

بررسی برخی از روشهای دستیابی به توزیع اندازه حفرات جامدات متخلخل و تعیین روش مناسب برای چهار جاذب پر کاربرد صنعتی

حسن عابدینی، مجید پاکیزه*، سجاد امیری

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار: pakizeh@um.ac.ir

چکیده

تخمین مناسب توزیع اندازه حفرات جاذبهای صنعتی، به عنوان یک پارامتر مهم در طراحی و شبیه سازی واحدهای جذب، شناخته می شود. در این مقاله در ابتدا بررسی مختصری در مورد فرمولبندی برخی روشهای تعیین توزیع اندازه حفرات، مثل *NLDFT*، *BJH*، *SHN1* و *HK* صورت گرفته است. در ادامه به منظور مقایسه کارایی روشهای مورد نظر، توزیع اندازه حفرات جاذبهای *AC* بدست آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده، از روشهای *NLDFT* و *BJH* در گستره وسیعی از اندازه حفرات می توان استفاده کرد، همچنین بکارگیری روشهای *SHN1* و *HK* برای جاذبهای میکروپور (پاسخهای مناسبی را به همراه خواهد داشت. برای دستیابی به توزیع اندازه حفرات مناسب با استفاده از روش *SHN1* اطلاعات فیزیکی و عملیات ریاضی کمتری نسبت به روشهای دیگر، مورد نیاز می باشد، در نتیجه به خوبی می توان از این روش برای تعیین توزیع اندازه حفرات جاذبهای میکروپور استفاده کرد. نتایج بدست آمده با استفاده از روش *NLDFT* در مقایسه با روشهای دیگر، برای جاذبهای مزوپور (*Mesopores*)، دقیق تر است.

کلمات کلیدی: توزیع اندازه حفرات، روش *SHN1*، *HK*، *NLDFT*، *BJH*

۱- مقدمه

جذب سطحی ناهمگن گازها، بر روی جاذبهای متخلخل، نقش مهمی را در زمینه های مختلف علمی و صنعتی ایفا می کند. تاثیر مستقیم اندازه حفرات یک جاذب، بر روی مکانیزم انتقال جرم، اهمیت تعیین PSD^۱ یک جاذب یا یک جامد متخلخل را دوچندان می کند. بسیاری از فرایندهای صنعتی مثل فرایندهای کاتالیستی، جذب، جداسازی غشایی و واکنشهای غیر کاتالیستی جامد-گاز، تحت تاثیر توزیع اندازه حفرات می باشند. تابع توزیع اندازه حفرات به

عنوان یک ویژگی کمی برای ساختار متخلخل یک جاذب جامد به حساب می آید [۴-۱]. یکی از انواع طبقه بندی جاذبها بر اساس اندازه حفرات می باشد. بر اساس IUPAC جاذبها، به سه دسته کلی از لحاظ اندازه حفره تقسیم بندی می شوند [۳]:

$d < 2$ nm میکروپور

$2 < d < 50$ nm مزوپور

$d > 50$ nm ماکروپور

تعیین PSD جاذبهای ماکروپور^۲ با استفاده از روشهایی مثل

1. Micropores
2. Pore Size Distribution

3. Pore Size Distribution

۲-۱ روش BJH

این روش برای تخمین حجم و سطح جاذب‌های متخلخل، ارائه شده است. این تکنیک برای جاذب‌های متخلخل نسبتاً درشت در گستره وسیعی از اندازه حفره، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش بر مبنای تئوری ویلر [۱۳] که ترکیبی از جذب چند لایه BET^{۱۳} و میعان موئینگی می‌باشد، بنا نهاده شده است. این نظریه به صورت رابطه (۱) خلاصه می‌شود:

$$V_s - V = \pi \int_{r_{pn}}^{\infty} (r - t) L(r) dr \quad (1)$$

که در آن V_s حجم گاز جذب شده در فشار اشباع جاذب، V حجم گاز جذب شده در فشار P ، $L(r) dr$ کل طول حفره که بین شعاع‌های r و $r+dr$ قرار دارد، r_{pn} شعاع بحرانی (شعاع بزرگترین حفره که به طور کامل از مایع جذب شده در هر فشار جزئی، پر شده است)، t ضخامت چند لایه که در فشار P ایجاد شده است، می‌باشند. ویلر شعاع یک حفره را به صورت مجموع ضخامت چند لایه، که از نظریه BET محاسبه می‌شود و شعاع بدست آمده از رابطه کلونین، در نظر می‌گیرد. سیستمی را که به شکل استوانه ای بوده و انتهای آن باز می‌باشد، در نظر بگیرید (شکل (۱)). این استوانه‌ها دارای شعاع یکسان بوده و تغییرات شعاع آن‌ها نسبت به تغییر در فشار نسبی (P/P_0) به یک شکل می‌باشد [۶]. فرض کنید که فشار نسبی (P/P_0)_۱ به مقدار بسیار زیاد به واحد نزدیک می‌باشد، که به دنبال آن همه حفرات از مایع پر شده‌اند. شعاع r_{p1} مربوط به بزرگترین حفره می‌باشد، لایه‌ای از مولکول‌ها که به صورت فیزیکی جذب شده‌اند، دارای ضخامت t_1 می‌باشند. در این لایه جذب شده، یک موئینگی وجود دارد که شعاع آن r_K می‌باشد، که بعد از تبخیر لایه‌های بیرونی (کاهش فشار نسبی) ظاهر می‌شود. در شرایط تعادل، رابطه بین حجم حفره، V_{p1} و حجم موئینگی داخلی، V_{K1} ، به صورت رابطه (۲) خواهد بود.

$$V_{p1} = V_{K1} r_{p1}^2 / r_{K1}^2 \quad (2)$$

چون V_{K1} مجهول است، لذا این رابطه مفید نمی‌باشد. برای

تخلخل سنجی جیوه‌ای^۱ صورت می‌گیرد، قطر حفرات نیز اغلب با استفاده از رابطه کلونین محاسبه می‌شود [۵].

از ابتدایی‌ترین روش‌های ارائه شده جهت تعیین PSD می‌توان به روش BJH^۲ اشاره کرد، که توسط برت^۳ و همکاران در سال ۱۹۵۱ ارائه شده است [۶]. این روش با استفاده از ایزوترم دفع نیتروژن و بر اساس تئوری ویلر^۴ که ترکیبی از جذب فیزیکی و میعان موئینگی^۵ می‌باشد، بدست آمده است. ریو^۶ و همکاران [۷] مطالعات مربوط به جذب را، برای یک سری از جاذب‌های کربنی، با استفاده از روش DFT^۷ انجام داده‌اند. در سالهای اخیر تحقیقات زیادی با تکنیک‌های مختلف، مثل حداقل مربعات غیرمنفی (NNLS)^۸ و مرتبه‌های مختلف خطی سازی، برای پیش بینی PSD جاذب‌های ناهمگن جامد، صورت گرفته است [۸-۱۰]. گوانکو^۹ و همکاران [۱۱] با به کارگیری برنامه CONTIN توانستند PSD مربوط به انواع مختلف کربن فعال را با ترکیب کردن رابطه کلونین و روابط مربوط به تعیین ضخامت لایه جذب شده، بدست آورند. کوالزیک^{۱۰} و همکاران [۱۲] دو روش HK^{۱۱} و ND^{۱۲} را با استفاده از یک الگوریتم عددی مقایسه نموده‌اند. نتیجه‌ی حاصل از این تحقیق شباهت بین جواب‌های نهایی این دو روش بوده است.

۲-۲ روشهای تعیین توزیع اندازه حفرات

امروزه ساخت و تولید انواع جاذب‌ها و بهبود خواص آنها به منظور بهره‌وری بیشتر از این گونه مواد در صنایع مختلف، به خصوص صنایع نفت، گاز و پتروشیمی مورد توجه می‌باشد. از آنجایی که از اهمیت اندازه حفرات یک جاذب بر نحوه عملکرد آن در مکانیسم‌های انتقال جرم نمی‌توان چشم پوشی کرد، لذا با تعیین توزیع اندازه حفرات یک جاذب می‌توان به یکی از شاخصه‌های مهم آن دست پیدا کرد، که در ادامه به برخی از روش‌های مطرح در زمینه تعیین توزیع اندازه حفرات اشاره شده است.

1. Macropores
2. Barrett-Joyner- Halenda
3. Barrett
4. Wheeler
5. Capillary Condensation
6. Ryu
7. Density Functional Theory
8. Non Negative Least Square
9. Gun'koa
10. Kowalczyk
11. Horvath-Kawazoe
12. Method of Do and Co-Workers

13. Brunauer-Emmett-Teller

بوسیله دو مکانیزم، جذب شده است:

- جذب فیزیکی روی دیواره حفرات جاذب
 - میعان مویینگی ایجاد شده در داخل حجم مویینگی
- برای بدست آوردن رابطه بین فشار نسبی و r_k در این روش از رابطه کلون استفاده شده است [۶].

۲-۲ روش DFT

در طی سال‌های گذشته روش تابع چگالی (DFT)^۱ و یا شکل کامل تر آن که روش تابع چگالی غیر موضعی (NLDFT)^۲ می‌باشد، به عنوان یک ابزار مهم جهت تعیین شاخصه‌های جاذب‌ها، مورد استفاده قرار گرفته است. این روش بر اساس مکانیک استاتیکی بنا نهاده شده است. حفرات با اندازه‌های متفاوت اما با شکل‌های یکسان (استوانه‌ای یا شکافدار) در نظر گرفته شده‌اند، اما به صورت مستقل رفتار می‌کنند. ماده جذب شونده، به صورت سیال ناهمگن نسبت به سطح جاذب رفتار می‌کند، که با تعیین پروفایل چگالی آن در داخل حفره به شاخصه‌های آن می‌توان دست یافت.

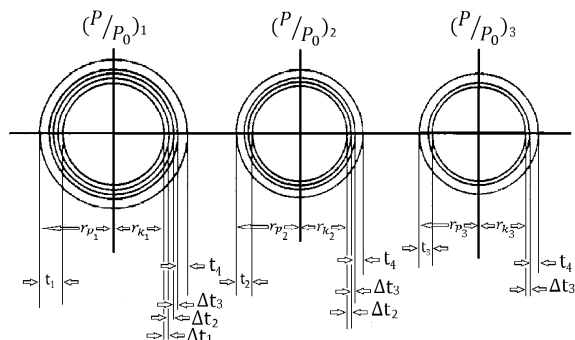
بر اساس این نظریه، پیوندهای سیال-جامد و سیال-سیال عامل کنترل کننده پر شدن حفرات جاذب می‌باشند. اگر سطح جذب شونده را همگن فرض کنیم، ناهمگنی فعال بین جذب شونده و جاذب را می‌توان به توزیع اندازه حفرات وابسته دانست. زمانی که ناهمگنی فعال، وابسته به دو عامل شیمی سطح و ساختار جاذب باشد، شرح و توصیف آن ظاهراً پیچیده‌تر است [۱۴].

جذب نیتروژن یک روش استاندارد برای تعیین PSD می‌باشد. تقریباً همه روش‌های آنالیز جذب نیتروژن، از این حقیقت پیروی می‌کنند که فشاری که در آن میعان مویینگی در یک سری حفرات خاص صورت می‌گیرد با اندازه حفره در ارتباط می‌باشد. در سیستم جاذب کربنی و نیتروژنی، اثر متقابل نیتروژن-نیتروژن توسط لنارد-جونز^۳ مدل شده است [۱۵]:

$$U_{NN}(r) = 4\epsilon_{NN} \left[\left(\frac{\sigma_{NN}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{NN}}{r} \right)^6 \right] \quad (5)$$

که در آن r فاصله بین دو هسته مولکول‌ها، ϵ_{NN} عمق پتانسیل

بدست آوردن اطلاعات مورد نیاز، باید فشار نسبی از $(P/P_0)_1$ به $(P/P_0)_2$ کاهش یابد، که نتیجه آن دفع میزان مشخصی از گاز جذب شده، به اندازه ΔV_1 می‌باشد، (همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است [۶]). کاهش فشار جزئی نه تنها باعث خالی شدن حفرات از میعانات مویینگی می‌شود، بلکه باعث خواهد شد تا ضخامت لایه جذب شده به میزان Δt_1 کاهش یابد.



شکل ۱- طرح اجمالی کلی مکانیزم فرض شده در روش B.J.H [۶]

به دنبال کاهش فشار نسبی رابطه (۲) را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$V_{P_1} = R_1 \Delta V_1 \quad \& \quad R_1 = r_{k1}^2 / (r_{k1} + \Delta t_1)^2 \quad (3)$$

به دنبال تغییراتی که در رابطه (۳) داده شد (توضیحات آن به طور کامل در مرجع [۶] موجود می‌باشد)، رابطه کلی برای بدست آوردن V_{P_n} به صورت رابطه (۴) خواهد بود.

$$V_{P_n} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} C_j A_{pj} \quad (4)$$

$$C = (\bar{r}_p - t_p) / \bar{r}_p \quad \& \quad A_p = 2V_p / r_p$$

معادله (۴) یک رابطه اساسی، برای محاسبه توزیع حجم حفرات، بر اساس شعاع حفره می‌باشد. در راستای رسیدن به این رابطه دو فرض مهم صورت گرفته است:

- حفرات به شکل استوانه‌ای می‌باشند.
- مقدار ماده جذب شده که در حالت تعادل با فاز گاز می‌باشد،

1. Density Functional Theory
2. Non Local Density Functional Theory
3. Lennard-Jones

ترمودینامیکی، دو دانشمند فوق رابطه زیر را بدست آورده‌اند:

$$RTLn\left(\frac{P}{P_0}\right) = N_{Av} \frac{N_a A_a + N_A A_A}{\delta^4 (L - 2d_0)} \left[\frac{\delta^4}{3(L - d_0)^3} - \frac{\delta^{10}}{9(L - d_0)^9} - \frac{\delta^4}{3d_0^3} + \frac{\delta^{10}}{9d_0^9} \right] \quad (9)$$

که در آن L پهنای میکروپور، N_{Av} عدد آووگادرو، R و T به ترتیب ثابت گازها و دما، A_a و A_A ثابت پراکندگی اثر متقابل بین جاذب-جذب شونده و بین جذب شونده - جذب شونده، N_3 و N_A تعداد اتم‌های موجود در واحد سطح جاذب و تعداد مولکول‌های موجود در واحد سطح جذب شونده می‌باشند. d_0 میانگین حسابی بین قطر مولکولی جذب شونده و قطر اتمی جاذب، δ فاصله بین مولکول گاز و اتم جاذب، زمانی که هیچ کنشی بین این دو وجود ندارد، در فشار $\frac{P}{P_0}$ است. با استفاده از مقدار جذب شده در فشار نسبی $\frac{P}{P_0}$ و رابطه HK، می‌توان به L دست یافت، که همان پهنای شکاف یا حفره می‌باشد. سپس با رسم نمودار مقدار جذب شده بر حسب L و مشتق‌گیری از آن نمودار دیفرانسیل مقدار جذب شده بر حسب L که همان PSD می‌باشد، بدست می‌آید [۱۸].

۲-۴ روش SHN1

روش SHN1 یکی از جدیدترین روش‌های ارائه شده به منظور دستیابی PSD می‌باشد، که در سال ۲۰۱۰ توسط شاهسوند و همکاران [۱۹] ارائه شده است. بر اساس این روش، مقدار کل ماده جذب شده، روی کلیه سطوح متخلخل موجود در جامد به صورت رابطه (۱۰) بیان می‌شود [۱۹]:

$$\psi(P_i) = \frac{C_{\mu}(P_i)}{C_{\mu s}} = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \theta(P_i, r) f(r) dr \quad (10)$$

که در آن $C_{\mu}(P_i)$ مقدار جذب شده در یک فشار معین، $C_{\mu s}$ مقدار جذب شده در فشار اشباع، $\theta(P_i, r)$ ایزوترم موضعی جذب (تابعی از فشار و اندازه حفره r)، $f(r)$ نیز PSD جامد متخلخل می‌باشد. برای بدست آوردن PSD، به طور کلی از دو روش مستقیم و روش معکوس استفاده می‌شود. در روش مستقیم با داشتن ایزوترم

داخلی مولکول (شاخصه‌ای از جذب)، و σ_{NN} قطر مولکول می‌باشد. برای اثر متقابل بین کربن و نیتروژن در حفرات که به شکل شکاف در نظر گرفته شده‌اند، رابطه زیر پیشنهاد شده است [۱۶]:

$$U_{CN}(Z) \begin{cases} = U_1(Z) + U_1(W - Z) & 0 < Z < W \\ = \infty & otherwise \end{cases} \quad (6)$$

$$U_1(Z) = 2\pi\epsilon_{CN} \sigma_{CN}^2 \rho_C \Delta \left[0.4 \left(\frac{\sigma_{CN}}{Z} \right)^4 - \frac{\sigma_{CN}^4}{3\Delta(Z + 0.61\Delta)^2} \right] \quad (7)$$

که در آن ϵ_{CN} و σ_{CN} به ترتیب پارامتر مربوط به انرژی و اندازه اثر متقابل کربن - نیتروژن ρ_C چگالی اتم کربن در گرافیت، Δ فاصله بین صفحات گرافیت از هم می‌باشند. مقدار ρ_C و Δ از ساختار گرافیت بدست می‌آید. ($\rho_C = 114 \text{ nm}^{-3}$, $\Delta = 0.335 \text{ nm}$) مقدار کل ماده جذب شده بر روی کربن متخلخل را می‌توان به صورت زیر بیان کرد (با فرض این که جذب شدن در حفرات از اندازه آن‌ها مستقل باشد) [۱۷]

$$N(P) = \int_{H_{min}}^{H_{max}} f(h) \rho(h, P) dH \quad (8)$$

که در آن $N(P)$ حجم جذب شده (که تابعی از فشار می‌باشد)، H_{max} و H_{min} شعاع کوچکترین و بزرگترین حفره حاضر در جاذب، $\rho(H, P)$ چگالی مولی نیتروژن در فشار P می‌باشد. $f(H)$ هم توزیع اندازه حفرات (تابعی از پهنای حفره) می‌باشد. در این روش، مدل منحصر به فرد تکدمای حفرات $(\rho(H, P))$ ، از مدل مولکولی جذب نیتروژن که بر اساس چگالی غیر موضعی می‌باشد، بدست می‌آید [۷].

۲-۳ روش HK

این روش نظری، در سال ۱۹۸۳ توسط هروت^۱ و کاوازو^۲ [۱۸] به منظور دستیابی به PSD یک جاذب، با ایزوترم معین ارائه شده است. این روش، یک ارتباط ساده بین فشار نسبی (که در آن حفره پر می‌شود) و اندازه حفره، برقرار می‌کند. با استفاده از استدلال‌های

1. Horvath
2. Kawazoe

معادله (۱۲) را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\psi(P_i) = \sum_{j=1}^{M(P_i)} f(r_j) \times \left(\frac{r_{j+1} - r_{j-1}}{2} \right) \quad (14)$$

$$i=1,2,3,\dots,N$$

که در آن r_j بین صفر و $r_K(P_i)$ تغییر می کند. همچنین $M(P_i)$ تعداد تقسیمات انجام شده بین $r_K(P_{i-1})$ و $r_K(P_i)$ می باشد.

رابطه (۱۵) شکل ماتریسی رابطه (۱۱) را نشان می دهد:

$$R \cdot \underline{f} = \underline{\psi} \quad (15)$$

رابطه (۱۵) را می توان به صورت رابطه زیر باز نویسی کرد:

$$\begin{bmatrix} \Delta r_1 & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \Delta r_1 & \Delta r_2 & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Delta r_1 & \Delta r_2 & \dots & \dots & \Delta r_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_1(r) \\ f_1(r) \\ \dots \\ \dots \\ f_n(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \dots \\ \dots \\ \Psi_N \end{bmatrix} \quad (16)$$

که در آن $f_i(r)$ یک ماتریس ستونی است که PSD بین $r_K(P_i)$ و $r_K(P_{i-1})$ را نشان می دهد. همچنین Δr_i به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\Delta r_i = \frac{r_K(P_i) - r_K(P_{i-1})}{M(P_i)} \quad (17)$$

برای حل معادله (۱۴) نیاز به حل کردن یکسری معادلات خطی به صورت رابطه (۱۸) می باشد.

$$(R^T R) \underline{f}_\lambda = P^T \Psi \quad (18)$$

در خیلی از موارد ماتریس $R^T R_{M \times M}$ یک ماتریس نامناسب یا نزدیک به تکین می باشد، که باعث می شود جواب مستقیم معادله (۱۴) یک جواب نوسانی را به همراه داشته باشد.

جذب، توابع توزیع $(f(r))$ مختلف به صورت حدس و خطا امتحان می شوند، تا که زمانی Ψ مناسب بدست آید. اما در روش معکوس $f(r)$ به طور مستقیم محاسبه خواهد شد، که با استفاده از روش SHN1 بر همین اساس می توان PSD را محاسبه کرد. البته چون در رابطه (۱۰) نیاز به ایزوترم می باشد. لذا می توان از رابطه (۱۱) جهت تعیین PSD اقدام نمود. مقدار کل ماده جذب شده روی یک جامد متخلخل، در فشار P_i برای حفرات استوانه ای که قبل از عمل میعان، لایه ای به ضخامت t روی دیواره های حفرات جذب شده است، به صورت رابطه (۱۱) بیان می شود [۲۰]:

$$\psi(P_i) = \int_0^{r_K} f(r) dr + t \int_{r_K(P_i)}^{r_{max}} \frac{2f(r)}{r} dr \quad (11)$$

که t را می توان با استفاده از روابط مختلف ارائه شده محاسبه کرد، که برخی از آنها در مرجع [۲۱] ارائه شده است. اما چون در روش SHN1 مقدار t ناچیز فرض شده است، لذا رابطه (۱۱) به صورت رابطه (۱۲) نوشته می شود:

$$\psi(P_i) = \int_0^{r_K(P_i)} f(r) dr \quad (12)$$

که r_K از رابطه کلون بدست می آید:

$$r_K(P_i) = \frac{v_M \sigma \cos \theta}{RTL \ln\left(\frac{P_0}{P_i}\right)} \quad (13)$$

در این رابطه σ کشش سطحی جذب شونده، v_M حجم مولی مایع، θ زاویه تماس می باشند، که این اطلاعات در جدول (۱) آمده است:

جدول ۱- پارامترهای استفاده شده در رابطه کلون [۱۹]

توضیحات	نماد	واحد	مقدار
کشش سطحی N_2	σ	N / m	8.72×10^{-3}
حجم مولی N_2 مایع	v_M	$m^2 / gmol$	3.468×10^{-5}
زاویه تماس	θ	-	0

باید به ازای مقادیر مختلف λ ، $CV(\lambda)$ رسم شود، مقدار بهینه λ نقطه‌ای است که در آن $CV(\lambda)$ به کمترین مقدار خود می‌رسد.

۲-۵ بررسی روش SHN1

برای بررسی صحت روش، ابتدا چند تابع مشخص به عنوان ورودی به روش داده می‌شود، سپس خروجی روش، که همان f_λ در معادله (۱۸) می‌باشد، به همراه تابع ورودی رسم می‌شود. اگر خروجی بر ورودی منطبق باشد، صحت روش تصدیق شده است. توابعی که در این قسمت مورد استفاده قرار گرفته اند، در جدول (۲) آمده‌اند. این توابع به عنوان توابع فرضی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نمودار مربوط به این توابع نیز در شکل (۲) نشان داده شده است. روند محاسبات به این صورت می‌باشد که، ابتدا یک مجموعه داده به عنوان $\frac{P_0}{P_i}$ در نظر گرفته می‌شود. این داده‌ها بین صفر و یک می‌باشند و به صورت غیر یکنواخت (با فاصله‌های متفاوت) تقسیم‌بندی شده‌اند. با در دست داشتن این مقادیر، $r_K(P_i)$ محاسبه خواهد شد. از طرفی با مشخص بودن تابع ورودی با استفاده از رابطه (۱۲)، ماتریس Ψ بدست خواهد آمد. با استفاده از مقادیر $r_K(P_i)$ ماتریس R نیز محاسبه خواهد شد. در نتیجه f_λ از معادله (۱۹) بدست خواهد آمد، که همان PSD می‌باشد. با استفاده از کدنویسی در نرم‌افزار PSD، MATLAB بدست آمده در شکل‌های (۲) و (۳) رسم شده‌اند.

همانند روش‌های استفاده شده در گذشته می‌توان مرتبه‌ای از خطی سازی را برای حل این معادله استفاده کرد. لذا معادله (۱۸) را می‌توان به صورت زیر باز نویسی کرد:

$$((R^T R) + \lambda B^T B) \underline{f}_\lambda = R^T \Psi \quad (19)$$

که به λ تراز خطی‌سازی گفته می‌شود. اگر مرتبه اول خطی‌سازی مدنظر باشد، ماتریس B به صورت زیر خواهد بود:

$$\begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

برای بدست آوردن مقدار بهینه λ می‌توان از رابطه زیر استفاده کرد [۲۲]:

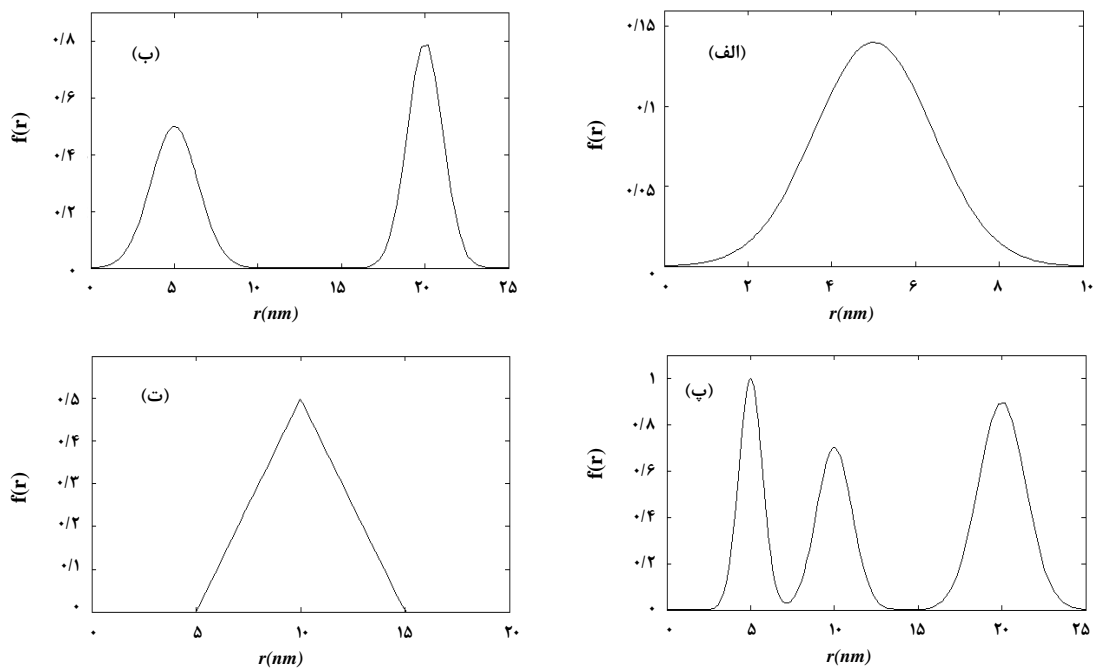
$$CV(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{K=1}^N \left[\frac{e_K^T [I_N - H(\lambda)] \Psi}{e_K^T [I_N - H(\lambda)] e_K} \right] \quad (20)$$

$$H(\lambda) = R(R^T R + \lambda B^T B)^{-1} R^T \quad (21)$$

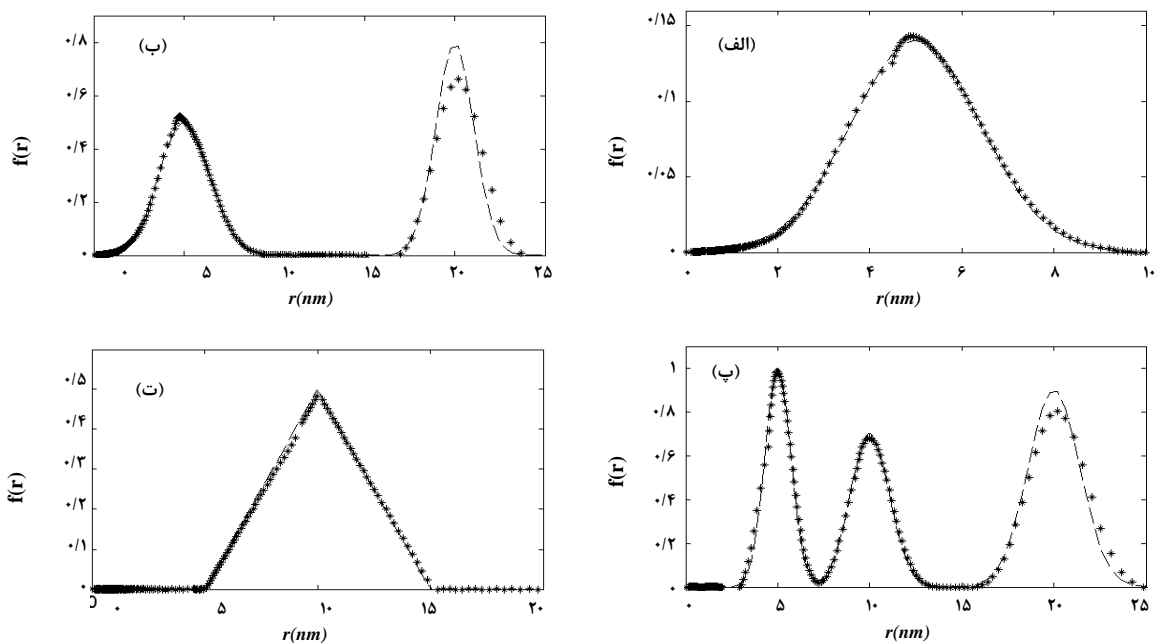
که در آن e_K یک بردار بوده، که به غیر از درایه K ام که یک می‌باشد، همه درایه‌های آن صفر هستند.

جدول ۲- معادلات مربوط به توابع استفاده شده در قسمت بررسی روش SHN1 [۱۹]

فرمول تابع	
$f(r) = 0.14 \exp(-[(r-5)/2]^2)$	الف
$f(r) = 0.5 \exp(-[(r-5)/4]^2) + 0.8 \exp(-[(r-20)/1.5]^2)$	ب
$f(r) = \exp(-[(r-25)]^2) + 0.7 \exp(-[(r-10)/1.5]^2) + 0.9 \exp([[(r-20)/2]^2)$	پ
$\begin{cases} f(r) = 0.1r - 0.5 & 5 \leq r \leq 10 \\ f(r) = -0.1r + 1.5 & 10 \leq r \leq 15 \end{cases}$ در غیر این صورت $f(r) = 0$	ت



شکل ۲- چهار تابع فرض شده که به ترتیب جدول (۲) آورده شده‌اند



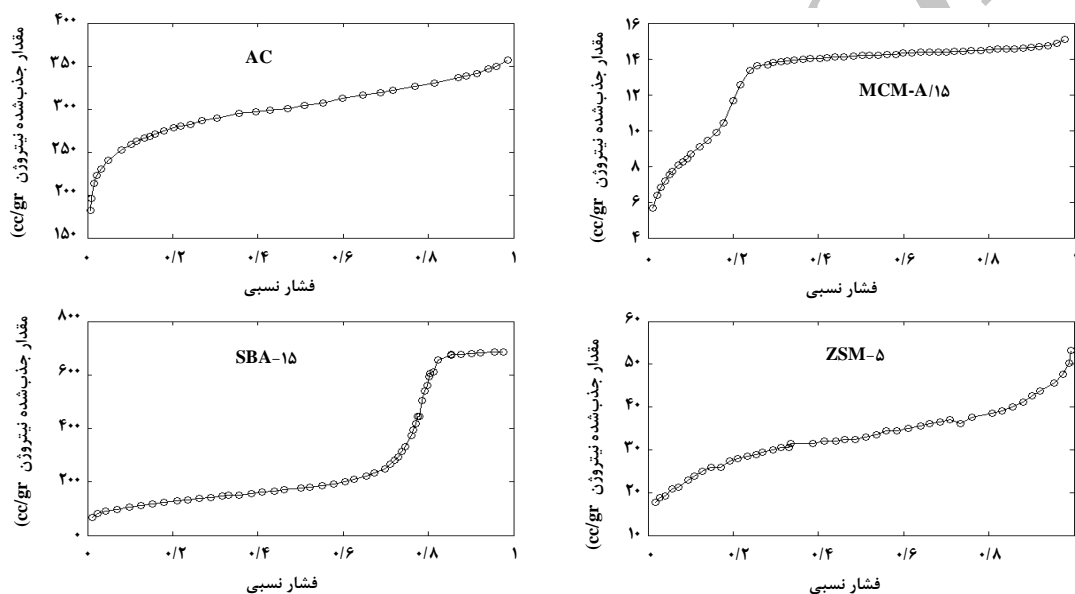
شکل ۳- مقایسه تابع داده شده و نتیجه بدست آمده از روش SHN1 مرتبه اول ورودی (---) خروجی (***)

همانطور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، نقاط ستاره‌دار (که مربوط به پاسخ بدست آمده از روش SHN1 می‌باشند) مطابقت خوبی با نمودار خط‌چین (که توابع داده شده به روش می‌باشند) از خود نشان داده‌اند. در ادامه از روش SHN1 و روش‌های گفته شده در ابتدای مقاله، جهت تعیین PSD چهار جاذب تعیین شده، استفاده شده است. اسامی این جاذب‌ها به همراه مرجعی که جاذب از آن گرفته شده، در قسمت بعد آمده است. تکدمای مربوط به این جاذب‌ها نیز، در شکل (۴) رسم شده است.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

به منظور بررسی نحوه عملکرد روش‌های مذکور، چهار جاذب زیر از

مراجع مختلف انتخاب شده‌اند.
 1- AC (گرفته شده از مرجع [۶])
 2- MCM-41/A (گرفته شده از مرجع [۲۳])
 3- SBA-15 (گرفته شده از مرجع [۲۴])
 4- ZSM-5 (گرفته شده از مرجع [۲۴])
 همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، تکدمای جذب نیتروژن دردمای ۷۷K برای جاذب‌های مذکور رسم شده است. به غیر از جاذب شماره ۳، که یک جاذب مزوپور محسوب می‌شود (با توجه به شکل ایزوترم) بر اساس نوع ایزوترم بدست آمده از این جاذب‌ها، پیش‌بینی می‌شود که بقیه جاذب‌ها در گروه جاذب‌های میکروپور قرار بگیرند.

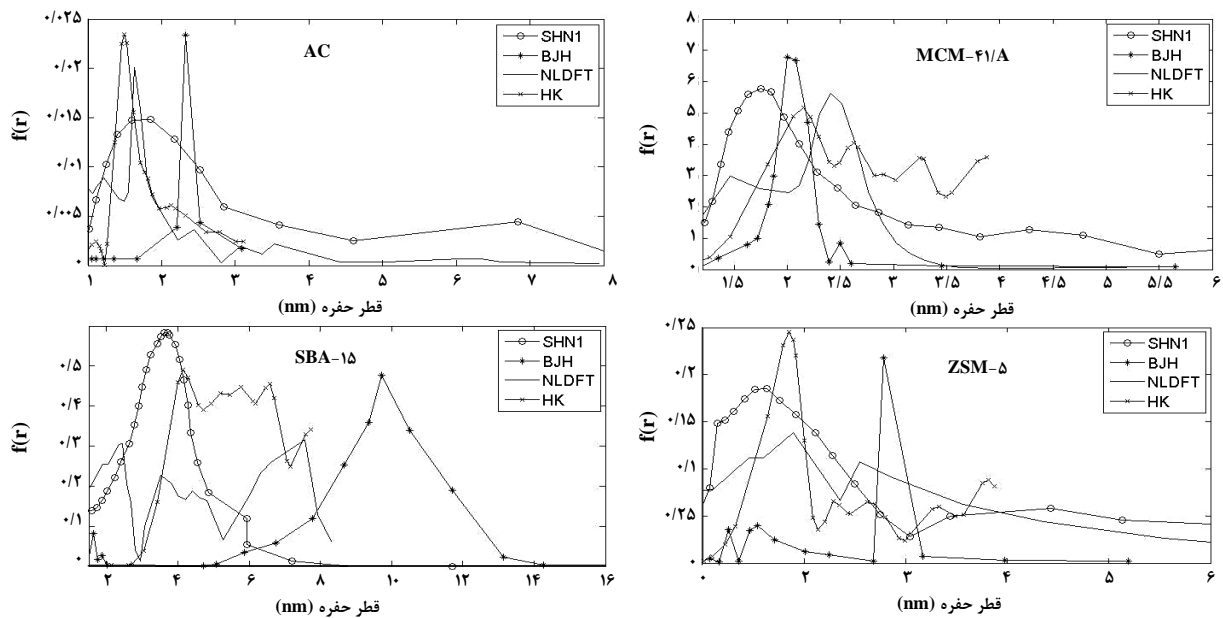


شکل ۴- تکدمای جذب نیتروژن در دمای ۷۷K مربوط به جاذب‌های انتخاب شده (AC از [۶]، MCM از [۲۳]، SBA و ZSM از [۲۴])

جدول ۳- مقایسه پاسخ‌های خروجی با مقدار گزارش شده در مرجعی که جاذب از آنها انتخاب شده است

قطر گزارش شده در مرجع (mm)	HK	NLDFT	BJH	SHN1	روش جاذب
۱/۹ [۶]	۱/۵	۱/۷	۲/۲	۱/۹	AC
۲/۴ [۲۳]	۲/۲	۲/۵	۲	۱/۸	MCM-41/A
۸ [۲۴]	۴/۲	۷/۸	۹/۹	۳/۹	SBA-15
۱/۸ [۲۴]	۱/۸	۱/۹	۲/۸	۱/۷	ZSM-5

* این مقادیر محل بیشینه تابع $f(r)$ را گزارش می‌کنند.



شکل ۵- توزیع اندازه حفرات جاذب‌های انتخاب شده با استفاده از روش‌های SHN1, NLDFT, BJH, HK

جذب و خود جاذب نیازمند بوده اما در مقابل برای مواد مزوپور پاسخ‌های نسبتاً دقیقی را ارائه می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، برخی از روشهای تخمین توزیع اندازه حفرات مواد متخلخل مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از این روش‌ها PSD مربوط چهار جاذب صنعتی بدست آمد. روشهای زیادی جهت تعیین توزیع اندازه حفرات جامدهای متخلخل وجود دارد، که بر اساس نوع جامد و نوع اطلاعاتی که در اختیار می‌باشد، می‌توان از این روش‌ها استفاده کرد. با استفاده از عملیات جذب نیتروژن در دمای ۷۷K بر روی یک جاذب و بدست آوردن تکدمای جذب و یا دفع، می‌توان به PSD مربوط به آن جاذب دست پیدا کرد. روش BJH از ابتدایی‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها می‌باشد که با استفاده از آن، می‌توان در گستره وسیعی اندازه حفره PSD را تعیین کرد. برای تعیین PSD جاذب‌های مزوپور روش NLDFT توصیه می‌شود، چرا که دقت این روش برای این نوع از جاذب‌ها در مقایسه با روش‌های دیگر بالاتر می‌باشد، همچنین پاسخ‌های بدست آمده از روش SHN1 برای جاذب‌های میکروپور از دقت خوبی برخوردارند، علاوه بر این بدلیل ساده بودن این روش و نیازمندی کمتر آن به اطلاعات پیچیده باعث

در شکل (۵)، PSD مربوط به چهار جاذب انتخاب شده، رسم شده است، که برای رسم این شکل و بدست آوردن توزیع اندازه حفرات، از برنامه نویسی در نرم‌افزار Matlab R2009a استفاده شده است.

همانطور که در جدول (۳) نشان داده شده است، در مورد جاذب‌های میکروپور اختلاف زیادی بین پاسخ خروجی از روش‌های مختلف دیده نمی‌شود، اما در مورد جاذب مزوپور SBA-15 این گفته صحیح نمی‌باشد، که می‌توان این موضوع را ناشی از در نظر نگرفتن ضخامت مربوط به جذب، قبل از میعان، در روش SHN1 دانست، که باعث می‌شود بیشینه مقدار $f(r)$ در قطر کمتری از حفره اتفاق بیفتد. لازم به ذکر است که در روش SHN2 پارامتر t در محاسبه $r_K(P_i)$ استفاده شده است، که باعث شده تا این روش پاسخ بهتری در تعیین PSD از خود نشان دهد [۱۹].

برتری روش SHN1 نسبت به روش‌های دیگر در جاذب‌های میکروپور مشهود می‌باشد، زیرا این روش با استفاده از کمترین اطلاعات فیزیکی در رابطه با جاذب و جذب شونده و سرعت زیاد در محاسبات می‌تواند PSD را تعیین کند. اما برای جاذب‌های مزوپور استفاده از روش SHN1 به دلیل در نظر نگرفتن ضخامت مربوط به قبل از میعان موینگی و داشتن خطا، پیشنهاد نمی‌شود. روش NLDFT یک روش پیچیده است که اطلاعات زیادی را از مکانیزم

- [3] Do, D. D., "Adsorption analysis: equilibria and kinetics". London, Imperial College Press, vol. 2, (1998).
- [4] Jaroniec, M., Madey, R., "Physical adsorption on heterogeneous solids". Elsevier Science Publishers, Amsterdam, New York, (1988).
- [5] Nguyen, C., Do, D. D., Do, H. D., "Characterization of micro-mesoporous carbon media", Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects 187, 51-71, (2001).
- [6] Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P., "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms", Journal of the American Chemical Society 73, 373-380, (1951).
- [7] Zhang, B., Zheng, J. M., Wang, Ryu, Z., "Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT", Carbon 37, 1257-1264 (1999).
- [8] Lasia, A., Dion, F., "The use of regularization methods in the deconvolution of underlying distributions in electrochemical processes", Journal of Electroanalytical Chemistry 475, 28-37, (1999).
- [9] Nieszporek, K., Podko'scielny, P., Szabelski, P., "Adsorption from aqueous phenol solutions on heterogeneous surfaces of activated carbons-comparison of experimental data and simulations", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 277, 52-58, (2006).
- [10] Podko'scielny, P., Nieszporek, K., "Heterogeneity of activated carbons in adsorption of phenols from aqueous solutions-comparison of experimental isotherm data and simulation predictions", Applied Surface Science 253, 3563-3570, (2006).
- [11] Do, D. D., Gunkoa, V. M., "Characterisation of pore structure of carbon adsorbents using regularization procedure", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 193, 71-83, (2001).
- [12] Terzyk, A. P., Do, D. D., Kaneko, K., Jaroniec, M., Kowalczyk, P., "Improvement of the Derjaguin-Broekhoff-de Boer theory for capillary condensation/evaporation of nitrogen in mesoporous systems and its implications for pore size analysis of MCM-41 silica and related materials", Langmuir 21, 1827-1833, (2005).
- [13] Wheeler, A. "Presentation at Catalysis Symposia, Gibson Island A. A. S. Conferences", June, (1946).
- [14] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., "Adsorption by Powders and Porous Solids", Academic Press, London, (1999).
- [15] Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B., Quirke, N., "A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements", Carbon, 27-853, (1989).
- [16] Lastoskie, C., Keith, E., Suzuki, M., Quirk, N., Balbuena, P. B., "Fundamentals of adsorption", Tokyo, Kodansha, 27, (1993).
- [17] Kruk, M., Jaroniec, M., Berezniński, Y., "Adsorption study of porous structure development in carbon blacks" J. Colloid Interface Science, 182-282, (1996).
- [18] Horvath, G., Kawazoe, K., "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon", J. Chem. Eng. Jpn. 16, 470, (1983).

می‌شود تا این روش به عنوان گزینه مناسب برای جاذب‌های میکروپور معرفی شود.

فهرست علائم و نشانه‌ها

حجم گاز جذب شده در فشار اشباع جاذب	V_s
حجم گاز جذب شده در فشار P	V
شعاع بحرانی	r_{p_n}
ضخامت چند لایه ایجاد شده در فشار P	T
حجم مویبندی داخلی	V_{K_2}
حجم حفره	V_{P_2}
قطر مولکول	σ_{NN}
پارامتر مربوط به انرژی‌بیرایاثر متقابل کربن-نیتروژن	ϵ_{CN}
پارامتر مربوط به اندازه برای اثر متقابل کربن-نیتروژن	σ_{CN}
چگالی اتم کربن در گرافیت	ρ_C
فاصله بین صفحات گرافیت	Δ
عدد آوگادرو	N_{Av}
فاصله بین مولکول گاز و اتم جاذب	δ
مقدار جذب شده در یک فشار معین	$C_\mu(p_i)$
مقدار جذب شده در بیشترین فشار	$C_{\mu s}$
توزیع اندازه حفرات جاذب	$f(r)$
کشش سطحی جذب شونده	σ
حجم مولی مایع	U_M
زاویه تماس	θ
تراز خطی‌سازی	λ

مراجع

- [1] Everett, D. H., Rudzinski, W., "Adsorption of gases on heterogeneous surfaces". New York, Academic Press, (1992).
- [2] Zgrablich, G., Steele, W. A., Rudzinski, W., "Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces" Amsterdam, Elsevier, (1997).

- [19] Shamsavand, A., NiknamShahrak, M., "Direct pore size distribution estimation of heterogeneous nano-structured solid adsorbents from condensation data: Condensation with no prior adsorption", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 378, 1–13, (2011).
- [20] Nguyen, C., Do, D. D., "A new method for the characterization of porous materials", *Langmuir* 15, 3608–3615, (1999).
- [21] Shamsavand, A., NiknamShahrak, M., "Direct pore size distribution estimation of heterogeneous nano-structured solid adsorbents from condensation data (Part II: condensation with a prior adsorption layer)", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, under review, *Chemical Engineering Journal* 171, 69–80, (2011).
- [22] Golub, G. H. , Van Loan, C. G., "Matrix Computations", third ed., Johns Hopkins University Press, Baltimore, (1996).
- [23] Zukal, A., "Adsorption and pore condensation of krypton on mesoporous silica at 77 K", *Microporous and Mesoporous Materials* 92, 220–226, (2006).
- [24] Groen, J. C., Peffer, L. A. A., Perez-Ramirez, J., "Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials .Pitfalls and limitations in gas adsorption data Analysis", *Microporous and Mesoporous Materials* 60, 1–17, (2003).

Archive of SID