นิพัทธ์ เกตุประเสริฐ : การศึกษาการดูดซับแก๊สในซิลิกาพรุนโดยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ (STUDY OF GAS ADSORPTION IN POROUS SILICA BY COMPUTER SIMULATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อติชาต วงศ์กอบลาภ, 121 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษากระบวนการดูดซับแก๊สภายในซิลิกาพรุนโดยใช้แบบจำลองระดับโมเลกุล ทำการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของแก๊ส ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน ภายในซิลิกาพรุนที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบผลึกและแบบอสัณฐาน โดยจำลองเป็นลักษณะของผลึกซิลิคอนเตตระออกไซด์ (SiO_4) จัดเรียงตัวเป็นผนังซิลิกาพรุนขนานกัน ซึ่งมีระยะห่างระหว่างแผ่นขนานเท่ากับความกว้างของรูพรุน ในขณะที่โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกจำลองด้วยโครงสร้างเส้นตรง แบบมีศูนย์กลางเลนนาร์ดโจน 3 ศูนย์กลาง (3 - centered Lennard Jones) สำหรับไนโตรเจนจำลองเป็นแบบเส้นตรงเหมือนดัมเบลล์ ในขณะที่อาร์กอนจำลองเป็นทรงกลม แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์โดยวิธีแกรนด์คาโนนิคอลมอนติคาร์โล (Grand canonical Monte Carlo) ใช้ในการจำลองการดูดซับแก๊สภายในซิลิกาพรุน เพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมการดูดซับแก๊สต่างๆ ในซิลิกาพรุน ผลของแบบจำลองโครงสร้างของแข็งที่มีต่อการดูดซับ ผลของอุณหภูมิการดูดซับและขนาดของรูพรุนต่อการดูดซับ โดยแสดงในรูปไอโซเทิร์มของการดูดซับ ความร้อนไอโซสเตียร์ของการดูดซับ ได้แบ่งการศึกษาเป็น 4 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 การศึกษาคุณสมบัติรูพรุนด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ในห้องปฏิบัติการ นำมาวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองวิธีต่างๆดังนี้ วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจากแลงมัวร์ได้ค่าเท่ากับ 330.0 m^2/g ส่วนจากวิธี BET ได้เท่ากับ 302.7 m^2/g การวิเคราะห์ปริมาตรและการกระจายขนาดรูพรุนขนาดกลางด้วยวิธี BJH ได้ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.2145 cm^3/g และมีการกระจายขนาดรูพรุน 20 - 55 Å การหาปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธีต่างๆทั้ง t-plot, DR, MP, และ HK ปริมาตรขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.028 cm^3/g, 0.161 cm^3/g, 0.0032 cm^3/g, และ 0.159 cm^3/g ตามลำดับ

ส่วนที่ 2 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน ในซิลิกาพรุนที่ถูกจำลองด้วยแบบแผ่นขนานซึ่งผนังเป็นแบบผลึก SiO_4 ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าแบบจำลองนี้สามารถใช้อธิบายได้ดี และให้ผลสอดคล้องกันกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ พฤติกรรมของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุน และผลของความเป็นขั้วของโมเลกุลของแก๊สมีผลต่อพฤติกรรมการดูดซับภายในซิลิกาพรุน

ส่วนที่ 3 การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน ในซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวเป็นแบบอสัณฐาน ผลของพื้นผิวชำรุดทำให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุลของแข็ง

และของไหลที่มากกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ ของไหลเกิดปรากฏการณ์ดูดซับบริเวณหลุมก่อนแล้วจึงเกิดการดูดซับบนพื้นผิว ไอโซเทิร์มของการดูดซับบนพื้นผิวขรุขระจะสูงกว่าไอโซเทิร์มการดูดซับบนผิวที่เป็นผลึกที่ความดันต่ำ แต่เมื่อการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวเรียบร้อยแล้วพบว่าพฤติกรรมการดูดซับบนพื้นผิวที่เป็นระเบียบและขรุขระจะว่ามีลักษณะคล้ายกัน

ส่วนที่ 4 การศึกษาการกระจายขนาดรูพรุนของซิลิกาพรุนที่สังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีการจำลองทางคอมพิวเตอร์วิธีแกรนด์คาโนนิคอลมอลติคาร์โล โดยทำการจำลองการดูดซับไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในซิลิกาพรุนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวแบบผลึกและอสัณฐานที่รูพรุนขนาดต่างๆกัน แล้วทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการ พบว่าข้อมูลสอดคล้องกันดีมาก โดยการดูดซับบนแบบพื้นผิวแบบขรุขระด้วยไนโตรเจนจะให้ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.2804 cm^3/g การดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ให้ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.2444 cm^3/g โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะดูดซับได้ดีภายในรูพรุนขนาดเล็กกว่า 1 นาโนเมตร และการดูดซับด้วยซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวแบบขรุขระจะให้ลักษณะกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ต่อเนื่องดีกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2558 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

NIPHAT KETPRASOET : STUDY OF GAS ADSORPTION IN POROUS SILICA BY COMPUTER SIMULATION. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. ATICHAT WONGKOBLAP, Ph.D., 121 PP.

GAS ADSORPTION/POROUS SILICA/GCMC SIMULATION

In this study, the simulation for the adsorption of carbon dioxide (CO_2), nitrogen (N_2) and argon (Ar) on porous silica are presented. The molecular model of porous silica is assumed to be composed of SiO_4 crystal and the atoms in its surfaces are laid in different planes of either crystalline or amorphous structures. The CO_2 is modelled as a 3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule. N_2 is modelled as linear molecule. The Argon is modelled as a spherical Lennard-Jones particle. The simulation adsorption isotherms and isoteric heat of gas in porous silica were obtained by using GCMC simulation. For comparison, the adsorption isotherm of gas adsorption will be used to explore an understanding of adsorption mechanism of gas in porous silica that may be applied to the environmental investigation. This research is divided into four parts.

The first part is focus on the characterization of porous silica prepared from laboratory. A study of porous properties of silica by nitrogen adsorption at 77 K using micrometric gas analyzer. It is found that determination of the Langmuir surface area equals to 330.0 m^2/g, while the BET method is 302.7 m^2/g. The total pore volume and pore size distribution of mesopore analysted by the BJH equation are 0.2145 cm^3/g and range of 20 - 55 Å in diameter. The micropore pore volume analysted by the t-plot, DR, MP, and HK are 0.028 cm^3/g, 0.161 cm^3/g, 0.0032 cm^3/g, and 0.159 cm^3/g, respectively.

The second part focus on the adsorption isotherm and heats of adsorption of CO_2, N_2 and argon in crystalline porous silica model. The adsorption behavior depend

on the pore width and the quadruple moment. The adsorption capacity depends on temperature, it increases by decreasing temperature. The adsorption isotherms and heat of adsorption for polar and non-polar fluids are qualitatively different, due to its quadruple moment.

The third one focus on adsorption isotherm and heats of adsorption of CO_2, N_2 and Ar in amorphous porous silica model. An early onset in adsorption isotherm can be observed in the case of surface roughness model. This is due to the greater interaction between fluid and solid of disorder surface, trapped molecules of fluid in the hole are surrounded by more solid particles. However, when the monolayer is completely formed, the similar behavior can be observed for both surfaces.

The fourth part is abount the determination of pore size distribution (PSD) developed based on GCMC simulations for the adsorption in ordered (slit) and disordered (surface roughness) atomistic porous silica. And then the simulation results are compared with experimental data of CO_2 and N_2 adsorption in porous glass. The constructed isotherm obtained from PSD function agrees very well with the experimental data. The PSD determined by using amorphous surface is smoother than that obtained by using crystalline surface. The total pore volume evaluated from N_2 and CO_2 adsorption in disorder surface model are 0.2804 and 0.2444 cm^3/g, respectively. It is found that CO_2 can be adsorbed in the pore width less than 10 Å and this lead to the greather micropore volume.

School of Chemical Engineering Student's Signature_____

Academic Year 2015 Advisor's Signature_____