Special Issues on the Development of the Hydrogen Technology Chain

Petroleum Research

Petroleum Research, 2025(April-May), Vol. 35, No. 140, 33-34

DOI: 10.22078/pr.2024.5384.3396

Fabrication and Performance Evaluation of Amorphous Porous Organic Polymers for Carbon Dioxide Adsorption Process to Produce Blue Hydrogen

Seyed Mahdi Mejmarian Esfahani[1], Nahid Khandan*[2] and Yasamin Bide*[1]

1. Organic and Pharmaceutical Chemical Industries Group, Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

2. Green Chemical Technologies Group, Department of Chemical Technologies, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST), Tehran, Iran

khandan@irost.org, y.bide@irost.ir

DOI: 10.22078/pr.2024.5384.3396

Received: February 19, 2024 Accepted: June 15, 2024

Introduction

In recent decades, the excessive consumption of fossil fuels has raised serious concerns about the increased production of greenhouse gases, resulting in air pollution and climate change [1]. As a potential solution, hydrogen has garnered significant attention as a clean energy carrier, particularly when coupled with carbon capture technologies to mitigate CO_2 emissions from combustion processes [2-6]. Among various carbon capture methods, post-combustion CO_2 capture is considered more favorable compared to other approaches due to its compatibility with existing industrial infrastructure. Moreover, porous organic polymers (POPs) are a class of multidimensional porous network materials constructed through strong covalent bonds between different organic building blocks with various geometries and structures. Recently, POPs have emerged as a rapidly growing area of research for CO_2 capture. POPs can generally be classified into two categories: amorphous and crystalline. Various studies have investigated CO_2 adsorption using these frameworks, showing promising results. Compared to their crystalline counterparts, amorphous POPs benefit from simpler synthesis procedures, making them more suitable for industrial applications [6-10].

Materials and Methods

Melamine (252 mg), dimethyl sulfoxide (DMSO, 15 mg), triethylamine (15 mL), terephthaloyl chloride (609 mg), and methanol (60 mg) were all purchased from Merck (Germany). The instruments used for structural characterization of the synthesized adsorbents included a scanning electron microscope (SEM, PHILIPS XL 30), a nitrogen adsorption–desorption analyzer (Belsorp-mini II), and a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Tensor 27, Bruker, Germany). Moreover, to synthesize AM-POP, 15 mL of DMSO was poured into a round-bottom flask, followed by the addition of 0.5 mL triethylamine. Then, 252 mg of melamine and finally 609 mg of terephthaloyl chloride were added sequentially. The reaction was carried out under the specified conditions.

Results and Discussion

Nitrogen adsorption–desorption analysis was carried out on the synthesized POP. The average pore diameter was found to be 15 nm, and the specific surface area of the adsorbent was measured to be 339 m^2/g. Figure 1 shows the CO_2 adsorption isotherm, representing the amount of gas adsorbed (in mmol/g) as a function of pressure for the synthesized POP. The measurements were conducted at a CO_2 pressure range of 0 to 16 bar and at a temperature of 298 K. The adsorption data were recorded after an equilibration time of 5 minutes.

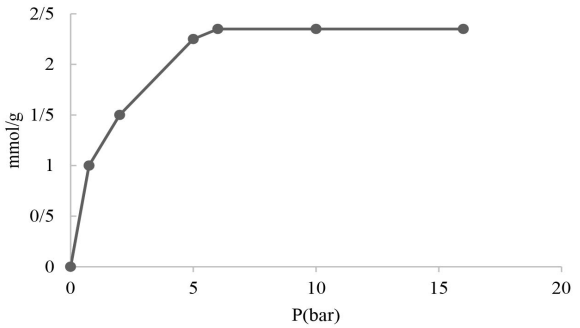


Fig. 1 Adsorption isotherm of CO_2 on AM-POP at 298 K and up to 16 bar.

Conclusions

In this study, an amorphous porous organic polymer (AM-POP) was successfully synthesized and evaluated for CO_2 capture applications. Based on the results, the synthesized porous structure is categorized as a mesoporous material and is suitable for CO_2 capture. Initially, an amorphous POP was synthesized, and after structural characterization using various analytical techniques, its CO_2 adsorption capacity was evaluated using the volumetric method at 16 bar and room temperature. The synthesized POP falls into the amorphous category and benefits from a simpler synthesis process compared to its crystalline counterparts, making it a more practical option for industrial applications. The average pore size was measured to be 15 nm, with a specific surface area of 339 m^2/g. The synthesized particles had sizes in the range of 14 to 18 nm. Ultimately, the maximum CO_2 adsorption capacity was found to be 2.3 mmol per gram of adsorbent.

Nomenclatures

AM-POP: Amorphous porous organic polymer
POPs: Porous organic polymers
SEM: Scanning electron microscope

References

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.
2. Pistidda, C. (2021). Solid-state hydrogen storage for a decarbonized society. Hydrogen, 2(4), 428-443.
3. Rambhujun, N., Salman, M., Wang, T., Pratthana, C., Sapkota, P., Costalin, M., Lai, Q., & Aguey-Zinsou, K. (2020). Renewable hydrogen for the chemical industry. MRS Energy & Sustainability, 7. E33.
4. 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.
5. 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
6. 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 CO_2 capture using absorption/stripping system. Chemical Engineering Research and Design, 147, 319-337. doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.034.
7. 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
8. Madejski, P., Chmiel, K., Subramanian, N., & Kuś, T. (2022). Methods and techniques for CO_2 capture: Review of potential solutions and applications in modern energy technologies. Energies, 15(3), 887. doi.org/10.1007/s10562-023-04454-4Cote, 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.
9. 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.

پژوهش نفت شماره ۱۴۰، فروردین و اردیبهشت ۱۴۰۴، صفحه ۱۵۲-۱۴۳

ویژه‌نامه توسعه زنجیره فناوری‌های هیدروژنی

ساخت و ارزیابی عملکرد پلیمر آلی متخلخل آمورف در فرآیند جذب دی‌اکسیدکربن به منظور تولید هیدروژن آبی

سید مهدی مجمریان[۱]، ناهید خندان[۲*] و یاسمین بیده[۱*]

۱- گروه صنایع شیمیای آلی و داروئی، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

۲- گروه فناوریهای شیمیایی سبز، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

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

چکیده

مصرف بی‌رویه سوخت‌های فسیلی نگرانی‌های جدی در مورد افزایش تولید گازهای گلخانه‌ای و در نتیجه آلودگی هوا و همچنین تغییرات آب‌وهوایی ایجاد کرده است. تولید هیدروژن آبی یک روش جدید برای جلوگیری از تولید دی‌اکسیدکربن به شمار می‌آید. پلیمرهای آلی متخلخل با توجه به پایداری حرارتی و شیمیایی آنها جاذب‌های مناسبی برای جذب گاز دی‌اکسیدکربن هستند و توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از این رو در این مطالعه پلیمر آلی متخلخل آمیدی (AM-POP) از ملامین، ترفتالویل کلراید تحت شرایط رفلاکس به مدت ۶ h سنتز شد و به وسیله روش‌های FTIR، SEM و جذب-واجذب گاز نیتروژن شناسایی شد. متوسط اندازه حفرات ۱۵ nm و مساحت سطح جاذب برابر ۳۳۹ m^2/g بدست آمد. اندازه ذرات گرفته شده در محدوده ۱۴ nm تا ۱۸ nmهستند. میزان ظرفیت جذب دی‌اکسیدکربن روی نانوساختار سنتز شده با روش حجم‌سنجی در دمای ۲۹۸ K و فشار ۱۶ bar اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که ظرفیت جذب این ساختار برابر ۲/۳ mmol به‌ازای هر گرم جاذب است.

کلمات کلیدی: پلیمر آلی متخلخل، ملامین، جذب سطحی، دی‌اکسیدکربن، هیدروژن آبی.

مقدمه

در دهه‌های اخیر مصرف بی‌رویه سوخت‌های فسیلی نگرانی‌های جدی در مورد افزایش تولید گازهای گلخانه‌ای و در نتیجه آلودگی هوا و همچنین تغییرات آب و هوایی ایجاد کرده است. علی‌رغم تعهدات کشورها در معاهده پاریس، از طریق اعمال مالیات بر کربن و اعمال مقررات سخت‌گیرانه، انتشار دی‌اکسیدکربن 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 می‌دهند [۱]. گازهای گلخانه‌ای عمدتاً شامل دی‌اکسیدکربن، نیتروژن، بخار آب و متان است که از این میان دی‌اکسیدکربن بیشترین تأثیر را بر آلودگی هوا دارد، لذا یافتن راه‌هایی برای کاهش تولید این

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی khandan@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 هیدرژن پاک به عنوان یک روش برای جلوگیری تولید دی‌اکسیدکربن مورد بررسی قرار گرفته‌است [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 دی‌اکسید کربن پس از احتراق، جذب و جداسازی دی‌اکسیدکربن پیش از احتراق، جذب دی‌اکسیدکربن پس از احتراق سوخت با استفاده از اکسیژن خالص، و جداسازی دی‌اکسیدکربن با بهره‌گیری از فرآیند حلقه‌های 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 جذب‌کردن 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 طراحی‌شده، 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 به‌گونه‌ای 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 [۳۴،۳۶-۳۸]. 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 راحتری 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 چارچوب های 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 به‌ازای هر گرم جاذب برای PAF-3 و ۵۰ mg به‌ازای هر گرم جاذب برای PAF-4 گزارش کردند. این مواد پایداری خوبی در اکثر حلال ها 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 به‌ازای هر گرم جاذب و در دمای ۲۹۸ K تقریباً برابر ۵۷ mg به‌ازای 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-واجذب گاز نیتروژن را برای تعیین گروه‌های عاملی و اندازه حفرات و سطح ساختار می‌گیریم. سپس میزان

جذب دی‌اکسیدکربن این ساختار را بررسی می‌کنیم.

روش کار

مواد

ملامین (۲۵۲ mg)، حلال دی‌متیل‌سولفکساید (۱۵ mg)، تری‌اتیل‌آمین (۱۵ mL)، ترفتالویل کلراید (۶۰۹ mg)، متانول (۶۰ mg) همگی مواد از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند.

تجهیزات

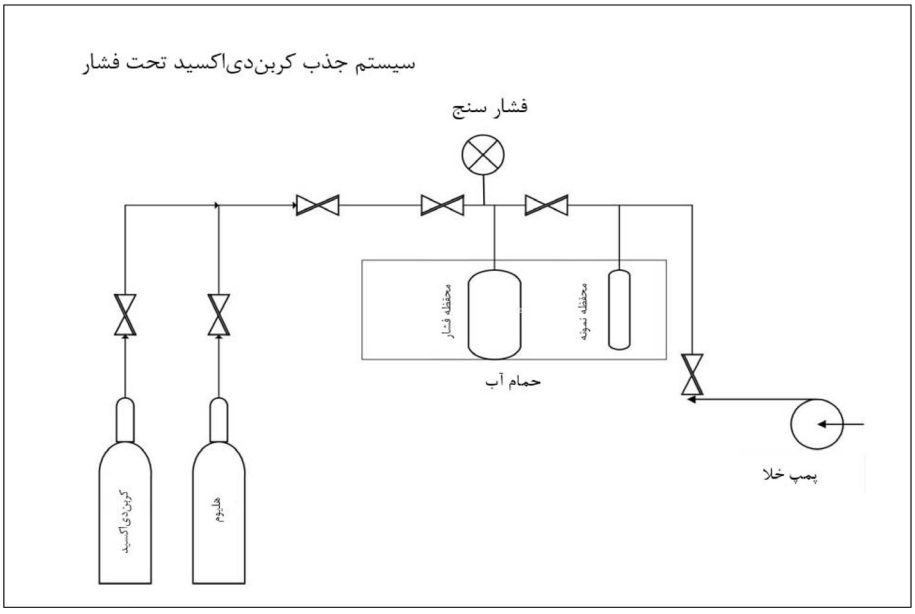
دستگاه‌های مورد استفاده برای شناسایی ساختاری جاذب‌های سنتز شده شامل دستگاه الکترونی روبشی (SEM) (PHILIPS XL 30)، دستگاه اندازه‌گیری جذب - واجذب نیتروژن (Belsorp- mini II)، دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) (Tensor 27) ساخت شرکت Bruker ساخت کشور آلمان) است.

سنتز AM-POP

مقدار ۱۵ mL دی‌متیل‌سولفکساید داخل بالن ریخته شد و نیم میلی‌لیتر 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 کاملا یکنواخت شد. بعد از ترکیب مواد و یکنواخت شدن محلول در سیستم بازگشت مایع قرارداده شد. حمام روغن روی روی استیرر با دما ۱۹۰ °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 دی‌اکسیدکربن

آزمایش جذب دی‌اکسیدکربن با POP سنتز شده با استفاده از روش حجم‌سنجی انجام شد. شکل ۱ طرح کلی از سیستم حجم‌سنجی را نشان می‌دهد. 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 می‌باشد. به منظور ثابت نگهداشتن دما در طی آزمایشات جذب، محفظه تحت فشار و محفظه نمونه در حمام ترموستاتیکی با سیستم چرخشی آب قرار داده شد. به‌علاوه 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 حجم‌سنجی برای جذب دی‌اکسیدکربن

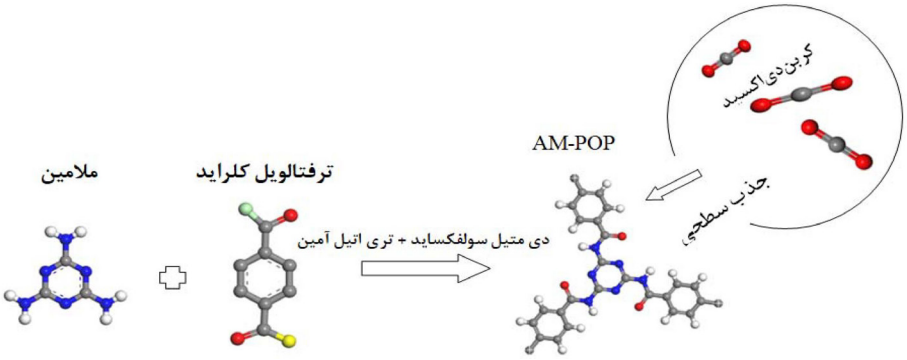
سیستم به مدت ۲ h با پمپ خلا در دمای ۱۵۰ °C گاززدایی شد. آزمایشات جذب در فشار در محدوده ۰-۱۶ bar در دمای محیط انجام شد. برای تعیین حجم مرده کل سیستم جذب گاز، از گاز هلیوم استفاده شد. مقدار کلی دی‌اکسیدکربن جذب شده با اندازه‌گیری حجم سلول نمونه، فشار دی‌اکسیدکربن قبل و بعد از جذب و با اندازه‌گیری دمای سیستم به دست آمد.

نتایج و بحث

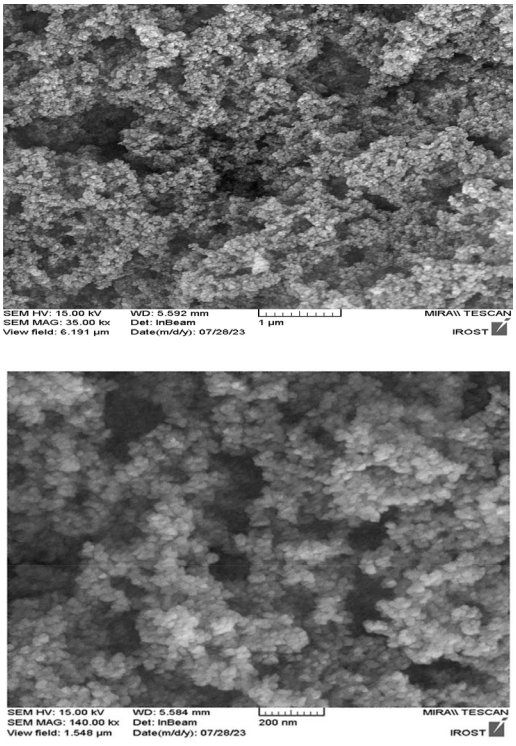
پلیمر آلی متخلخل آمورف AM-POP از تراکم ترفتالویل‌کلراید و ملامین تحت شرایط بازگشت مایع سنتز شد. این ساختار را می‌توان از روش‌های نظیر ماکرویوو و مکانیکی نیز سنتز کرد [۵۲]. شکل ۲ طرح کلی سنتز AM-POP را نشان می‌دهد.

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 ۱ µm و ۲۰۰ nm مشاهده می‌شود. این تصاویر مورفولوژی آمورف و شبه کروی ذرات را نشان می‌دهند.



شکل ۲ طرح کلی سنتز AM-POP

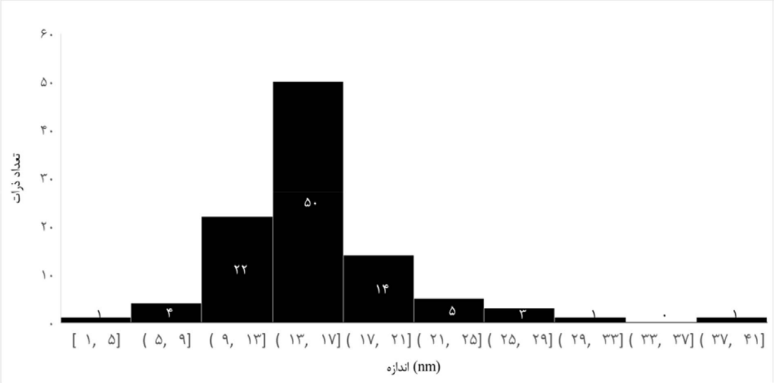


شکل ۳ تصاویر SEM گرفته شده از AM-POP

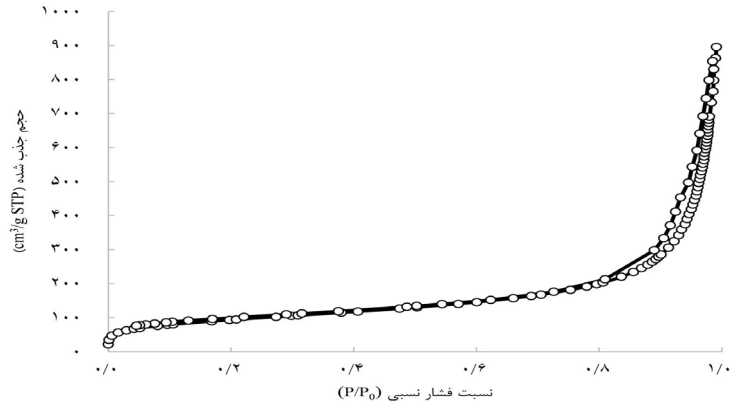
شکل ۴ هیستوگرام اندازه ذرات را نشان می‌دهد که اغلب اندازه ذرات سنتز شده در محدوده ۱۴ nm تا ۱۸ nm می‌باشند.

بررسی آزمایش جذب - واجذب نیتروژن

از POP سنتز شده آنالیز جذب - واجذب نیتروژن گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود ایزوترم جذب و دفع نیتروژن از نوع IV می‌باشدکه این نوع از ایزوترم نشان‌دهنده 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 m^2/g می‌باشد.



شکل ۴ نمودار اندازه ذرات AM-POP

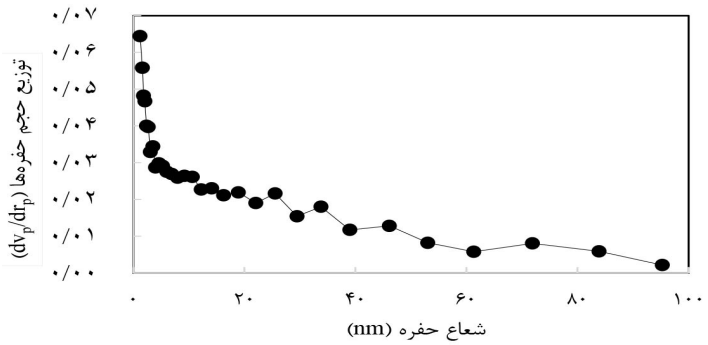


شکل ۵ ایزوترم جذب - واجذب گاز نیتروژن AM-POP

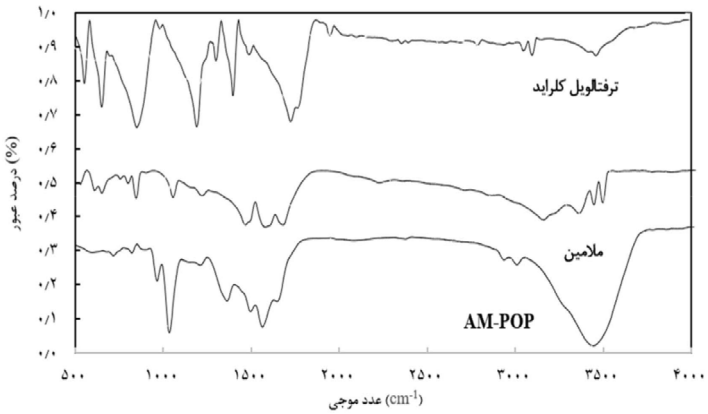
شکل ۶ نمودار BJH نمونه AM-POP را نشان می‌دهد که میانگین اندازه حفرات ۲/۱ nm است.

نتایج طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه

شکل ۷ طیف FT-IR مربوط به ترفتالویل‌کلراید، ملامین و AM-POP سنتز شده را نشان می‌دهد. در طیف ترفتالویل‌کلراید، حضور پیک‌های جذب در ناحیه $3000-3100\ cm^{-1}$ به ارتعاشات کششی پیوند C–H در ساختار آروماتیک نسبت داده می‌شود. همچنین، پیک‌های مشاهده‌شده در ناحیه $1770-1800\ cm^{-1}$ نشان‌دهنده وجود گروه‌های کربونیل در این ترکیب هستند. در طیف FT-IR ملامین، پیک جذبی در ناحیه‌ی حدود $3600\ cm^{-1}$ مربوط به گروه‌های آمینی (NH_2) و پیک‌های حوالی $1600\ cm^{-1}$ 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 $3200\ cm^{-1}$ تا $3500\ cm^{-1}$ و همچنین پیک‌های کربونیل‌آمیدی در محدوده $1600\ cm^{-1}$ تا $1870\ cm^{-1}$ نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای آمیدی و موفقیت‌آمیز بودن فرآیند سنتز است [۵۴-۵۶].



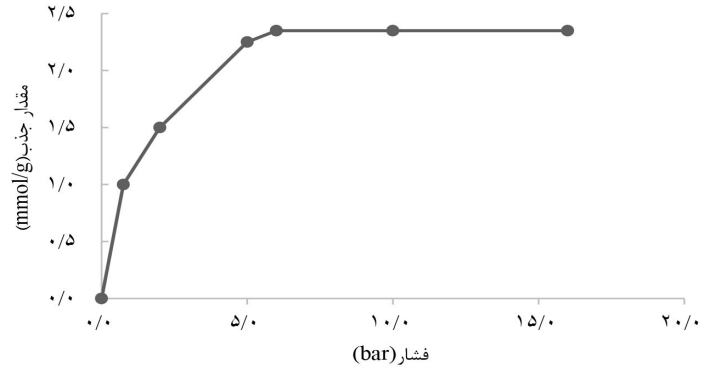
شکل ۶ نمودار BJH نمونه AM-POP



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

نتیجه تست جذب دی‌اکسیدکربن

شکل ۸ منحنی هم‌دمای جذب سطحی دی‌اکسیدکربن بر حسب میلی مول گاز جذب شده به‌ازای هر گرم جاذب، بر روی POP سنتز 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 هم دمای جذب سطحی دی‌اکسیدکربن AM-POP

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 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

دسته آمورف قرار دارد و روش سنتز راحتی نسبت به نوع کریستالی آنها دارد که برای صنعتی شدن گزینه مناسبتری می‌باشد. متوسط اندازه حفرات nm ۱۵ و مساحت سطح جاذب برابر m^2/g ۳۳۹ می‌باشد. اندازه ذرات سنتز شده در محدوده nm ۱۴ تا nm ۱۸ می‌باشند. بیشترین مقدار جذب دی‌اکسیدکربن این ماده برابر mmol ۲/۳ به‌ازای هر گرم جاذب به‌دست 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 جذب دی اکسید کربن در محلول پی زایلیلن دی آمین: اندازه‌گیری آزمایشگاهی و مدل‌سازی 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). CO_2 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 H_2 separation and CO_2 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 CO_2 Utilization, 42, 101297. doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101297.

[۸]. عبادی عموقین، سنایی‌پور ح.، مقدسی ع.، کارگری ع.، قنبری د. شیخی مهرآبادی ز. و قائمی، م. (۲۰۱۱). جداسازی دی اکسیدکربن/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., Pratthana, 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 CO_2 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 CO_2 Utilization over Exsolution Derived Bimetallic NiCu/CeO_2 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., & Abushaikha, A. S. (2023). Blue hydrogen production from natural gas reservoirs: A review of application and feasibility. Journal of CO_2 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 CO_2 from H_2/CO_2 and N_2/CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CeO_2 Nanoparticles on CO_2 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., Dehaudt, 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 CO_2, CH_4 and N_2 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 CO_2 adsorption. RSC Advances, 5(114), 94115-94129.
[42]. Ben-Mansour, R., & Qasem, N. A. (2018). An efficient temperature swing adsorption (TSA) process for separating CO_2 from CO_2/N_2 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 CO_2 adsorption from a CO_2/N_2 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 CO_2 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 Sturcture 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.