarez, A. I., Bavykina, A. V., & Gascon, J. (2017). Revisiting nitrogen species in covalent triazine frameworks. *Langmuir*, 33(50), 14278-14285. doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02929
- [29]. Lohse, M. S., & Bein, T. (2018). Covalent organic frameworks: structures, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 28(33), 1705553. doi.org/10.1002/adfm.201705553
- [30]. Kuhn, P., Antonietti, M., & Thomas, A. (2008). Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(18), 3450-3453.
- [31]. Huang, J., Liu, X., Zhang, W., Liu, Z., Zhong, H., Shao, B., Liang, Q., Liu, Y., & He, Q. (2021). Functionalization of covalent organic frameworks by metal modification: Construction, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 404, 127136. doi.org/10.1016/j.cej.2020.127136
- [32]. Guan, Q., Wang, G.-B., Zhou, L.-L., Li, W.-Y., & Dong, Y.-B. (2020). Nanoscale covalent organic frameworks as theranostic platforms for oncotherapy: synthesis, functionalization, and applications. *Nanoscale Advances*, 2(9), 3656-3733. doi.org/10.1039/D0NA00537A
- [33]. Geng, K., He, T., Liu, R., Dalapati, S., Tan, K. T., Li, Z., Tao, S., Gong, Y., Jiang, Q., & Jiang, D. (2020). Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions. *Chemical Reviews*, 120(16), 8814-8933. doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550
- [34]. Diaz de Grenu, B., Torres, J., García-González, J., Muñoz-Pina, S., de Los Reyes, R., Costero, A. M., Amorós, P., & Ros-Lis, J. V. (2021). Microwave-assisted synthesis of covalent organic frameworks: A review. *ChemSusChem*, 14(1), 208-233. doi.org/10.1002/cssc.202001865
- [35]. Dalapati, S., Jin, S., Gao, J., Xu, Y., Nagai, A., & Jiang, D. (2013). An azine-linked covalent organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 135(46), 17310-17313. doi.org/10.1021/ja4103293
- [36]. Abuzeid, H. R., EL-Mahdy, A. F., & Kuo, S.-W. (2021). Covalent organic frameworks: Design principles, synthetic strategies, and diverse applications. *Giant*, 6, 100054. doi.org/10.1016/j.giant.2021.100054
- [37]. Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1-2), 1-184. doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9
- [38]. Troyano, J., Camur, C., Garzon-Tovar, L., Carné-Sánchez, A., Imaz, I., & Maspoch, D. (2020). Spray-drying synthesis of MOFs, COFs, and related composites. *Accounts of Chemical Research*, 53(6), 1206-1217. doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00133
- [39]. Ben, T., Pei, C., Zhang, D., Xu, J., Deng, F., Jing, X., & Qiu, S. (2011). Gas storage in porous aromatic frameworks (PAFs). *Energy & Environmental Science*, 4(10), 3991-3999.
- [40]. Karimi, M., Rodrigues, A. E., & Silva, J. A. (2021). Designing a simple volumetric apparatus for measuring gas adsorption equilibria and kinetics of sorption. Application and validation for CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in binder-free beads of 4A zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 425, 130538. doi.org/10.1016/j.cej.2021.130538
- [41]. Khalili, S., Khoshandam, B., & Jahanshahi, M. (2015). Optimization of production conditions for synthesis

- of chemically activated carbon produced from pine cone using response surface methodology for CO₂ adsorption. *RSC Advances*, 5(114), 94115-94129.
- [42]. Ben-Mansour, R., & Qasem, N. A. (2018). An efficient temperature swing adsorption (TSA) process for separating CO₂ from CO₂/N₂ mixture using Mg-MOF-74. *Energy Conversion and Management*, 156, 10-24. doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.010.
- [43]. Siqueira, R. M., Freitas, G. R., Peixoto, H. R., Do Nascimento, J. F., Musse, A. P. S., Torres, A. E., Azevedo, D. C., & Bastos-Neto, M. (2017). Carbon dioxide capture by pressure swing adsorption. *Energy Procedia*, 114, 2182-2192. doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1355.
- [44]. Boonchuay, A., & Worathanakul, P. (2022). The diffusion behavior of CO₂ adsorption from a CO₂/N₂ gas mixture on zeolite 5A in a fixed-bed column. *Atmosphere*, 13(4), 513.
- [45]. Cote, A. P., El-Kaderi, H. M., Furukawa, H., Hunt, J. R., & Yaghi, O. M. (2007). Reticular synthesis of microporous and mesoporous 2D covalent organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, 129(43), 12914-12915. doi.org/10.1021/ja0751781.
- [46]. Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'Keeffe, M., Matzger, A. J., & Yaghi, O. M. (2005). Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *science*, 310(5751), 1166-1170. doi.org/10.1126/science.1120411
- [47]. Furukawa, H., & Yaghi, O. M. (2009). Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *Journal of the American Chemical Society*, 131(25), 8875-8883. doi.org/10.1021/ja9015765.
- [48]. Li, Z., Feng, X., Zou, Y., Zhang, Y., Xia, H., Liu, X., & Mu, Y. (2014). A 2D azine-linked covalent organic framework for gas storage applications. *Chemical Communications*, 50(89), 13825-13828.
- [49]. Wang, G., Tahir, N., Onyshchenko, I., De Geyter, N., Morent, R., Leus, K., & Van Der Voort, P. (2019). Novel hexaazatrinaphthalene-based covalent triazine frameworks as high-performance platforms for efficient carbon capture and storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 290, 109650. doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109650.
- [50]. Puthiaraj, P., Kim, H. S., Yu, K., & Ahn, W.-S. (2020). Triphenylamine-based covalent imine framework for CO₂ capture and catalytic conversion into cyclic carbonates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 297, 110011. doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110011.
- [51]. Abid, A., Razzaque, S., Hussain, I., & Tan, B. (2021). Eco-friendly phosphorus and nitrogen-rich inorganic-organic hybrid hypercross-linked porous polymers via a low-cost strategy. *Macromolecules*, 54(12), 5848-5855.
- [52]. Sarma, P., Sarmah, K. K., Kakoti, D., Mahanta, S. P., Adassooriya, N. M., Nandi, G., Das, P. J., Bučar, D.-K., & Thakuria, R. (2021). A readily accessible porous organic polymer facilitates high-yielding Knoevenagel condensation at room temperature both in water and under solvent-free mechanochemical conditions. *Catalysis Communications*, 154, 106304. doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106304.
- [53]. Cui, J., Wang, G., Wang, C., Ke, P., Tian, Q., & Tian, Y. (2021). Characterization, adsorption isotherm, and kinetic of mesoporous silica microspheres for dyeing wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 217, 358-366. doi.org/10.5004/dwt.2021.26922.
- [54]. Zhu, H., & Xu, S.-a. (2018). Preparation and fire behavior of rigid polyurethane foams synthesized from modified urea-melamine-formaldehyde resins. *RSC Advances*, 8(32), 17879-17887. doi.org/10.1039/C8RA01846D.
- [55]. Umar, Y., & Abdalla, S. (2015). Experimental FTIR and Theoretical Investigation of the Molecular Structure and Vibrational Spectra of Terephthaloyl Chloride by Density Functional Theory. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 8(9), 26-34.
- [56]. Dai, H., Gao, X., Liu, E., Yang, Y., Hou, W., Kang, L., Fan, J., & Hu, X. (2013). Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition. *Diamond and Related Materials*, 38, 109-117. doi.org/10.1016/j.diamond.2013.06.012.