

## بررسی استفاده از مدل BET در فرایندهای سطحی و کاتالیزور

مسعود نهالی<sup>۱</sup>، محسن پادروند<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> هیات علمی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده علوم پایه، بابل

<sup>۲</sup> هیات علمی دانشگاه مراغه، دانشکده علوم پایه، مراغه

نام و نشانی ایمیل نویسنده مسئول:

مسعود نهالی

[masoud.nahali@gmail.com](mailto:masoud.nahali@gmail.com)

### چکیده

مدل‌های جذبی مختلفی برای محاسبه سطح مؤثر کاتالیزور در شیمی سطح و مهندسی شیمی استفاده می‌شوند که هر کدام توانایی مختلف و عیب بسته به نوع کاتالیزور و جذب شیمیایی دارند. در این مقاله نشان داده می‌شوند که به‌طور کلی روش BET نسبت به روش لانگمیور از دقت بالاتری در پیش‌بینی خاصیت هندسی کاتالیزور دارد. در ضمن هر دوی این روشها داری خطا هستند و این خطا مخصوصا در مواردی که تخلخل میکرو داریم واضح تر می‌شود. به همین علت در انجام کارهای تجربی قبل از استفاده و مقایسه روشهای مختلف برای اندازه‌گیری مساحت سطح باید شرایط جذب و نوع نمودار جذب را تعیین و بعدا روش مناسب را انتخاب کرد.

**واژگان کلیدی:** جذب سطحی، ایزوترم، مدل، BET، سطح.

## مقدمه

عمده‌ترین مصرف کاتالیزورها در صنعت نفت در دو فرایند کراکینگ (شکستن مولکول‌های درشت به کوچک) و رفرمینگ (دوباره بازآرایی و ترکیب مولکول‌هایی برای تولید) می‌باشد. در صنعت نفت بیشتر از کاتالیزورهای زیگلر-ناتا، کاتالیزورهای فلزی و ارگانومتالیک استفاده می‌شود. در واحدهای پتروشیمی فرایندهای کاتالیزوری نسبت به فرایندهای صنعت نفت، حجم خیلی کمتری را اشغال می‌کنند ولی محصولات فوق‌العاده مهم و بسیار متنوعی تولید می‌کنند مانند تولید پلی اتیلن و اتیلن، تولید پروپین، هیدروژن زدایی از پارافین‌های خطی، تولید سیکلو هگزان. در آگروز اتومبیل‌ها بستری از فلزات جامد مثل Pt و ترکیب‌های متنوعی از فلزات واسطه روی پایه آلومینات قرار گرفته و هیدروکربن‌های مضر مثل CO و غیره را جذب می‌کند و بعضاً به CO<sub>2</sub> تبدیل می‌کنند. جذب سطحی فرآیندی است که در جریان آن مولکولها یا گازها به سطح جسمی جامد می‌چسبند. به عنوان مثال زغال به عنوان یک ماده جاذب برای گازهای زیان آور بکار می‌رود. در جذب سطحی فیزیکی معمولی، مولکولها، بوسیله نیروهای واندروالسی ضعیف به سطح ماده جاذب، گیر می‌کنند. بنابراین مولکولهایی از گاز که جذب سطحی شده‌اند، تا همان حد تحت تاثیر قرار گرفته‌اند که گویی مایع شده باشند. ولی در جذب سطحی شیمیایی، مولکولهای جذب شده، با پیوندهایی که قابل مقایسه با پیوندهای شیمیایی است، به سطح ماده کاتالیزور نگه داشته می‌شوند. در فرایند تشکیل پیوند با ماده جاذب، مولکولهایی که بطور شیمیایی جذب شده‌اند، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می‌شوند و ممکن است فرکانسهای ارتعاشی آنها تغییر کند. پیوندهای درون بعضی از مولکولهای کشیده و ضعیف و حتی پیوند بعضی از آنها شکسته می‌شوند. جذب سطحی فیزیکی در پایین تر از نقطه ی جوش جذب‌شونده اتفاق می‌افتد ولی در جذب سطحی شیمیایی، جذب در دماهای بالاتر نیز می‌تواند اتفاق افتد. جالب است که در جذب سطحی فیزیکی با افزایش فشار جسم جذب‌شونده مقدار جذب در واحد سطح افزایش می‌یابد ولی در جذب سطحی شیمیایی با افزایش فشار جسم جذب‌شونده، مقدار جذب در واحد سطح کاهش می‌یابد. لانگمویر [1] مدلی برای پدیده ی جذب سطحی و بخصوص پدیده ی جذب سطحی شیمیایی ارائه کرد و توانست به توضیح نظری ساده ولی مهمی درباره ی منحنی ایزوترم جذب سطحی دست یابد. وی فرض کرد هیچ برهمکنشی بین مولکولهای جذب شده وجود ندارد و جامد نیز سطحی یکنواخت دارد. او همچنین فرض کرد مولکولها در مکانهای خود ثابت هستند و تنها یک لایه از مولکولها در جذب شرکت می‌کنند. این مدل مناسب بررسی هندسی کاتالیزورها نیست و به همین دلیل در این مقاله مدل BET معرفی میشود که نه تنها قادر است سطح مؤثر کاتالیزورها را محاسبه کند بلکه بساری از اشکالات روش لانگمویر را ندارد. در این مقاله جزییات بنیادی و کاربردهای مهندسی و مزایای مدل BET به‌طور کامل بررسی می‌شود.

## تئوری

دو عامل مهم که منجر به خاصیت کاتالیزوری می‌شود عبارتند از هندسه و دیگری ساختار الکترونی. منظور از هندسه این است که ممکن است سطح در دسترس به ماده شیمیایی مانند کربن فعال خیلی زیاد باشد و این فضای زیاد باعث بروز خاصیت کاتالیزوری می‌شود. ایزوترم‌های مختلفی وجود دارد که می‌توان از آنها برای اندازه‌گیری این سطح مؤثر استفاده کرد. بیشترین استفاده در متون علمی از ایزوترم لانگمویر و BET انجام شده است.

ایزوترم جذب سطحی لانگمویر خیلی رایج است. زیرا هم امکان بهینه کردن آن با معادلات ریاضی برای تعمیم به دولایه بودن امکان پذیر است و هم نیازی به غلظت جذب کننده در معادلات (برعکس معادلات فروندلیش) نمی‌باشد. مدل BET در جذب سطحی مواد جامد مطرح می‌شود. یکی از کاربردهای مهم این تئوری توضیح رفتار مولکول‌های گاز در پدیده جذب سطحی بر روی سطوح جامد است. همچنین از این روش برای محاسبه سطح ویژه مواد جاذب سطحی استفاده می‌شود. نام این تئوری از حرف اول نام سه دانشمند به نام‌های استیون برونار، پاول هیوج ایمت، و ادوارد تله از دانشگاه واشنگتون آمریکا که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است [2]. این تئوری که شکل توسعه یافته تئوری لانگمویر است بر اساس فرضیات لانگمویر بنا شده‌اند که عبارت‌اند از: سطح جسم جامد یک سطح همگن است، یعنی از یک نوع ماده تشکیل شده و تعداد مشخصی مکان برای جذب بر روی سطح وجود دارد. هر مکان بیشتر از یک مولکول جذب نمی‌کند، در چنین شرایطی یک تک لایه از مولکولها بر روی سطح جسم جامد جذب خواهد شد. مولکول‌های گاز جذب شده در فاز بخار یک رفتار ایده‌آل دارند یعنی هیچ برهمکنشی بین مولکول‌های گاز باهم و با سطح جاذب وجود ندارد. فرایند جذب همانند یک فرایند تعادل مشابه میعان شدن و دفع مولکول‌های گاز بر روی سطح جسم جامد در نظر گرفته می‌شود.

## نتایج

معادله لانگمیور ابتدا برای گازها ارائه گردید و سپس در مطالعات خاکشناسی رواج یافت و بر اساس سه فرض ارائه شد: ۱- انرژی جذب در تمام مکان های جذب یکسان می باشد بعبارت دیگر جاذب دارای سطح همگن بوده و دارای یک نوع مکان جذبی است. ۲- جذب در مکان های خاصی اتفاق می افتد و مولکول ها و یا یون های جذب شده بر هم اثر متقابل ندارند. ۳- حداکثر مقدار قابل جذب بصورت تک لایه ای از ماده جذب سطحی شونده می باشد. این مدل توسط ایروین لانگمیور در سال ۱۹۱۶ توسعه یافته است. در این مدل معادله جذب به صورت  $A-^* \rightleftharpoons A+^*$  در نظر گرفته می شود که در آن A جذب شونده، \* جاذب و  $A-^*$  سیستم جاذب-جذب شونده است. معادلات جذب به صورت زیر است:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ads} &= \Gamma_{des} & (1) \\ k_a P_A (N(1-\theta_A)) &= k_d N \theta_A & (2) \\ k_a/k_d &= K_A & (3) \\ \theta_A &= K_A / (1+K_A) & (4) \end{aligned}$$

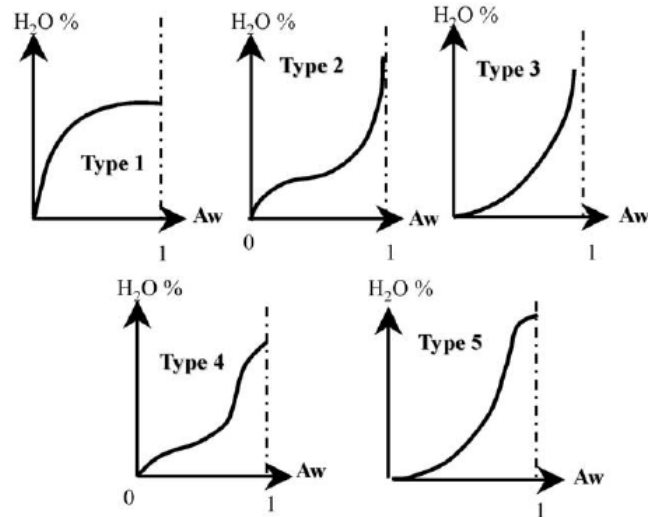
در این معادلات سرعت های رفت و برگشت در فرایند جذب و واجذب مساوی قرار داده شده تا پوشش سطحی ( $\theta$ ) را بر اساس ثابت تعادل واکنش بدست آورد. نکته مهم در فرایندهای سطحی این است که تمام حالت ها یک ارزش در نظر گرفته شده اند درحالی که این همگنی در واقعیت کمتر مشاهده می شود. نکته بعدی که در مهندسی شیمی اهمیت دارد این است که  $\Gamma_{des}$  و  $\Gamma_{ads}$  تابع  $\theta_A$  می باشند درحالی که در مدل لانگمیور در نظر گرفته نشده است. نکته مهم دیگر که در متون و مقالات کمتر به آن اشاره شده است این است که جابجایی سطحی در نظر گرفته نشده است. در واقعیت یه مولکول ممکن است از جایی واجذب و در مکان دیگری جذب شود. طبق بررسی ما این مدل در فشارهای پایین خوب جواب می دهد همچنین در فشارهای خیلی زیاد چون تقریباً سطح پر شده است باز هم خوب جواب می دهد. بیشتر استفاده صنعتی در شیمی و مهندسی شیمی در فشارهای متوسط است که مدل لانگمیور جواب نمی دهد.

برای حل بهتر مسایل مهندسی شیمی و شیمی سطح مدل BET معرفی شد که بسیاری از مشکلات را حل کرد. یکی از نکات مهم این مدل این بود که قبل از اینکه سطح کاملاً پر شود مولکول هایی روی مولکول های دیگر می توانند جذب شوند حتی قبل از اینکه سطح کاملاً پر شود. پس تمایز خوبی در اینجا ایجاد شده است و ۲ نوع  $\Delta H$  داریم که یک نوع آن بسیار نزدیک به انتالپی مایع شدن است و برای جذب یک مولکول روی مولکول دیگر استفاده می شود. این مدل را به صورت زیر می توان نشان داد:

$$\begin{aligned} \frac{V}{V_m} &= \frac{cx}{(1-x)(1+(c-1)x)} & (1) \\ x &= \frac{P}{P_0} & (2) \\ c &= \exp\left(\frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT}\right) & (3) \end{aligned}$$

که در این معادلات  $V$  و  $V_m$  به ترتیب حجم گاز جذب شده برای پوشاندن یک لایه و حجم گاز جذب شده می باشد. انتالپی شماره ۱ برای جذب شیمیایی و انتالپی شماره ۲ برای جذب یک مولکول روی سر مولکول دیگر استفاده میشود که عددی بسیار نزدیک به انتالپی مایع شدن است. نکته بسیار جالب در این معادله این است که این تمایز بسیار جالب بین انتالپی ها را حذف کنیم و  $c$  را مساوی یک قرار دهیم به معادله لانگمیور می رسیم. یکی از مزایای مهم استفاده از BET این است که محدودیت های فشار کمتری نسبت به دو مدل قبلی دارد. برای اندازه گیری سطوح داخلی جامدها مثل سیمان می توان از این روش استفاده کرد [3,4]. مثلاً در مورد کربن فعال هم این روش استفاده شده است و تنها عیب آن این است که بیشتر از مقدار تجربی برآورد می کند. نکته بسیار مهم اینجاست که از این مدل می توان برای پیش بینی خواص کاتالیزوری که وابسته به هندسه است استفاده کرد.

برای اینکه مزایا و معایب این دو روش را در محاسبه سطح کاتالیزور دقیق تر مورد بررسی قرار دهیم شکل های استاندارد مختلف جذب را در شکل ۱ معرفی می کنیم. در نمودار اول مدل لانگمیور کاملاً معتبر است و برای فشارهای پایین و ضریب  $c$  بزرگ مدل BET هم خوب کار می کند. در نمودار ۲ و ۳ تقریباً مدل لانگمیور خطای قابل توجهی دارد ولی در نمودار ۲ این مزیت وجود دارد که به علت ناحیه نسبتاً مسطح می توان با استفاده از BET اقدام به اندازه گیری سطح کرد.



شکل ۱: انواع استاندارد جذب

در نمودار ۴ و ۵ به علت وجود حفره‌های مویین سطح اشباع‌شدگی در فشارهای پایین‌تری اتفاق می‌افتد. در ضمن نمودار ۴ نسبت به ۵ این مزیت را دارد که ناحیه‌ای در این نمودار نسبتاً مسطح است که می‌توان برای محاسبات تک لایه از آن استفاده کرد. مدل لانگمیور تک لایه را به عنوان حد جذب در نظر می‌گیرد در حالی که روش BET جذب‌های جزئی و چند لایه را هم می‌تواند در نظر بگیرد. به همین علت وقتی مدل لانگمیور را برای نمودار ۲ و ۴ استفاده کنیم به علت جذب چند لایه در این موارد میزان مساحت سطح بدست آمده توسط مدل لانگمیور در این نمودارها بیشتر از انتظار خواهد بود. به همین علت توصیه می‌شود در کارهای کاتالیزوری و شیمی سطح که نمودار جذب شبیه نمودارهای ۲ و ۴ هستند از مدل BET استفاده شود. باید خاطر نشان کرد در هر صورت هر دو روش دارای خطا هستند و این خطا در مواردی که تخلخل میکرو در جامد وجود داشته باشد و نمودار شبیه ۴ و ۵ بشود به شدت افزایش می‌یابد. باید خاطر نشان کرد که سطح مؤثر BET به‌طور معکوس وابسته به حجم مولی گاز جذب‌شونده و میزان جاذب است در حالی که سطح مؤثر لانگمیور به‌طور معکوس صرفاً وابسته به جرم مولی جذب‌شونده است.

### نتیجه گیری

در این مقاله دو روش عمده برای محاسبه سطح مؤثر کاتالیزور مورد بحث و بررسی قرار گرفت. مدل لانگمیور و BET می توانند هر دو برای این کار مورد استفاده قرار گیرند. به همین علت وقتی مدل لانگمیور را برای نمودارهای استاندارد ۲ و ۴ استفاده کنیم به علت جذب چند لایه در این موارد میزان مساحت سطح بدست آمده توسط مدل لانگمیور در این نمودارها بیشتر از انتظار خواهد بود. به همین علت توصیه می شود در کارهای کاتالیزوری و شیمی سطح که نمودار جذب شبیه نمودارهای ۲ و ۴ هستند از مدل BET استفاده شود. باید خاطر نشان کرد در هر صورت هر دو روش دارای خطا هستند و این خطا در مواردی که تخلخل میکرو در جامد وجود داشته باشد و نمودار شبیه ۴ و ۵ بشود به شدت افزایش می یابد.

### سپاسگزاری

از دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل به خاطر کمک های لازم سپاسگزاریم.

#### منابع و مراجع

- [1] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40, 1361, 1918.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
- [3] A. Connelly, Laboratory Techniques, Science, 2017.
- [4] H. Kweon, M. Deo, Fuel, 188, 39, 2017.