

## بررسی جاذب‌های زئولیتی برای جذب گازهای اسیدی $H_2S$ و $CO_2$

امیرمحمد نجفی<sup>۱</sup>، فرهاد خراشه<sup>۲</sup>، سعید سلطانعلی<sup>۳\*</sup>، حمید قصاب‌زاده<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد ترموسینتیک و کاتالیست، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۲</sup> دکترا، استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

<sup>۳</sup> دکترا، استادیار مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت

<sup>۴</sup> دکترا، مهندسی شیمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۰۸ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۰۹

### چکیده

امروزه به دلیل گسترش صنایع، انتشار بیش از حد گازهای گلخانه‌ای از جمله  $CO_2$  به اتمسفر باعث بروز مشکلات متعدد زیست‌محیطی از جمله گرمایش زمین شده است. علاوه بر اثرات مخرب زیست‌محیطی  $CO_2$ ، وجود این گاز به همراه  $H_2S$  در گاز طبیعی، باعث کاهش ارزش حرارتی و همچنین به دلیل خاصیت اسیدی بالا منجر به خوردگی تجهیزات فرایندی می‌شود. یکی از روش‌های صنعتی مؤثر برای جذب و جداسازی کربن، استفاده از جاذب‌های مختلف خصوصاً جاذب‌های زئولیتی است. در این مقاله به بررسی جاذب‌های زئولیتی مورد استفاده در جذب سطحی  $H_2S$  و  $CO_2$  از یک مخلوط گازی پرداخته می‌شود. همچنین در ادامه مکانیسم‌های جذب-تفکیک-اکسیداسیون  $H_2S$  بر روی زئولیت‌های FAU و LTA و نیز زئولیت 13X مورد بررسی قرار می‌گیرد.

**کلمات کلیدی:** جاذب زئولیتی، جذب و جداسازی کربن، حذف  $CO_2$  و  $H_2S$ ، مکانیسم جذب  $H_2S$

\* sssoltan@gmail.com

## ۱- مقدمه

با پیشرفت فناوری، انتشار گازهای آلاینده در جو زمین باعث بروز مشکلات محیط‌زیستی فراوانی شده است. انتشار بیش از حد کربن دی‌اکسید ( $CO_2$ ) منجر به تغییرات شرایط آب و هوایی شدید و گرم شدن کره زمین می‌شود که بقای انسان را تهدید می‌کند [۱]. نیروگاه‌های زغال‌سنگ و گاز، منابع اصلی انتشار  $CO_2$  هستند و ۴۴٪ از انتشار  $CO_2$  در اتمسفر مربوط به فعالیت‌های انسانی است. بنابراین، جذب و جداسازی کربن ( $CCS$ )<sup>۱</sup> برای گاز دودکش نیروگاه ضروری است [۲]. علاوه بر آن، گاز طبیعی به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین منابع انرژی جوامع بشری، یک ترکیب پیچیده است که علاوه بر  $CO_2$  و  $CH_4$  حاوی ترکیباتی مانند  $H_2O$ ،  $H_2S$ ،  $C_2H_6$ ،  $N_2$  و هیدروکربن‌های سنگین‌تر نیز است. گازهای اسیدی موجود در جریان گازهای طبیعی، مانند  $CO_2$  و  $H_2S$ ، می‌توانند به‌وسیله خوردگی، به تجهیزات فرایندی آسیب برسانند و ارزش حرارتی گاز طبیعی را کاهش دهند [۳]. جداسازی ترکیبات نامطلوب مانند  $CO_2$ ،  $SO_2$  و  $N_2$  می‌تواند مقدار پایین انرژی حرارتی گاز طبیعی را ارتقا داده و مشکل انتشار  $CO_2$  اضافی به‌عنوان گاز گلخانه‌ای را در اتمسفر کاهش دهد [۴]. لذا حذف گازهای اسیدی مانند  $CO_2$  و  $H_2S$  از گاز طبیعی چه به لحاظ محیط‌زیستی و چه به لحاظ مسائل فنی ضروری است.

حذف  $CO_2$  از مخلوط‌های گازی، در فرایندهایی مانند جذب  $CO_2$  از گاز دودکش حاصل از احتراق، بیوگاز یا گازهای حاصل از دفن زباله<sup>۲</sup> از اهمیت زیادی برخوردار است. یکی از روش‌های صنعتی مؤثر برای جذب و جداسازی کربن، جذب به‌وسیله محلول آمونیاک است [۵].  $CO_2$  نیز می‌تواند توسط محلول سدیم هیدروکسید ( $NaOH$ ) جذب شود. مقدار تئوری مونواتانول‌آمین ( $^3MEA$ ) و سدیم هیدروکسید برای جذب یک تن  $CO_2$  به ترتیب برابر  $1/39$  و  $0/9$  تن است. از مزایای سدیم هیدروکسید علاوه بر ظرفیت جذب بالاتر  $CO_2$  نسبت به محلول آمینی، می‌توان به فراوانی و ارزان بودن این محلول اشاره نمود [۶]. باین‌حال، با توجه به اشکالات این روش‌ها، از جمله دمای احیا بالا (بیش از  $393\text{ K}$ )، تخریب اکسیداسیون و تجزیه حرارتی در طول سیکل‌های طولانی مدت، بسیاری از محققان در حال بررسی جذب جامد کارآمدتر برای جذب و جداسازی کربن هستند [۷]. در ارزیابی جذب‌های مناسب، پارامترهای اساسی در نظر گرفته‌شده عبارت‌اند از ظرفیت جذب  $CO_2$ ، گزینش‌پذیری، پایداری حرارتی، پایداری در سیکل‌های بلندمدت و سرعت جذب [۸].

برای تصفیه گازهای اسیدی مانند  $CO_2$ ، جذب به‌وسیله آمین به دلیل بازیابی بسیار زیاد هیدروکربن‌ها و استفاده کارآمد از انرژی، از سال ۱۹۳۰ مورد استفاده قرار گرفته است [۸]. باین‌حال، هنگام تصفیه گاز در سرچاه یا مناطق دورافتاده، ممکن است به دلیل مسائل مربوط به جابجایی حلال‌ها، استفاده از فناوری جذب با حلال امکان‌پذیر یا عملیاتی نباشد [۹]. همچنین روش‌های مبتنی بر جذب سطحی به‌وسیله جذب‌ها در مقایسه با روش‌های متداول جذب مبتنی بر آمین، به‌عنوان یک فرآیند راحت‌تر و پربازده از لحاظ انرژی، برای جذب  $CO_2$  از گاز دودکش شناخته شده‌اند [۱۰]. در همین راستا، جذب‌های متخلخل مختلفی مانند سیلیکاها، زئولیت‌ها، کربن فعال، چارچوب‌های

<sup>۱</sup> Carbon Capture and Storage

<sup>۲</sup> Landfill gases

<sup>۳</sup> Monoethanolamine

فلزی و آلی (MOFs<sup>۴</sup>) و ترکیبات آلی کووالانسی (COFs<sup>۵</sup>) سنتز شده و برای کاربردهای جذب CO<sub>2</sub> به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱]. در بین این مواد زئولیت‌ها با میکرو منافذ یکنواخت دارای پایداری هیدروترمال خوب، هزینه کم، ساختار قابل تنظیم و مساحت سطح زیاد هستند که در زمینه جداسازی گازهای اسیدی از گاز طبیعی استفاده می‌شوند [۱].

برای حذف گوگرد از گاز طبیعی، می‌توان از فرآیندهایی مانند گوگردزدایی با هیدروژن، اکسیداسیون، جذب و جذب سطحی استفاده نمود [۱۲]. فرآیندهای جذب سطحی به دلیل امکان استفاده مجدد از مواد جاذب، سادگی عملیات، آب‌زدایی و حذف چند گاز اسیدی به صورت هم‌زمان، بازیابی زیاد محصول و هزینه انرژی کم به عنوان جایگزین اقتصادی برای حذف گاز اسیدی از گاز طبیعی در نظر گرفته می‌شود [۱۳]. اگرچه از محدودیت‌های جاذب‌های زئولیتی می‌توان به غیرفعال شدن توسط جذب برگشت‌ناپذیر و انسداد حفرات توسط برخی از گازهای مسموم کننده موجود در مخلوط گازی اشاره نمود. همچنین ایجاد شوک شدید حرارتی و فشاری باعث تخریب جاذب‌ها شده و مواد تخریب شده باعث خوردگی، انسداد و آسیب به تجهیزات فرایندی می‌شود [۱۴].

زئولیت‌ها در دسته اکسیدهای ریز حفره کریستالی با منافذ و حفره‌هایی با ابعاد مولکولی مشخص قرار می‌گیرند که در زمینه‌های کاتالیست، جداسازی و تبادل یونی کاربرد دارند. اگرچه، ترکیب شیمیایی آن‌ها برای اولین بار محدود به پلی آمورف‌های آلومینوسیلیکات بود، اما اکنون علاوه بر Si و Al، بسیاری از اتم‌های دیگر مانند Fe، Ti، Sn، P، B، Ge، Ta، V و... می‌توانند به چارچوب زئولیت‌ها نیز وارد شوند. این تنوع شیمیایی وسیع به کنترل عملکرد فیزیکی شیمیایی زئولیت‌ها (مانند خاصیت اسیدی، خواص اکسیداسیون و احیا، طبیعت آب‌دوست - آب‌گریز) کمک می‌کند [۱۵].

امروزه انجمن بین‌المللی زئولیت (IZA<sup>۶</sup>)، ۲۰۶ غربال مولکولی مختلف با ساختار منافذ مختلف را به رسمیت می‌شناسد. زئولیت‌های ریزحفره را می‌توان با توجه به اندازه منافذ یا کانال‌های آن‌ها طبقه‌بندی کرد. زئولیت‌هایی با دهانه منافذ محدود به ۸ اتم در جهت‌گیری چهاروجهی به عنوان «زئولیت‌های کوچک منفذ» (۸ حلقه)، توسط ۱۰ اتم «زئولیت‌های متوسط منفذ» (۱۰ حلقه)، ۱۲ اتم «زئولیت منفذ بزرگ» (۱۲ حلقه) و در نهایت، آن‌هایی که بیش از ۱۲ اتم دارند به عنوان «زئولیت با منافذ بسیار بزرگ» تعریف می‌شوند. از طرف دیگر، زئولیت‌ها نیز می‌توانند با توجه به تعداد منافذی که در جهت مختلف ساختار زئولیتی دارند، در صورتی که غربال مولکولی یک، دو یا سه کانال جهت‌های مختلف نشان دهند، به صورت زئولیت‌های «تک‌بعدی»، «دو‌بعدی» یا «سه‌بعدی» طبقه‌بندی می‌شوند. مهم‌ترین غربال‌های مولکولی که منافذ کوچک دارند در جدول ۱ خلاصه شده است [۱۵].

همان‌طور که گفته شد، زئولیت‌ها با میکرو منافذ یکنواخت دارای پایداری هیدروترمال خوب و مساحت سطح زیاد هستند که در زمینه جداسازی از مخلوط گازی، تجاری شده‌اند و می‌توانند گزینه‌پذیر یک مولکول هدف را از مخلوط سیال جدا کنند. با این حال، یک مشکل رایج که بسیاری از زئولیت‌های تجاری با آن روبرو هستند، محدودیت مقاومت

<sup>۴</sup> Metal–Organic Frameworks

<sup>۵</sup> Covalent Organic Framework

<sup>۶</sup> International Zeolite Association



در برابر انتقال جرم است [۱۶]. به منظور کاهش مقاومت نفوذ مولکول‌های گاز در منافذ زئولیت، راهکارهایی پیشنهاد شده است:

۱- سنتز زئولیت‌هایی با اندازه حفرات بزرگ‌تر [۱۷]

۲- کاهش اندازه ذرات متراکم [۱۸]

۳- ایجاد یک شبکه منافذ باز در قسمت عمده جامد [۱۹]

تشکیل مزو حفره‌ها مستلزم افزودن عوامل گران‌قیمت یا اسید/ باز پس از تصفیه است که ممکن است ساختار کریستالی را از بین ببرد و یا مشکلات آلودگی محیط‌زیستی را ایجاد کند. روش‌های ۱ و ۲ نسبتاً ساده و از نظر مسائل محیط‌زیستی مناسب هستند [۱].

جدول ۱- مهم‌ترین زئولیت‌های دارای منافذ کوچک [۱۵]

کد IZA	زئولیت	ساختار حفرات
AEI	SSZ-39, ALPO-18, SIZ-8	۸ × ۸ × ۸
AFX	SAPO-56, SSZ-16	۸ × ۸ × ۸
ANA	Analcime, ALPO-24	۸ × ۸ × ۸
CHA	SSZ-13, SAPO-34	۸ × ۸ × ۸
DDR	ZSM-58	۸ × ۸
ERI	UZM-12, ALPO-17	۸ × ۸ × ۸
IHW	ITQ-32	۸ × ۸
ITE	ITQ-3	۸ × ۸
ITW	ITQ-12	۸ × ۸
KFI	ZK-5	۸ × ۸ × ۸
LEV	Levyne, SAPO-35	۸ × ۸
LTA	Linde Type A, ITQ-29	۸ × ۸ × ۸
NSI	Nu-6	۸ × ۸
RHO	RHO	۸ × ۸ × ۸
RTE	RUB-3	۸
RTH	RUB-13, SSZ-50	۸ × ۸
RWR	RUB-24	۸ × ۸
SAS	STA-6, SSZ-73	۸
SAV	STA-7	۸ × ۸ × ۸
UFI	UZM-5	۸ × ۸

با وجود مطالعات فراوان، مطالعه و مقایسه‌ای کامل در مورد جاذب‌های زئولیتی مناسب برای حذف گازهای اسیدی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  انجام نشده است. در این مقاله به بررسی جاذب‌های زئولیتی پرداخته شده است؛ همچنین در ادامه مکانیسم‌های جذب-تفکیک-اکسیداسیون  $\text{H}_2\text{S}$  بر روی زئولیت‌های FAU و LTA و نیز زئولیت 13X بررسی شده است.

## ۲- نتایج و بحث

در این قسمت به بررسی جاذب‌های مختلف مورد استفاده برای حذف گازهای اسیدی  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  پرداخته می‌شود.

### ۲-۱- جاذب زئولیتی برای حذف $\text{CO}_2$

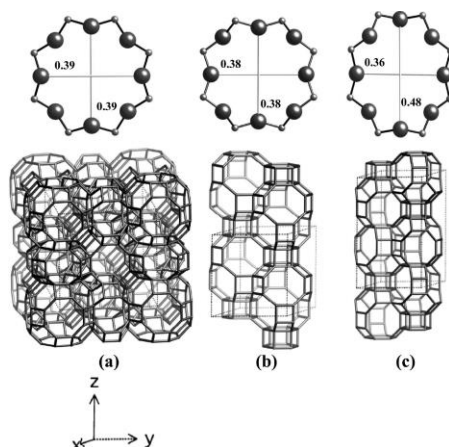
مقایسه جاذب‌های مختلف نشان می‌دهد که مواد کربنی مانند کربن فعال به‌سختی می‌توانند تعادل بین منافذ کوچک و منافذ بزرگ خود را برقرار کنند. برای تعادل بهینه بین ظرفیت و دینامیک، MOFها از پایداری حرارتی کم‌تری برخوردار هستند، اما زئولیت‌ها دارای ساختار بسیار همگن با مساحت ویژه زیاد و پایداری حرارتی خوب هستند و همچنین اندازه حجم منافذ آن را می‌توان تعدیل کرد [۲۰]. بنابراین، زئولیت‌ها مانند ساختار LTA (4A, 5A, 13X) از متداول‌ترین جاذب‌های مورد استفاده در این زمینه هستند [۲۱].

یکی از چالش‌های مهم، انتخاب زئولیت مناسب برای کاربردهای خاص مانند جذب سطحی و جداسازی  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  است. تجزیه و تحلیل گازها نشان داده است که گازهای غیرقطبی، قطر سینتیکی تقریباً یکسانی دارند:  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{N}_2$  به ترتیب برابر ۰/۳۸، ۰/۳۳ و ۰/۳۶ نانومتر. در حالی که قدرت جذب جاذب‌ها به ترتیب  $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 > \text{N}_2$  است [۲۲]؛ بنابراین، جذب سطحی و جداسازی اکثر گازها توسط زئولیت‌ها به پتانسیل سطحی آن‌ها یا تعادل کانال‌های سطحی یون‌ها بستگی دارد، به‌ویژه زئولیت کم سیلیکون Li-X که برای جداسازی  $\text{O}_2$  و  $\text{N}_2$  استفاده می‌شود. قطر منافذ زئولیت‌ها معمولاً بزرگ‌تر از قطر سینتیکی مولکول‌های گاز جذب‌شونده است تا مولکول‌های گاز بتوانند در منافذ زئولیت نفوذ کنند [۲۱]؛ اما اگر اندازه منافذ برابر یا کوچک‌تر از قطر مولکولی گاز در طول جذب زئولیت باشد، چه اتفاقی می‌افتد؟ تیتانیوم سیلیکات ETS-4 دارای اندازه منافذی است که مشابه قطر سینتیکی گاز جذب‌شونده است و با تغییر دما می‌تواند برای جداسازی گازهای مختلف مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$ ،  $\text{N}_2$  و  $\text{CH}_4$  تعدیل شود. اگرچه ظرفیت جذب پایین آن، کاربرد این روش را محدود می‌کند [۲۳].

قطر دهانه زئولیت‌های KFI، CHA و LEV، بسیار نزدیک به قطر سینتیکی  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  است (شکل ۱). از این رو سه زئولیت کوچک حفره دارای ساختار مانند قفس هستند و حفره‌های بزرگ‌تر برای جذب گاز، ایده‌آل است. این نوع زئولیت‌ها با اندازه میکرو حفره یک زمینه تحقیقاتی جذاب در زمینه کاتالیست و جذب سطحی است [۲۱].

یانگ<sup>۷</sup> و همکارانش، در مقاله خود سه نوع زئولیت Na-LEV، K-CHA و K-KFI با استفاده از روش هیدروترمال، سنتز کردند. مقادیر Si/Al در K-CHA و K-KFI به ترتیب برابر ۴/۵۹ و ۲/۶۳ است. مقدار کم Si/Al نشان می‌دهد که  $\text{K}^+$  کانال‌های بیش‌تری را در زئولیت‌ها اشغال می‌کند، جایی که فضای بزرگ، اجازه دسترسی به یون‌های فلزی کوچک یا تبادل یون دو ظرفیتی را می‌دهد. علاوه بر این، K-CHA با مقدار کم Si/Al نشان داد که یون‌های بیش‌تری می‌توانند مبادله شوند، در حالی که اندازه فضای حفرات می‌تواند به‌طور چشم‌گیری تغییر کند. همچنین، مقدار بیش‌تر Si/Al در K-KFI، تبادل یونی پایین‌تر را نشان می‌دهد، بنابراین اندازه فضای حفرات را می‌توان در اندازه دقیق‌تر تنظیم کرد [۲۱].

<sup>۷</sup> Yang, J



شکل ۱- ساختار زئولیت‌های (a) KFI، (b) CHA و (c) LEV [۲۱]

از همه نمونه‌ها با مساحت سطح بالا می‌توان برای جذب استفاده کرد. تغییر مساحت و حجم حفرات زئولیت‌ها با تبادل یونی بسیار آشکار است. (جدول ۲) مساحت و حجم میکرو حفرات را نشان می‌دهد که کم‌ترین مربوط به K-CHA با مساحت سطح  $278/5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  و حجم حفرات  $0/07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  و بالاترین مربوط به Li-CHA با مساحت  $638 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  و حجم حفرات  $0/17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ظاهر شده است. از آنجاکه آن‌ها مقادیر Si/Al پایین‌تری داشتند و یون‌های فلزی متعادل‌تر می‌توانند مبادله شوند، بنابراین استفاده از  $\text{Li}^+$  با اندازه کوچک‌تر به جای  $\text{K}^+$  فضای بیش‌تری می‌تواند به دست آید. باین حال، M-KFI میزان Si/Al بالاتری نسبت به M-CHA دارد، بنابراین مساحت سطح و حجم میکرو حفرات آن که می‌تواند با تبادل یونی آن‌ها را تنظیم نمود، کوچک‌تر می‌شود. از این رو، مساحت سطح از  $333/5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Ca-KFI) تا  $566/2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Na-KFI) و حجم منافذ از  $0/07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (Ca-KFI) تا  $0/07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (Na-KFI) افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده شد که سطوح و حجم منافذ Ca زئولیت‌ها از Li یا Na زئولیت‌ها کم‌تر بودند، که نشان داد حضور  $\text{Ca}^{2+}$  تعداد یون‌های متعادل را کاهش می‌دهد، به علاوه مسدود کردن حفرات در آن نیز بسیار قوی است زیرا اندازه  $\text{Ca}^{2+}$  بزرگ‌تر از  $\text{Li}^+$  و  $\text{Na}^+$  است. KFI-Li و KFI-Na سطوح مشابهی داشتند، بنابراین از  $\text{Li}^+$  استنباط می‌شود که هیچ حفره‌ای در KFI-Na برای ایجاد تغییرات عمده در مساحت سطح جاذب وجود ندارد [۲۱].

جدول ۲- مساحت میکرو حفرات و حجم میکرو حفرات نمونه‌ها به دست آمده از ایزوترم جذب  $\text{CO}_2$  در  $273 \text{ K}$  [۲۱]

زئولیت	مساحت سطح	حجم حفرات
	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
Na-LEV	۳۳۸/۴	۰/۰۶
K-KFI	۴۳۰/۴	۱۰/۰
Na-KFI	۵۶۶/۲	۰/۱۵
Li-KFI	۵۵۰/۶	۰/۱۴
Ca-KFI	۳۳۳/۵	۰/۰۷
K-CHA	۲۷۸/۵	۰/۰۷
Na-CHA	۵۹۴/۸	۰/۱۶
Li-CHA	۶۳۸/۰	۰/۱۷
Ca-CHA	۴۷۸/۲	۰/۱۲

اندازه منافذ K-CHA بسیار نزدیک به قطر سینتیکی نفوذ  $CH_4$  است، بنابراین K-CHA دارای یک پتانسیل جذب بسیار قوی برای  $CH_4$  است، در حالی که دفع آن با اثر ممانعت فضایی میکرو حفرات مانع می‌شد. همچنین در جدول ۳ ترتیب حجم‌های  $CO_2$ ،  $CH_4$  و  $N_2$  جذب نمونه‌ها را در ۰/۱ مگا پاسکال نشان می‌دهد. ترتیب جذب  $CO_2$  در ۲۹۸ K با ترتیب مساحت سطح نمونه‌ها مطابقت دارد. همچنین می‌توانیم زئولیت‌ها را با تبادل  $Li^+$  و  $Na^+$  بر اساس جذب  $CO_2$ ، با سطوح بزرگ‌تر و حجم جذب‌شده بیش‌تر تعیین کنیم. بر اساس مساحت سطح بالای جذب  $CO_2$  با Li,Na- KFI و Li,Na-CHA در فشار بالا (بیش از  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )، نتیجه می‌گیریم که می‌توان از ریز حفرات Li زئولیت‌ها و Na زئولیت‌ها برای جداسازی و ذخیره  $CO_2$  (CCS) استفاده کرد [۲۱].

جدول ۳- حجم‌های  $CO_2$ ،  $CH_4$  و  $N_2$  جذب شده روی جاذب‌ها در فشار ۰/۱ MPa [۲۱]

زئولیت	$CO_2$	$CH_4$	$N_2$
	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ STP}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ STP}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ STP}$
Na-LEV	۵۱/۸	۶/۷	۲/۷
K-KFI	۶۷/۳	۱۷/۵	۷/۱
Na-KFI	۹۳/۶	۱۷/۷	۹/۵
Li-KFI	۸۸/۳	۱۵/۹	۹/۳
Ca-KFI	۵۴/۸	۱۶/۲	۹/۵
K-CHA	۴۷/۱	۱۹/۱	۵/۵
Na-CHA	۱۰۴/۳	۳۰/۳	۱۶/۷
Li-CHA	۱۰۶/۶	۳۳/۰	۱۶/۹
Ca-CHA	۸۳/۲	۲۱/۴	۱۸/۷

بر اساس نتایج حاصل از  $S_{CO_2/CH_4}$  و  $S_{CO_2/N_2}$  (در جدول ۴ با عدم قطعیت نسبی  $S_{i/j}$  که حدوداً ۰/۰۵S برآورد شده است) همه زئولیت‌های ریزحفره به دلیل جذب بالای  $CO_2$  در ساختارهای میکرو حفرات، نتایج بسیار خوبی در ارزیابی‌ها به دست آوردند. Na-LEV بهترین غربال میکرو حفره برای مواد گازی است که دارای بالاترین  $S_{CO_2/CH_4} = 137$  و  $S_{CO_2/N_2} = 934$  است. علت آن هم عدم جذب کامل  $CH_4$  و  $N_2$  اما جذب  $CO_2$  زیاد است که در بین جاذب‌ها نادر است. دومین نمونه خوب Na-KFI ( $S_{CO_2/CH_4} = 92$  و  $S_{CO_2/N_2} = 374$ ) بود که نتایج بهتری نسبت به سایر M-KFI‌ها به دست آورد. علاوه بر این، Na-CHA دارای  $S_{CO_2/CH_4}$  بیش‌تر از K, Li-CHA بود و در همان زمان زئولیت Na-CHA نیز دارای  $S_{CO_2/N_2}$  بالاتری نسبت به Li, Ca-CHA بود، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که Na زئولیت‌ها جذب  $CO_2$  بالاتری دارند. آنالیز مجدد داده‌ها نشان داد که Li زئولیت‌ها از Na زئولیت‌ها پیروی می‌کنند، بنابراین اثر یون  $Li^+$  با اندازه یونی کوچک‌تر، کم‌تر از اثر یون  $Na^+$  با اندازه بزرگ‌تر است و استنباط شد که اندازه یون‌های فلزی تأثیر مهمی در عملکرد زئولیت‌ها دارد [۲۱].

به‌خوبی شناخته شده است که اندازه و مورفولوژی کریستال‌ها می‌توانند با تأثیر بر زمان نفوذ مشخصه در کریستال، بر عملکرد زئولیت تأثیر بگذارند [۲۴]. اخیراً، لوگانگ<sup>۸</sup> و همکارانش، با موفقیت زئولیت با اندازه نانو ZK-5 را از طریق اثر تنظیم‌کننده  $\beta$ -cyclodextrin سنتز کرده‌اند. در مقایسه با اندازه میکرون ZK-5 میزان ظرفیت جذب  $CH_4$  توسط

<sup>۸</sup> Luogang Wu

نمونه با اندازه نانو تا ۶۴٪ افزایش یافته است. با کاهش اندازه کریستال، تعداد دهانه‌های منافذ در واحد سطح خارجی کریستال افزایش می‌یابد و سایت‌های جذب بیش‌تری در معرض قرار می‌گیرند که این امر، جذب/دفع گاز را تسهیل می‌کند [۱].

جدول ۴- گزینش‌پذیری  $CH_4/N_2$ ،  $CO_2/N_2$ ،  $CO_2/CH_4$  محاسبه‌شده از ایزوترم جذب جاذب‌ها [۲۱]

زئولیت	گزینش‌پذیری $CO_2/CH_4$	گزینش‌پذیری $CO_2/N_2$	گزینش‌پذیری $CH_4/N_2$
Na-LEV	۱۳۷	۹۳۴	۶/۸
K-KFI	۳۵	۳۰۳	۸/۵
Na-KFI	۹۲	۳۷۴	۴/۱
Li-KFI	۸۰	۲۳۷	۳/۰
Ca-KFI	۱۹	۵۹	۳/۰
K-CHA	۲۴	۳۵۲	۱۴/۵
Na-CHA	۴۲	۱۸۷	۴/۳
Li-CHA	۳۲	۱۵۴	۴/۷
Ca-CHA	۵۱	۱۲۷	۱/۶

رئییسی<sup>۹</sup> و همکارانش، دریافتند که غشاهای مخلوط ماتریس شامل زئولیت‌های با اندازه نانو، تئوری محلول جذب‌شده ایده‌آل (IAST) بالایی را برای  $CO_2/N_2$  (۹۸٪) نشان می‌دهند که تقریباً دو برابر غشاء دارای زئولیت با اندازه میکرون (۵۰/۹۶) است [۲۵]. یک زئولیت نوع T با اندازه نانو توسط ژانگ<sup>۱۱</sup> و همکارانش تهیه شده است که ظرفیت جذب دی‌اکسید کربن را در دمای 298 K و فشار ۱ بار،  $4/01 \text{ mmol/g}$  را نشان داد که ۳۰٪ بیش‌تر از زئولیت نوع T با اندازه میکرو است [۲۶]. زئولیت‌های نوع T غربال‌های مولکولی هستند که اولین بار توسط بنت<sup>۱۲</sup> و گارد<sup>۱۳</sup> توصیف شد [۲۷]. این زئولیت متعلق به خانواده در حال رشد offretite-erionite زئولیت‌ها است. ساختارهای offretite و erionite متفاوت اما به یکدیگر نزدیک هستند. زئولیت نوع T مخصوصاً در آزمایش‌های جذب سطحی، معمولاً خصوصیتی شبیه erionite را نشان می‌دهند [۲۸]. زئولیت نوع T در مقابل حلال‌های اسیدی و شرایط گرمایی بالا، پایداری بالایی دارد. به علاوه، حفرات کوچک در حلقه‌های ۸ عضوی آن اجازه جداسازی گزینش‌پذیر  $CO_2/CH_4$  و  $CO_2/N_2$  و مواد آلی/مخلوط آبی را می‌دهد [۲۹]. بر اساس مقالات، زئولیت نوع T عموماً یک‌فاز offretite هست که شامل انباشته شدن ورقه‌های erionite بوده که اندازه حفرات آن  $0/51 \text{ nm} \times 0/36 \text{ nm}$  است. بنابراین، مولکول‌های  $CH_4$  با قطر دینامیکی  $0/38$  نانومتر به‌سختی بتواند به حفرات کریستال زئولیت نوع T نفوذ کند. درحالی‌که مولکول‌های  $CO_2$  با قطر سینتیکی کم‌تر ( $0/33$  نانومتر) نفوذ بیش‌تری را در بین گازهای مورد مطالعه از

<sup>۹</sup> Raisi

<sup>10</sup> Ideal Adsorbed Solution Theory

<sup>11</sup> Zhang

<sup>12</sup> Bennet

<sup>13</sup> Gard



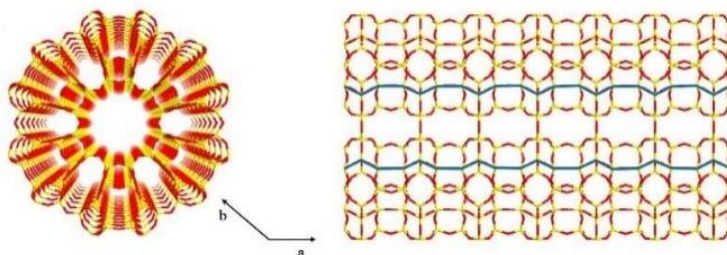
خود نشان داد. این موضوع ممکن است به خاطر کشش مولکول‌های CO<sub>2</sub> با زئولیت نوع T و برهم‌کنش مومنتوم چهار قطبی CO<sub>2</sub> با سطح زئولیت T باشد که منجر به جذب سطحی بالا در حفرات زئولیت می‌شود [۳۰]. در حالی که CH<sub>4</sub> هیچ مومنتوم دوقطبی ندارد و اندازه مولکول‌های بزرگ‌تر آن، هیچ جذبی را در حفرات و سطح زئولیت T در فشارهای کم نشان نداده و فقط در فشارهای بالا با تشکیل قطبیت القایی و نیروهای لاندن، برهم‌کنش ضعیفی با سطح جذب پیدا می‌کند. بنابراین زئولیت نوع T ظرفیت جذب بالایی برای CO<sub>2</sub> دارد. دورودیان راد<sup>۱۴</sup> و همکارانش در مقاله خود، زئولیت نوع T را با روش هیدروترمال سنتز کردند. نمونه سنتز شده با خلوص و بلورینگی زیاد توسط آنالیز BET تست شده و مساحت سطح ۳۶۹ m<sup>2</sup>/g به دست آمده است [۳۱].

زئولیت L (از نوع LTL) دارای حلقه‌های ۱۲ عضوی یک‌بعدی (1D) با قطر قابل دسترسی ۷/۱ Å (شکل ۲) است که مقاومت نفوذ درون کریستالی آن کم‌تر از مقاومت زئولیت‌های کوچک حفره است [۳۲]. به خاطر ناهمگونی کریستالی که زئولیت L دارد، توجه گسترده دانشمندان را به خود جلب کرده است. مورفولوژی متفاوت کریستال زئولیت L، کاربردهای مخصوص به خود دارند [۳۳]. لوگانگ<sup>۱۵</sup> و همکارانش، زئولیت L با مورفولوژی کریستالی مختلف، یعنی نمونه‌های استوانه‌ای (C-L)، دیسک شکل (D-L) و نمونه‌هایی با اندازه نانو (N-L) را به روش هیدروترمال ساده سنتز کرده و سپس، اثرات مورفولوژی‌های مختلف کریستالی زئولیت L بر عملکرد جذب و جداسازی CO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار داده‌اند. برای هر سه نمونه، شیب‌های تند ایزوترم‌های جذب N<sub>2</sub> در محدوده P/P<sub>0</sub> پایین ویژگی‌های میکرو حفره‌ای بودن این مواد را اثبات می‌کند. به‌طور قابل ملاحظه‌ای، در منحنی ایزوترم جذب برای N-L، یک حلقه هیستریسیس در P/P<sub>0</sub> بین ۰/۴ و ۱ دیده شد، که به علت وجود مزو حفره‌ها ناشی از روی هم قرار گرفتن ذرات کریستالی با اندازه نانو است. علاوه بر این، مساحت سطح و حجم میکرو حفره‌ها به‌طور منظم با تغییر مورفولوژی کریستال (از C-L به D-L به N-L) افزایش می‌یابد. بنابراین، N-L مساحت ویژه ۴۲۷/۲ m<sup>2</sup>/g و حجم میکرو حفره ۰/۱۶۷ cm<sup>3</sup>/g دارد که بزرگ‌تر از C-L، با مساحت ویژه ۲۷۹/۸ m<sup>2</sup>/g و حجم ریز حفره ۰/۰۹۸ cm<sup>3</sup>/g است. این افزایش حجم ریز منافذ را می‌توان به ریز حفره‌های بیش‌تری نسبت داد که در اندازه کریستال کوچک‌تر قابل دسترسی هستند. جذب CO<sub>2</sub> به میزان قابل توجهی بیش‌تر از CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> است که می‌تواند به قطبیت پذیری بیش‌تر و گشتاور چهار قطبی آن نسبت داده شود. مخصوصاً در فشار کم، جذب CO<sub>2</sub> همه نمونه‌ها به شدت افزایش یافت. به‌علاوه، افزایش انرژی سطحی ناشی از کاهش اندازه ذرات ممکن است برهم‌کنش سطح و CO<sub>2</sub> را بیش‌تر تقویت کند. در مقایسه با ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> نمونه C-L (۵۸/۵ cm<sup>3</sup>/g)، مقدار آن در N-L، ۲۰/۹٪ بالاتر و برابر ۷۰/۷ cm<sup>3</sup>/g بود که با آنالیز BET مطابقت دارد. افزایش غیرطبیعی جذب CO<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub> و N<sub>2</sub> در نمونه D-L را می‌توان به افزایش نیروی میدان الکتریکی در ساختار غربال مولکولی ناشی از حضور Na<sup>+</sup> نسبت داد. گزینش‌پذیری‌های IAST محاسبه شده بر مبنای ایزوترم‌های تک جزء، برای ارزیابی عملکرد پتانسیل جداسازی جاذب‌ها مورد استفاده قرار گرفت. C-L، D-L و N-L، گزینش‌پذیری IAST مشابهی برای CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (نسبت حجمی ۶۰:۴۰) نشان دادند که به ترتیب ۷۲/۹، ۷۵/۷ و ۷۵/۳ است. برای CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (نسبت حجمی ۱۵:۸۵)، گزینش‌پذیری IAST نمونه N-L (حدود

<sup>۱۴</sup> Doroudian Rad

<sup>۱۵</sup> Luogang Wu

۱۹۸/۶) بود که به‌طور قابل‌توجهی بیش‌تر از نمونه‌های D-L (۱۸۱/۸) و C-L (۱۸۸/۶) است. این موضوع نشان می‌دهد که زئولیت L با اندازه نانو (N-L) می‌تواند CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> را به‌طور مؤثر جدا کند [۱].



شکل ۲- زئولیت L با توپولوژی LTA [۳۲]

تامپسون<sup>۱۶</sup> و همکارانش، خواص جذب تعادل یک زئولیت کوچک منفذ، Na-SSZ-13، برای پتانسیل جداسازی گاز طبیعی مورد مطالعه قرار داده‌اند. آن‌ها یک فرایند تجاری را پیشنهاد می‌کنند که از مواد زئولیتی استفاده می‌کند. این زئولیت‌ها ETS-4 نام دارند که یک تیتانوسیلیکات با اندازه منافذ قابل تنظیم است که بر اساس حذف گازهای CH<sub>4</sub> و C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> عمل می‌کند و درعین حال مولکول‌های گازی کوچک‌تر مانند CO<sub>2</sub>، H<sub>2</sub>S، و N<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O را نیز جذب می‌کند. آن‌ها ادعا می‌کنند که در هنگام دستیابی به مشخصات خط لوله گاز طبیعی، به بازیابی ۹۲٪ CH<sub>4</sub> و بازیابی ۸۰٪ برای C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> رسیده‌اند. همان‌طور که گفته شد، ترکیب گاز طبیعی پیچیده است و علاوه بر CO<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> شامل ترکیباتی مانند H<sub>2</sub>O، H<sub>2</sub>S، C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>، و N<sub>2</sub> و هیدروکربن‌های سنگین‌تر نیز هست. این ترکیبات می‌توانند تأثیر شدیدی بر عملکرد جداسازی مواد داشته باشند. N<sub>2</sub> در زئولیت‌ها ممکن است کم‌تر از CH<sub>4</sub> جذب شود و خلوص احتمالی را که می‌توان در صورت عدم وجود گزینش‌پذیری سینتیکی در جاذب وجود داشته باشد، محدود کند. سایر ترکیبات قطبی مانند H<sub>2</sub>O ممکن است مکان‌های جذب را اشغال یا مسدود کرده و میزان جذب CO<sub>2</sub> را برای جاذب محدود کند [۳۴]. بسته به ترکیب درصد مواد، حضور اجزای واکنشی بیش‌تر مانند H<sub>2</sub>S، ممکن است مکانیسم‌های جذب و واکنش پیچیده‌ای در جاذب ایجاد کند. از آنجاکه Na-SSZ-13 به‌صورت تجربی، جداسازی CO<sub>2</sub> را از گونه‌های گوگردار مانند H<sub>2</sub>S و COS نشان داد، این زئولیت ممکن است برای جداسازی گاز طبیعی کاربرد وسیع‌تری نسبت به جاذب‌های زئولیتی حاوی آلومینیوم بالاتر، مانند زئولیت A، X و Y داشته باشد، زیرا گزینش‌پذیری قابل‌مقایسه‌ای نسبت به CH<sub>4</sub> و C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> بر اساس آزمایش‌ها دستیابی به ستون دینامیک و پیش‌بینی‌های IAST دارد [۹].

همان‌طور که گفته شد، در میان جاذب‌ها، مواد مبتنی بر زئولیت به دلیل پایداری ترموشیمیایی فوق‌العاده، هزینه کم، شرایط سنتز ملایم و خواص ساختاری قابل تنظیم، ویژگی‌های امیدوارکننده را برای حذف CO<sub>2</sub> پس از احتراق، نشان داده است [۱]. به‌طور خاص، زئولیت 13X و اصلاح آن به کمک آمین، به دلیل ظرفیت جذب بالای CO<sub>2</sub> در فشار کم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۵]. زئولیت 4A علاوه بر ظرفیت بالای جذب CO<sub>2</sub>، چندین ویژگی سودمند مانند گزینش‌پذیری بالای CO<sub>2</sub> نسبت به N<sub>2</sub> به دلیل باریک بودن منافذ و قابلیت بازیافت مجدد (که از پارامترهای ضروری برای جذب CO<sub>2</sub> است) را دارد [۳۶]. باین‌حال، میزان نفوذ CO<sub>2</sub> در زئولیت 4A ریز حفره در مقایسه با زئولیت‌های بزرگ‌تر (X و Y) کند است و هنگامی که زئولیت 4A با یون‌های فلزی مبادله می‌شود، منجر به محدودیت حفرات شده و سرعت نفوذ را بیش‌تر کاهش می‌دهد. همچنین، این جاذب‌ها، به دلیل تمایل بیش‌تر به رطوبت نسبت به

<sup>۱۶</sup> Joshua A. Thompson

CO<sub>2</sub>، اغلب از عملکرد واقعی خود در شرایط واقعی گاز دودکش دوری می‌کنند. برهم‌کنش‌های قوی فلز دوقطبی و قطر سینتیکی کوچک آب در مقایسه با CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O به ترتیب برابر ۰/۳۳ و ۰/۲۶ نانومتر) احتمالاً اجازه نفوذ آسان آب در حفرات زئولیت را می‌دهد و بنابراین بر روی ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> تأثیر منفی می‌گذارد. اگرچه زئولیت‌های ترکیبی که با ترکیب آمین درون منافذ آماده می‌شوند عملکرد جذب CO<sub>2</sub> خوبی را برای سیستم جذب CO<sub>2</sub> گازهای حاصل از احتراق نشان می‌دهند، وجود مجموعه‌های کوچک منفذ، محدودیت بر مقدار و پراکندگی یکنواخت آمین‌ها در کانال‌های موجود می‌گذارد. در این راستا، توسعه زئولیت با منافذ ناهمگن ممکن است بر این محدودیت میکرو حفرات زئولیت غلبه کرده و انتقال مولکولی و سرعت نفوذ بهتر CO<sub>2</sub> در زئولیت را فراهم کند [۱۱].

در این زمینه، گزارش‌های اخیر سنتز زئولیت‌های سلسله مراتبی با حداقل دو سطح ساختاری منافذ (مزو و میکرو) را برای دستیابی به عملکرد بهتر در واکنش‌های کاتالیستی و کاربردهای جذب سطحی با غلبه بر محدودیت‌های نفوذ ارائه داده‌اند [۱۱]. چن<sup>۱۷</sup> و همکارانش، با استفاده از عوامل فعال در سطح، زئولیت LTA مزو حفره را سنتز کردند. جالب اینجاست که LTA مزو حفره سنتز شده، سینتیک جذب CO<sub>2</sub> سریع‌تر از LTA میکرو حفره را نشان می‌دهد. همچنین، زئولیت LTA سلسله مراتبی دارای بزرگ‌ترین مزو حفره‌ها و دارای بیش‌ترین ظرفیت جذب CO<sub>2</sub> در محدوده‌های فشار بالا است [۳۷]. به‌بیان دیگر، رویکرد پس از سنتز با استفاده از روش‌هایی مانند اسیدهای کنترل‌شده یون‌های فلزی و پیوند دهنده‌ها، تعدیل ظرفیت کاتیون، معدوم‌سازی یا حذف سیلیکا نیز به‌عنوان ابزارهای بالقوه برای ایجاد مزو حفرات در مواد متخلخل گوناگون (زئولیت‌ها، MOFها و...) مورد توجه قرار گرفته است. به‌عنوان مثال، کوو<sup>۱۸</sup> و همکارانش، MOFهای سلسله مراتبی میکرو و مزو حفرات (به‌عنوان مثال MIL-101(Fe) و ...) با تخلخل مناسب با بررسی حکاکی با اسید یون‌های Fe<sup>3+</sup> و پیوند دهنده‌ها از طریق گزینش‌پذیری نفوذ اسید از لحاظ اندازه و کنترل غلظت اسید و زمان، توسعه داده‌اند [۳۸].

با توجه به این واقعیت که مزو حفره‌های بزرگ ممکن است انتقال کلی و انتشار آسان مولکول‌های گاز را در میکرو حفره‌ها تسهیل کنند، سنتز زئولیت با مواد شیمیایی مناسب و خواص بافتی (مزو حفره‌ها) از اهمیت ویژه‌ای برای دستیابی به خواص جذب CO<sub>2</sub> برخوردار است. از این رو دباشیس<sup>۱۹</sup> و همکارانش، زئولیت سلسله مراتبی 4A را با القای مزو حفره‌ها در بدنه زئولیت 4A با تصفیه مقادیر مختلف اوره تحت شرایط هیدروترمال، سنتز کردند. این تصفیه پس از سنتز منجر به تولید زئولیت سلسله مراتبی 4A (HZ4A) با تخلخل تنظیم‌شده (مزو حفره‌ها و میکرو حفره‌ها) و خواص ساختاری که توسط چندین روش تعیین مشخصات تأیید شده است. متعاقباً، HZ4A-1-1، HZ4A-1-3 و HZ4A-3-1 به ترتیب با استفاده از اوره به Z4A در نسبت وزن ۱:۳ (اوره ۰/۰۷ مولار)، ۱:۱ (اوره ۰/۲۲ مولار) و ۳:۱ (اوره ۰/۶۷ مولار) به دست آمد. به‌خوبی ثابت شده است که غلظت باز و قلیائی بودن آن نقش مهمی در ایجاد مزو حفرات در زئولیت ایفا می‌کند. غلظت کم باز قوی NaOH (۰/۰۲ مولار) برای ایجاد مزو حفرات در زئولیت حاوی Si زیاد، مانند ZSM-5 (محدوده مطلوب Si/Al ۲۵-۵۰) کافی است، اما برای زئولیت با محتوای Al بالا (A یا Y) به دلیل تأثیر ضعیف سیلیس زدایی، کافی نیست. با این حال، استفاده از محیط قلیایی قوی (NaOH) در غلظت بالا (>

<sup>۱۷</sup> Chen

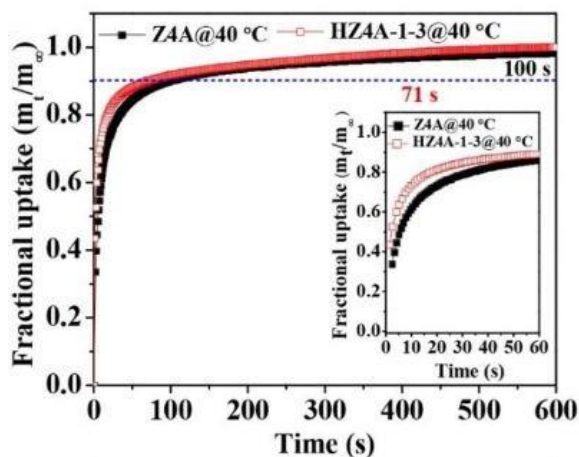
<sup>۱۸</sup> Koo

<sup>۱۹</sup> Debashis Panda

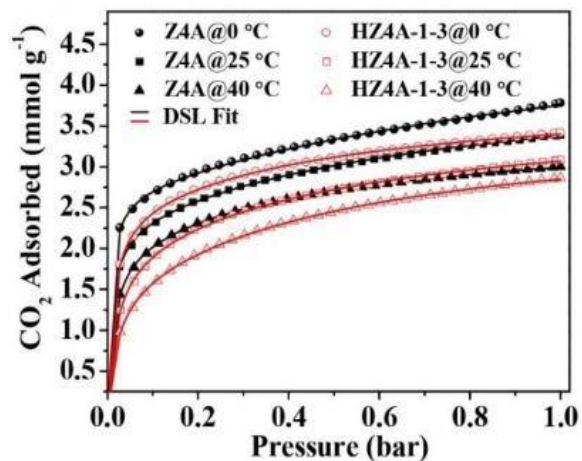
هرچند مزو تخلخل‌ها را در زئولیت افزایش می‌دهد، اما حجم ریز حفره‌ها، بلورینگی و عملکرد مواد را نیز تا حد زیادی کاهش می‌دهد. بنابراین، منطقی است که از محیط قلیایی ضعیف‌تر مانند هیدروکسید تترا پروپیل آمونیوم (TPAOH) یا اوره ( $pK_b = ۱۳/۹$ ) به جای باز قوی تر NaOH ( $pK_b = -۰/۵۶$ ) در غلظت متوسط برای ایجاد مزو حفره‌ها در زئولیت A۴، بدون تغییر قابل توجه در خواص ساختاری ذاتی، استفاده شود. بنابراین، مطابق مطالب گفته شده، غلظت اوره در محدوده  $۰/۶۷-۰/۰۷$  مولار برای بررسی اثر غلظت اوره در ایجاد مزو حفرات در حین تبدیل زئولیت 4A به زئولیت 4A سلسله مراتبی بدون آسیب به ثبات ساختاری، در نظر گرفته شده است [۱۱].

مساحت سطح BET و حجم مزو حفرات A۴HZ-1-۳ (در مقایسه با A4Z با مساحت سطح BET  $۱۳۹/۲ \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  و حجم مزو حفره  $۰/۱۳ \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) به طور قابل توجهی به مقدار  $۲۲۶ \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  و  $۰/۴۴ \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  افزایش یافته است. (شکل ۳) ایزوترم‌های جذب  $\text{CO}_2$  در HZ4A، ۰، ۲۵ و ۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار اتمسفر نشان می‌دهد. واضح است که ایزوترم جذب  $\text{CO}_2$  هر دو Z4A و HZ4A با افزایش دما کاهش می‌یابد، که این امر نشان‌دهنده رفتار جذب فیزیکی جذب سطحی است. قابل ذکر است که میزان جذب  $\text{CO}_2$ ، HZ4A-1-3 بیش‌تر از HZ4A-1-1 و HZ4A-1-3 است. این امر به خاطر از دست دادن قابل توجه میکرو حفرات یا فروپاشی شبکه بلوری، با افزایش مقدار اوره است. اگرچه ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  در HZ4A-1-3 در  $0^\circ\text{C}$  و  $25^\circ\text{C}$  کم‌تر از Z4A بود، اما در  $40^\circ\text{C}$  ظرفیت جذب آن‌ها با یکدیگر قابل رقابت هستند [۱۱].

میزان جذب  $\text{CO}_2$  در HZ4A-1-3 سریع‌تر از Z4A بود که این امر در شکل ۴ توسط نمودار  $(m_t/m_\infty)$  بر حسب زمان نشان داده شده است که در آن  $m_t$  و  $m_\infty$  به ترتیب میزان جرم جذب شده در زمان  $t$  و زمان تعادل است. شایان ذکر است که HZ4A-1-3، ۹۰٪ از ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  را در ۷۱ ثانیه نسبت به Z4A (۱۰۰ ثانیه) به دست آورد. سینتیک سریع‌تر جذب  $\text{CO}_2$  در HZ4A-1-3 به مزو حفرات آن نسبت داده شد که باعث نفوذ سریع‌تر مولکول‌های  $\text{CO}_2$  در ساختار زئولیت می‌شود [۱۱].



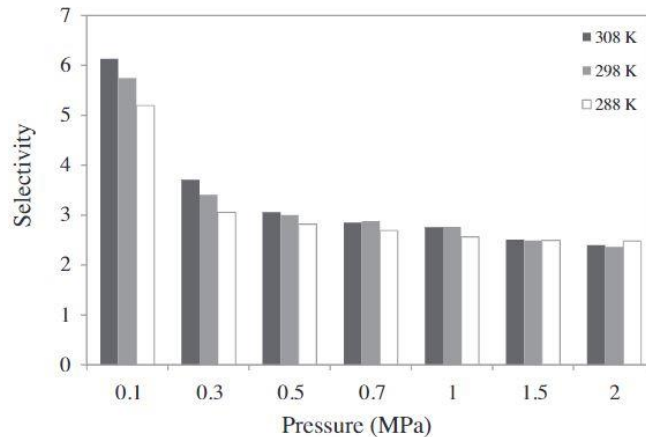
شکل ۴. کسر  $\text{CO}_2$  جذب شده بر حسب زمان در  $40^\circ\text{C}$  [۱۱]



شکل ۳. ایزوترم جذب  $\text{CO}_2$  در فشار ۰ تا ۱ بار [۱۱]

شکل ۵ نشان‌دهنده تأثیر دما و فشار بر گزینش‌پذیری  $\text{CO}_2$  نسبت به  $\text{CH}_4$  در زئولیت T است. این شکل نشان می‌دهد که بیش‌ترین گزینش‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  در فشار اتمسفریک اتفاق می‌افتد. گزینش‌پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  با افزایش فشار، کاهش می‌یابد تا به مقدار ثابتی میل کند. این موضوع را می‌توان با ظرفیت جذب بالای  $\text{CO}_2$  در فشارهای پایین نیز تفسیر کرد. به علاوه مشاهده شده است که افزایش دما باعث افزایش گزینش‌پذیری می‌شود. اگرچه

گزینش پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  در دمای  $308\text{ K}$  حدود  $6/2$  است، به خاطر نگهداری انرژی و همچنین ظرفیت جذب بالاتر در فرایند جذب سطحی، ترجیح داده می شود که عملیات جذب در دماهای کم تر مانند دمای محیط صورت گیرد [31].



شکل ۵. گزینش پذیری  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  نمونه ها در دماها و فشارهای مختلف [۳۱].

## ۲-۲- جاذب های زئولیتی برای حذف $\text{H}_2\text{S}$

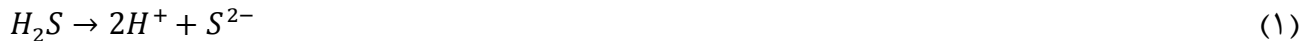
همان طور که گفته شد، زئولیت ها غربال های مولکولی هستند که می توانند به صورت گزینش پذیر یک مولکول هدف را از مخلوط سیال جدا کنند [۱۶]. به عنوان مثال، از آن ها برای مطالعه جداسازی گازهای اسیدی مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  از مخلوط گازی از طریق فرآیند جذب سطحی استفاده می شود. علاوه بر آن، زئولیت های فوجاسیت<sup>۲۰</sup> (FAU) یک دسته از مواد هستند که به دلیل مساحت زیاد سطح، حجم منافذ، حضور سطوح پایه متقابل در ساختار و پایداری در دماهای بالا مناسب برای جذب گازهای اسیدی هستند [۳۹].

لئوناردو<sup>۲۱</sup> و همکارانش، جذب  $\text{H}_2\text{S}$  بر روی زئولیت NaY در شرایط تعادلی و بستر ثابت مورد مطالعه قرار دادند. ایزوترم های جذب در دمای  $20$ ،  $30$  و  $40^\circ\text{C}$  تا فشار نسبی  $1/2 \text{ H}_2\text{S}$  بار مطلوب بودند و حداکثر ظرفیت جذب بیش از  $6/0 \text{ mol kg}^{-1}$  را نشان دادند. منحنی های دفع نشان دهنده وجود یک اثر هیستریسیس مرتبط با جذب شیمیایی  $\text{H}_2\text{S}$  بر روی سطح زئولیت است. مدل سازی Tóth و Dubinin-Astakhov نشان داد که جذب فیزیکی گرمازا در سیستم  $\text{H}_2\text{S}/\text{NaY}$  اتفاق می افتد. گرمای ایزوستریک در مقدار پوشش صفر به دست آمده با مدل Tóth نشان داد که برهم کنش بین زئولیت NaY و  $\text{H}_2\text{S}$  قوی است که می تواند پدیده جذب شیمیایی را توضیح دهد. آن ها همچنین در مقاله خود، مکانیسم های جذب سطحی  $\text{H}_2\text{S}$  بر روی زئولیت های FAU و Linde-A (LTA) با استفاده از طیف سنجی IR، UV-vis و NMR را به صورت زیر معرفی کردند که دو مکانیسم مربوط به جذب شیمیایی و دو مکانیسم مربوط به جذب فیزیکی است [۳۹].

اولین مکانیسم (مرحله ۱، جذب شیمیایی) به عنوان تجزیه مولکول  $\text{H}_2\text{S}$  بر روی سطوح FAU در نظر گرفته می شود که به صورت زیر است:

<sup>۲۰</sup> Faujasite

<sup>۲۱</sup> Leonardo Hadlich de Oliveira



این مکانیسم وقتی که فشار کم است پیشنهاد می‌شود و نشان می‌دهد که مولکول‌های  $H_2S$  جذب شده و کاملاً تجزیه می‌شوند. با افزایش فشار، مرحله بعدی مولکول‌های  $H_2S$  را می‌توان با مکانیسم جذب دوم (مرحله ۲، جذب شیمیایی) توصیف کرد که همچنین بر اساس تجزیه مولکول  $H_2S$  هستند:



نشان داده شد که این مکانیسم به نسبت  $Si/Al$  و فشار  $H_2S$  بستگی دارد، یعنی برای فشارهای تا ۶/۶۶ mbar تنها برای نسبت  $Si/Al \leq 2/5$  رخ می‌دهد [۳۹].

با افزایش پوشش مواد جاذب، جذب مولکول‌های  $H_2S$  در نقاط ضعیف سطح زئولیت رخ می‌دهد. بنابراین، سومین مکانیسم (مرحله ۳، جذب فیزیکی) با قرارگیری مولکول‌های  $H_2S$  در سطح کاتیون‌های  $Na^+$  و چهارم (مرحله ۴، جذب فیزیکی) را می‌توان با پیوند  $H$  با اتم اکسیژن چارچوب زئولیت، توصیف کرد [۳۹]



علاوه بر این، آب‌دوستی سطحی زئولیت‌ها و مشکل حذف تمام مولکول‌های آب با دفع گاز زدایی منجر به پیشنهاد مکانیسم جذب  $H_2S$ ، از طریق تجزیه در آب شد که به شرح زیر می‌شود:



در این فرض، مرحله اول بر جذب  $H_2S$  روی سطح زئولیت و سپس یک فرآیند انحلال تأکید می‌کند، زیرا رطوبت موجود در کانال‌های زئولیت باعث برهم‌کنش الکترواستاتیک بین گونه‌های آنیون،  $HS_{(aq)}^-$  و  $S_{(aq)}^{2-}$  و  $Na^+$  کاتیون در FAU می‌شود. این مکانیسم انحلال برای زئولیت  $NaX$  با نسبت  $Si/Al$  معادل ۱/۴ تأیید شد. ساختار زئولیت  $NaY$  عمدتاً به دلیل مساحت بالای آن و وجود گروه‌های انتهایی سیلانول ( $Si-OH$ ) آب‌دوست است [۴۰].

سیگوت<sup>۲۲</sup> و همکارانش، مکانیسم کلی جذب  $H_2S$  در زئولیت  $13X$  را که ترکیبی از «جذب-تجزیه-اکسیداسیون» است را بررسی کردند. گام‌های متوالی زیر برای توصیف مکانیسم پیشنهاد شده است [۴۱]:

(a) جذب سطحی  $H_2S$  در سطح زئولیت  $13X$ :



(b) انحلال  $H_2S$  در آب موجود در حفرات زئولیت  $13X$ :



(c) انحلال  $H_2S$  در فیلم آب:



<sup>۲۲</sup> L. Sigot

(d) اکسیداسیون  $HS^-$  با اکسیژن جذب شده:



(e) تبدیل پلیمرهای خطی یا حلقوی سولفور:



زیرنویس (ads) مربوط به ترکیبات جذب شده است.  $O_{(ads)}$  اکسیژن جذب شده تجزیه شده را نشان می دهد.  $S_{(ads)}$  و  $Sx_{(ads)}$  نماد گوگرد عنصری به شکل ساده یا پلیمری هستند. واکنش کلی که منجر به تشکیل آب و سولفور عنصری می شود، در واکنش (۱۲) پیشنهاد شده است [۴۱]:



اولین مرحله (a)، اهمیت ویژگی های فیزیکی زئولیت 13X (سطح ویژه، حجم منافذ، اندازه منافذ) و دینامیک گاز را در ظرفیت جذب و احتمالاً سینتیک جذب نشان می دهد [۴۱]

مرحله دوم (b)، نقش آب موجود در حفرات زئولیت 13 را مشخص می کند، همان طور که در جاذب های دیگر نیز مشاهده می شود. مقدار آب باید به اندازه کافی باشد اما خیلی زیاد نباید باشد تا از پر شدن منافذ از آب کندانس شده جلوگیری شود. مرحله انحلال نیز تحت تأثیر مورفولوژی جاذب قرار می گیرد. در واقع، منافذ باید به اندازه کافی کوچک باشند تا اجازه ایجاد یک فیلم آب حتی در رطوبت کم را بدهند، اما به اندازه کافی بزرگ باشند که حاوی مولکول های اکسیژن و جذب شده باشند. وجود آب پیوندی در منافذ زئولیت 13X توسط TG-DSC نشان داده شد. پیوند مولکول های آب از طریق پیوندهای هیدروژنی منجر به تشکیل یک فیلم آب در منافذ می شود [۴۲]

مرحله (c) بار دیگر اهمیت آب را افزایش می دهد، اما نقش pH را نیز نشان می دهد. آب برای تفکیک  $H_2S$  ضروری است، در صورتی که pH به آن اجازه دهد. مقدار pH موجود بین دو ثابت اسیدیته  $H_2S$  ( $pK_a = 7.2$  و  $pK_a = 13.9$ ) تشکیل  $HS^-$  را ممکن می سازد. توجه داشته باشید که پس از جذب، محیط اسیدی تر می شود. pH نقش مهمی در جذب گوگرد دارد. pH به ترکیب جاذب مربوط است. وجود اکسیدهای کلسیم و منیزیم می تواند در قلیایی بودن زئولیت 13X نقش داشته باشد [۴۱]

مرحله (d) نقش اکسیژن جذب شده در جاذب را مشخص می کند. نگوین  $^{23}$  و بندوسز  $^{24}$  اظهار داشتند که کمبود اکسیژن در دسترس می تواند اکسیداسیون را قبل از پر شدن تمام منافذ با گوگرد متوقف کند. علاوه بر این، وجود فلزات در زئولیت 13X می تواند واکنش اکسیداسیون  $H_2S$  را کاتالیز کند [۴۱]

تشکیل گونه نهایی گوگرد به همه این شرایط بستگی دارد. آنالیز TG-DSC تأیید کرد که گوگرد عنصری اصلی ترین ماده تشکیل شده در زئولیت 13X است. توجه داشته باشید که گوگرد خود نیز کاتالیزور اکسیداسیون  $H_2S$  است، یعنی هرچه گوگرد بیش تر جذب شود، اکسیداسیون  $H_2S$  بیش تری انجام می شود. در نهایت، گوگرد عنصری می تواند در پلیمرهای حلقوی خطی پایدارتر مرتب شود (مرحله e). در دمای استاندارد و شرایط فشاری مناسب، پایدارترین نوع گوگرد آلوتروپیک، cyclo-octasulfur است ( $S_8$  عملاً در آب نامحلول است). تشکیل بخش کوچکی از  $SO_2$  را

<sup>۲۳</sup> Nguyen-Thanh

<sup>۲۴</sup> Bandosz

نمی‌توان حذف کرد، اما مقدار  $\text{SO}_2$  تشکیل شده ناچیز است. در واقع، نتایج TG-DSC نشان می‌دهد که S عمدتاً در دمای بالاتر از دمای محیط به  $\text{SO}_2$  اکسید می‌شود [۴۱]

### ۳- نتیجه‌گیری

در این مقاله، جاذب‌های زئولیتی مختلف برای جذب گازهای اسیدی مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  بررسی شده است. قطر سینتیکی مولکول‌های  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2\text{S}$ ،  $\text{N}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  به ترتیب برابر  $0/33$ ،  $0/36$ ،  $0/38$  و  $0/38$  نانومتر است. لذا برای جداسازی گازهای اسیدی از یک مخلوط گازی مانند گاز طبیعی، باید قطر منافذ جاذب زئولیتی سنتز شده کم‌تر از  $0/38$  نانومتر باشد تا مولکول‌های  $\text{CH}_4$  جذب جاذب نشوند. همچنین باید میل جاذب به جذب  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  زیاد باشد تا بتوان این مولکول‌ها را نسبت به مولکول  $\text{N}_2$  به صورت گزینش‌پذیر جذب نمود.

در بین جاذب‌های زئولیتی CHA، KFI و LEV که با یون‌های فلزی  $\text{Li}^+$ ،  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$  و  $\text{Ca}^{2+}$  تبادل یون شده‌اند، بیش‌ترین مساحت سطح ( $638 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) و حجم حفرات ( $0/17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) در Li-CHA ظاهر شده است. از آنجا که CHAها مقادیر Si/Al پایین‌تری داشتند و یون‌های فلزی متعادل‌تر می‌توانند مبادله شوند، بنابراین استفاده از  $\text{Li}^+$  با اندازه کوچک‌تر به جای  $\text{K}^+$ ، فضای بیش‌تری می‌تواند به دست آید. بر اساس مساحت سطح و ظرفیت جذب بالای Li,Na-KFI و Li,Na-CHA در فشار بالا، نتیجه می‌گیریم که می‌توان از ریز حفرات Li زئولیت‌ها و Na زئولیت‌ها برای جداسازی و ذخیره  $\text{CO}_2$  استفاده کرد. از لحاظ گزینش‌پذیری، Na-LEV دارای بالاترین  $S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = 137$  و  $S_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 934$  است که علت آن هم عدم جذب کامل  $\text{CH}_4$  و  $\text{N}_2$  اما جذب  $\text{CO}_2$  زیاد است که در بین جاذب‌ها نادر است.

مورفولوژی‌های مختلف کریستالی زئولیت L بر عملکرد جذب و جداسازی  $\text{CO}_2$  تأثیر زیادی دارد. بهترین عملکرد مربوط به N-L با مساحت ویژه  $427/2 \text{ m}^2/\text{g}$ ، حجم میکرو حفره  $0/167 \text{ cm}^3/\text{g}$  و ظرفیت جذب  $70/7 \text{ cm}^3/\text{g}$  برای  $\text{CO}_2$  است. این افزایش حجم ریز منافذ را می‌توان به ریز حفره‌های بیش‌تری نسبت داد که در اندازه کریستال کوچک‌تر قابل دسترسی هستند.

در میان جاذب‌های زئولیتی 4A بررسی شده، بهترین عملکرد مربوط به HZ4A-1-3 با مساحت سطح  $226 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  و حجم حفرات  $0/44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  است. شایان‌ذکر است که این جاذب دارای ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  بیش‌تر و سینتیک جذب سریع‌تر است. به طوری که ۹۰٪ از ظرفیت جذب  $\text{CO}_2$  را در ۷۱ ثانیه نسبت به Z4A (۱۰۰ ثانیه) به دست آورد. جذب سطحی  $\text{H}_2\text{S}$  بر روی زئولیت‌های FAU و Linde-A (LTA) دارای ۴ مکانیسم بوده که دو مکانیسم مربوط به جذب شیمیایی و دو مکانیسم دیگر مربوط به جذب فیزیکی است. همچنین در این مقاله، مکانیسم جذب  $\text{H}_2\text{S}$  در زئولیت 13X که ترکیبی از «جذب-تجزیه-اکسیداسیون» است، بررسی شده است.



## ۴- منابع

- [1] Wu, L., J. Liu, H. Shang, S. Li, J. Yang, L. Li, and J. Li, Capture CO<sub>2</sub> from N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by zeolite L with different crystal morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021. 316: p. 110956.
- [2] Siegelman, R.L., P.J. Milner, E.J. Kim, S.C. Weston, and J.R. Long, Challenges and opportunities for adsorption-based CO<sub>2</sub> capture from natural gas combined cycle emissions. *Energy & Environmental Science*, 2019. 12 (7): pp. 2161-2173.
- [3] Vitillo, J.G., Introduction: Carbon Capture and Separation. *Chemical Reviews*, 2017. 117(14): pp. 9521-9523.
- [4] Huang, W.J., C.Y. Chen, and C.T. Chou, Concentration and recovery of SO<sub>2</sub> from flue gas by pressure swing adsorption. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 2006. 37: pp. 149-157.
- [5] Boot-Handford, M.E., J.C. Abanades, E.J. Anthony, M.J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J.R. Fernández, M.-C. Ferrari, R. Gross, J.P. Hallett, R.S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R.T.J. Porter, M. Pourkashanian, G.T. Rochelle, N. Shah, J.G. Yao, and P.S. Fennell, Carbon capture and storage update. *Energy & Environmental Science*, 2014. 7 (1): pp. 130-189.
- [6] Yoo, M., S.-J. Han, and J.-H. Wee, Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 2013. 114: pp. 512-519.
- [7] Jassim, M.S., G. Rochelle, D. Eimer, and C. Ramshaw, Carbon Dioxide Absorption and Desorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions in a Rotating Packed Bed. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007. 46 (9): pp. 2823-2833.
- [8] Rochelle, G.T., Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> Capture. *Science*, 2009. 325 (5948): pp. 1652-1654.
- [9] Thompson, J.A., Acid gas adsorption on zeolite SSZ-13: Equilibrium and dynamic behavior for natural gas applications. *AIChE Journal*, 2020. 66 (10): p. e16549.
- [10] Oschatz, M. and M. Antonietti, A search for selectivity to enable CO<sub>2</sub> capture with porous adsorbents. *Energy Environ. Sci.*, 2017. 11.
- [11] Panda, D., E.A. Kumar, and S.K. Singh, Introducing mesoporosity in zeolite 4A bodies for Rapid CO<sub>2</sub> capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020. 40: p. 101223.
- [12] Alaei Kadijani, J. and E. Narimani, Simulation of hydrodesulfurization unit for natural gas condensate with high sulfur content. *Applied Petrochemical Research*, 2016. 6 (1): pp. 25-34.
- [13] Shimekit, B. and H. Mukhtar, *Natural Gas Purification Technologies - Major Advances for CO<sub>2</sub> Separation and Future Directions*. 2012.
- [14] Perot, G. and M. Guisnet, Advantages and disadvantages of zeolites as catalysts in organic chemistry. *Journal of Molecular Catalysis*, 1990. 61(2): pp. 173-196.
- [15] Moliner, M., C. Martínez, and A. Corma, ChemInform Abstract: Synthesis Strategies for Preparing Useful Small Pore Zeolites and Zeotypes for Gas Separations and Catalysis. *Chemistry of Materials*, 2013. 26: pp. 246-258.
- [16] Ding, K., A. Corma, J.A. Maciá-Agulló, J.G. Hu, S. Krämer, P.C. Stair, and G.D. Stucky, Constructing Hierarchical Porous Zeolites via Kinetic Regulation. *Journal of the American Chemical Society*, 2015. 137(35): pp. 11238-11241.
- [17] Corma, A., M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, and M. Moliner, High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings. *Nature*, 2006. 443(7113): pp. 842-845.
- [18] Zhang, X., D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K.A. Cychosz, K.V. Agrawal, Y.A. Wahedi, A. Bhan, S.A. Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, and M. Tsapatsis, Synthesis of Self-Pillared Zeolite Nanosheets by Repetitive Branching. *Science*, 2012. 336 (6089): pp. 1684-1687.
- [19] Valtchev, V. and L. Tosheva, Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 2013. 113(8): pp. 6734-6760.



- [20] Hill, G.L., E. Bailey, M.C. Stennett, N.C. Hyatt, E.M. Maddrell, P.F. McMillan, and J.A. Hriljac, High-Pressure and -Temperature Ion Exchange of Aluminosilicate and Gallosilicate Natrolite. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. 133 (35): pp. 13883-13885.
- [21] Yang, J., Q. Zhao, H. Xu, L. Li, J. Dong, and J. Li, Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> on Gas Diameter Grade Ion-Exchange Small Pore Zeolites. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012. 57: pp. 3701–3709.
- [22] Van den Bergh, J., M. Mittelmeijer-Hazeleger, and F. Kapteijn, Modeling Permeation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub>/Air Mixtures across a DD3R Zeolite Membrane. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 114 (20): pp. 9379-9389.
- [23] Pillai, R.S., S.A. Peter, and R.V. Jasra, Adsorption of carbon dioxide, methane, nitrogen, oxygen and argon in NaETS-4. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. 113 (1): pp. 268-276.
- [24] Yahia, M., Q.N. Phan Le, N. Ismail, M. Essalhi, O. Sundman, A. Rahimpour, M.M. Dal-Cin, and N. Tavajohi, Effect of incorporating different ZIF-8 crystal sizes in the polymer of intrinsic microporosity, PIM-1, for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021. 312: pp. 110761.
- [25] Zarshenas, K., A. Raisi, and A. Aroujalian, Mixed matrix membrane of nano-zeolite NaX/poly (ether-block-amide) for gas separation applications. *Journal of Membrane Science*, 2016. 510: pp. 270-283;
- [26] Jiang, Q., J. Rentschler, G. Sethia, S. Weinman, R. Perrone, and K. Liu, Synthesis of T-type zeolite nanoparticles for the separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> by adsorption process. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 230: pp. 380-388.
- [27] Goring, R.L., Diffusion of normal paraffins in zeolite T: Occurrence of window effect. *Journal of Catalysis*, 1973. 31(1): pp. 13-26.
- [28] Mougénel, J.C. and H. Kessler, Ionic conductivity of offretite, erionite, and zeolite T: application to the determination of stacking faults. *Zeolites*, 1991. 11(1): pp. 81-84.
- [29] Rivera-Ramos, M., G. Ruiz-Mercado, and A. Hernández-Maldonado, Separation of CO<sub>2</sub> from Light Gas Mixtures using Ion-Exchanged Silicoaluminophosphate Nanoporous Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES*, 2008. 47.
- [30] Cui, Y., H. Kita, and K.-I. Okamoto, Zeolite T membrane: preparation, characterization, pervaporation of water/organic liquid mixtures and acid stability. *Journal of Membrane Science*, 2004. 236 (1): pp. 17-27.
- [31] Rad, M.D., S. Fatemi, and S.M. Mirfendereski, Development of T type zeolite for separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> in adsorption processes. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012. 90 (10): pp. 1687-1695.
- [32] Li, R., N. Linares, J.G. Sutjianto, A. Chawla, J. Garcia-Martinez, and J.D. Rimer, Ultrasmall Zeolite L Crystals Prepared from Highly Interdispersed Alkali-Silicate Precursors. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. 57(35): pp. 11283-11288.
- [33] Lupulescu, A.I., M. Kumar, and J.D. Rimer, A Facile Strategy To Design Zeolite L Crystals with Tunable Morphology and Surface Architecture. *Journal of the American Chemical Society*, 2013. 135(17): pp. 6608-6617.
- [34] Wang, Y. and M.D. LeVan, Adsorption Equilibrium of Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolites 5A and 13X. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010. 55(9): pp. 3189-3195.
- [35] Younas, M., M. Sohail, L.K. Leong, M.J. Bashir, and S. Sumathi, Feasibility of CO<sub>2</sub> adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016. 13 (7): pp. 1839-1860.
- [36] Akhtar, F., Q. Liu, N. Hedin, and L. Bergström, Strong and binder free structured zeolite sorbents with very high CO<sub>2</sub>-over-N<sub>2</sub> selectivities and high capacities to adsorb CO<sub>2</sub> rapidly. *Energy & Environmental Science*, 2012. 5 (6): pp. 7664-7673.

- [37] Chen, C. and W.-S. Ahn, CO<sub>2</sub> adsorption on LTA zeolites: Effect of mesoporosity. *Applied Surface Science*, 2014. 311: pp. 107-109.
- [38] Koo, J., I.-C. Hwang, X. Yu, S. Saha, Y. Kim, and K. Kim, Hollowing out MOFs: hierarchical micro- and mesoporous MOFs with tailorable porosity via selective acid etching. *Chemical Science*, 2017. 8 (10): pp. 6799-6803.
- [39] de Oliveira, L.H., J.G. Meneguim, M.V. Pereira, E.A. da Silva, W.M. Grava, J.F. do Nascimento, and P.A. Arroyo, H<sub>2</sub>S adsorption on NaY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019. 284: pp. 247-257.
- [40] Mauge, F., A. Sahibed-Dine, M. Gaillard, and M. Ziolek, Modification of the Acidic Properties of NaY Zeolite by H<sub>2</sub>S Adsorption—An Infrared Study. *Journal of Catalysis*, 2002. 207 (2): pp. 353-360.
- [41] Sigot, L., G. Ducom, and P. Germain, Adsorption of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) on zeolite (Z): Retention mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2016. 287: pp. 47-53.
- [42] Adib, F., A. Bagreev, and T.J. Bandosz, Effect of pH and Surface Chemistry on the Mechanism of H<sub>2</sub>S Removal by Activated Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999. 216 (2): pp. 360-369.