



الگوسازی همدمای جذب دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی

احد قائمی^۱، علیرضا همتی^{۲*}

۱- دانشیار مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران

پیام نگار: Alireza_hemmati@iust.ac.ir

چکیده

در این تحقیق ظرفیت جذب و ذخیره‌سازی دی‌اکسید کربن و سولفید هیدروژن با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی مطالعه و الگوسازی شده است. بررسی چهار نوع جاذب مختلف فلزی-آلی از نوع بسیار کوئوردیناسیونی میکرومتخلخل شامل $MOF-2(Zn_2(BDC)_2)$ ، $MOF-74(Zn_2(DHBDC))$ ، $IRMOF-1(Zn_4O(BDC)_3)$ و $MOF-177(Zn_4O(BTB)_2)$ نشان داد که با توجه به ساختار و گروه‌های عاملی مختلف این جاذب‌ها باعث شده عملکرد متفاوتی از خود در جذب گازها ارائه کنند. داده‌های تجربی هم‌دما با الگوهای هم‌دما دو مؤلفه‌ای ارزیابی شد. برای محاسبه مؤلفه‌های الگوها از روش عددی برازش غیر خطی استفاده شد. بر اساس نتایج الگوسازی، الگوهای دو مؤلفه‌ای پیش‌بینی قابل قبولی از داده‌های تجربی جذب سولفید هیدروژن و دی‌اکسید کربن نشان داد. الگوی هیل در مقایسه با دیگر الگوها دقت بیشتری دارد. مقادیر مؤلفه انرژی الگوی دوپنین-رادوشکویچ برای تمامی جاذب‌ها نشان داد که فرایند جذب هر دو گاز فیزیکی است و جاذب $IRMOF-1$ برای گاز سولفید هیدروژن و $MOF-74$ و $MOF-2$ برای دی‌اکسید کربن، مناسب است.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۴/۲۶

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۷/۲۴

شماره صفحات: ۲۲ تا ۳۶

کلیدواژه‌ها: جذب گاز،

چارچوب‌های فلزی-آلی،

دی‌اکسید کربن، سولفید هیدروژن،

الگوسازی هم‌دما

۱. مقدمه

گاز همنهشت، شیرین‌سازی گاز، تولید آمونیاک و تبدیل زغال سنگ به گاز نقش مهمی دارد [۱]. وجود سولفید هیدروژن در جریان گاز باعث خوردگی تجهیزات و خطوط لوله- حتی از جنس فولاد ضد زنگ- می‌شود و هنگام سوختن، گاز دی‌اکسید گوگرد تولید می‌کند که بسیار سمی و خورنده است. با توجه به استانداردهای موجود در این زمینه، مقدار سولفید هیدروژن در جریان گازی نباید از ۳ ppm تجاوز کند. دی‌اکسید کربن علاوه بر خوردگی در تجهیزات، در غلظت‌های بالا

امروزه، گسترش چشمگیر جمعیت و تسریع فعالیت‌های اقتصادی برای تقویت و توسعه کشورها باعث بروز مشکلات زیست‌محیطی بسیار نگران‌کننده‌ای شده است؛ از جمله مهم‌ترین مشکلات این مسأله که تأثیری منفی بر محیط دارد، تولید محصولات اصلی جانبی همچون، دی‌اکسید کربن (CO_2) و سولفید هیدروژن (H_2S) است. جذب گازهای اسیدی در بسیاری از صنایع شیمیایی از جمله تولید

* تهران، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مهندسی شیمی

پرفروش‌ترین جاذب‌های صنعتی قرار دارند [۳]. هر چند چهار نوع جاذب مذکور توانسته‌اند در بسیاری از فرایندهای جداسازی به طور مؤثری عمل کنند؛ اما برای ذخیره‌سازی گازها، این جاذب‌ها به جز کربن فعال، عملکرد قابل قبولی نشان نداده‌اند.

از این رو تلاش برای ساخت جاذب‌های خاص و جدید برای بهبود این خاصیت ادامه یافته است. جداسازی و ذخیره‌سازی این گازها در انواع خاصی از جاذب‌های نوظهور با نام چارچوب‌های فلزی-آلی در سال‌های اخیر بسیار مطالعه شده است. ساختارهای فلزی-آلی طبقه جدیدی از مواد متخلخل است که ظرفیت کاربرد در ذخیره‌سازی گاز جداسازی، کاتالیز، حسگر نوری غیرخطی و تجهیزات شب‌نما و نمایشگر را دارد.

طبیعت چارچوب‌های فلزی-آلی و توانایی آن‌ها در اصلاح ساختارهای عاملی با استفاده از لیگاندهای آلی باعث ارائه موادی با ظرفیت بالا برای جذب گاز با کارایی بالا شده است. امروزه چارچوب‌های فلزی-آلی به‌عنوان مواد جاذب در جذب و ذخیره‌سازی گازها و همچنین در حذف فلزات سنگین از پساب‌ها مطرح و به‌علت وجود ساختارهای مختلف با ترکیباتی متفاوت در جداسازی گازها مؤثر است.

چارچوب‌های فلزی-آلی موادی بلوری‌شکل با شبکه‌های منظم‌اند که از بلوک‌های ساختمانی شامل یون‌های فلزی یا خوشه‌ها و لیگاندهای آلی تشکیل شده‌اند. آن‌ها می‌توانند شبکه‌های یک، دو، یا سه‌بعدی بی‌نهایتی باشند. رویکرد مدولار عمومی برای هم‌نهشت این مواد اجازه می‌دهد تا عملاً تغییرات بی‌حد و حصری در هندسه و ترکیب شیمیایی این مواد داده شود.

MOF ها نیز رفتاری انعطاف‌پذیر و پویا نشان داده‌اند. MOF ها به محرک‌های خارجی مانند نور، میدان الکتریکی، مولکول‌های مهمان و تغییر کانال و یا منافذ خودبرگشت، پاسخ‌گو هستند. یاقی و همکاران در اواخر سال ۱۹۹۹ میلادی اولین نوع MOF را با نام (MOF-5) معرفی کردند [۴]. این نوع MOF شامل خوشه‌های چهارضلعی نیترات روی به‌عنوان بخش معدنی که هرکدام از آن‌ها با پیوند دهنده‌های آلی بنزن دی‌کربوکسیلیک متصل شده است. شکل (۱) چارچوب‌های بررسی‌شده در این تحقیق را نشان می‌دهد.

باعث زیاد شدن حجم گاز و هزینه‌های انتقال آن می‌شود و همچنین ارزش حرارتی گاز را پایین می‌آورد. یکی از اصلی‌ترین علل جداسازی دی‌اکسیدکربن جلوگیری از آلودگی محیط زیست است. از دیگر مشکلات حضور دی‌اکسیدکربن مسموم‌شدن کاتالیست در فرایند تولید آمونیاک است.

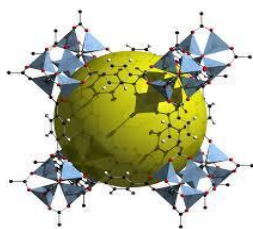
جداسازی یا خالص‌سازی مواد، مهم‌ترین مرحله در هر فرایند صنعتی است؛ جداسازی مواد پیش از ورود به یک واحد صنعتی و خالص‌سازی مواد تولیدشده خروجی از آن، تنها نمونه‌ای از قابلیت‌های بی‌شمار فرایندهای جداسازی در مقیاس‌های صنعتی هستند [۱].

روش‌های مختلفی برای حذف این گازها از محیط زیست وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به جذب و واکنشی و فیزیکی با آمین‌ها، جذب سطحی با استفاده از جاذب‌های مختلف اشاره کرد. از میان روش‌های نام برده، فرایند جذب سطحی دارای برتری‌های بسیاری از قبیل: دسترسی آسان، استفاده از زباله‌های زیست‌محیطی و صنعتی به‌عنوان جاذب، قابلیت استفاده مجدد از جاذب، سازگاری با محیط زیست، هزینه‌های عملیاتی کم، عملکرد آسان در مقایسه با فرایندهای دیگر و مقرون به صرفه بودن است.

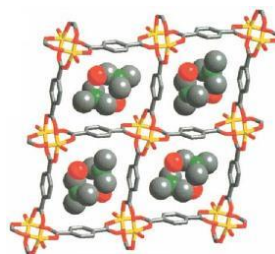
جذب سطحی، فرایند جذب مولکول‌ها یا اتم‌های موجود در یک گاز یا مایع، در تماس با یک سطح جامد است. یکی دیگر از برتری‌ها و کاربردهای فرایند جذب سطحی، قابلیت ذخیره‌سازی انواع گازها است. حساس‌ترین و مهم‌ترین عامل در تعیین کارایی و یا ناکارآمدی یک فرایند جذب سطحی (اعم از ذخیره‌سازی یا جداسازی مواد)، میزان توانایی جاذب‌ها است که باعث توسعه و تولید انواع جاذب با ویژگی‌های منحصر به‌فرد برای استفاده در کاربردهای متنوع، شده است.

برای جداسازی CO₂ بر پایه جذب، مواد مختلف جاذب، مانند کربن متخلخل، زئولیت‌ها و چارچوب‌های فلزی-آلی^۱ به‌طور گسترده‌ای بررسی شده است [۲]. از میان انواع جاذب‌ها، تنها چهار نوع کربن فعال، زئولیت، ژل سیلیس و آلومین فعال توانسته‌اند کاملاً تجاری شوند. در بین جاذب‌های مذکور، کربن فعال به‌علت پوشش محدوده وسیعی از فرایندها در مقام اول این رده‌بندی جای گرفته است. همچنین زئولیت، ژل و آلومین به ترتیب، در مکان‌های بعدی

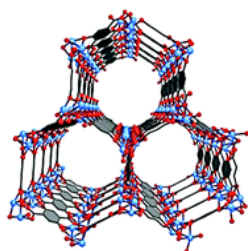
1. Metal Organic Framework (MOF)



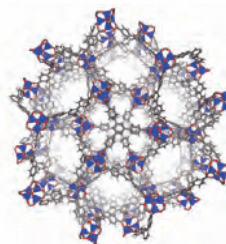
IRMOF-1



MOF-2



MOF-74



MOF-177

شکل ۱. ساختار جاذب‌های فلزی-آلی برای جذب دی‌اکسیدکربن و سولفید هیدروژن.

تفاوت در اندازه حفره‌ها، مساحت سطح، انتخاب‌پذیری در جذب مولکول‌های کوچک و پاسخ‌های مغناطیسی یا نوری در حضور مولکول‌های مهمان با دیگر جاذب‌ها بسیار مطرح شده است. نتایج در جدول‌های (۱ و ۲) نشان می‌دهد که این جاذب‌ها در شرایط مختلف عملیاتی کاربرد دارند و دارای ظرفیت جذب مناسبی هستند. در فرایندهای جذب انجام‌شده، ممکن است فرایند جذب فیزیکی، تک‌لایه، چندلایه انجام پذیرد. همچنین مقدار ظرفیت جذب و دیگر مؤلفه‌های فرایند لازم است مشخص شود؛ بنابراین لازم است این فرایندها با الگوهای نظری ارزیابی و نحوه جذب، ظرفیت جذب و دیگر مشخصه‌های جذب آنان تعیین شود.

در این تحقیق رفتار فرایند جذب چهار نوع جاذب مختلف فلزی-آلی برای گازهای دی‌اکسیدکربن و سولفید هیدروژن، توسط الگوهای هم‌دمای^۱ دو مؤلفه‌ای ارزیابی شده است. ظرفیت جذب، انرژی جذب، تک‌لایه و چندلایه بودن جذب بررسی شد. همچنین محدوده مناسب شرایط عملیاتی برای انتخاب بهترین گزینه برای جذب، با الگوسازی حاضر ارائه شد.

از ویژگی‌های این مواد وجود MOFs متنوع با استفاده از گروه‌های آلی و فلزی مختلف و همچنین انتخاب‌گری این مواد در جذب انتخابی گازها است. گزارش‌های جذب گاز با MOFها نشان داده که این مواد ظرفیت بالایی را برای ایجاد یک تأثیر بزرگ در فرایند جذب دارند. با توجه به اینکه این مواد اخیراً در جذب استفاده شده‌اند، کاربردهای آن‌ها هنوز به درستی اثبات نشده است. از MOFها در جذب گازهای مختلف شامل آلکانول آمین‌ها، نیتروژن، متان، هیدروژن و غیره استفاده شده است. به‌عنوان مواد کاربردی جدید، MOFs در دو دهه گذشته مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۵].

لیو و همکارانش [۶] نشان دادند که فناوری‌های قابل اعتماد برای جذب و تبدیل CO₂ برای ایجاد جامعه پایدار از اهمیت حیاتی برخوردار است؛ هم‌افزایی چارچوب‌های فلزی و آلی (MOF) با توجه به شیمی شبکه آن‌ها و کاتالیزورها برای جذب و تبدیل دی‌اکسیدکربن بسیار مفید و مؤثر است.

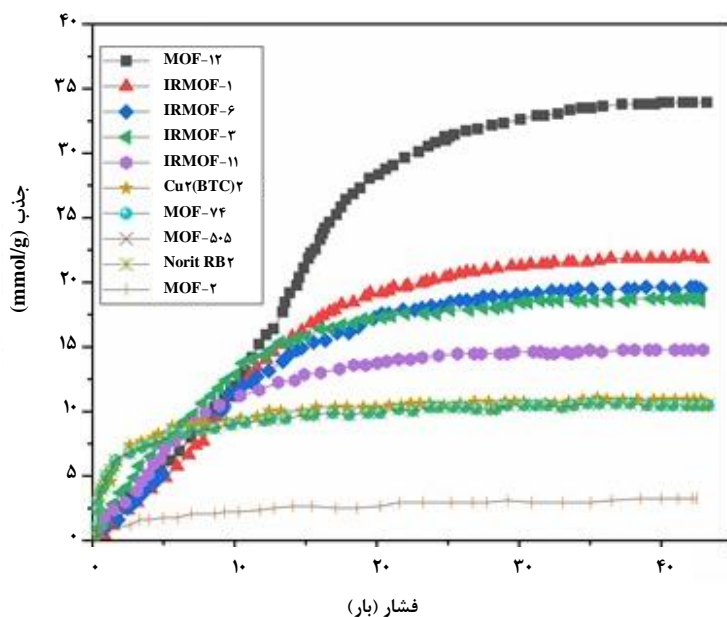
در جدول‌های (۱ و ۲) پاره‌ای از انواع گروه‌های مختلف این نوع جاذب‌ها در جداسازی CO₂ و H₂S بیان شده است که به‌دلیل

1. Isotherm

جدول ۱. تحقیقاتی بر روی انواع چارچوب‌های فلزی-آلی در جداسازی گاز دی‌اکسید کربن.

| مرجع | میزان جذب (mmol/gr) | سطح ویژه (BET) (m ² /gr) | نوع چارچوب فلزی-آلی | دما (K) | فشار (atm) | سال | محققین |
|------|------------------------|---|---|---------|---------------|------|--------------------|
| [۷] | ۹/۷ | ۳۴۵ | MOF-2 | ۱۹۵ | ۱ | ۲۰۰۴ | روسل و همکاران |
| [۸] | ۱۰ | ۱۵۲۸/۷ | MIL-53 , MIL-47 | ۲۹۸ | ۱۰ | ۲۰۰۵ | بورلی و همکاران |
| [۹] | ۸ | - | Cr(OH)(bdc), MIL-53(Cr) | ۳۰۴ | ۲۰ | ۲۰۰۶ | لوین و همکاران |
| [۱۰] | ۴/۵ | ۲۹۷ | Mn(HCOO) ₂ | ۱۹۵ | ۱ | ۲۰۰۶ | دایب سو و همکاران |
| [۱۱] | ۵/۳ | - | Zn(Pur) ₂ (ZIF-20) | ۲۷۳ | ۱ | ۲۰۰۷ | هایاشی و همکاران |
| [۱۲] | ۷/۳ | ۳۴۲ | Zn ₂ (cnc) ₂ (dpt) | ۱۹۵ | ۱ | ۲۰۰۸ | زو و همکاران |
| [۱۳] | ۱۵/۸ | ۴۷۳۰ | UMCM-1,IRMOF-14, | ۲۹۵-۳۲۰ | ۰-۵۰ | ۲۰۰۸ | بابارائو و همکاران |
| [۱۴] | متوسط ۱۴ | ۲۸۳۳ | IRMOF-1,IRMOF-10,IRMOF-16 | ۲۹۸ | ۱-۱۰۰ | ۲۰۰۸ | والتون و همکاران |
| [۱۵] | ۹/۳ | ۱۶۷۱ | Zn ₃ (OH)(p-cdc) | ۲۹۸ | ۰/۵ | ۲۰۰۸ | بائی و همکاران |
| [۱۶] | ۱۴/۹ | ۴۵۰۸ | MOF-177,IRMOF-1,IRMOF-6, IRMOF-3 | | ۰-۴۵ | ۲۰۰۹ | یازایدین و همکاران |
| [۱۷] | متوسط ۵ | ۱۷۷۰ | Cu-BTtri | | ۱ | ۲۰۰۹ | دمسنس و همکاران |
| [۱۸] | ۴/۴ | ۳۴۸۲ | MIL-53,(MIL-96, MOF-177, Al | ۳۰۴,۲۹۸ | ۱۰ | ۲۰۰۹ | فوروکاوا و همکاران |
| [۱۹] | ۱۲ | ۳۸۳۱ | ZIF-78 to 82 | ۲۷۳-۲۹۸ | ۱ | ۲۰۰۹ | بنرجی و همکاران |
| [۲۰] | ۵/۶ | - | Zn(F-pymo), Co(F-pymo), Cu(H-pymo) | ۲۷۳ | ۲۸ | ۲۰۰۹ | گالی و همکاران |
| [۲۱] | متوسط ۲۰ | متوسط ۱۱۸۰ | MOF-200,MOF-210,MOF-105 | ۲۹۸ | ۰-۶۰ | ۲۰۱۰ | فوروکاوا و همکاران |
| [۲۲] | - | ۱۷۸۱ | Cu(tip) | ۲۹۸ | ۱ | ۲۰۱۰ | ژانگ و همکاران |
| [۲۳] | ۱۷ | ۱۴۳۰ | Zn5(bta)6(tda) | ۲۹۸۵ | ۱ | ۲۰۱۰ | ژانگ و همکاران |
| [۲۴] | ۱۵/۳ | ۲۱۷۰ | Zn4(OH)2(1,2,4-btc) ₂ | ۲۹۵ | ۱ | ۲۰۱۰ | ژانگ و همکاران |
| [۲۵] | ۱۰ | ۱۵۷۴ | Cu(pmc) ₂ | ۲۷۳ | ۱ | ۲۰۱۰ | سنو و همکاران |
| [۲۶] | ۷/۵ | ۲۰ | ZIZF-7 | ۲۹۰ | ۱ | ۲۰۱۴ | زی و همکاران |
| [۲۷] | ۲/۵ | ۱۸۰۰ | Mg-MOF-74 | ۳۰۰ | ۲ | ۲۰۱۸ | قاسم و همکاران |
| [۲۸] | ۴ | ۱۰۵۹ | Zr ₆ O ₆ (BDC) ₆ | ۴۲۳ | ≤۱ | ۲۰۱۹ | حسین و همکاران |
| [۲۹] | ۷/۲۳ | ۱۶۰۷ | MOF-801 | ۳۰۸ | ≤۱ | ۲۰۲۰ | چن و همکاران |
| [۲] | ۵ | ۶۴ | Cu(IN)-MOF | ۷۷ | ۱ | ۲۰۲۰ | شی و همکاران |

1. Brunauer-Emmett-Teller



شکل ۲. جذب CO₂ در MOFهای مختلف.

جدول ۲. تحقیقاتی بر روی انواع چارچوب‌های فلزی آلی در جداسازی گاز سولفید هیدروژن.

| مرجع | میزان جذب (mmol/gr) | سطح ویژه (BET) (m ² /gr) | نوع چارچوب فلزی - آلی | دما (K) | فشار (atm) | سال | محققین |
|------|---------------------|-------------------------------------|---|---------|------------|------|-------------------|
| [۳۰] | ۳/۵ | ۶۳۲ | MIL-101 | ۲۹۸ | ۱ | ۲۰۰۹ | لی |
| [۳۱] | ۷/۵ | ۳۸۷۵ | MIL-53 (Al) | ۳۰۳/۱۵ | ۱/۴ | ۲۰۱۱ | همینز و همکاران |
| [۳۲] | ۵/۷ | ۲۱۵۲ | Al,Cr,Fe,Ga-BTB | ۷۷ | ۱ | ۲۰۱۱ | سها و همکاران |
| [۳۳] | ۶ | ۲۳۱۱ | Al-TCBPB | ۷۷، ۲۹۸ | ۰-۹۰ | ۲۰۱۲ | سها و همکاران |
| [۳۴] | ۸/۳ | ۷۵۸ | MIL-100(Fe) | ۲۹۸ | ۱ | ۲۰۱۲ | ژونگ و همکاران |
| [۳۵] | ۱۲ | ۱۸۱۴ | IRMOF-3 | ۲۷۰ | ۱ | ۲۰۱۴ | وانگ و همکاران |
| [۳۶] | ۹ | ۱۸۷۳ | CuL[Al(OH) ₂] | ۲۹۸ | ۱ | ۲۰۱۴ | ما و همکاران |
| [۳۷] | ۹/۲۶ | ۳۸۲ | P(D[VI _m C ₆]Br) | ۲۹۸ | ۰/۹۸ | ۲۰۱۸ | ژانگ و همکاران |
| [۳۸] | ۱۴/۶ | ۱۰۰۰ | MIL-47 | ۳۰۳ | ۱۹ | ۲۰۲۰ | مارتینز و همکاران |

MOF، S شکل در جذب هم‌دمای CO₂، یعنی MOF-Co، MOF-Mg، Mn، MOF-Mg و MOF-Zn. MOF-Fe و MOF-Co از گاز دودکش‌های خشک (۱۵٪ CO₂ و N₂ باقی مانده) مطالعه کردند.

اخیراً با به‌کارگیری کبالت در چارچوب‌های فلزی-آلی (Zn) UTSA-16 توانسته‌اند میزان جذب CO₂ را گازهای حاملی نظیر NO_x و H₂S به میزان قابل توجهی افزایش دهند [۴۱].

سازوکار جذب انتخابی CO₂ از دیگر مولکول‌های متحرک در گاز به‌شدت به قدرت متقابل CO₂ با جاذب وابسته است؛ در تحقیقات حاضر سعی بر آن است که تعامل مولکول‌های CO₂ با جاذب نسبت به سایر مولکول‌ها مانند CH₄، N₂، O₂ و غیره، قوی‌تر شود [۳۹]. بابولال و همکاران [۴۰] شبیه‌سازی مبتنی بر فرایند VSA را با استفاده از پیش‌فرض محصول سبک (LLP) برای پنج نوع جاذب

۲. الگوهای هم‌دمای فرایند جذب

به‌منظور مقایسه عملکرد جاذب‌های مختلف در شرایط عملیاتی متفاوت و طراحی و بهینه‌سازی یک روش عملیاتی، تحلیل داده‌های تعادلی ضروری است. ایزوترم‌های مختلفی به‌وسیله الگوهای جذب برای بیان رابطه موجود بین غلظت ماده جذب‌شده و غلظت آن در محلول در شرایط تعادلی به کار گرفته شده‌اند. سازوکار جذب یا چگونگی واکنش جاذب با یون‌های فلز به‌وسیله الگوی هم‌دمای مشخص می‌شود و هم‌چنین می‌توان با آن مقدار جاذب مصرفی را در یک فرایند ناپیوسته بهینه کرد [۴۲]. در دمای ثابت می‌توان مقدار تعادلی ماده جذب‌شده با جاذب جامد را با تغییرات غلظت یا فشار گاز، با کمک یک الگوی هم‌دمای جذب سطحی تعیین کرد. ایزوترم‌های جذب زیستی، جنبش‌شناسی آن و الگوهای ترمودینامیکی را می‌توان با تجزیه کردن داده‌های جذب به‌دست آورد؛ برای یک پیش‌بینی قابل اطمینان از مؤلفه‌های جذب و مقایسه کمی رفتار جذب برای سامانه‌های مختلف، توصیف ریاضی دقیق از ظرفیت تعادلی جذب ضروری است؛ بنا بر این توسعه دادن رابطه‌ای مناسب برای منحنی‌های تعادلی به‌منظور طراحی و بهینه‌کردن سامانه جذب لازم است. الگوهای هم‌دمای شامل الگوهای

تک‌مؤلفه‌ای، دو مؤلفه‌ای، سه‌مؤلفه‌ای و الگوهای چندلایه هستند که در این تحقیق الگوهای دو مؤلفه‌ای بیان‌شده در جدول (۳) استفاده شده‌اند.

لانگمویر در سال ۱۹۱۶ یک الگوی هم‌دمای را برای جذب گازها بر روی سطح جامدات با نام خود معرفی کرد. این الگو برای بیان جذب غیرخطی است که فرض می‌کند که جذب روی یک سطح همگن با جذب تک‌لایه بدون هیچ گونه فعل و انفعالی بین مولکول‌های جذب شده، رخ می‌دهد، که سطح دارای مکان‌های اتصال با سطح انرژی یکسان است که هر محل، یک مولکول را می‌پذیرد [۴۳]:

فرندلیچ در سال ۱۹۰۶ الگو را ارائه داد که جذب جسم حل‌شده را در مایع با سطح جامد بیان می‌کند؛ که فرض می‌شود ابتدا جایگاه‌های اتصال قوی‌تر اشغال شده، سپس جایگاه‌های دیگر به ترتیب کاهش انرژی اشغال می‌شوند [۴۴]. این الگو یک جذب تک‌لایه با توزیع نایک‌نواخت انرژی مکان‌های فعال را به‌همراه بیان فعل و انفعالات بین مولکول‌های جذب شده ارائه می‌کند [۴۴]. معادله فرندلیچ برای جذب مواد آلی از جریان‌های آبی به‌وسیله کربن فعال و هم‌چنین در سامانه‌های گازی با سطوح ناهمگن در محدوده فشار محدود بسیار کاربرد دارد.

جدول ۳. الگوهای هم‌دمای دو مؤلفه‌ای جذب.

| شماره | مدل | معادله | توضیحات | مرجع |
|-------|--------------------------------|---|---|------|
| ۱ | لانگمویر ^۱ | $q_e = \frac{q_m k C_e}{1 + k C_e}$ | q_e مقدار شدت جذب، q_m حداکثر ظرفیت جذب، C_e غلظت تعادلی جذب‌شونده و K ثابت لانگمویر ($L.m^{-1}.g^{-1}$) است. | [۴۳] |
| ۲ | فرندلیچ ^۲ | $q_e = K_F C_e^{1/n}$ | K_F ظرفیت جذب (mg/g) و n ضریب تجربی شدت جذب | [۴۴] |
| ۳ | دوبینین-رادوشکویچ ^۳ | $q_e = q_{mt} e^{-\beta \varepsilon^2}$ | q_{mt} ظرفیت جذب تک‌لایه (D-R)، β ثابت انرژی جذب و ε ظرفیت پلانی | [۴۵] |
| ۴ | تمکین ^۴ | $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e)$ | A_T فاکتور صریح برای در نظر گرفتن تعاملات جاذب-جذب و b_T ثابت الگو وابسته به دما | [۴۶] |
| ۵ | فلوری-هاگینز ^۵ | $\frac{\theta}{C_0} = K_{FH} (1-\theta)^{n_{FH}}$ | θ درجه پوشش، K_{FH} و n ثابت تعادل و نمای الگو | [۴۷] |

1. Langmuir
2. Freundlich
3. Dubinin-Radushkevich
4. Temkin
5. Flory-Huggins

ضریب همبستگی:

$$R^2 = \frac{(\overline{q_{meas}} - \overline{q_{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{meas} - \overline{q_{calc}})^2 + (q_{meas} - q_{calc})^2} \quad (1)$$

که در آن $\overline{q_{calc}}$ میانگین q_{calc} است [۴۸].

مجموع مربعات خطا:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{calc} - q_{meas})^2 \quad (2)$$

که در آن q_{meas} بار تعادلی اندازه‌گیری شده و q_{calc} غلظت ماده جذب شده به دست آمده از الگوی جنبش‌شناسی است [۴۹].

خطای نسبی متوسط [۵۰]:

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{e,meas} - q_{e,calc}}{q_{e,meas}} \right] \quad (3)$$

۳. بحث و نتایج

در این تحقیق از داده‌های تجربی ارائه شده در تحقیق میلوارد که در سال ۲۰۰۶ انجام شده استفاده شده است. این آزمایش‌ها در دمای ۲۹۶ درجه کلوین انجام شده است. فشار عملیاتی تقریباً از ۱۰ Torr شروع شده و تا حدود ۷۵۰ Torr خاتمه یافته است [۵۱]. در شکل (۳) نتایج تجربی جذب دی‌اکسیدکربن با جاذب‌های چارچوب‌های فلزی-آلی نشان داده شده است. همان‌طور که پیداست فرایند جذب سطحی در فشارهای پائینی انجام شده است که یکی از برتری‌های این جاذب‌ها است و برای دو جاذب IRMOF-1 و MOF-177 با افزایش فشار، مقدار جذب بیشتر می‌شود. جاذب‌های MOF-177 و MOF-2 به ترتیب کم‌ترین و بیش‌ترین جذب را برای دی‌اکسیدکربن نشان داده‌اند.

در شکل (۴) نتایج تجربی جذب سولفید هیدروژن با جاذب‌های مختلفی ارائه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده، تقریباً تمامی جاذب‌ها ظرفیت خوبی نسبت به جذب سولفید هیدروژن دارند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که جذب سولفید هیدروژن نسبت به جذب دی‌اکسیدکربن در فشارهای کم‌تری انجام گرفته است. MOF-74 کم‌ترین میزان جذب و IRMOF-1 و MOF-177 بیش‌ترین میزان جذب را نشان می‌دهند که به‌طور کلی تغییر فشار در شدت میزان جذب تأثیر زیادی ندارد.

الگوی هم‌دمای دیگر، معادله نیمه تجربی دوبینین-رادوشکویچ (D-R) است که به وسیله این دو شخص برای جامدات متخلخل شامل حفره‌های کوچک ارائه شده است. در این الگو فرض شده که فاز جذب شده شبیه فاز مایع عمل می‌کند که این فرض را اولین بار گوریچ بیان کرد.

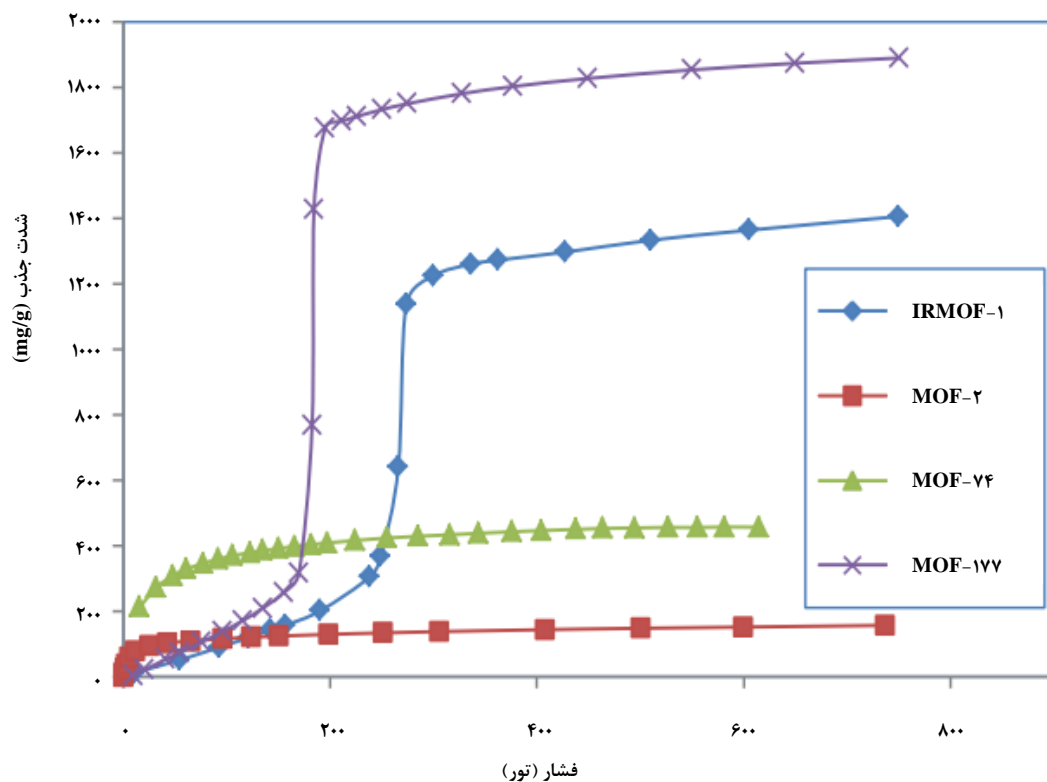
میعان موئینگی باعث افزایش حجم جذب شده با فاکتور ۱/۵ می‌شود که بیانگر آن است که فاز جذب شده از مایع معمولی نیز سنگین‌تر است [۴۵]. این الگو می‌تواند برای تشخیص بین جذب فیزیکی و شیمیایی استفاده شود و همچنین به علت این‌که یک سطح همگن یا ظرفیت جذب ثابت را فرض نمی‌کند، از الگوی لانگمویر عمومی‌تر است.

الگوی تمکین اولین الگویی است که برای توصیف جذب هیدروژن بر روی سطح الکتروکاتالیز در محلول‌های اسیدی معرفی شد. در این الگو، تعاملات جاذب-جذب‌شونده به وسیله یک فاکتور صریح در نظر گرفته می‌شود. این معادله برای سامانه‌های جذب سطحی ترکیبی شامل فاز مایع پیش‌بینی مناسبی ندارد؛ اما برای تعادل فاز گاز بسیار خوب است [۴۶].

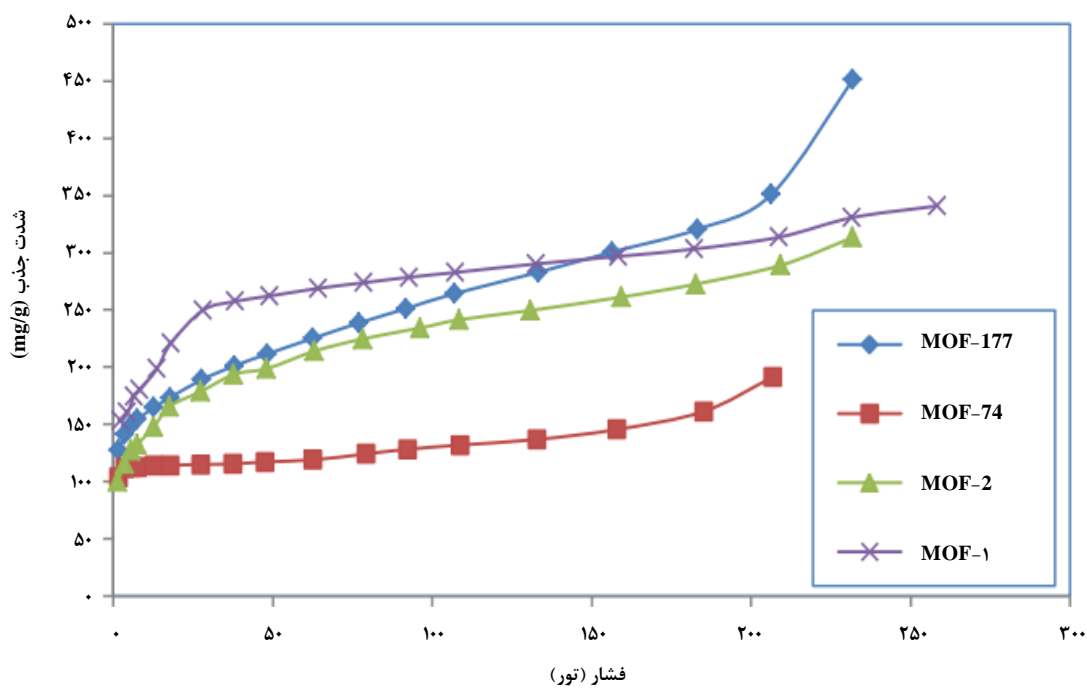
الگوی دیگر، الگوی فلوری-هاگینز است که برای محاسبه درجه پوشش سطحی جذب‌شونده جاذب‌ها استفاده می‌شود [۴۷]. هم‌چنین برای توصیف اجزای مختلف در مواد همگن از معادله هیل که از الگوی NICA توسعه یافته است، می‌توان استفاده کرد که در آن فرض می‌شود جذب یک پدیده مشارکتی است که لیگاند با دیگر در محل مولکول درشت پیوند برقرار می‌کند.

برای ارزیابی نتایج الگوسازی‌های انجام گرفته از توابع مختلف خطا استفاده می‌شود. در دهه‌های اخیر رگرسیون خطی یکی از ابزارها ارزش برای برآورد روابط کمیت توزیع جذب، تجزیه و تحلیل سامانه‌های جذب، بررسی سازگاری و پیش‌فرض‌های نظری الگوی هم‌دمای است. به توابع مختلفی برای برآورد انحراف مؤلفه‌ها شامل توابع خطای مجموع مربعات خطا، تابع ترکیبی کسری خطا، مجموع خطاهای مطلق، متوسط خطای نسبی، درصد انحراف استاندارد لونبرگ، ضریب همبستگی، توجه شده است. هم‌زمان با توسعه رایانه، استفاده از الگوهای غیرخطی به‌طور گسترده‌ای آسان شده است.

در این قسمت معادلات خطای مورد نظر به صورت زیر ارائه شده است:



شکل ۳. نتایج تجربی جذب دی‌اکسیدکربن با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی.



شکل ۴. نتایج تجربی جذب سولفید هیدروژن با استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی.

IRMOF-1 با الگوهای دو مؤلفه‌ای را نشان می‌دهد. در بین الگوها، الگوهای تمکین و هیل تطابق بهتری با داده‌های آزمایشگاهی دارند. نتایج نشان می‌دهد که در فشار حدود ۲۰۰ Torr ظرفیت جذب مناسب بوده و با افزایش فشار ظرفیت جذب افزایش قابل توجهی نمی‌یابد.

در جدول (۶) نتایج الگوسازی ایزوترمی جذب سولفید هیدروژن با چارچوب‌های فلزی-آلی ارائه شده است. با توجه به الگوی لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب‌های IRMOF-1, MOF-2, MOF-177, MOF-74، به ترتیب مقدارهای ۳۰۴/۷۳، ۳۰۴/۸۰۶، ۲۶۶/۱۱۵، ۱۳۰/۷۹ mg/g گزارش شده است.

طبق نتایج ضریب همبستگی (R^2) مشاهده می‌شود که داده‌های تجربی جاذب‌های MOF-2 و IRMOF-1 به غیر از الگوی دوبینین-رادوشکویچ و لانگمویر، بهترین تطابق را با الگوها دارد. در جدول (۷) مقایسه خطاهای الگوهای دو مؤلفه‌ای برای جذب سولفید هیدروژن انجام شده است.

در جدول (۴) نتایج الگوسازی همدمای جذب دی‌اکسیدکربن با الگوهای دو مؤلفه‌ای ارائه شده است. طبق نتایج ضریب همبستگی (R^2) مشاهده می‌شود که داده‌های تجربی جاذب MOF-2 و MOF-74 بهترین تطابق را با الگوهای دو مؤلفه‌ای دارند.

با توجه به الگوی لانگمویر حداکثر ظرفیت جذب برای جاذب‌های IRMOF-1, MOF-2, MOF-74, MOF-177 به ترتیب مقدارهای ۵۹۶۷/۷، ۱۴۲/۱۷، ۴۶۹ و ۳۶۸۳/۳ mg/g گزارش شده است. در الگوی فرندلیچ مقادیر n نشان‌دهنده شدت جذب است. هر چه این مقدار بیشتر باشد پیوند میان جاذب و جذب‌شونده قوی‌تر است. درحالی‌که با بزرگتر شدن K جذب شونده راحت‌تر می‌تواند از جاذب جدا شود. $1/n$ میزان مطلوب بودن فرایند جذب را نشان می‌دهد که اگر بین ۱ تا ۱۰ باشد نشان می‌دهد که جذب روی جاذب تحت شرایط عملیاتی انتخاب‌شده مطلوب است [۴۴]. در جدول (۵) نیز مقایسه خطاهای الگوهای دو مؤلفه‌ای برای جذب دی‌اکسیدکربن انجام گرفته است.

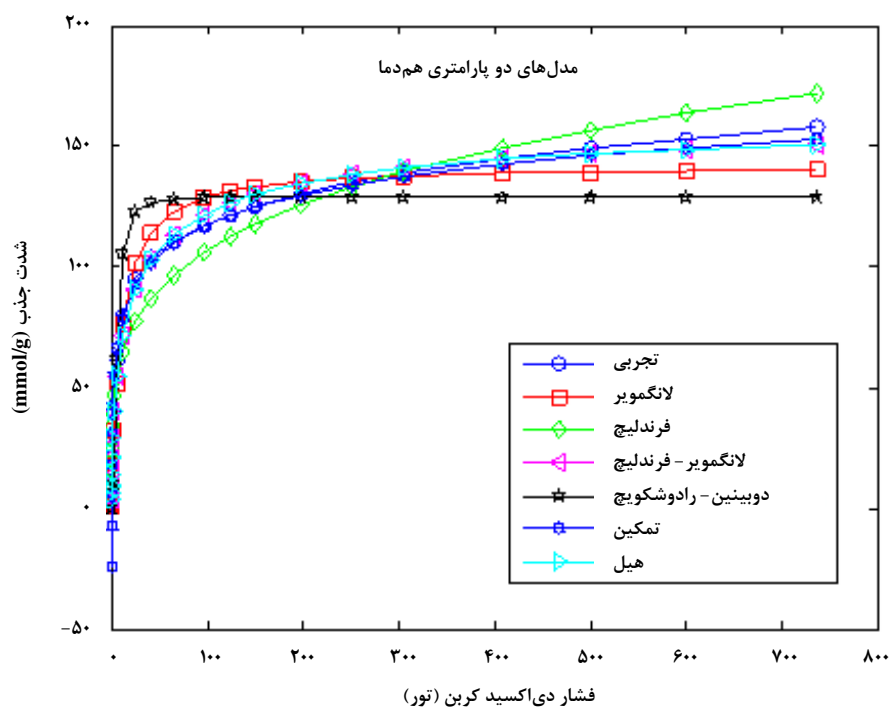
در شکل (۵) نتایج الگوسازی جذب دی‌اکسیدکربن با جاذب

جدول ۴. مؤلفه‌های الگوهای همدمای دو مؤلفه‌ای برای جذب دی‌اکسیدکربن.

| IRMOF-1 | MOF-2 | MOF-74 | MOF-177 | واحد | مؤلفه‌ها | الگو |
|---------------------|-------|--------|---------------------|-------------------------------|----------|-------------------|
| ۵۹۶۷/۷ | ۱۴۲/۱ | ۴۶۹/۰ | ۳۶۸۳/۳ | mg/g | q_m | |
| ۰/۰۰۱ | ۰/۰۹۷ | ۰/۰۴ | ۰/۰۰۲ | $L \cdot m^{-1} \cdot g^{-1}$ | K_L | لانگمویر |
| ۱/۱۰۱ | ۴/۲۲۸ | ۶/۰۸۹ | ۱/۵۱۱ | $(mg/g) (L/g)^n$ | K_f | |
| ۴/۳ | ۳۳/۱ | ۱۶۶/۸ | ۳۰/۱ | - | n | فرندلیچ |
| ۱۷۲۴/۵ | ۱۲۸/۹ | ۴۱۹/۶ | ۲۱۸۹/۳ | mg/g | q_m | |
| ۰/۰۰۵ | ۰/۲۰۸ | ۰/۱۰۳ | ۰/۰۰۷ | kJ/mol | E | دوبینین-رادوشکویچ |
| ۰/۰۲۳ | ۷/۱۳۳ | ۲/۶۴۸ | ۰/۰۳۱ | - | A | |
| ۴۴۷/۹ | ۱۷/۹ | ۶۴/۱ | ۶۳۱/۲ | - | B | تمکین |
| ۱۴۴۵/۳ | ۱۶۷/۲ | ۵۱۸/۵ | ۱۹۳۳/۱ | mg/g | q_s | |
| 2×10^{-12} | ۶/۰۳۸ | ۹/۰۲۵ | 2×10^{-11} | - | K_D | هیل |
| ۵/۱۴۳ | ۰/۶۰۷ | ۰/۶۶۸ | ۵/۰۳۸ | - | n | |

جدول ۵. مقایسه خطاهای الگوهای دو مؤلفه‌ای برای جذب دی اکسید کربن.

| IRMOF-1 | MOF-2 | MOF-74 | MOF-177 | مؤلفه‌ها | مدل |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------------------|
| $3/2507 \times 10^{-6}$ | $7/0069 \times 10^{-4}$ | $1/0604 \times 10^{-5}$ | $8/0764 \times 10^{-6}$ | SSE | لانگمویر |
| 48/1904 | 59/6918 | 11/3551 | 46/3799 | ARE | |
| 0/8850 | 0/9894 | 0/9892 | 0/8659 | R ² | |
| $3/4768 \times 10^{-6}$ | $5/5295 \times 10^{-4}$ | $9/0487 \times 10^{-4}$ | $7/9625 \times 10^{-4}$ | SSE | فرنرلیچ |
| 48/8578 | 50/8215 | 12/1565 | 44/6869 | ARE | |
| 0/8698 | 0/9763 | 0/9724 | 0/8292 | R ² | |
| $5/1196 \times 10^{-6}$ | $7/4433 \times 10^{-4}$ | $8/0077 \times 10^{-4}$ | $1/2559 \times 10^{-7}$ | SSE | دوبینین - رادوشکوویچ |
| 67/1837 | 60/9441 | 6/8820 | 63/5901 | ARE | |
| 0/9457 | 0/9559 | 0/8128 | 0/9341 | R ² | |
| $3/3579 \times 10^{-6}$ | $6/4843 \times 10^{-4}$ | $9/7699 \times 10^{-4}$ | $9/8583 \times 10^{-6}$ | SSE | تمکین |
| 45/7367 | 54/0982 | 12/2726 | 49/0770 | ARE | |
| 0/7803 | 0/988 | 0/9888 | 0/8232 | R ² | |
| $5/5167 \times 10^{-6}$ | $6/3838 \times 10^{-4}$ | $9/9862 \times 10^{-4}$ | $1/3259 \times 10^{-7}$ | SSE | هیل |
| 72/4603 | 56/4168 | 11/7864 | 68/0475 | ARE | |
| 0/9685 | 0/9973 | 0/9998 | 0/9602 | R ² | |



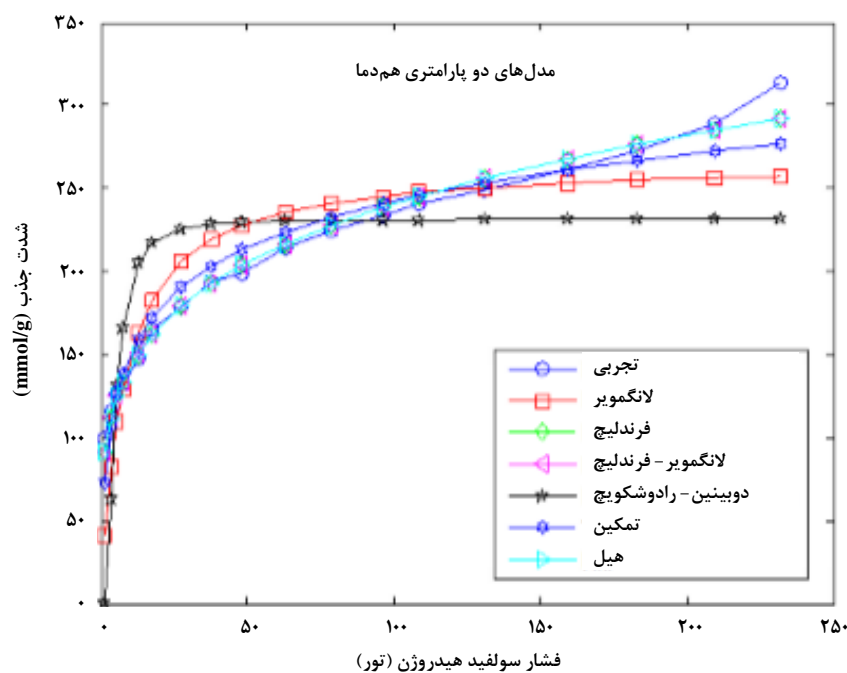
شکل ۵. الگو سازی ایزوترم جذب دی‌اکسید کربن بر جاذب IRMOF-1 با الگوهای دو مؤلفه‌ای.

جدول ۶. مؤلفه‌های الگوهای ایزوترم دو مؤلفه‌ای برای جذب سولفید هیدروژن.

| IRMOF-1 | MOF-2 | MOF-74 | MOF-177 | واحدها | مؤلفه‌ها | الگو |
|---------|-------------------|--------|-------------------|-------------------|----------|-------------------|
| ۳۰۴/۸ | ۲۶۶/۱ | ۱۰۳/۷ | ۳۰۴/۷ | mg/g | q_m | |
| ۰/۲۰۳ | ۰/۱۲۴ | ۰/۹۵۱ | ۰/۰۸۴ | $L.m^{-1}.g^{-1}$ | K_L | لانگمویر |
| ۶/۰۹ | ۴/۳۶ | ۱۲/۶۴ | ۳/۹۳ | $(mg/g) (L/g)^n$ | K_f | |
| ۱۳۲/۸ | ۸۳/۹ | ۹۲/۷ | ۸۳/۱ | - | n | فرن‌دلیج |
| ۲۷۴/۹ | ۲۳۱/۶ | ۱۲۶/۸ | ۲۵۴/۲ | mg/g | q_m | |
| ۰/۵۳۷ | ۰/۳۷۷ | ۰/۹۷ | ۰/۳۰۳ | kJ/mol | E | دوبینین-رادوشکویچ |
| ۱۳/۹۳ | ۴/۰۷۱ | ۲۲۴/۱۲ | ۱/۸۸۳ | - | A | |
| ۳۹/۶۲ | ۴۰/۳۸۳ | ۹/۰۹۵ | ۵۱/۳۹ | - | B | تمکین |
| ۰/۹۸۹۳ | ۰/۹۷۴۹ | ۰/۷۹۶۳ | ۰/۹۴۹ | mg/g | R^2 | |
| ۵۹۲/۳ | $7/8 \times 10^4$ | ۲۳۳/۴ | $1/8 \times 10^9$ | - | q_s | |
| ۳/۹۵۳ | $9/3 \times 10^6$ | ۱/۵۴ | $2/2 \times 10^7$ | - | K_D | |
| ۰/۲۸۴ | ۰/۲۲۹ | ۰/۱۵۴ | ۰/۲۵۴ | | n | هیل |

جدول ۷. مقایسه خطاهای الگوهای دو مؤلفه‌ای برای جذب سولفید هیدروژن.

| IRMOF-1 | MOF-2 | MOF-74 | MOF-177 | مؤلفه‌ها | الگو |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------|-------------------|
| $6/2647 \times 10^4$ | $7/7287 \times 10^4$ | $2/1641 \times 10^3$ | $7/0103 \times 10^5$ | SSE | |
| ۱۸/۱۸۰۱ | ۲۶/۳۸۴۴ | ۶/۲۷۱۰ | ۶۴/۲۴۷۲ | ARE | لانگمویر |
| ۰/۹۳۴۹ | ۰/۹۱۲۶ | ۰/۹۷۰۶ | ۰/۸۷۲۴ | R^2 | |
| $5/4475 \times 10^4$ | $6/7627 \times 10^4$ | $4/9374 \times 10^3$ | $4/0775 \times 10^5$ | SSE | |
| ۱۸/۷۷۶۸ | ۲۶/۱۲۴۲ | ۱۱/۵۵۵۸ | ۴۷/۹۹۳۵ | ARE | فرن‌دلیج |
| ۰/۹۸۷۸ | ۰/۹۹۴۵ | ۰/۸۱۴۷ | ۰/۹۷۹۲ | R^2 | |
| $4/1850 \times 10^4$ | $7/6125 \times 10^4$ | $1/0019 \times 10^3$ | $1/9463 \times 10^5$ | SSE | |
| ۱۱/۷۶۹۵ | ۲۱/۵۵۵۳ | ۳/۳۶۴۳ | ۲۷/۳۲۳۷ | ARE | دوبینین-رادوشکویچ |
| ۰/۷۳۰۸ | ۰/۷۴۵۱ | ۰/۴۰۲۱ | ۰/۶۵۰۹ | R^2 | |
| $5/8442 \times 10^4$ | $6/768 \times 10^4$ | $4/2385 \times 10^3$ | $2/242 \times 10^5$ | SSE | |
| ۱۸/۷۰۲۵ | ۲۴/۸۰۰۴ | ۱۰/۶۳۵۶ | ۳۴/۴۹۹۴ | ARE | تمکین |
| ۰/۹۸۹۳ | ۰/۹۷۴۹ | ۰/۷۹۶۳ | ۰/۹۴۹ | R^2 | |
| $5/8446 \times 10^4$ | $1/1395 \times 10^4$ | ۵۵۴/۸۴۰۸ | $2/0518 \times 10^4$ | SSE | |
| ۱۸/۸۴۴۳ | ۵/۶۶۵۸ | ۲/۱۲۰۹ | ۵/۴۹۹۱ | ARE | |
| ۰/۹۸۹۸ | ۰/۹۹۴۵ | ۰/۷۹۱۴ | ۰/۹۷۹۲ | R^2 | هیل |



شکل ۶. الگوسازی ایزوترم جذب سولفید هیدروژن بر جاذب IRMOF-1 با الگوی دو مؤلفه‌ای.

برای جذب گاز دی‌اکسیدکربن در بین الگوهای دو مؤلفه‌ای الگوی تمکین و هیل از بقیه الگوها دقت بالاتری دارند. برای سولفید هیدروژن نشان می‌دهد که تقریباً تمامی جاذب‌ها ظرفیت خوبی در جذب سولفید هیدروژن دارند؛ همچنین نتایج نشان می‌دهد که IRMOF-1 نسبت به سایر جاذب‌های استفاده شده برای جذب سولفید هیدروژن و جاذب‌های MOF-2 و MOF-74 برای جذب دی‌اکسیدکربن دارای تطابق بهتری هستند؛ لذا در میان جاذب‌های ارائه شده، این جاذب‌ها به‌عنوان جاذب مناسب پیشنهاد می‌شوند.

مراجع

- [1] Polat, H. M., Kavak, S., Kulak, H., Uzun, A., Keskin, S., "CO₂ separation from flue gas mixture using [BMIM][BF₄]/MOF composites: Linking high-throughput computational screening with experiments", Chemical engineering journal, p. 124916, (2020).
- [2] Shi, G., Xu, W., Wang, J., Yuan, Y., Chaemchuen, S., Verpoort, F., "A Cu-based MOF for the effective carboxylation of terminal alkynes with CO₂ under mild conditions", Journal of CO₂ Utilization, 39, p. 101177, (2020).
- [3] Yang, R. T., "Adsorbents, Fundamentals and Applications", University of Michigan, Department of Chemical Engineering, (2003).

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این تحقیق با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد چارچوب‌های فلزی-آلی در جذب و ذخیره‌سازی گازهای سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن از جاذب‌های MOF-2(Zn₂(BDC)₂), IRMOF-1 (Zn₄O(BDC)₃), MOF-74 (Zn₂(DHBDC)), MOF-177(Zn₄O(BTB)₂) استفاده و نتایج الگوسازی ارائه شد. جاذب‌های ارائه شده دارای ساختار متفاوتی است و این امر باعث شده که هر کدام عملکرد متفاوتی در برابر جذب گازهای دی‌اکسیدکربن و سولفید هیدروژن ارائه کنند. نتایج جذب نشان داد که این جاذب‌ها برای جذب دی‌اکسیدکربن عملکرد بهتری نسبت به جذب سولفید هیدروژن دارند.

با توجه به نتایج تجربی به‌دست‌آمده در جذب دی‌اکسیدکربن، فرایند جذب سطحی در فشارهای پائین رخ داده است که یکی از برتری‌های این جاذب‌ها است. نتایج ضریب همبستگی نشان می‌دهد که الگوهای دو مؤلفه‌ای تطابق خوبی با داده‌های تجربی دارند. همچنین مقادیر مؤلفه انرژی الگوی دوبینین-رادوشکویچ نشان داد که کلیه فرایندها جذب فیزیکی هستند و عمل جذب به وسیله نیروهای واندروالس انجام شده است.

- [4] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe M., Yaghi, O. M., "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *nature*, 402, pp. 276-279, (1999).
- [5] Ghanbari, T., Abnisa, F., Daud, W. M. A. W., "A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption", *Science of The Total Environment*, 707, p. 135090, (2020).
- [6] Liu, J., Chen, C., Zhang, K., Zhang, L., "Applications of metal-organic framework composites in CO₂ capture and conversion", *Chinese Chemical Letters*, pp. 12934-12943, (2020).
- [7] Rowsell, J. L., Millward, A. R., Park, K. S., Yaghi, O. M., "Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 126, pp. 5666-5667, (2004).
- [8] Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Serre C., Millange, F., Loiseau, T., Férey, G., "Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotypic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47", *Journal of the American Chemical Society*, 127, pp. 13519-13521, (2005).
- [9] Llewellyn, P. L., Bourrelly, S., Serre, C., Filinchuk, Y., Férey, G., "How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO₂ over CH₄ in the flexible chromium terephthalate MIL-53", *Angewandte Chemie*, 118, pp. 7915-7918, (2006).
- [10] Dybtsev, D. N., Chun, H., Yoon, S. H., Kim D., Kim K., "Microporous manganese formate: a simple metal-organic porous material with high framework stability and highly selective gas sorption properties", *Journal of the American Chemical Society*, 126, pp. 32-33, (2004).
- [11] Hayashi, H., Cote, A.P., Furukawa, H., O'Keeffe, M., Yaghi O. M., "Zeolite A imidazolate frameworks", *Nature materials*, 6, pp. 501-506, (2007).
- [12] Xue, M., Ma, S., Jin, Z., Schaffino, R. M., Zhu, G. -S., Lobkovsky, E. B., Qiu, S. -L., Chen B., "Robust metal-organic framework enforced by triple-framework interpenetration exhibiting high H₂ storage density", *Inorganic chemistry*, 47, pp. 6825-6828, (2008).
- [13] Babarao, R. Jiang J., "Molecular screening of metal-organic frameworks for CO₂ storage", *Langmuir*, 24, pp. 6270-6278, (2008).
- [14] Walton, K. S., Millward, A. R., Dubbeldam, D., Frost, H., Low, J. J., Yaghi, O. M., Snurr R. Q., "Understanding inflections and steps in carbon dioxide adsorption isotherms in metal-organic frameworks", *Journal of the American Chemical Society*, 130, pp. 406-407, (2008).
- [15] Bae, Y. -S., Farha, O. K., Spokoyny, A. M., Mirkin, C. A., Hupp, J. T., Snurr R. Q., "Carborane-based metal-organic frameworks as highly selective sorbents for CO₂ over methane", *Chemical communications*, pp. 4135-4137, (2008).
- [16] Yazaydin, A. O. Z. R., Snurr, R. Q., Park, T. -H., Koh, K., Liu, J., LeVan, M. D., Benin, A. I., Jakubczak, P., Lanuza, M., Galloway, D. B., "Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach", *Journal of the American Chemical Society*, 131, pp. 18198-18199, (2009).
- [17] Demessence, A., D'Alessandro, D. M., Foo, M. L., Long, J. R., "Strong CO₂ binding in a water-stable, triazolate-bridged metal-organic framework functionalized with ethylenediamine", *Journal of the American Chemical Society*, 131, pp. 8784-8786, (2009).
- [18] Furukawa, H. Yaghi O. M., "Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications", *Journal of the American Chemical Society*, 131, pp. 8875-8883, (2009).
- [19] Banerjee, R., Furukawa, H., Britt, D., Knobler, C., O'Keeffe, M., Yaghi O. M., "Control of pore size and functionality in isorecticular zeolitic imidazolate frameworks and their carbon dioxide selective capture properties", *Journal of the American Chemical Society*, 131, pp. 3875-3877, (2009).
- [20] Galli, S., Masciocchi, N., Tagliabue, G., Sironi, A., Navarro, J. A., Salas, J. M., Mendez-Liñan, L., Domingo, M., Perez-Mendoza M., Barea E., "Polymorphic coordination networks responsive to CO₂, moisture, and thermal stimuli: porous cobalt (II) and zinc (II) Fluoropyrimidinolates", *Chemistry-A European Journal*, 14, pp. 9890-9901, (2008).
- [21] Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., Yazaydin, A. Ö., Snurr, R. Q., O'Keeffe, M., Kim, J., "Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks", *Science*, 329, pp. 424-428, (2010).
- [22] Zhang, S. -M., Chang, Z., Hu, T. -L., Bu, X. -H., "New three-dimensional porous metal organic framework with tetrazole functionalized aromatic carboxylic acid: synthesis, structure, and gas adsorption properties", *Inorganic chemistry*, 49, pp. 11581-11586, (2010).
- [23] Zhang, Z., Xiang, S., Chen, Y. -S., Ma, S., Lee, Y., Phely-Bobin, T., Chen, B., "A Robust Highly Interpenetrated Metal-Organic Framework Constructed from Pentanuclear Clusters for Selective Sorption of Gas Molecules", *Inorganic chemistry*, 49, pp. 8444-8448, (2010).
- [24] Zhang, Z., Xiang, S., Rao, X., Zheng, Q., Fronczek, F. R., Qian, G., Chen B., "A rod packing microporous metal-organic framework with open metal sites for selective guest sorption and sensing of nitrobenzene", *Chemical communications*, 46, pp. 7205-7207, (2010).

- [25] Seo, J., Jin, N., Chun H., "Topologies of Metal–Organic Frameworks Based on Pyrimidine-5-carboxylate and Unexpected Gas-Sorption Selectivity for CO₂", *Inorganic chemistry*, 49, pp. 10833-10839, (2010).
- [26] Xie, J., Yan, N., Liu, F., Qu, Z., Yang, S., Liu, P., "CO₂ adsorption performance of ZIF-7 and its endurance in flue gas components", *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8, pp. 162-168, (2014).
- [27] Qasem, N. A. A., Ben-Mansour, R., "Adsorption breakthrough and cycling stability of carbon dioxide separation from CO₂/N₂/H₂O mixture under ambient conditions using 13X and Mg-MOF-74", *Applied Energy*, 230, pp. 1093-1107, (2018).
- [28] Hossain, M. I., Cunningham, J. D., Becker, T. M., Grabicka, B. E., Walton, K. S., Rabideau, B. D., Glover T. G., "Impact of MOF defects on the binary adsorption of CO₂ and water in UiO-66", *Chemical Engineering Science*, 203, pp. 346-357, (2019).
- [29] Chen, W., Zhang, Z., Hou, L., Yang, C., Shen, H., Yang, K., Wang, Z., "Metal-organic framework MOF-801/PIM-1 mixed-matrix membranes for enhanced CO₂/N₂ separation performance", *Separation and Purification Technology*, 250, p. 117198, (2020).
- [30] Hwang, Y. K., Hong, D. -Y., Chang, J. -S., Seo, H., Yoon, M., Kim, J., Jung, S. H., Serre, C., Férey, G., "Selective sulfoxidation of aryl sulfides by coordinatively unsaturated metal centers in chromium carboxylate MIL-101", *Applied Catalysis A: General*, 358, pp. 249-253, (2009).
- [31] Heymans, N., Vaesen, S., De Weireld G., "A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53 (Al)", *Microporous and Mesoporous Materials*, 154, pp. 93-99, (2012).
- [32] Saha, D., Zacharia, R., Lafi, L., Cossement, D., Chahine R., "Synthesis, characterization and hydrogen adsorption on metal-organic frameworks Al, Cr, Fe and Ga-BTB", *Chemical engineering journal*, 171, pp. 517-525, (2011).
- [33] Saha, D., Zacharia, R., Lafi, L., Cossement, D., Chahine R., "Synthesis, characterization and hydrogen adsorption properties of metal–organic framework Al-TCBPB", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp. 5100-5107, (2012).
- [34] Jung, S. H., Khan, N. A., Hasan Z., "Analogous porous metal–organic frameworks: synthesis, stability and application in adsorption", *CrystEngComm*, 14, pp. 7099-7109, (2012).
- [35] Wang, X. -L., Fan, H. -L., Tian, Z., He, E. -Y., Li, Y., Shanguan, J., "Adsorptive removal of sulfur compounds using IRMOF-3 at ambient temperature", *Applied surface science*, 289, pp. 107-113, (2014).
- [36] Ma, Y., Su, H., Kuang, X., Li, X., Zhang, T., Tang, B., "Heterogeneous nano metal–organic framework fluorescence probe for highly selective and sensitive detection of hydrogen sulfide in living cells", *Analytical chemistry*, 86, pp. 11459-11463, (2014).
- [37] Xia, L., Cui, Q., Suo, X., Li, Y., Cui, X., Yang, Q., Xu, J., Yang, Y., Xing, H., "Efficient, selective, and reversible SO₂ capture with highly crosslinked ionic microgels via a selective swelling mechanism", *Advanced Functional Materials*, 28, p. 1704292, (2018).
- [38] Martínez-Ahumada, E., López-Olvera, A., Jancik, V., Sánchez-Bautista, J. E., González-Zamora, E., Martis V., Williams D. R., Ibarra I.A., "MOF Materials for the Capture of Highly Toxic H₂S and SO₂", *Organometallics*, 39, pp. 883-915, (2020).
- [39] Wang, R., Mi, J. -S., Dong, X. -Y., Liu, X. -F., Lv, Y. -R., Du, J., Zhao, J. -Y., Zang S. -Q., "Creating a Polar Surface in Carbon Frameworks from Single-Source Metal–Organic Frameworks for Advanced CO₂ Uptake and Lithium–Sulfur Batteries", *Chemistry of Materials*, 31, pp. 4258-4266, (2019).
- [40] Pai, K. N., Baboolal, J. D., Sharp, D. A., Rajendran, A., "Evaluation of diamine-appended metal-organic frameworks for post-combustion CO₂ capture by vacuum swing adsorption", *Separation and Purification Technology*, 211, pp. 540-550, (2019).
- [41] Gaikwad, S., Kim, S. -J., Han S., "Novel metal–organic framework of UTSA-16 (Zn) synthesized by a microwave method: Outstanding performance for CO₂ capture with improved stability to acid gases", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 87, pp. 250-263, (2020).
- [42] Khambhaty, Y., Mody, K., Basha, S., Jha, B., "Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*", *Chemical engineering journal*, 145, pp. 489-495, (2009).
- [43] Langmuir, I., "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids", *Journal of the American Chemical Society*, 38, pp. 2221-2295, (1916).
- [44] Freundlich, H. M. F., "Over the adsorption in solution", *Philosophy Chemistry Journal*, 57, pp. 385–471, (1906).
- [45] Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., "The equation of the characteristic curve of the activated charcoal", *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, pp. 331–337, (1947).
- [46] Ghaemi, A., Hemmati, A. R., "Mass Transfer Coefficient for PZ+ CO₂+H₂O system in a packed column", *Heat and Mass Transfer*, (2020).
- [47] Jnr, M. H., Spiff, A. I., "Equilibrium sorption study of Al₃⁺, CO₂⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass", *Acta Chim. Slov*, 52, pp. 174-181, (2005).

- [48] Boulinguez, B., Le Cloirec, P., Wolbert, D., "Revisiting the Determination of Langmuir Parameters Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon", *Langmuir*, 24, pp. 6420-6424, (2008).
- [49] Kumar, K. V., Sivanesan, S., "Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods", *Journal of Hazardous Materials*, 136, pp. 721-726, (2006).
- [50] Ng, J., Cheung, W., McKay, G., "Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan", *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, pp. 64-74, (2002).
- [51] Millward, A. R., "Adsorption of environmentally significant gases (hydrogen, carbon dioxide, hydrogen sulfide, methane) in metal-organic frameworks", University of Michigan, (2006).