

مقایسه مدل‌های HK، DA و DS در تعیین توزیع اندازه حفرات جاذب‌های کربنی ریز حفره با استفاده از جذب دی اکسید کربن

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۸/۱۰ ؛ تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۹/۲۹

پژوهش نفت

سال بیست و یکم
شماره ۶۸
صفحه ۴۳-۳۲، ۱۳۹۰

عباس آل‌غفوری^۱، محمد مهدیارفر^{۲*}، علی مهاجری^۲، محسن محسن‌نیا^۱ و مرتضی اصغری^۱

۱-دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی

۲- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده گاز

Mahdyarfarm@ripi.ir

مقدمه

جاذب‌های کربنی نظیر کربن فعال و غربال‌های مولکولی کربن به‌طور گسترده در بسیاری از فرآیندها استفاده می‌شوند که از این میان می‌توان به رنگ‌زدایی محلول‌ها، بازیافت حلال‌ها، حذف مواد آلی فرار، جداسازی و خالص‌سازی گازها اشاره کرد [۱]. استفاده بهینه جاذب‌ها، نیازمند شناسایی ساختار تخلخل آنها می‌باشد. با توجه به توسعه جاذب‌های جدید برای جداسازی گازها در فرآیندهای مختلف شیمیایی، مسأله تخمین دقیق توزیع اندازه حفرات مواد ریزحفره به شدت مورد توجه قرار گرفته است. دلیل این امر را می‌توان به وابستگی زیاد ویژگی‌های جذب و انتقال این جاذب‌ها به ساختار و اندازه حفرات آن‌ها نسبت داد.

تکنیک‌های آزمایشگاهی زیادی برای تعیین توزیع اندازه حفرات توسعه داده شده است که یکی از کارآمدترین روش‌ها، تفسیر داده‌های جذب توسط جاذب‌ها است. زیرا رفتار جذب یک جاذب کاملاً با ساختار تخلخل آن در ارتباط است. یکی از روش‌های کاملاً شناخته شده در این

چکیده

در این مقاله، ایزوترم جذب دی اکسید کربن در دمای ۲۷۳ K بر روی پنج جاذب کربنی تجاری، به روش حجمی اندازه‌گیری شده است. در ادامه به کمک داده‌های تعادلی جذب، توزیع اندازه حفرات این جاذب‌ها، با سه مدل DA، DS و HK تعیین و مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد، هر چند متوسط قطر حفرات به دست آمده از این مدل‌ها، تقریباً یکسان است ولی این مدل‌ها توزیع اندازه حفرات متفاوتی را ارائه می‌کنند. در ادامه نتایج حاصل از آنالیز عکس‌های HRTEM یکی از نمونه‌ها با نتایج مدل‌های مذکور، مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان خطای متوسط برای مدل‌های HK، DA و DS به ترتیب برابر ۲/۰۴، ۲/۷۳ و ۱/۴۲ می‌باشد. بنابراین مدل DS به‌عنوان مدل برتر جهت تعیین توزیع اندازه حفرات معرفی می‌شود و مدل DA از نظر دقت پیش‌بینی، در رتبه آخر قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: جاذب کربنی، ایزوترم جذب، توزیع اندازه حفرات، مدل HK، مدل DA، مدل DS

حاصل از شبیه‌سازی مونت کارلو تقریباً یکسان می‌باشد. در این مقاله ایزوترم جذب دی اکسید کربن در دمای ۲۷۳ K برای چند جاذب کربنی ریزحفره اندازه‌گیری شده و توزیع اندازه حفرات آنها به کمک سه روش DA، HK و DS تعیین و مقایسه شده است. در پایان به کمک مقایسه با نتایج تفسیر عکس HRTEM، بهترین روش انتخاب شده است. لازم به ذکر است که مقایسه این روش‌ها بر اساس جذب دی اکسید کربن در دمای ۲۷۳ K، پیش از این صورت نگرفته است. همچنین استفاده از عکس HRTEM برای مقایسه نتایج این روش‌ها یک تکنیک جدید محسوب می‌شود.

تئوری

مدل HK

این مدل تئوری که توسط هوروس^۱ و کاوازو^۲ [۲۶] توسعه داده شده، براساس پرشدن تدریجی ریزحفرات جاذب با افزایش جذب شونده استوار است. این مدل انرژی آزاد جذب را به کمک برهم‌کنش‌های لنارد - جونز به انرژی برهم‌کنش مولکول‌های جذب شونده در حفره مرتبط می‌سازد. به‌علاوه در این مدل فرض شده است که برای هر فشار نسبی ماده جذب شونده، فقط حفرات با اندازه‌های کوچک‌تر از یک اندازه خاص پر می‌شوند [۲۲]. معادله زیر رابطه اولیه برای مدل HK می‌باشد:

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = U_0 + P_a \quad (1)$$

در رابطه بالا R ثابت گازها، T دمای جذب، P/P₀ فشار نسبی و U₀ و P_a به ترتیب نشان‌دهنده انرژی‌های برهم‌کنش بین جاذب - جذب شونده و جذب شونده - جذب شونده می‌باشند.

هوروس و کاوازو این انرژی‌های برهم‌کنش برای مولکول‌های جذب شده را به‌صورت زیر بیان نمودند:

حوزه، روشی است که در سال ۱۹۳۸ توسط برونر^۱، امت^۲ و تالر^۳ پیشنهاد شده، و به روش BET معروف است. در این روش بر اساس رفتار جذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ K، اطلاعات با ارزشی از تخلخل جاذب به‌دست می‌آید [۱]. بعضی از جاذب‌های کربنی ریزحفره نظیر غربال‌های مولکولی کربنی و همچنین بعضی از کربن فعال‌ها، دارای بخش زیادی حفره در محدوده حفره‌های فوق ریز (حفره‌های کوچک‌تر از ۰/۷ nm) هستند. سرعت گاز نیتروژن در دمای ۷۷ K بسیار پایین بوده و قادر به نفوذ در این حفرات نمی‌باشد. لذا روش استاندارد BET قادر به تعیین توزیع اندازه حفرات آنها نخواهد بود [۲-۴]. به همین دلیل تلاش‌های بسیاری برای یافتن جذب شونده‌های مناسب صورت گرفته است. مارش^۴ و وین جونز [۵] در سال ۱۹۶۴ برای اولین بار پیشنهاد استفاده از دی‌اکسیدکربن در دمای ۲۷۳ K را دادند. پس از آن محققان بسیاری جهت تعیین مشخصات جاذب‌های ریزحفره از جذب دی‌اکسیدکربن در این دما استفاده کرده‌اند [۶-۱۵]. از طرفی برای تعیین توزیع اندازه حفرات به کمک ایزوترم جذب، به مدل‌های فیزیکی خاصی نیاز است که برای این منظور در جاذب‌های ریزحفره، روش‌های مختلفی نظیر DA، HK و DS به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶-۲۵].

راسل^۵ و لوان^{۱۶} [۱۶] برای کربن فعال تجاری BPL، جذب نیتروژن در دمای ۷۷ K را اندازه‌گیری کرده و توزیع اندازه حفرات آن را با روش‌های مختلفی از جمله HK و DS تعیین نمودند، نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که روش‌های مختلف، توزیع اندازه حفرات متفاوتی را خواهد داشت.

والادارس^۷ و همکارانش [۱۷] با اندازه‌گیری جذب نیتروژن در دمای ۷۷ K برای چندین کربن فعال، توزیع اندازه حفرات را با روش‌های HK و DS ارائه نموده و در ادامه به کمک شبیه‌سازی به روش مونت کارلو، نتایج به‌دست آمده را با هم مقایسه کردند. این محققان نشان داده‌اند که روش‌های مختلف، توزیع اندازه حفرات متفاوتی را نشان می‌دهند و میزان انحراف توزیع اندازه حفرات به‌دست آمده از هر دو روش HK و DS با نتایج

1. Brunauer
2. Emmett
3. Teller
4. Marsh
5. Russell
6. Levan
7. Valladares
8. Horvath
9. Kawazoe

θ نسبت V به V_0 تعریف می‌شود و مقدار k برای دی‌اکسیدکربن $3/145 \text{ KJ.nm}^3.\text{mol}^{-1}$ گزارش شده است [۲۹].

مدل DS

این مدل براساس تئوری پر شدگی حجم ارائه شده توسط دوبینین و رادشکوویچ می‌باشد که توسط استووکلی^۶ و همکارانش [۱۸] توسعه داده شده است. در این روش فرض می‌شود که تخلخل‌های ریز، ترکیبی از دسته حفرات متفاوت هستند که جذب موضعی در هر دسته می‌تواند با معادله DA توصیف شود. توان معادله DA، در این مدل ۳ در نظر گرفته می‌شود.

برای حفرات شکافی شکل، توزیع اندازه حفرات به وسیله ایزوترم جذب تعمیم یافته^۷ به صورت زیر تخمین زده می‌شود [۱۸]:

$$N(P) = \int_{L_{Min}}^{L_{Max}} \theta(P, L) f(L) dl \quad (۷)$$

که $N(P)$ مقدار جذب شده در فشار P می‌باشد که به صورت آزمایشگاهی اندازه‌گیری شده است. $\theta(P, L)$ ایزوترم موضعی و $f(L)$ تابع توزیع اندازه حفرات می‌باشد. در روش استووکلی برای دسته حفرات متفاوت تابع توزیع گاما (γ) فرض شده که به صورت زیر بیان می‌شود [۱۸]:

$$f(L) = \frac{3V_0 a^m L^{3m-1} \exp(-aL^3)}{\Gamma(m)} \quad (۸)$$

که V_0 حجم ریزحفرات و ثوابت a و m به ترتیب مربوط به میانگین و پراکندگی توزیع می‌باشند.

آزمایشات

در این پژوهش پنج جاذب کربنی تجاری ریزحفره که شامل ۲ غربال مولکول کربنی و ۳ کربن فعال می‌باشند، مورد استفاده قرار گرفته است. هر دو غربال مولکول کربنی محصول شرکت تاکدا^۹ ژاپن است که با نام‌های تجاری

$$\varepsilon(z) = \frac{N_s A_s + N_A A_A}{2\sigma^4} \quad (۲)$$

که σ فاصله بین مولکولی در حالتی است که انرژی برهم‌کنش صفر است. N_A و N_s به ترتیب تعداد مولکول‌های جاذب و جذب شونده بر واحد سطح، z فاصله بین مولکول‌های جاذب و جذب شونده و A_s و A_A به ترتیب ثابت پراکندگی^۱ جاذب و جذب شونده می‌باشد. بنابراین مدل HK برای حفره شکافی شکل به صورت زیر به دست می‌آید [۲۲]:

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = N_{AV} \frac{N_s A_s + N_A A_A}{\sigma^4 (2d - 2d_0)} \times \quad (۳)$$

$$\left[\frac{\sigma^4}{3(2d - d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(2d - d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3d_0^3} + \frac{\sigma^{10}}{9d_0^9} \right]$$

مدل DA

برای جذب گازها و بخارات بر روی کربن‌های ریزحفره یک مدل تجربی براساس تئوری پر شدگی حجم^۲ توسط دوبینین^۳ و رادشکوویچ^۴ [۲۷] ارائه شده است که به منظور انعطاف‌پذیری بیشتر برای استفاده در اکثر مواد، این مدل تعمیم داده شد و مدل دوبینین-استاخوو^۵ [۲۸] به صورت زیر پیشنهاد شده است:

$$V = V_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (۴)$$

که V حجم جذب شده در فشار نسبی P/P_0 ، V_0 حداکثر حجم جذب شده (حجم ریزحفرات) و E انرژی مشخصه جذب می‌باشد. توان n به غیر یکنواختی توزیع اندازه ریزحفره بستگی دارد و پتانسیل جذب (A) به صورت $A = -RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$ تعریف می‌شود.

در این مدل فرض شده است که اختلاطی در فاز جذب شده صورت نمی‌گیرد و پتانسیل جذب در ریزحفرات به صورت زیر به شعاع ریزحفره مرتبط می‌شود [۲۸]:

$$A = \emptyset = \alpha C N r^3 = K r^3 \quad (۵)$$

که C مقداری ثابت، N تعداد اتم‌های جاذب در واحد حجم، r شعاع ریزحفره، α تابع محیط حفره، \emptyset پتانسیل جذب و k ثابت برهم‌کنش می‌باشد. بنابراین منحنی توزیع اندازه حفرات به صورت زیر خواهد بود [۲۹]:

$$\frac{d\theta}{dr} = \frac{dV}{dr} = 3nV_0 \left(\frac{k}{E} \right)^n r^{-(3n+1)} \exp \left[- \left(\frac{k}{E} \right)^n r^{-3n} \right] \quad (۶)$$

1. Dispersion Constants
2. Theory of Volume Filling
3. Dubinin
4. Radushkevich
5. Astakhov
7. Stoeckli
8. generalized adsorption isotherm (GAI)
9. Takeda

نمونه در معرض گاز قرار می‌گیرد. با جذب گاز، فشار سیستم کاهش یافته و پس از رسیدن به نقطه تعادل فشار ثابت می‌شود. با معلوم بودن حجم اجزای سیستم، تغییرات فشار گاز به تغییرات تعداد مول گاز جذب شونده تبدیل می‌شود. بدین ترتیب تعداد مول گاز جذب شونده به ازای گرم جاذب در هر فشار تعادلی محاسبه و ترسیم می‌گردد. قابل ذکر است که این ایزوترم‌ها از فشار ۰/۱ بار تا حدود ۳۰ بار اندازه‌گیری شده است.

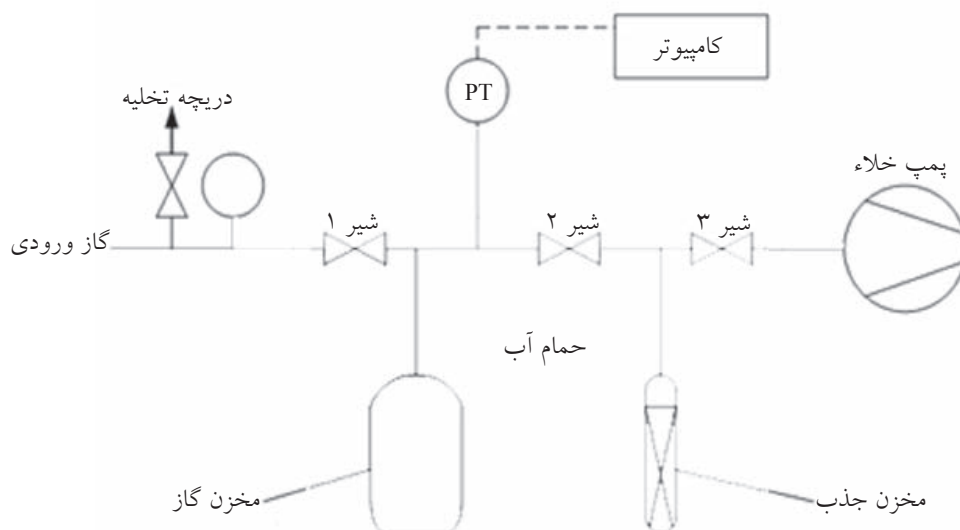
نتایج و بحث

ایزوترم‌های جذب دی‌اکسید کربن

شکل ۲ ایزوترم‌های جذب دی‌اکسید کربن اندازه‌گیری شده در دمای ۲۷۳ K را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشخص است، ایزوترم حاصل شده برای تمامی نمونه‌ها از نوع I است که نشان‌دهنده وجود ریزحفرات در نمونه‌ها می‌باشد [۲۲]. لازم به ذکر است که جذب نیتروژن نیز بر روی نمونه‌های غربال مولکول کربنی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد این نمونه‌ها قادر به جذب نیتروژن نمی‌باشند. لذا اندازه‌گیری جذب دی‌اکسید کربن جهت تعیین توزیع اندازه حفرات آنها، الزامی است.

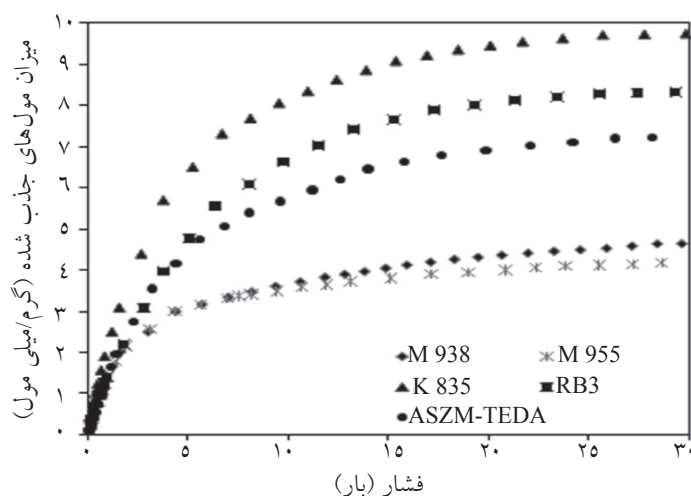
M ۹۳۸ و M ۹۵۵ شناخته می‌شود. سه کربن فعال به کار گرفته شده که محصول شرکت‌های سیلکربن^۱ آلمان، نوریت^۲ آمریکا و کالگن^۳ آمریکا می‌باشند به ترتیب با نام‌های تجاری RB3، K835 و ASZM-TEDA معرفی می‌گردند.

ایزوترم‌های جذب دی‌اکسید کربن در دمای ۲۷۳ K، برای هر پنج جاذب به روش حجمی و به وسیله دستگاه موجود در پژوهشگاه گاز پژوهشگاه صنعت نفت اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده، این دستگاه دارای دو مخزن گاز و جاذب، حمام آب و پمپ خلاء می‌باشد و برای ثبت فشار از یک سنسور فشار با دقت ± 0.1 بار (محصول شرکت آلکاتل^۴ فرانسه) استفاده می‌شود. در این سیستم، ابتدا جرم معینی از نمونه (حدود ۲ gf) در دمای 300°C به مدت ۲ ساعت، تحت خلاء حرارت داده می‌شود تا کلیه گازهای جذب شده بر روی آن دفع گردد. سپس مخزن محتوی نمونه و همچنین مخزن گاز جذب شونده در یک حمام با دمای ثابت ۲۷۳ K قرار داده می‌شود. برای اندازه‌گیری میزان جذب نمونه در هر فشار و ترسیم ایزوترم جذب، ابتدا به کمک شیر ۱ فشار مخزن گاز را تنظیم کرده، سپس با باز کردن شیر ۲



شکل ۱- نمایی از دستگاه اندازه‌گیری ایزوترم جذب به روش حجمی

1. Silcarbon
2. Norit
3. Calgon
4. Alkatel



شکل ۲- ایزوترم جذب دی اکسید کربن نمونه‌ها در دمای ۲۷۳ K

بر این، نتایج نشان می‌دهد که هرچند متوسط قطر حفرات در مدل‌های مختلف، تقریباً یکسان است ولی این مدل‌ها توزیع متفاوتی را ارائه می‌نمایند. به عنوان مثال قطر متوسط حفرات به دست آمده براساس مدل‌های HK، DA و DS برای نمونه K ۸۳۵، به ترتیب برابر ۰/۸۹۶، ۰/۸۵۵ و ۰/۹ نانومتر می‌باشد.

توزیع اندازه حفرات برای نمونه‌های جاذب با مدل‌های HK، DA و DS محاسبه شده و در شکل‌های ۳ تا ۷ نشان داده شده است. مقادیر عددی پارامترهای لازم برای ترسیم این منحنی‌ها در جدول‌های ۱ تا ۳ ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل‌ها نیز مشخص است، حفرات نمونه‌ها همگی در محدوده ریزحفرات توزیع گردیده است که نتایج به دست آمده در شکل ۲ را تأیید می‌کنند. علاوه

جدول ۱- مقادیر پارامترهای لازم برای ترسیم توزیع اندازه حفرات با مدل HK

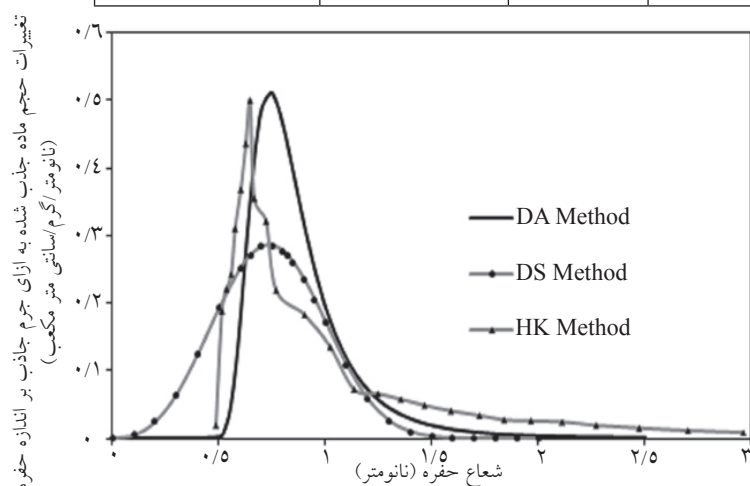
پارامتر	واحد	مقدار
N_{AV}	mole^{-1}	6.02×10^{23}
$A_4(\text{CO}_2\text{-Carbon})$	$(\text{gr.nm}^8.\text{s}^{-2})$	۰/۰۱۱
$A_5(\text{CO}_2\text{-Carbon})$	$(\text{gr.nm}^8.\text{s}^{-2})$	$1/59 \times 10^{-2}$
α_{CO_2}	cm^3	$2/56 \times 10^{-24}$
α_{Carbon}	cm^3	$1/02 \times 10^{-24}$
x_{CO_2}	cm^3	$3/5 \times 10^{-29}$
x_{Carbon}	cm^3	$13/5 \times 10^{-29}$
N_{CO_2}	mole/cm^2	$5/44 \times 10^{14}$
N_{Carbon}	mole/cm^2	$38/45 \times 10^{14}$
d_{CO_2}	nm	۰/۳۰۴
d_{Carbon}	nm	۰/۳۴

جدول ۲- پارامترهای معادله DA بر اساس داده‌های جذب CO₂

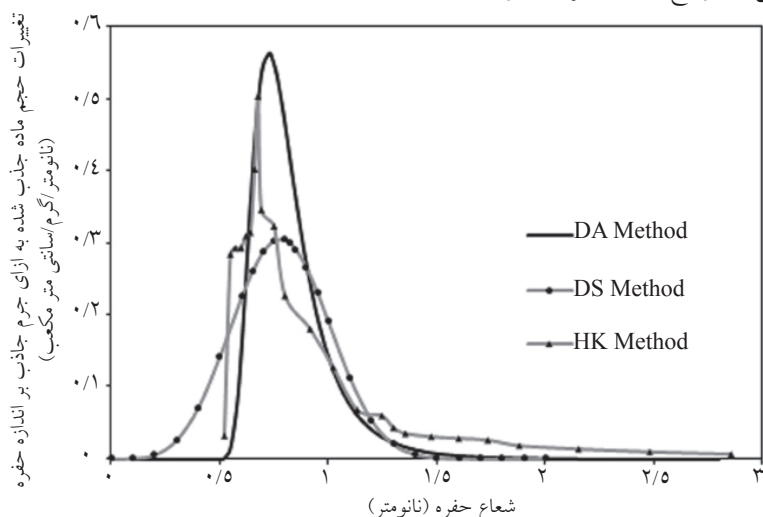
نمونه جاذب	n	V ₀ (cm ³ /gr)	E (kJ/mol)
M 938	۱/۷۶۴	۰/۱۹۶	۷/۱۸۱
M 955	۲/۱۳۵	۰/۱۷۶	۷/۶۸۸
K 835	۱/۷۹۷	۰/۴۱۹	۶/۴۲۴
RB3	۱/۸۵۰	۰/۳۶۶	۵/۹۲۶
ASZM-TEDA	۱/۹۶۰	۰/۳۱۱	۶/۲۵۲

جدول ۳- پارامترهای معادله DS بر اساس داده‌های جذب CO₂

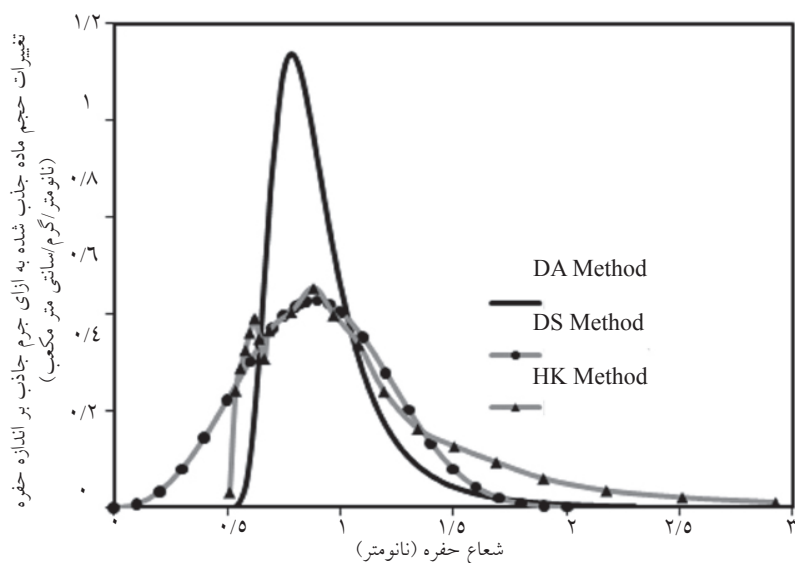
نمونه جاذب	V ₀ (cm ³ /gr)	a (nm ⁻³)	m
M 938	۰/۱۸۳	۲/۱۴۰	۱/۱۷۹
M 955	۰/۱۷۱	۳/۹۳۵	۱/۶۱۸
K 835	۰/۴۰۸	۱/۵۴۳	۱/۳۲۲
RB3	۰/۳۵۲	۱/۰۶۶	۱/۰۷۱
ASZM-TEDA	۰/۳۰۰	۱/۹۵۵	۱/۳۰۲



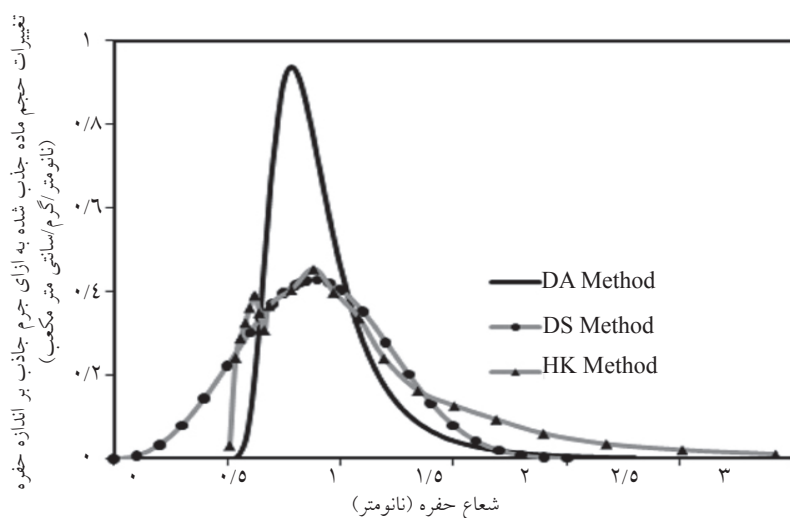
شکل ۳- توزیع اندازه حفرات نمونه M 938 با استفاده از سه مدل DA، DS و HK



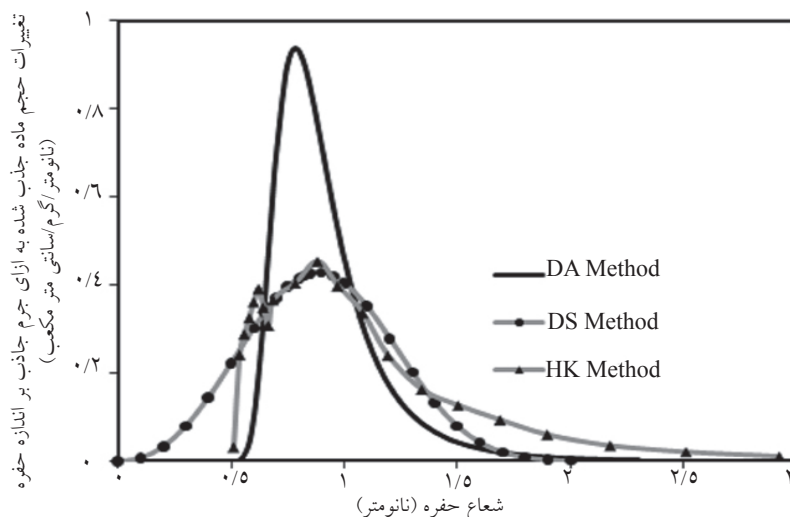
شکل ۴- توزیع اندازه حفرات نمونه M 955 با استفاده از سه مدل DA، DS و HK



شکل ۵- توزیع اندازه حفرات نمونه K 835 با استفاده از سه مدل DA، DS و HK



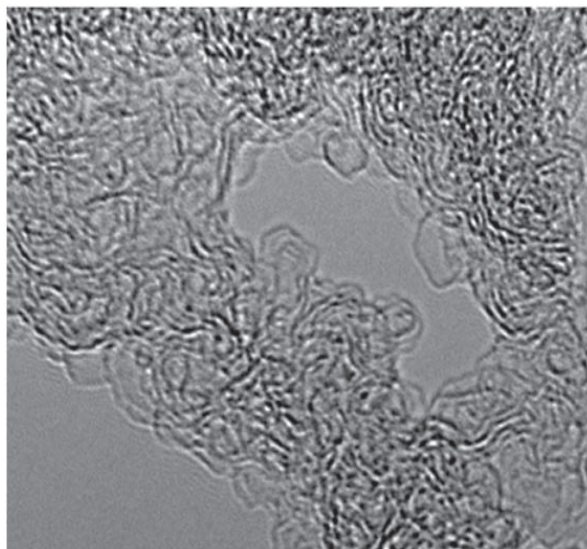
شکل ۶- توزیع اندازه حفرات نمونه RB3 با استفاده از سه مدل DA، DS و HK



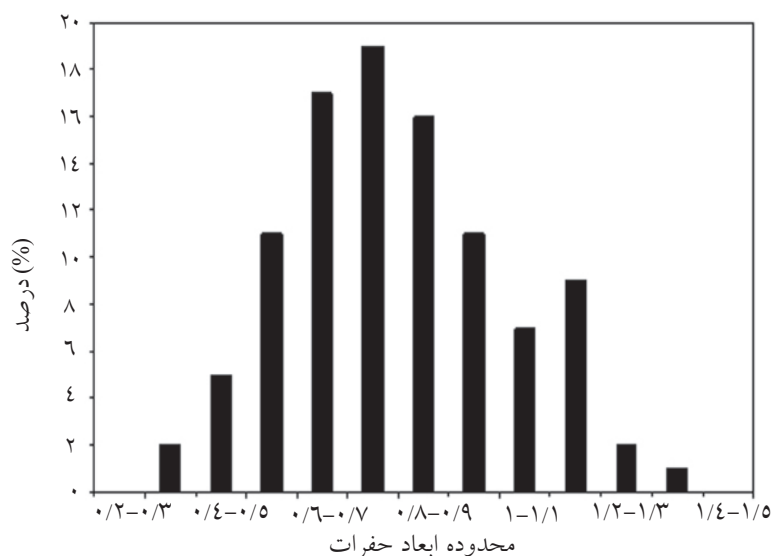
شکل ۷- توزیع اندازه حفرات نمونه ASZM-TEDA با استفاده از سه مدل DA، DS و HK

نتایج مقایسه انجام شده در شکل‌های ۱۰ تا ۱۲ ارائه گردیده است. به منظور مقایسه بهتر این مدل‌ها خطای متوسط محاسبه شده است. برای این منظور تفاضل مقادیر موجود بر روی محور عمودی در هر بازه، برای نتایج هر یک از مدل‌ها و آنالیز عکس HRTEM محاسبه و مجموع قدر مطلق آنها بر تعداد بازه‌ها تقسیم شده است. نتایج نشان می‌دهد که میزان خطای متوسط برای مدل‌های HK، DA و DS به ترتیب برابر $2/04$ ، $2/73$ و $1/42$ می‌باشد. بنابراین با توجه به این نتایج و همان‌طور که در این شکل‌ها نیز مشخص است، سازگاری نتایج حاصل از تفسیر عکس HRTEM با مدل DS بیشتر از مدل HK می‌باشد و مدل DA از این نظر در رتبه آخر قرار می‌گیرد. دلیل این امر را می‌توان در فرضیات این مدل‌ها جستجو کرد. در مدل DS حفرات به صورت دسته‌های مختلف با اندازه‌های متفاوت و یا به عبارت دیگر به صورت غیر همگن در نظر گرفته می‌شوند [۱۸]. در مدل HK با در نظر گرفتن نیروهای بین مولکولی، معادله ۳ جهت تعیین توزیع اندازه حفرات ارائه شده است. در این مدل فرض می‌شود که حفرات به صورت تدریجی پر می‌شوند، به این صورت که متناسب با هر فشار نسبی اعمال شده فقط حفرات با یک اندازه خاص و کوچک‌تر از آن پر شده‌اند [۳۰].

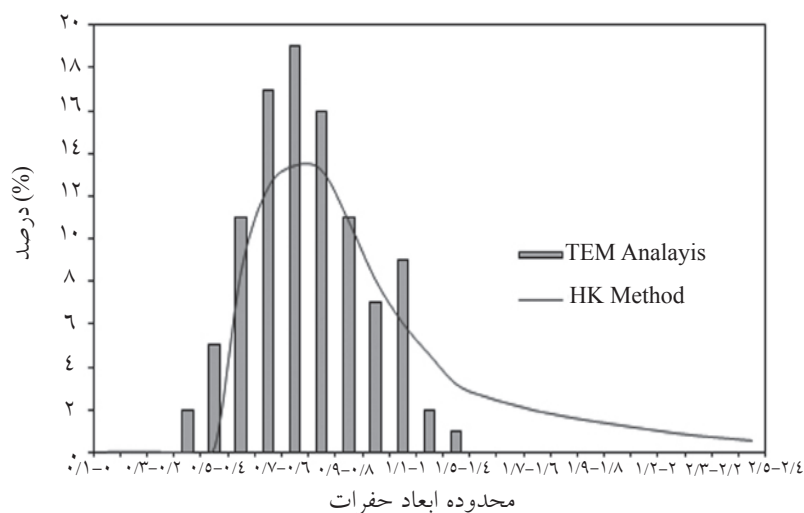
مقایسه توزیع اندازه حفرات با نتایج حاصل از عکس HRTEM جهت مقایسه توزیع اندازه حفرات به دست آمده از مدل‌های DA، DS و HK، از کربن فعال K 835 عکس HRTEM با کیفیت بسیار بالا تهیه گردید و آنالیزی با استفاده از نرم‌افزار اندازه‌گیری ریزساختار^۱ (شرکت نهمین پردازان آسیا، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران) بر روی آن انجام گرفت. این عکس در شکل ۸ نشان داده شده است. شکل ۹ توزیع اندازه حفرات به دست آمده از آنالیز عکس HRTEM را نشان می‌دهد. محور افقی نشان دهنده محدوده حفرات و محور عمودی درصد حفرات موجود در محدوده‌ها را نشان می‌دهد. به عنوان مثال با توجه به این شکل، ۱۷٪ از حفرات موجود در نمونه دارای اندازه‌ای بین $0/6$ تا $0/7$ نانومتر می‌باشند. از آنجایی که محور عمودی نمودار فوق با محور عمودی موجود در منحنی‌های مرسوم توزیع اندازه حفرات از نظر بعد متفاوت است، جهت مقایسه نتایج توزیع اندازه حفرات به دست آمده از هر سه مدل با شکل ۸، مساحت زیر منحنی‌های توزیع حاصل شده از این مدل‌ها در محدوده‌هایی به اندازه $0/1$ نانومتر محاسبه و به صورت درصدی از مساحت کل زیر نمودار در هر محدوده تعیین شده است.



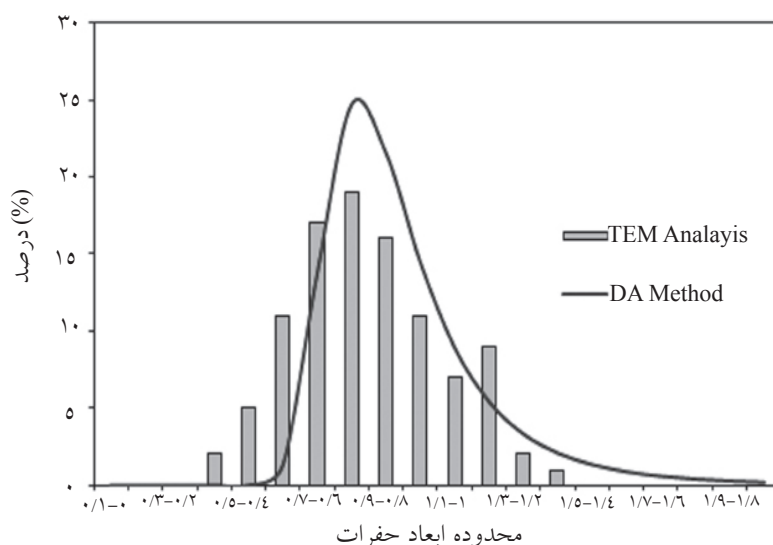
شکل ۸- عکس HRTEM از نمونه K 835



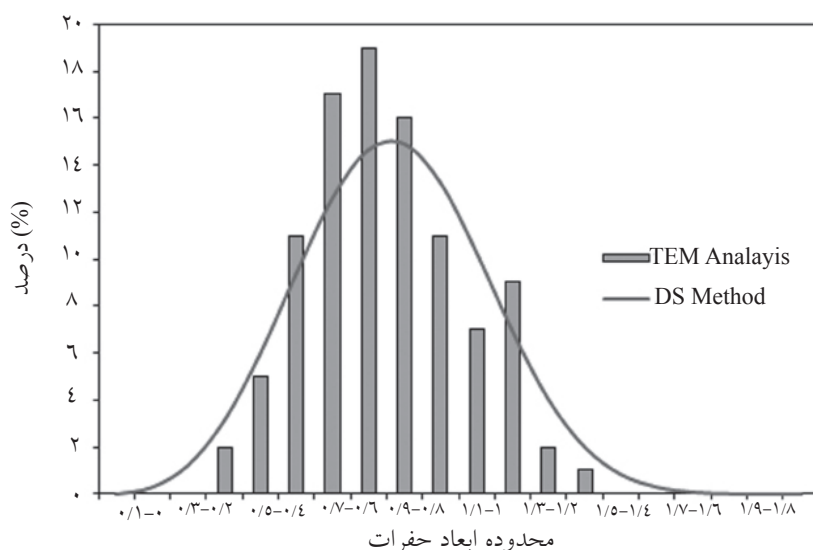
شکل ۹- توزیع اندازه حفرات به دست آمده از آنالیز عکس HRTEM برای نمونه K 835



شکل ۱۰- مقایسه توزیع اندازه حفرات به دست آمده از مدل HK، با آنالیز عکس HRTEM برای نمونه K 835



شکل ۱۱- مقایسه توزیع اندازه حفرات به دست آمده از مدل DA، با آنالیز عکس HRTEM برای نمونه K 835



شکل ۱۲- مقایسه توزیع اندازه حفرات به دست آمده از مدل DS، با آنالیز عکس HRTEM برای نمونه K 835

حفرات به دست آمده از مدل‌های DS، DA و HK تقریباً یکسان است ولی این مدل‌ها توزیع اندازه حفرات متفاوتی را ارائه می‌کنند. علاوه بر این، با توجه به نتیجه حاصل از تفسیر عکس HRTEM برای نمونه کربن فعال K 835 و مقایسه آن با نتایج به دست آمده از سه مدل به کار رفته در تعیین توزیع اندازه حفرات، به ترتیب مدل‌های DS و HK به عنوان مدل‌های برتر برای تخمین توزیع اندازه حفرات تعیین گردید و مدل DA در رتبه آخر قرار گرفت، که دلیل این امر، فرضیات به کار رفته در این مدل‌ها می‌باشد.

نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده و مطابق با آنچه در مراجع ۲ تا ۵ ذکر شده است، می‌توان نتیجه گرفت که برای جاذب‌های کربنی ریزحفره که قادر به جذب نیتروژن نیستند، استفاده از جذب دی اکسید کربن جهت تعیین توزیع اندازه حفرات آنها، مفید خواهد بود. همچنین ایزوترم جذب دی اکسید کربن، برای تمامی نمونه‌های تجاری به کار رفته در این مقاله، از نوع I می‌باشد که نشان دهنده وجود ریزحفرات در این نمونه‌ها است. یکی دیگر از نتایج این مطالعه این است که هر چند متوسط قطر

منابع

- [1] Bansal R.C. & Goyal M., *Activated carbon adsorption*, Taylor & Francis Group, 2005.
- [2] Frère M, De Weireld G & Jadot R., "Characterization of porous carbonaceous sorbents using high pressure CO₂ adsorption data", *J Porous Mater*, Vol. 5, No. 3-4, pp.275-287, 1998.
- [3] Marsh H & Rodriguez-Reinoso F. *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
- [4] Rege S U & Yang R T, in Tóth J (ed.). *Adsorption, Theory, Modeling, and Analysis*, Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [5]. Marsh H. & Wynne-Jones W.T.K., "The surface properties of carbon-I the effect of activated diffusion in the determination of surface area", *Carbon*, Vol. 1, No. 3, pp. 269-279, 1964.
- [6]. Debelak K.A. & Schrodtt J.T., "Comparison of pore structure in Kentucky coals by mercury penetration and carbon dioxide adsorption", *Fuel*, Vol. 58, No. 10, pp. 732-736, 1979.
- [7]. Rodriguez-Reinoso F., Lbpez-Gonzalez J.D. & Berenguer C., "Activated carbons from almond shells-I: Preparation and characterization by nitrogen adsorption", *Carbon*, Vol. 20, No. 6, pp. 513-518, 1982.
- [8] Rodriguez-Reinoso F., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., PBrez-Lledb I. & Prado-Burguete C., "A comparison of the porous texture of two CO₂ activated botanic materials", Vol. 23, No. 1, pp. 19-24, 1985.
- [9] Rodriguez-Reinoso F., Rodriguez-Ramos I., Moreno-Castilla C., Guerrero-Ruiz A. & Ldpez-Gonzdez J.D., "Platinum catalysts supported on activated carbons: I. Preparation and characterization", *J. Catal.*, Vol. 99, No. 1, pp. 171-183, 1986.
- [10] Cazorla-Amoros D., Alcaiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A. & Linares-Solano A., "CO₂ as an adsorptive to characterize carbon molecular sieves and activated carbons", *Langmuir*, Vol. 14, No. 16, pp. 4589-4596, 1998.
- [11] Garrido J., Linares-Solano A., Martin-Martinez J.M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. & Torregrosa R., "Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons", *Langmuir*, Vol. 3, No. 1, pp. 76-81, 1987.
- [12] Cazorla-Amors D., Alcaiz-Monge J. & Linares-Solano A., "Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption", *Langmuir*, Vol. 12, No. 11, pp. 2820-2824, 1996.
- [13] Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D. & Linares-Solano A., "Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons", *Carbon*, Vol. 42, , No. 7, pp. 1233-1242, 2004.
- [14] Konstantakou M., Steriotis Th.A., Papadopoulos G.K., Kainourgiakis M., Kikkinides E.S., Stubos A.K., "Characterization of nanoporous carbons by combining CO₂ and H₂ sorption data with the Monte Carlo simulations", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, No. 13, pp. 5715-5720, 2007.
- [15] Jagiello J. & Thommes M., "Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions", *Carbon*, Vol. 42, No. 7, pp. 1227-1232, 2004.
- [16]. Russel B.P., LeVan M.D., "Pore size distribution of BPL activated carbon determined by different methods", *Carbon*, Vol. 32, No. 5, pp. 845-855, 1994.
- [17] Valladares D.L., Rodriguez-Reinoso F. & Zgrablich G., "Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution", *Carbon*, Vol. 36, No. 10, pp. 1491-1499, 1998.
- [18] Stoeckli F., Guillot A., Cleary D.H., Slasli A.M., "Pore size distributions of active carbons assessed by different

- [19] Jaroniec M. & Madey R., *Physical Adsorption on Heterogeneous Solid*, Elsevier, 1988.
- [20] Trznadel B.J., Zietek S. & Swiatkowski A., "Validation of the reliability of the porous structure parameters for activated carbons as evaluated on the basis of adsorption isotherms from the gaseous phase", *Ads. Sci. Tech.*, Vol. 17, No. 1, pp. 11-24, 1999.
- [21] Ryu Z., Zheng J. & Wang M., "Porous structure of pan-based activated carbon fibers", *Carbon*, Vol. 36, No. 4, pp. 427-432, 1998.
- [22] Do D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, 1998.
- [23] Borghard W.S., Sheppard E.W. & Schoennagel H. J., "An automated, high precision unit for low-pressure physisorption", *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 62, No. 11, pp. 2801 – 2809, 1991.
- [24] Gill A. & Grange P., "Comparison of the microporous properties of an alumina pillared montmorillonite and an activated carbon from nitrogen adsorption at 77 K", *Langmuir*, Vol. 13, pp. 4483-4486, 1997.
- [25] Kruk M., Jaroniec M. & Choma J., "Critical discussion of simple adsorption methods used to evaluate the micropore size distribution", *Adsorption*, Vol. 3, No. 3, pp. 209-219, 1997.
- [26] Horvath G., Kawazoe K., "Method for calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon", *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 16, No. 6, pp. 470-475, 1983.
- [27] Dubinin M.M., Radushkevich L.V., "The equation of the characteristic curve of activated charcoal", *Dokl. Akad. Nauk SSSR* vol. 55, pp:327–329, 1947.
- [28] Dubinin M.M. & Astakhov V.A. "Description of adsorption equilibria of vapors on zeolites over wide ranges of temperature and pressure", *Adv. Chem. Soc.*, Vol. 102, pp. 69-85, 1971.
- [29] Medek J., "Possibility of micropore analysis of coal and coke from the carbon dioxide isotherm", *Fuel*, Vol. 56, No. 2, pp. 131-133, 1977.
- [30] Sun J., Chen S., Rood M.J. & Rostam-Abadi M., "Correlating N_2 and CH_4 adsorption on microporous carbon using a new analytical model", *Energy and Fuels*, Vol. 12, No. 6, pp. 1071-1078, 1998.