

مرور مزیت و عیب مدل های مختلف جذب سطحی

مسعود نهالی^۱، علی مهبری^۲

^۱ هیات علمی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده علوم پایه، بابل

^۲ هیات علمی دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده علوم پایه، بابل

نام و نشانی ایمیل نویسنده مسئول:

مسعود نهالی

masoud.nahali@gmail.com

چکیده

مدل های جذبی مختلفی در فرایندهای سطحی استفاده می شوند. انتخاب مدل مناسب برای فرایندهای شیمی و مهندسی شیمی بستگی به محدوده فشار و موضوع مورد مطالعه دارد. در این خصوص انواع مدل های مرسوم در این مقاله مورد بررسی قرار گرفته و برای کارهای مختلف مدل مناسب پیشنهاد شده است. مدل لانگمیور در فشارهای بالا و پایین جواب های مناسبی می دهد در حالی که مدل فرویندلیش در فشار محدوده فشار متوسط و محدود خوب جواب می دهد و در فشار بالا دچار مشکل می شود. در نهایت مدل BET معرفی می شود که معادله پیچیده تری دارد ولی اشکالات و ابهامات دو روش قبلی را ندارد و می توان در بعضی محاسبات مربوط به کاتالیزور از آن بهره گرفت.

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

مقدمه

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 زیان‌آور بکار می‌رود. در جذب سطحی فیزیکی معمولی، مولکول‌ها، به وسیله 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 به طور 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 پایین‌تر از نقطه‌ی جوش جذب شونده 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 جذب شونده مقدار جذب در واحد سطح افزایش می‌یابد ولی در جذب سطحی شیمیایی با افزایش فشار جسم جذب شونده، مقدار جذب در واحد سطح کاهش می‌یابد. لانگمویر [1] مدلی برای پدیده‌ی جذب سطحی و بخصوص پدیده‌ی جذب سطحی شیمیایی ارائه کرد و توانست به توضیح نظری ساده ولی مهمی درباره‌ی 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. هدف از نوشتن این مقاله بررسی عمیق تر مدل‌های ایزوترم جذبی در فرایند‌های سطحی، فرایند‌های شیمیایی، و امکان استفاده و کاربرد آن‌ها در مهندسی شیمی است.

تئوری

ایزوترم جذب سطحی لانگمویر خیلی بهتر و رایج‌تر 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. به عنوان مثال در کروماتوگرافی جذب سطحی ایزوترم فروندلیش اصلاً استفاده نمی‌شود و فرآیند جذب به بهترین صورت با معادله‌ی لانگمویر توصیف می‌شود. ایزوترم‌های جذب لانگمویر مقدار کمی جذب یک لایه از مولکول‌ها را بر روی جاذب به صورت تابعی از غلظت ماده‌ی جذب شده در محلولی که حاوی آن است به دست می‌دهد و در معادلات بهینه شده، حتی جذب‌های دولایه‌ای را می‌تواند بدست آورد.

معادله بعدی فروندلیش است که بصورت تجربی به دست و معمولاً برای پردازش داده‌های آزمایشی با معادله این معادله از طریق برنامه‌های کامپیوتری عمل می‌کنیم و یا با گرفتن لگاریتم معادله را به صورت خطی استفاده می‌کنیم. این ایزوترم اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط هربرت فروندلیش [2] ارائه شده است. این معادله بصورت $\theta_A = a \cdot P^{1/n}$ بیان می‌شود که n عددی بزرگتر از واحد و a یک عدد ثابت است. بر خلاف مدل جذب لانگمویر که در آن تغییرات انتالپی جذب مستقل از کسر پوششی است، در ناحیه‌ای که ایزوترم فروندلیش معتبر باشد، آنتالپی جذب تابعی خطی از $\ln \theta$ است.

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 تیلر از دانشگاه واشنگتن آمریکا که این تئوری را در سال ۱۹۳۸ ارائه کرده بودند، گرفته شده است [3]. 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 لانگمویر ابتدا برای گازها ارائه گردید و سپس در مطالعات خاکشناسی رواج یافت و بر اساس سه فرض ارائه شد: ۱- انرژی جذب در تمام مکان‌های جذب یکسان می‌باشد بعبارت دیگر جاذب دارای سطح همگن بوده و دارای یک نوع مکان جذبی است. ۲- جذب در مکان‌های خاصی اتفاق می‌افتد و مولکول‌ها و یا یون‌های جذب شده بر هم اثر متقابل ندارند. ۳- حداکثر مقدار قابل جذب بصورت تک لایه‌ای 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:

$$\Gamma_{ads} = \Gamma_{des} \quad (1)$$

$$k_a P_A (N(1-\theta_A)) = k_d N \theta_A \quad (2)$$

$$k_a/k_d = K_A \quad (3)$$

$$\theta_A = K_A / (1 + K_A) \quad (4)$$

در این معادلات سرعت های رفت و برگشت در فرایند جذب و واجذب مساوی قرار داده شده تا پوشش سطحی (θ) 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 در حالی که این همگنی در واقعیت کمتر مشاهده می شود. نکته بعدی که در مهندسی شیمی اهمیت دارد این است که Γ_{des} و Γ_{ads} تابع θ_A می باشند در حالی 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 به 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.

اگر شرایط حدی رو به معادله لانگمیور اعمال کنیم می توانیم ببینیم که در فشارهای بسیار بالا و بسیار پایین مدل فرویندلش کاملاً برقرار است و مزیت مدل فرویندلش این است که در فشارهای حد وسط می توانیم با انتخاب n مناسب جواب های بهتری از مدل لانگمیور در فرایندهای صنعتی بدست بیاوریم.

$$x/m = kP^{1/n} \quad (1)$$

$$\log x/m = \log K + (1/n) \log P \quad (2)$$

که x و m به ترتیب جرم جذب شونده و جاذب هستند. همانطور که مشاهده می شود در فشار پایین میتوان $1/n=1$ قرار داد و کسر پوششی مسلماً طبق تجربه به طور خطی افزایش می یابد. در فشارهای بالا میتوان $1/n=0$ قرار داد و به حد اشباع معادله تجربی رسید. ولی مشکل اینجاست که در شبیه سازی فرایندهای سطحی باید یک n انتخاب کنیم و مسلماً این کار با فیت کردن خواهد بود و بنیاد تئوری خوبی برای این مدل برای اصلاح و بهبود وجود ندارد. محاسبات ما نشان می دهد که مانند مدل قبلی k و n وابسته به دما هستند و در شبیه سازی هایی که انجام داده میشود بهتر است در دمای ثابت و رنج فشار بسیار محدود باشد. مشکل اساسی بعدی در استفاده از این مدل این است که در پیش بینی فشارهای بالا دچار مشکل میشود چون تنها راه ممکن قرار دادن ضریب n مساوی بی نهایت است که بقیه مدل سازی را دچار اشکال می کند.

در نهایت 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 ΔH 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:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1+(c-1)x)} \quad (1)$$

$$x = \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

$$c = \exp\left(\frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT}\right) \quad (3)$$

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 [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.

نتیجه گیری

هدف از این مقاله این بود که مزایا و معایب مدل های کلاسیک جذب سطحی و کاربرد آنها در علوم مهندسی شیمی و شیمی سطح بیان شود و راه را برای استفاده هوشمندانه از آنها در کارهای تجربی باز کند. در روشهای ذکر شده مدل لانگمیور اساس تئوری خوبی داشت و در فشارهای بالا و پایین قابل استفاده بود. مدل فرویندلش تجربی بود و اساس تئوری نداشت در فشارهای بالا خوب نبود ولی در فشارهای متوسط و محدوده ی کم میتواندست جوابهای قابل قبولی بدهد. در نهایت در مدل BET در محدوده فشارهای معمولی جواب بهتری می داد و رنج وسیع تری از محدوده فشار را پوشش می داد ولی معادله پیچیده تری داشت. مزیت مهم دیگر این روش نسبت به روشهای دیگر این بود که قادر به پیش بینی خواص کاتالیزوری هندسی بود.

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] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, 1926.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
- [4] A. Connelly, Laboratory Techniques, Science, 2017.