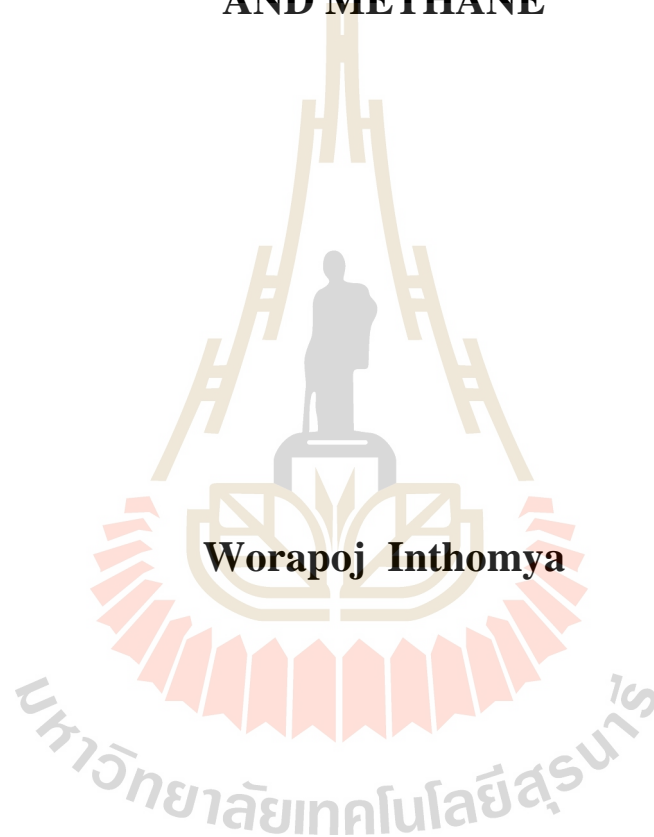


ผลของหมู่ฟังก์ชันและจุดขำรุดบนพื้นผิวของตัวดูดซับคาร์บอนต่อการดูดซับ  
คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2560

**EFFECT OF SURFACE FUNCTIONALITY AND  
DEFECT OF CARBON ADSORBENTS ON  
ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE  
AND METHANE**



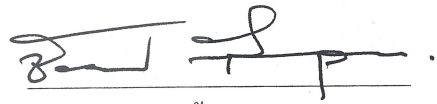
**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering  
Suranaree University of Technology**

**Academic Year 2017**

ผลของหมู่ฟังก์ชันและจุดขำรุดบนพื้นผิวของตัวดูดซับคาร์บอนต่อการดูดซับ  
คาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

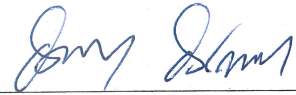
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



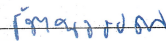
(ศ. ดร.ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย)

ประธานกรรมการ



(รศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาก)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ผศ. ดร.รัตนวรรณ เกียรติโกมล)

กรรมการ



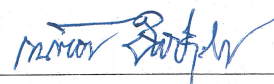
(อ. ดร.สุพรรณณี จันทร์ภิรมณ์)

กรรมการ



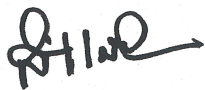
(อ. ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ



(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชานีประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์



(ศ. ดร.สันติ แม่นศิริ)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและพัฒนาความเป็นสากล

วรพจน์ อินทร์ธมยา : ผลของหมู่ฟังก์ชันและจุดขำรุดบนพื้นผิวของตัวดูดซับคาร์บอนต่อ  
การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน (EFFECTS OF FUNCTIONAL GROUP AND  
DEFECTIVE SURFACE OF CARBON ADSORBENTS ON ADSORPTION OF  
CARBON DIOXIDE AND METHANE) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ  
วงศ์กอบลาภ, 134 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาถึงผลของหมู่ฟังก์ชันและจุดขำรุดบนพื้นผิวของ  
ถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทน โดย  
ทำการศึกษา ไอโซเทอรั่มการดูดซับทั้ง ในส่วนของการทดลองและการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์  
ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการศึกษาผลิตจากเม็ดถ่านไผ่ ซึ่งแบ่งเป็นสองชนิด คือถ่านกัมมันต์ที่ผ่านและไม่  
ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน ส่วนท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวทางการค้าที่ใช้มี  
สามชนิดคือ ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มี  
การเติมหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลและไฮดรอกซิลตามลำดับ ในการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ ตัวดูดซับ  
ถ่านกัมมันต์ถูกจำลองผนังเป็นแผ่นแกรไฟต์สองแผ่นขนานกัน ผนังแต่ละแผ่นประกอบด้วยชั้น  
แกรไฟต์สามชั้นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 60 Å ระยะห่างระหว่างผนังแต่ละด้านแทนขนาดรูพรุน  
ตั้งแต่ 6.5 ถึง 30 Å พื้นผิวถ่านจำลองแตกต่างกันสองแบบคือ พื้นผิวแกรไฟต์แบบสมบูรณ์และแบบ  
ที่มีจุดขำรุด โดยในส่วนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวจะถูกจำลองเป็นแผ่นแกรไฟต์ที่มีวนเป็น  
ท่อทรงกระบอกจำนวนเจ็ดท่อ โดยมีท่อหนึ่งท่ออยู่ตรงกลางและท่อที่เหลือหกท่ออยู่ในตำแหน่งมุม  
ของรูปทรงหกเหลี่ยม (hexagonal) เพื่อทำการศึกษากิจกรรมการดูดซับแก๊สที่เปลี่ยนแปลงไปตาม  
การเปลี่ยนแปลงของขนาดท่อและช่องว่างระหว่างท่อ

สำหรับการทดลองในห้องปฏิบัติการทดลองดูดซับแก๊สด้วยเครื่อง Intelligent Gravimetric  
Analyzer (IGA) ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K โดยปรับความดันแก๊สในระบบจาก 5 ถึง 5,000 mbar  
โดยทำการศึกษากิจกรรมการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์หรือมีเทนบริสุทธิ์และแก๊สผสมทั้งสองที่  
อัตราส่วน โดยปริมาตรเท่ากัน ในส่วนของการศึกษาคด้วยคอมพิวเตอร์จะใช้แบบจำลอง Grand  
Canonical Monte Carlo (GCMC) ซึ่งผลที่ได้จากการทดลองและจากแบบจำลองจะถูกนำมา  
วิเคราะห์ถึงพฤติกรรมและกลไกการดูดซับของแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนในรูพรุนที่มี  
พื้นผิวแตกต่างกัน นอกจากนี้แบบจำลองการดูดซับแก๊สในรูพรุนขนาดต่าง ๆ ที่ได้ ยังสามารถ  
นำมาใช้ในการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนได้

จากการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทน ในถ่านกัมมันต์และท่อนาโน  
คาร์บอนผนังเดี่ยวในการทดลองพบว่า คาร์บอน ไดออกไซด์สามารถดูดซับได้ดีกว่ามีเทนเนื่องจาก

โครงสร้างโมเลกุลและลักษณะแรงยึดเหนี่ยวที่แตกต่างกัน ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนขึ้นในผลการทำนาย การดูดซับแก๊สผสมด้วยวิธี IAST ที่คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับในสัดส่วนที่สูงกว่ามีเทนอย่าง เห็นได้ชัด ตัวดูดซับที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจนมีหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นจะสามารถดูดซับแก๊สได้ดีกว่า การดูดซับแก๊สในถ่านกัมมันต์จะเกิดขึ้นได้ดีกว่าในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน การดูดซับแก๊สในการศึกษานี้เป็นการดูดซับทางกายภาพที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นแก๊สจะถูก ดูดซับได้น้อยลง

ในส่วนของพฤติกรรมและกลไกการดูดซับของแก๊สทั้งสองชนิดในถ่านกัมมันต์และมัดท่อ นาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ได้จากแบบจำลองคอมพิวเตอร์พบว่า การดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กจะ เกิดขึ้นได้เร็วกว่ารูพรุนขนาดใหญ่ อีกทั้งการดูดซับแก๊สในถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นผิวสมบูรณ์จะเกิดได้ ดีกว่าในพื้นที่ผิวขรุขระที่ความดันในช่วงเริ่มแรกแต่เมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นปริมาณการดูดซับแก๊สใน พื้นผิวขรุขระจะมีค่าสูงกว่าอันเกิดจากโมเลกุลแก๊สเข้าไปบรรจุอยู่ในบริเวณช่องว่างของพื้นผิวที่ เสียหายได้มากขึ้น และในส่วนของ การดูดซับแก๊สในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวในแบบจำลอง พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีขนาดเล็กจะเกิดการดูดซับได้เร็วกว่าในท่อนาโนคาร์บอนขนาดใหญ่ และหากช่องว่างระหว่างท่อมีขนาดเล็ก การดูดซับจะเกิดขึ้นที่ภายนอกก่อนอันเป็นผลมาจาก แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับพื้นผิวดูดซับที่สูงในท่อขนาดเล็กและช่องว่างระหว่างท่อ ที่แคบกว่า จากการเปรียบเทียบผลการทดลองและแบบจำลองปรากฏว่าไอโซเทิร์มการดูดซับจาก แบบจำลองมีความสอดคล้องกันดีกับผลที่ได้จากการทดลอง การศึกษานี้จะช่วยให้เข้าใจพฤติกรรม การดูดซับของแก๊สได้ดียิ่งขึ้น เข้าใจถึงผลของความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิวต่อการดูดซับ และ ประโยชน์ของการใช้แบบจำลองในการศึกษาการดูดซับแก๊ส

WORAPOJ INTHOMYA: EFFECTS OF SURFACE FUNCTIONALITY  
AND DEFECT OF CARBON ADSORBENTS ON ADSORPTION OF  
CARBON DIOXIDE AND METHANE. THESIS ADVISOR: ASST. PROF.  
ATICHAT WONGKOBLAP, Ph.D., 134 PP.

#### ADSORPTION/FUNCTIONAL GROUPS/DEFECT/GCMC SIMULATION

This thesis aimed to study the effects of surface functionality and defect of activated carbon and single-walled carbon nanotube on the adsorption of carbon dioxide, methane and their binary mixture. This research was carried out both experimental and simulation studies. For experiment, Longan seed activated carbon (LAC) prepared in our laboratory has been used in two forms, original (LACO) and modified surface (LACM). While the commercial single-walled carbon nanotubes (SWCNT) used in this study are unmodified SWCNT, nanotubes with carboxyl group (SWCNT-COOH) and that with hydroxyl group (SWCNT-OH). For molecular simulation study, activated carbon is assumed to be a parallel pair of finite length wall with perfect and defective surface, each wall composed of three graphene layers while carbon nanotubes are assumed to be seven cylinders in a bundle, each cylinder composes of one graphene layer. The experimental isotherms are obtained by using the Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) at 273 and 300 K. For simulation, a Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation is used to study the adsorption isotherm of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in any solid model and then simulation results will be compared with the experimental data by using optimization function from MATLAB code to characterize the adsorbent and also checking the agreement between experiment and simulation.

From experiments, the adsorption ability of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in modified surface adsorbents with functional group is higher than that on original adsorbents and adsorbed amount of these gases in activated carbons is also higher than that in single-walled carbon nanotubes. For simulation study, the adsorption density occurred at lower pressures in narrow pore widths. It was found that gases molecules are able to adsorb on perfect surface better than that on the defective surface during initial pressure range. Then, pore density on defective surface is greater at higher pressures. For gases adsorbed in carbon nanotubes bundle, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> shows greater adsorption capacity if the adsorption take places in narrow tube size and the tube wall distance due to the greater interaction between fluid and carbon atoms.

Finally, the result of pore characterization of each adsorbent and adsorption isotherms obtained from simulation are in good agreement with experimental data. The outcome of this study yields better understanding of surface heterogeneity on the adsorption behavior.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemical Engineering

Academic Year 2017

Student's Signature Warapoj Inthomya

Advisor's Signature Attadul Myp

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการ และด้านการดำเนินงานวิจัย จากบุคคลและกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ได้แก่

รองศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ หัวหน้าสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำปรึกษาทั้งในด้าน วิชาการและการดำเนินชีวิต รวมถึงช่วยตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสติย์กุลชัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัตนวรรณ เกียรติโกมล อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์ อาจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง และรุ่นพี่บัณฑิตศึกษาในกลุ่มวิจัย คาร์บอนและพลังงานที่ได้ให้คำปรึกษาและคำแนะนำในการดำเนินงานวิจัยทั้งภาคทฤษฎีและ ภาคปฏิบัติ

ศูนย์คอมพิวเตอร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่เอื้อเพื่อต่อการทำงานวิจัยเป็นอย่างมาก ในด้านการประมวลผลด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง (Suranaree University of Technology – High Performance Computing Cluster : SUT-HPCC)

คุณศรัณย์ ดอกไม้กุล ช่างเทคนิคประจำห้องปฏิบัติการวิศวกรรมเคมี ที่ได้ให้คำแนะนำ ด้านเครื่องมือวิจัย และคุณอัมพร ลาดหนองขุ่น เจ้าหน้าที่บริหารงานทั่วไป สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ที่ได้ให้คำแนะนำด้านเอกสารและการติดต่อประสานงานต่าง ๆ

และท้ายที่สุดนี้หากมีคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ผู้วิจัยขอมอบให้กับ บิดามารดาและบุพการีผู้มีพระคุณซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ผู้วิจัยตลอดมา

วรพจน์ อินทร์ธมยา



## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ท
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
<b>2 ปรัชญาบรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>5</b>
2.1 กระบวนการดูฉบับ.....	5
2.2 การดูฉบับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์.....	7
2.3 การดูฉบับมีเทนในถ่านกัมมันต์.....	8
2.4 การดูฉบับสารผสมคาร์บอนไดออกไซด์-มีเทนในถ่านกัมมันต์.....	12
2.5 การดูฉบับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอน.....	14
2.6 การดูฉบับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอน.....	16
2.7 แบบจำลองคอมพิวเตอร์ด้วยวิธีมอนติคาร์โล.....	18
2.7.1 แบบจำลองพื้นผิวตัวดูฉบับ.....	18
2.7.1.1 แบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีความยาวจำกัด.....	19
2.7.1.2 แบบจำลองพื้นผิวขรุขระ.....	20

## สารบัญ (ต่อ)

## หน้า

2.7.1.3	แบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน.....	22
2.7.1.4	แบบจำลองหมู่ฟังก์ชัน.....	23
2.7.2	แบบจำลองของของไหล.....	24
2.7.2.1	แบบจำลองมีเทน.....	24
2.7.2.2	แบบจำลองคาร์บอนไดออกไซด์.....	24
2.7.3	แบบจำลองศักย์พลังงาน.....	25
2.7.3.1	แบบจำลองศักย์พลังงานของเลนาร์ด-โจนส์.....	25
2.7.3.2	แบบจำลองแรงทางไฟฟ้าของคูอมบ์.....	26
2.7.4	ระเบียบวิธีคำนวณ Grand Canonical Monte Carlo.....	26
2.8	การคำนวณพื้นที่ผิวและการกระจายขนาดรูพรุน.....	28
2.9	ทฤษฎีสารละลายคู่ควบ.....	29
2.10	การคำนวณความร้อนจากการดูดซับ.....	31
3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	32
3.1	การทดลอง.....	32
3.1.1	วัสดุดูดซับที่ใช้ในการทดลอง.....	32
3.1.2	ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer.....	36
3.1.3	เครื่องวัดพื้นที่ผิวและโครงสร้างรูพรุน.....	37
3.2	การสร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์.....	38
3.2.1	การจำลองด้วยวิธีแกรนด์คาโนนิคอลลมอนติคาร์โล.....	38
3.2.2	การกระจายขนาดรูพรุนและความเหมาะสมของแบบจำลองที่ศึกษา.....	42
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล.....	44
4.1	บทนำ.....	44
4.2	ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน.....	44
4.2.1	ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์.....	42

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.2	ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว.....	47
4.2.3	การเปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการศึกษาในปริทัศน์วรรณกรรม.....	49
4.2.4	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับคาร์บอน.....	57
4.3	ผลของจุดชำรุดบนพื้นผิวคาร์บอนต่อ ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์.....	66
4.3.1	แบบจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีผิวสมบูรณ์และผิวที่มีจุดชำรุด.....	66
4.3.2	แบบจำลองการดูดซับมีเทนบนพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีผิวสมบูรณ์และผิวที่มีจุดชำรุด.....	77
4.3.3	ผลของขนาดจุดชำรุดบนพื้นผิวคาร์บอนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน.....	88
4.4	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สในมัดท่อนาโนคาร์บอนจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์.....	92
4.4.1	การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน.....	92
4.4.2	การดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน.....	98
4.5	การทำนายการกระจายขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนรวม.....	107
4.5.1	ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มจากแบบจำลอง GCMC กับผลการทดลอง.....	108
4.5.2	ผลการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไย.....	112
4.5.3	ผลการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว.....	117
5	สรุปผลและข้อเสนอแนะ.....	123
5.1	ผลการดูดซับ CO <sub>2</sub> และ CH <sub>4</sub> ในตัวดูดซับคาร์บอน.....	123
5.2	ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวคาร์บอนต่อการดูดซับแก๊ส CO <sub>2</sub> และ CH <sub>4</sub> .....	123
5.3	ผลของจุดชำรุดบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับแก๊ส CO <sub>2</sub> และ CH <sub>4</sub> .....	124
5.4	ข้อเสนอแนะ.....	112

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

รายการอ้างอิง.....125

ภาคผนวก ก บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....132

ประวัติผู้เขียน.....134



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	คุณลักษณะทางกายภาพของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ศึกษาการดูดซับของ Himeno et al., 2005.....9
2.2	ผลการวิเคราะห์สัดส่วนโดยน้ำหนักของคาร์บอน-ไฮโดรเจน-ไนโตรเจน ใน O-MWCNTs และ N-MWCNTs.....14
2.3	คุณลักษณะรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีและไม่มี การปรับปรุง พื้นผิว.....16
2.4	พารามิเตอร์เชิงโมเลกุลของ 3-Center-Lennard-Jones model ของคาร์บอนไดออกไซด์.....25
3.1	ผลการวิเคราะห์ Boehm titration เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไย.....33
3.2	คุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากเม็ดลำไย.....33
3.3	ข้อมูลคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวทางการค้าจากบริษัท Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd. ....34
3.4	คุณสมบัติรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ไม่มี การเติมหมู่ฟังก์ชัน.....34
3.5	ค่าพารามิเตอร์ที่ป้อนเข้าสู่โปรแกรมแบบจำลองรูพรุนคาร์บอนแผ่นขนาน.....40
3.6	ค่าพารามิเตอร์ที่ป้อนเข้าสู่โปรแกรมแบบจำลองรูพรุนคาร์บอนแบบท่อทรงกระบอก.....40
4.1	ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในโครงสร้างคาร์บอนแผ่นขนาน ที่มีผิวสมบูรณ์ที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่ 273 K.....75
4.2	ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในโครงสร้างคาร์บอนแผ่นขนาน ที่มีผิวขรุขระที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่ 273 K.....76
4.3	ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในโครงสร้างคาร์บอนแผ่นขนานที่มีผิวสมบูรณ์ ที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่ 273 K.....86
4.4	ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในโครงสร้างคาร์บอนแผ่นขนานที่มีผิวขรุขระ ที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่ 273 K.....87
4.5	ปริมาตรรูพรุนรวมของถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไย (LAC) ที่คำนวณได้จากผลการ กระจายขนาดรูพรุนที่ทำนายจากผลการทดลองเทียบกับแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....121

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.6 ปริมาตรรูพรุนรวมของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNT) ที่คำนวณได้จากผลการกระจายขนาดรูพรุนที่ทำนายจากผลการทดลองเทียบกับแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	122



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	ประเภทของไอโซเทิร์มการดูดซับโดย IUPCC.....6
2.2	ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากการทดลองในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit RB1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....8
2.3	ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนจากการทดลองในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit RB1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....10
2.4	ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์จากการทดลองที่ความดันสูงในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit R1 Extra ที่ 273 และ 298 K.....10
2.5	ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์จากการทดลองที่ความดันสูงในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ BPL และ Activated carbon A ที่ 273 และ 298 K.....11
2.6	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์-มีเทนที่สัดส่วนโมลอย่างละ 50 % ที่ความดันสูงในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit R1 Extra ที่ 298 K เทียบกับไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบริสุทธิ์.....13
2.7	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์-มีเทนที่สัดส่วนโมล CO <sub>2</sub> (y <sub>CO<sub>2</sub></sub> ) ต่าง ๆ ในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit RB1 ที่ 302.9 K ที่ได้จากการทดลองของ Van der Vaart และคณะเมื่อปี 2000.....13
2.8	การเปรียบเทียบ ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีความบริสุทธิ์ชนิด HiPCO กับถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ที่ 308 K.....15
2.9	การเปรียบเทียบ ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนผนังหลายชั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนและไนโตรเจนที่ 298 K.....15
2.10	การเปรียบเทียบ ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีและไม่มีกรุปฟังก์ชันที่ 298 K.....17
2.11	การเปรียบเทียบ ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนและไนโตรเจนที่ 298 K.....17

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.12	แบบจำลองของคาร์บอนแผ่นขนานที่มีความยาวจำกัดและพื้นผิวที่สมบูรณ์.....19
2.13	มุมมองด้านบนและด้านข้างของการจัดเรียงตัวของคาร์บอนบนแผ่นแกรไฟต์ ที่มีพื้นผิวขรุขระ.....20
2.14	การสร้างพื้นผิวขรุขระบนแผ่นแกรไฟต์ชั้นนอก.....21
2.15	การแสดงโครงสร้างของ (a) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นและ (b) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว.....22
2.16	ภาพภาคตัดขวางและภาพสามมิติของมัดท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้.....23
2.17	โครงสร้างโมเลกุลแบบซับซ้อนของคาร์บอนไดออกไซด์.....24
3.1	การกระจายขนาดรูพรุนที่แสดงผลของปริมาตรรูพรุนและพื้นผิวดูดซับของท่อนาโน คาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNT) ที่วิเคราะห์จากการดูดซับไนโตรเจนที่ 77 K โดยใช้ เครื่อง ASAP 2010.....35
3.2	ชุดเครื่องมือ Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) ที่จัดสร้างโดยบริษัท Hiden Analytical Ltd. ประเทศอังกฤษ.....37
3.3	ชุดเครื่องมือ Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2010) ที่จัดสร้างโดยบริษัท Micromeritic Instrument Corporation Ltd. ....37
3.4	แผนผังแสดงการคำนวณทั้งหมดด้วยวิธีมอนติคาร์โลในโปรแกรมการจำลอง การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนทั้งในแบบจำลองรูพรุนแผ่นขนาน แบบระยะจำกัดและรูพรุนทรงกระบอกแบบระยะจำกัด.....39
3.5	การจัดวางอะตอมคาร์บอนในสองแบบคือ (A) แบบจำลองคาร์บอนที่มีพื้นผิวนาน ด้วยขนาดที่จำกัด (finite length of carbon slit pore model) และ (B) แบบจำลองคาร์บอน ที่มีพื้นผิวทรงกระบอกด้วยความยาวที่จำกัด (finite length with carbon cylindrical pore model) ในมุมมองสามมิติ.....39
3.6	แผนผังการคำนวณแบบจำลองด้วยวิธี GCMC ในส่วนของการเคลื่อนที่อนุภาค แบบสุ่มและการคำนวณค่าเฉลี่ยของคุณสมบัติต่าง ๆ.....41
3.7	แผนผังแสดงขอบเขตการศึกษาทั้งหมด.....43



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1 ไอโซเทอร์มการดูดซับของคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ LACO และ LACM ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	46
4.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับของคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวทั้งแบบที่มีการเติมและไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	48
4.3 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ ที่ 273 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม.....	51
4.4 ไอโซเทอร์มการดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ ที่ 273 K ที่เป็นแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม.....	52
4.5 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิโดยประมาณที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม.....	53
4.6 ไอโซเทอร์มการดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิโดยประมาณที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม.....	54
4.7 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ทั้งแบบผนังเดี่ยวและแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิโดยประมาณที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม.....	55
4.8 ไอโซเทอร์มการดูดซับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ทั้งแบบผนังเดี่ยวและแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิโดยประมาณที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม.....	56
4.9 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมของทั้งสององค์ประกอบที่ความเข้มข้นอย่างละ 50 % โดยปริมาตรในถ่านกัมมันต์ LACM ที่ 273 และ 300 K.....	59
4.10 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมของทั้งสององค์ประกอบที่ความเข้มข้นอย่างละ 50 % โดยปริมาตรในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว SWCNT ที่ 273 และ 300 K.....	60

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 ผลการทำนายไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระบบดูดซับ แก๊สผสมที่ความเข้มข้นอย่างละ 50 % โดยปริมาตรในถ่านกัมมันต์ LACM ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ด้วยทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติ.....	61
4.12 ผลการทำนายไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระบบดูดซับ แก๊สผสมที่ความเข้มข้นอย่างละ 50 % โดยปริมาตรในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว SWCNT ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ด้วยทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติ.....	62
4.13 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ความ เข้มข้นแต่ละองค์ประกอบ 50 % โดยปริมาตรในถ่านกัมมันต์ระหว่าง Norit R1 Extra ที่ 298 K กับ LACM ที่ 300 K ทั้งในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม.....	64
4.14 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มผลรวมการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ในถ่านกัมมันต์ระหว่าง Norit RB1 ที่ 302.9 K กับ LACM ที่ 300 K ที่มีความเข้มข้น คาร์บอนไดออกไซด์ 52 % กับ 50 % โดยปริมาตรตามลำดับ ทั้งในแบบเชิงเส้นและ แบบกึ่งลอการิทึม.....	65
4.15 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนาน ในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุน ขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 273 K ในแบบเชิงเส้น.....	68
4.16 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนาน ในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุน ขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 273 K ในแบบกึ่งลอการิทึม.....	69
4.17 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนาน ในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุน ขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 300 K ในแบบเชิงเส้น.....	70
4.18 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนาน ในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุน ขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 300 K ในแบบกึ่งลอการิทึม.....	71

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.19 ความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองคาร์บอนแบบช่องขนานที่พื้นผิวสมบูรณ์ที่ 273 และ 300 K ในรูปทรงบางขนาด.....	72
4.20 ความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองคาร์บอนแบบช่องขนานที่พื้นผิวที่มีจุดชำรุดที่ 273 และ 300 K ในรูปทรงบางขนาด.....	73
4.21 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูปทรงขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 273 K ในแบบเชิงเส้น.....	80
4.22 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูปทรงขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 273 K ในแบบกึ่งลอการิทึม.....	81
4.23 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูปทรงขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 300 K ในแบบเชิงเส้น.....	82
4.24 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูปทรงขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 300 K ในแบบกึ่งลอการิทึม.....	83
4.25 ความร้อนจากการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองคาร์บอนแบบช่องขนานที่มีผิวสมบูรณ์ที่ 273 และ 300 K ในรูปทรงบางขนาด.....	84
4.26 ความร้อนจากการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองคาร์บอนแบบช่องขนานที่มีผิวชำรุดที่ 273 และ 300 K ในรูปทรงบางขนาด.....	85
4.27 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานที่ผิวมีความสมบูรณ์และผิวมีรัศมีชำรุดในสามขนาด คือ 4.92, 5.0 และ 5.5 Å ที่อุณหภูมิ 273 K.....	89
4.28 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานที่ผิวมีความสมบูรณ์และผิวมีรัศมีชำรุดในสามขนาด คือ 4.92, 5.0 และ 5.5 Å ที่อุณหภูมิ 273 K.....	90

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.29 การเปรียบเทียบระหว่าง ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน แบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานที่ผิวมีความสมบูรณ์และผิวมีรัศมีซาร์ดู 4.92 Å 5.0 Å และ 5.5 Å ที่อุณหภูมิ 273 K ในรูพรุนขนาด 6.5 และ 7.5 Å.....	91
4.30 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอน พร้อมความร้อนในการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 7 และ 8 Å ที่ระยะห่างท่อ เดียวกันขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 273 K.....	94
4.31 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอน พร้อมความร้อนในการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 7 และ 8 Å ที่ระยะห่างท่อ เดียวกันขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 300 K.....	95
4.32 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน ที่ขนาดท่อและระยะห่างระหว่างท่อต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	96
4.33 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน ที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยขนาดท่อ 7 Å และระยะห่าง ระหว่างท่อที่ 4 Å ที่ความดันต่าง ๆ.....	97
4.34 ไอโซเทอร์มการดูดซับมีเทนภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอนพร้อมด้วย ความร้อนจากการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 7 และ 8 Å ที่ระยะห่างท่อ เดียวกันขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 273 K.....	99
4.35 ไอโซเทอร์มการดูดซับมีเทนภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอนพร้อมด้วย ความร้อนจากการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 7 และ 8 Å ที่ระยะห่างท่อ เดียวกันขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 300 K.....	100
4.36 ไอโซเทอร์มการดูดซับมีเทนภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอนพร้อมด้วย ความร้อนจากการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 10 และ 12 Å ที่ระยะห่างท่อ เดียวกันขนาด 7 Å ที่อุณหภูมิ 300 K.....	101
4.37 ไอโซเทอร์มการดูดซับมีเทนภายในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่ขนาดท่อ และระยะห่างระหว่างท่อต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	102

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.38 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยท่อขนาด 7 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å.....	104
4.39 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยท่อขนาด 10 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å.....	105
4.40 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยท่อขนาด 12 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å.....	106
4.41 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวชำรุดกับผลการทดลองการดูดซับใน LACO ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	109
4.42 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวชำรุดกับผลการทดลองการดูดซับใน LACM ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	110
4.43 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนทรงกระบอกกับผลการทดลองการดูดซับใน SWCNT, SWCNT-COOH และ SWCNT-OH ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	111
4.44 การกระจายขนาดรูพรุนของ LACO ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	113
4.45 การกระจายขนาดรูพรุนของ LACO ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวชำรุดที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	114
4.46 การกระจายขนาดรูพรุนของ LACM ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	115

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.47 การกระจายขนาดรูพรุนของ LACM ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวขรุขระ ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	116
4.48 การกระจายขนาดรูพรุนของ SWCNT ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน ทรงกระบอกที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	118
4.49 การกระจายขนาดรูพรุนของ SWCNT-COOH ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน ทรงกระบอกที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	119
4.50 การกระจายขนาดรูพรุนของ SWCNT-OH ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน ทรงกระบอกที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K.....	120

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

$\text{\AA}$	=	หน่วยอังสตรอม (Angstrom) หรือ $10^{-10}$ เมตร
acc (s $\rightarrow$ s')	=	การยอมรับรูปแบบการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง s ไปยัง s'
$\beta$	=	reciprocal temperature
	=	$1/k_B T$
$C_\mu$	=	ความหนาแน่นของการดูดซับ
D	=	เส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ทรงกระบอก
DFT	=	density functional theory
$\Delta$	=	ช่องว่างระหว่างแผ่นแกรไฟต์แต่ละแผ่น (0.335 nm)
$\varepsilon_{ij}$	=	well depth of interaction energy between particle i and j
F	=	แรงคูลอมบ์ (Coulomb force)
GCMC	=	Grand Canonical Monte Carlo simulation
H	=	ความกว้างรูพรุน
$h_\nu$	=	Planck's number = $6.63 \times 10^{-34}$ J-s
$k_B$	=	ค่าคงที่ Boltzmann = $1.38038 \times 10^{-23}$ J/molecule-K
$\Lambda$	=	thermal de Broglie wave length
M	=	จำนวนกลุ่มของรูพรุน (Pore groups)
MW	=	มวล โมเลกุล
$\mu$	=	พลังงานศักย์เชิงเคมี
N	=	จำนวนอนุภาค
$N$	=	จำนวน โมเลกุลที่ถูกดูดซับ
$N_A$	=	Avogadro's number
n	=	ปริมาณที่ถูกดูดซับ
$n_a$	=	จำนวน โมลของอนุภาคดูดซับ
$n_i$	=	ปริมาณจำเพาะของสารที่ถูกดูดซับ (Specific adsorbate loading)
$n_i^0$	=	จำนวน โมลของสารบริสุทธิ์ i ที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักสารดูดซับ
$n_t$	=	จำนวน โมลรวมของการดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

$P$	=	ความดัน
$P$	=	ความดันรวมของวัฏภาคแก๊ส
$p_i$	=	ความดันย่อยของสารองค์ประกอบ $i$ ในวัฏภาคแก๊ส
$P_0$	=	ความดันไออิ่มตัว
$P/P_0$	=	ความดันสัมพัทธ์
$P_i^0, \pi$	=	ความดันเชิงทฤษฎีของสารบริสุทธิ์ $i$ และค่าความดันพื้นผิว
PSD	=	การกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution)
$q^c$	=	ประจุไฟฟ้าบนอะตอมคาร์บอนที่อยู่กลางโมเลกุล $CO_2$ (ประจุบวก)
$q^0$	=	ประจุบนอะตอมออกซิเจนทั้งสองตัวของโมเลกุล $CO_2$ (ประจุลบ)
$q_i, q_j$	=	ประจุไฟฟ้าของอนุภาค $i$ และ $j$
$q^{st}$	=	ค่าความร้อนการดูดซับไอโซสเทอริก (Isosteric heat of adsorption)
$Q_i$	=	ความร้อนไอโซสเทอริก (Isosteric heat) ของการดูดซับสาร $i$
$Q_{st}$	=	ความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับ
$R$ และ $R_g$	=	ค่าคงที่แก๊สอุดมคติ
$R_c$	=	effective defect radius
$r$	=	separation distance between two particles
$r_i, r_j$	=	ตำแหน่งของอนุภาคของไหล $i$ and $j$
$r_k$	=	ตำแหน่งของอะตอมคาร์บอน
$\rho$	=	local adsorption density
$\rho_s$	=	ความหนาแน่นของคาร์บอน = $114 \times 10^{23}$ molecules/m <sup>3</sup>
$s$	=	พื้นที่ระหว่างผิวภายนอกของท่อนาโนคาร์บอนสองท่อที่อยู่ติดกัน
$\sigma^{C-C}$	=	collision diameter between carbon atom
$\sigma^{O-O}$	=	collision diameter between oxygen atom
$\sigma_{ff}$	=	collision diameter between fluid-fluid molecules
$\sigma_{SS}$	=	collision diameter between solid-solid atoms
$T$	=	อุณหภูมิ
$U$	=	พลังงานภายในของสารที่ถูกดูดซับ
$U_{ff}$	=	แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสองโมเลกุลของของไหล



## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

$U(s^N), U(S^N)$	=	พลังงานศักย์ของระบบสำหรับแต่ละตำแหน่ง
$V_j$	=	ปริมาตรจำเพาะ
$V_T$	=	ปริมาตรรูพรุนรวม
$\varphi_{ij}$	=	pair interaction potential between fluid particles
$\varphi_{ik}$	=	pair interaction potential between particle $i$ and carbon atom
$\phi, \phi_i^0$	=	ค่าศักย์พื้นผิวและค่าศักย์พื้นผิวของสารบริสุทธิ์ $i$
$x_i$	=	สัดส่วนโมลของสารองค์ประกอบ $i$ ในวัฏภาคชั้นดูดซับ
$y_i$	=	สัดส่วนโมลของสารองค์ประกอบ $i$ ในวัฏภาคแก๊ส
$z$	=	ระยะห่างจากแผ่นแกรไฟต์

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

กระบวนการดูดซับสารถูกใช้งานอย่างแพร่หลายในกระบวนการแยกสารและการทำให้บริสุทธิ์ (Martin et al., 2011) โดยมีการประยุกต์ใช้ในการจัดเก็บพลังงานเชื้อเพลิงและการป้องกันมลพิษสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งหนึ่งในความสนใจของนักวิทยาศาสตร์ที่เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศคือปรากฏการณ์โลกร้อนอันเป็นผลจากแก๊สเรือนกระจก เช่นคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน ไนตรัสออกไซด์ และซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์ (Gunter et al., 1997; Flessa et al., 2002; Ottiger et al., 2008) โดยเฉพาะคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ถือว่าเป็นแก๊สหลักที่ถูกปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมในสัดส่วนที่สูงมาก

การใช้และการลดแก๊สเรือนกระจกที่ถูกปล่อยออกจากกระบวนการเช่นคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจึงกลายเป็นเรื่องสำคัญ โดยเทคโนโลยีในปัจจุบันที่ลดปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกจากกระบวนการผลิตนั้นจะถูกเรียกว่า Enhanced Coal Bed Methane Recovery ซึ่งเป็นการประยุกต์ใช้กระบวนการดูดซับมาทำการดึงเอาแก๊สมิเทนออกมาโดยการฉีดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในพื้นที่ของถ่านหิน (Ottiger et al., 2008; Pini et al., 2009) เนื่องจากถ่านหินจะสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่ามีเทน (Ottiger et al., 2008; Pini et al., 2009) ดังนั้นถ่านหินจึงดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ไว้และปล่อยแก๊สมิเทนออกมาในรูปของแก๊สธรรมชาติที่สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงต่อไป ฉะนั้นกระบวนการนี้จึงเป็นทั้งการลดและการจัดเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ (Ottiger et al., 2008) เมื่อไม่กี่ปีมานี้การดูดซับมีเทนในวัสดุมีรูพรุนได้รับการศึกษาวิจัยในวัตถุประสงค์ด้านการจัดเก็บและการขนส่งแก๊สธรรมชาติโดยอาศัยการดูดซับ (Adsorbed natural gas – ANG) ทดแทนวิธีการเดิมคือการอัดลงถังบรรจุแก๊สหรือที่เรียกว่า Compressed natural gas – CNG (Kimberly et al., 1991; Martin et al., 2011) เนื่องจากมีเทนเป็นองค์ประกอบหลักที่มีอยู่ในแก๊สธรรมชาติที่มีอุณหภูมิวิกฤติต่ำซึ่งไม่สามารถทำให้เป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิห้อง (Rasoolzadeh et al., 2008) ซึ่งวิธีแบบ CNG ดังเดิมนั้นต้องการการอัดแก๊สแบบหลายขั้น (Multi-stage compression) เพื่อให้ได้ความดันภายในถังที่สูงถึง 25 MPa ซึ่งมีความเสี่ยงต่อการระเบิดมากกว่าแบบวิธี ANG ที่ใช้ความดันเพียง 3-4 MPa ในการดูดซับแก๊สมิเทนที่มีความจุเท่ากัน (Kimberly et al., 1991; Rasoolzadeh et al., 2008)

โดยวัสดุดูดซับชนิดคาร์บอนพรุนถูกใช้อย่างกว้างขวางในกระบวนการดูดซับเนื่องจากมีพื้นที่ผิวดูดซับสูงอีกทั้งมีขนาดความกว้างของรูพรุนอยู่ในช่วงกว้างจากรูพรุนขนาดเล็กถึงรูพรุนขนาดกลาง (March and Rodriguez-Reinoso, 2006; Harris, 2009) ดังนั้นการศึกษาในครั้งนี้จึงให้ความสนใจไปที่การศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ในถ่านกัมมันต์ (Activated carbon - AC) และมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (Single-wall carbon nanotube - SWCNT) ซึ่งจะทำให้เข้าใจพฤติกรรมของการดูดซับแก๊สเรือนกระจกภายในวัสดุคาร์บอนที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในการจัดเก็บแก๊สมีเทนและการดึงเอาแก๊สมีเทนออกมาจากชั้นถ่านหินต่อไป แต่เนื่องด้วยโครงสร้างที่ซับซ้อนของพื้นผิวคาร์บอนที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันและพื้นที่ผิวที่เสียหายปรากฏบนผนังรูพรุน (March and Rodriguez-Reinoso, 2006; Harris, 2009) ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงทำการวิเคราะห์ถึงผลของพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันต่อการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ว่ามีส่วนช่วยให้เกิดการดูดซับที่มากขึ้นได้อย่างไรเมื่อเทียบกับการดูดซับที่เกิดบนพื้นผิวรูพรุนที่สมบูรณ์ที่สถานะเดียวกัน

แบบจำลองคอมพิวเตอร์และการทำการทดลองจะถูกนำมาใช้ในการศึกษาการดูดซับของแก๊สในวัสดุคาร์บอนพรุน โดยแบบจำลอง Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) จะเป็นวิธีการหลักสำหรับการศึกษาในส่วนของแบบจำลองคอมพิวเตอร์ ในส่วนของการทดลองจะใช้ข้อมูลการทดลองที่ได้จากเครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) สำหรับแบบจำลองพื้นผิวดูดซับและแบบจำลองโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจะอธิบายในบทที่สอง ส่วนวิธีการดำเนินการวิจัยจะอธิบายไว้ในบทที่สาม โดยผลที่ได้จากแบบจำลองจะถูกนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อทำการทำนายค่าการกระจายขนาดรูพรุนของวัสดุคาร์บอนที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้

## 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงผลของพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันเช่นหมู่ฟังก์ชันและพื้นผิวขรุขระต่อพฤติกรรมของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์และมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว โดยทำการวิเคราะห์ทั้งการทดลองในห้องปฏิบัติการและการสร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์ โดยมีวัตถุประสงค์ของการศึกษาดังต่อไปนี้

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมของทั้งสององค์ประกอบนี้ในถ่านกัมมันต์ที่มีหมู่ฟังก์ชันและที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน
- 1.2.2 เพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมของทั้งสององค์ประกอบนี้ในมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีหมู่ฟังก์ชันและที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน

- 1.2.3 เพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมของทั้งสององค์ประกอบนี้ในแบบจำลองพื้นผิวซาร์ุดและพื้นผิวเรียบ
- 1.2.4 เพื่อคำนวณหาการกระจายขนาดรูพรุนในวัสดุดูดซับแต่ละชนิดโดยใช้ผลการทดลองและข้อมูลจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์
- 1.2.5 เพื่อหาแบบจำลองของถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนที่เหมาะสมในการอธิบายพฤติกรรมดูดซับแก๊ส

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

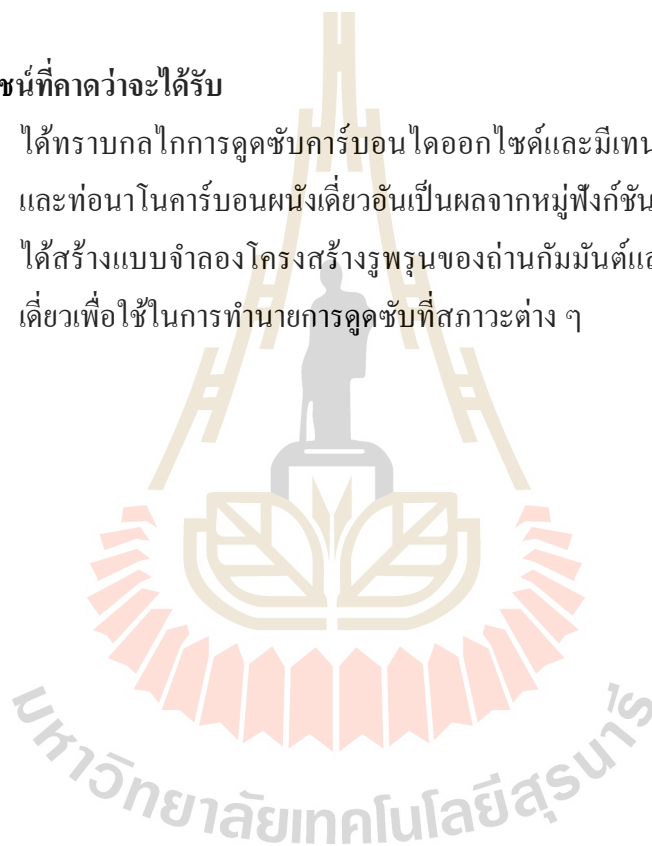
วัสดุดูดซับที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ คือถ่านกัมมันต์และมัดท่อนาโนคาร์บอนที่มีและไม่มีหมู่ฟังก์ชัน โดยศึกษาทั้งจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ และการสร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์ โดยมีขอบเขตของงานวิจัยดังนี้

- 1.3.1 ศึกษาสมดุลการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมในตัวดูดซับในห้องปฏิบัติการ โดยใช้เครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K และที่ความดันค่าต่าง ๆ ตั้งแต่ 0.5 kPa จนถึง 500 kPa
- 1.3.2 ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ด้วยแบบจำลองคอมพิวเตอร์ด้วยวิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) โดยใช้แบบจำลองเป็นรูพรุนแบบช่องและมีความยาวจำกัด (Finite Length Carbon Slit Pore Model) โดยกำหนดให้มีความกว้างของรูพรุนตั้งแต่ 6.5 ถึง 30 Å และเกิดการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ 273 และ 300 K ที่ความดันตั้งแต่ 0.01 kPa ถึง 20,000 kPa
- 1.3.3 ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ด้วยแบบจำลองคอมพิวเตอร์โดยใช้วิธีการเดียวกันกับข้อ 1.3.2 ยกเว้นพื้นผิวของรูพรุนจะถูกจำลองให้เป็นพื้นผิวที่มีหลุมซาร์ุด (defective surface)
- 1.3.4 ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในมัดท่อนาโนคาร์บอนด้วยแบบจำลองคอมพิวเตอร์ที่มีลักษณะวัสดุดูดซับแบบพื้นผิวคาร์บอนทรงกระบอกที่มีความยาวจำกัด (Finite Length Carbon Cylindrical Pore Model) โดยใช้วิธีการเดียวกับข้อ 1.3.2 โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อ 7, 8, 10 และ 12 Å
- 1.3.5 ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ด้วยแบบจำลองคอมพิวเตอร์โดยที่พื้นผิวของแบบจำลองจะมีหมู่ฟังก์ชันปรากฏอยู่ด้วย

- 1.3.6 ศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในแบบจำลองท่อนาโนคาร์บอนที่พื้นผิวมีหมู่ฟังก์ชันที่สภาวะเดียวกับข้อ 1.3.4
- 1.3.7 ศึกษาการทำนายการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับถ่านกัมมันต์แบบ LACM และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว SWCNT ด้วยทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติ (IAST)
- 1.3.8 ใช้แบบจำลองคอมพิวเตอร์และผลการทดลองมาใช้ในการทำนายคุณลักษณะของวัสดุดูดซับ

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 ได้ทราบกลไกการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่เกิดขึ้นในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวอันเป็นผลจากหมู่ฟังก์ชันและพื้นผิวขรุขระ
- 1.4.2 ได้สร้างแบบจำลองโครงสร้างรูพรุนของถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวเพื่อใช้ในการทำนายการดูดซับที่สภาวะต่าง ๆ



## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

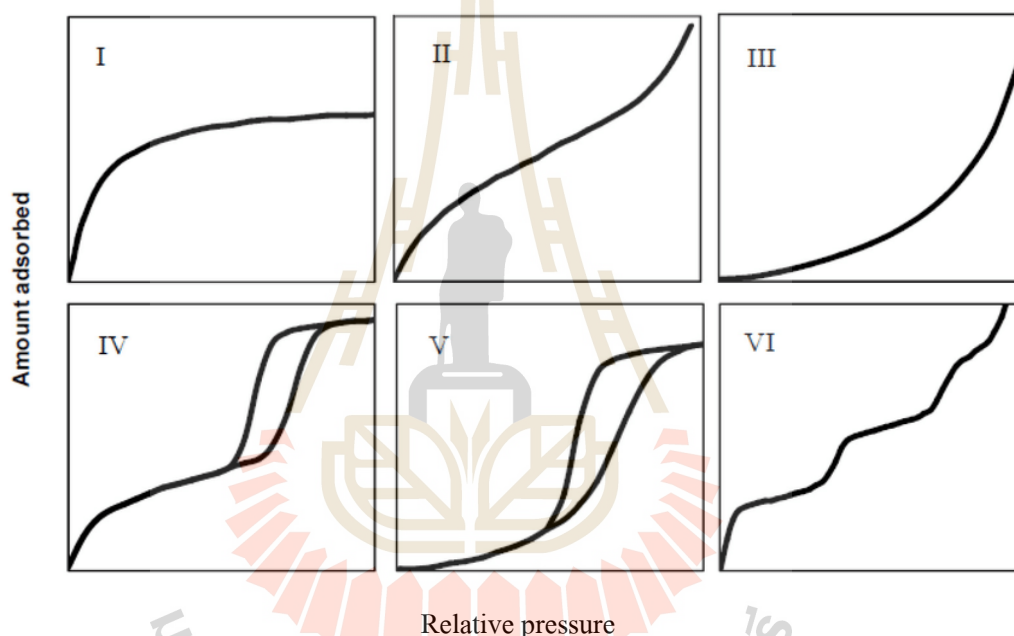
#### 2.1 กระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับสารเป็นกระบวนการที่ไอโซธิบายกลไกที่โมเลกุลของของไหลเกิดการถ่ายโอนจากบรรยากาศภายนอกมาสู่พื้นผิวภายในรูพรุนของของแข็งจนเกิดการดูดซับด้วยแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลบนพื้นผิวและโมเลกุลของของไหล โดยมีแรงยึดเหนี่ยวมากกว่าแรงระหว่างโมเลกุลของของไหลด้วยกันเองโดยในบริเวณที่เกิดการดูดซับนั้นมีพลังงานศักย์ต่ำกว่าบริเวณที่ไม่เกิดการดูดซับ โดยความจุสูงสุดที่จะสามารถเกิดการดูดซับได้จะเกิดขึ้นเมื่อชั้นของโมเลกุลของของไหลถูกดูดซับจนเต็มทุกรูพรุนและมีความหนาแน่นบนพื้นผิวรูพรุนที่สูงกว่าบรรยากาศภายนอกไปถึงองค์ประกอบของสารผสมที่ชั้นดูดซับก็มีความแตกต่างกันกับองค์ประกอบของสารผสมที่บรรยากาศภายนอกในกรณีการดูดซับสารหลายองค์ประกอบ อันเป็นผลจากคุณสมบัติในการดูดซับขององค์ประกอบต่าง ๆ ที่แตกต่างกันของพื้นผิวดูดซับในรูพรุน (Kirk และ Othmer, 2004) ดังนั้นของแข็งที่มีรูพรุนจึงถูกเรียกว่าวัสดุดูดซับหรือ Adsorbent ในขณะที่โมเลกุลของของไหลที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวจะถูกเรียกว่าสารที่ถูกดูดซับหรือ Adsorbate (Duong D. Do, 1998) โดยการดูดซับที่อุณหภูมิคงที่หรือไอโซเทอรั่มการดูดซับ (Adsorption isotherm) เป็นข้อมูลสำคัญที่ใช้ธิบายความสามารถในการดูดซับของวัสดุดูดซับที่จุดสมดุลของแต่ละค่าความดันที่อุณหภูมิคงที่หรือที่เรียกว่า Isothermal นั่นเอง

การดูดซับแบ่งออกได้เป็นสองชนิดคือ การดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption) โดยขึ้นอยู่กับสภาพของแรงยึดเหนี่ยวบนพื้นผิวดูดซับว่าเป็นแรงแบบไหน สำหรับการดูดซับทางกายภาพ แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของไหลกับโมเลกุลบนผิวดูดซับจะเป็นแรงที่ค่อนข้างอ่อนไม่ว่าจะเป็นแรงทางประจุไฟฟ้าในลักษณะของแรงแวนเดอร์วาล (Van der Waals forces) หรือที่เรียกว่าแรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic) ระหว่างขั้วคู่ในสนามประจุที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุล (Field gradient-dipole หรือ quadrupole interactions) ซึ่งการดูดซับทางกายภาพเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic process) และเป็นกลไกที่ผันกลับได้หรือเรียกว่า Reversible mechanism (Kirk และ Othmer, 2004) ส่วนการดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ chemisorptions) เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างสาร

ที่ถูกดูดซับกับพื้นผิววัสดุดูดซับด้วยแรงพันธะทางเคมีจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical reaction) โดยแรงยึดเหนี่ยวนี้จะมีความแข็งแรงกว่าแรงที่เกิดขึ้นจากการดูดซับทางกายภาพอีกทั้งยังพบว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวบนพื้นผิวดูดซับเท่านั้นด้วย (Kirk และ Othmer, 2004)

ซึ่งการวิเคราะห์การดูดซับสารนั้นจะใช้การวัดไอโซเทิร์ม (Isotherm) การดูดซับที่เป็นผลของปริมาณสมดุลการดูดซับที่เปลี่ยนแปลงไปที่ความดันต่าง ๆ เมื่ออุณหภูมิคงที่ โดย Brunauer, Deming และ Teller (Brunauer et al., 1938 และ ตั้งสติกข์กุลชัย, 2554) ได้จำแนกประเภทรูปร่างของไอโซเทิร์มออกเป็น 6 แบบดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ประเภทของไอโซเทิร์มการดูดซับ โดย IUPAC

โดยไอโซเทิร์มประเภทที่ 1 เป็นการเติมรูพรุนแบบชั้นเดียวในรูพรุนขนาดเล็ก ไอโซเทิร์มประเภทที่ 2 เป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดกลางที่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของไหลกับพื้นผิวดูดซับที่แข็งแรงซึ่งตรงข้ามกับไอโซเทิร์มประเภทที่ 3 ที่แรงกระทำอ่อนกว่า ส่วนไอโซเทิร์มประเภทที่ 4 จะคล้ายประเภทที่ 2 เมื่อเกิดการดูดซับแต่เมื่อคลายจะเกิดวงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) เช่นเดียวกับประเภทที่ 5 ที่เมื่อดูดซับจะเป็นแบบประเภทที่ 3 แต่เมื่อคลายจะเกิดวงฮิสเทอรีซิส ซึ่งวงเหล่านี้เกิดจากการควบแน่นภายในรูพรุน (capillary condensation) ทำให้ต้องใช้ความดันในการคลายที่ต่ำกว่าความดันในการดูดซับเพื่อให้ได้ความเข้มข้นภายในรูพรุนเท่ากัน และ

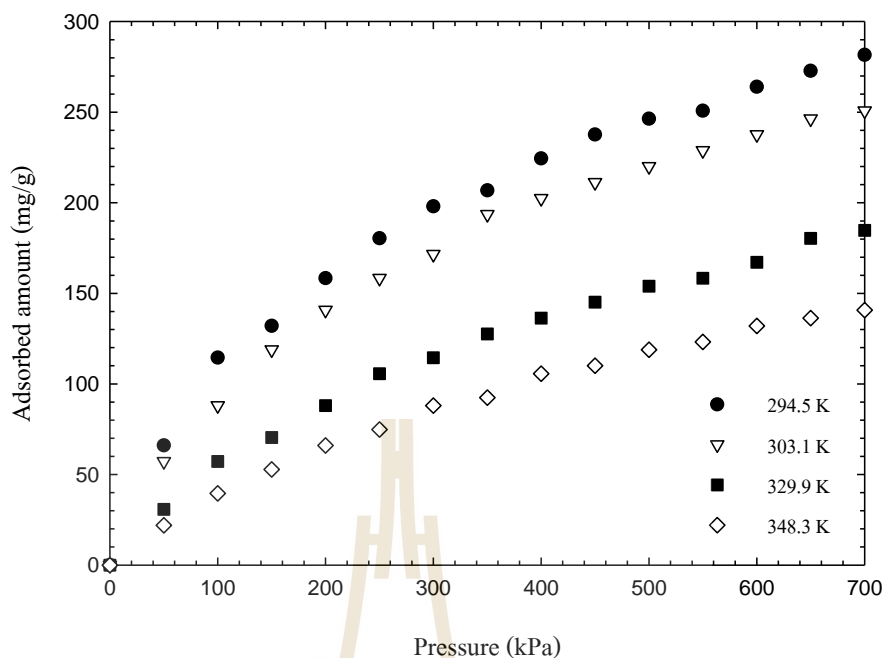
สุดท้ายไอโซเทิร์มประเภทที่ 6 เป็นไอโซเทิร์มแบบขั้น (stepped isotherm) ที่มีการดูดซับแบบขั้น ต่อชั้นบนพื้นผิวของตัวดูดซับที่มีความสม่ำเสมอของแรงกระทำระหว่างพื้นผิวกับสารที่ถูกดูดซับ ฉะนั้นจากลักษณะของไอโซเทิร์มที่เกิดขึ้นจึงสามารถอธิบายถึงพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้น ภายในรูพรุนของสารดูดซับได้ ซึ่งมีงานวิจัยต่าง ๆ ที่ได้ทำการศึกษาไว้แล้วดังแสดงในหัวข้อต่อไป

## 2.2 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์

เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกจากการเผาไหม้ทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน ดังนั้นการลดปริมาณแก๊สเรือนกระจกโดยใช้กระบวนการดูดซับจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ จึงได้มีการศึกษากันอย่างแพร่หลายเกี่ยวกับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยถ่านกัมมันต์ดังที่ปรากฏในบทความทางวิชาการต่าง ๆ ที่มีการตีพิมพ์นับแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน (Siriwardane et al., 2001; Bhatia et al., 2004; Huang et al., 2007; Drage et al., 2009; Fatemi et al., 2010 และ Lithoxoos et al., 2010)

การศึกษาสมมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์สามารถทำได้สองทางคือ จากการทดลองในห้องปฏิบัติการและจากระเบียบวิธีจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ (Berlier and Frere, 1996; Chen et al., 1997; Vishnyakov et al., 1999; Ribeiro et al., 2008; Gavrilov and Zakharov, 2010 และ Wongkoblapp et al., 2010) โดยตัวอย่างไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้มีผู้ทำการศึกษาไว้ดังเช่นการศึกษาของ Van der Vaart et al., 2000 เป็นการศึกษาโดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit RB 1 มีลักษณะเป็นเม็ด (granule) ซึ่งผลิตจากถ่านหินเลน (peat) ที่มีพื้นที่ผิวรวม 1,100 m<sup>2</sup>/g โดยใช้เครื่องมือวัดไอโซเทิร์มเป็นแบบเชิงน้ำหนักที่ช่วงความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยพบว่า การดูดซับจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นตามความดันที่สูงขึ้นและลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น





รูปที่ 2.2 ไอโซเทอรั่มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากการทดลองในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit RB1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Van der Vaart et al., 2000)

### 2.3 การดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์

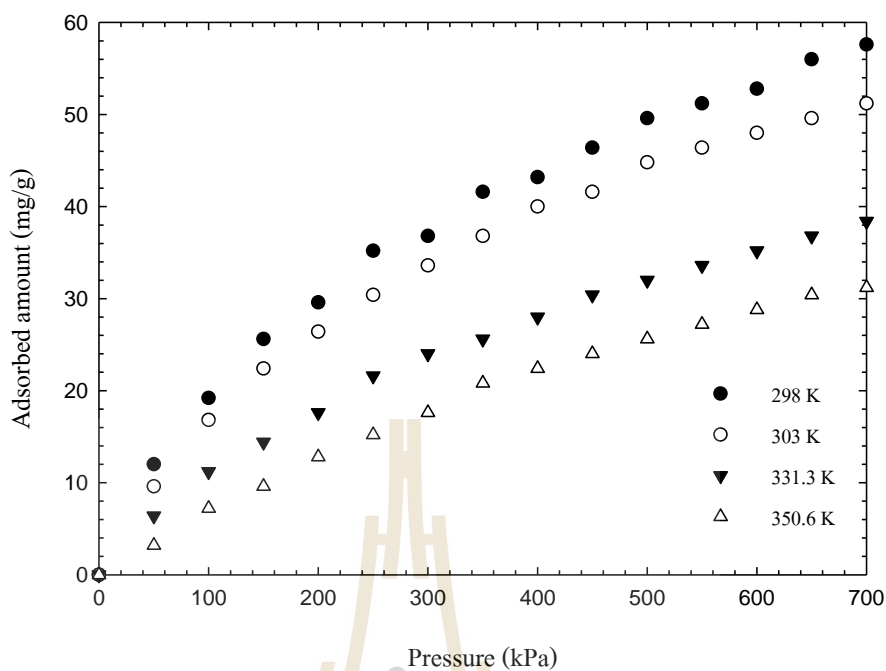
จากปัญหาเช่นเดียวกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทนคือหนึ่งในแก๊สเรือนกระจกที่เป็นองค์ประกอบหลักที่พบในแก๊สธรรมชาติ ทั้งที่ได้จากชั้นถ่านหินและจากแก๊สที่ได้จากกระบวนการทางเคมีและปิโตรเคมี (Zhou et al., 2000; Flessa et al., 2002; Marsh และ Rodriguez-Reinoso, 2006 และ Ottiger et al., 2008) ดังนั้นการศึกษากิจการจับแก๊สมีเทนด้วยการดูดซับและการขนส่งเชื้อเพลิงแก๊สธรรมชาติที่ผลิตได้รวมไปถึงการนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการลดแก๊สเรือนกระจกด้วยการใช้เทคโนโลยีการดูดซับจึงกลายเป็นเรื่องที่ได้รับ ความสนใจมากขึ้น (Matranga et al., 1991; Alcaniz-Monge et al., 1997; Zhou et al., 2000; Albesa et al., 2008; Pini et al., 2009 และ Martin et al., 2011) โดยถ่านกัมมันต์ถือเป็นวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กที่ถูกนำไปใช้กันอย่างกว้างขวางในการดูดซับแก๊สมีเทนเนื่องจากมีข้อดีที่โครงสร้างของรูพรุนที่ช่วยให้เกิดการดูดซับมีเทนได้มาก (Alcaniz-Monge et al., 1997; Zhou et al., 2000 และ Martin et al., 2011)

โดยนอกจากดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์แล้ว ถ่านกัมมันต์ Norit RB1 ยังถูกนำมาใช้ทดลอง การดูดซับมีเทนด้วยเช่นกัน (Van der Vaart et al., 2000) ดังรูปที่ 2.3 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่แสดงความ ลดลงของปริมาณการดูดซับเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยจากลักษณะไอโซเทิร์มแสดงกลไกการดูดซับ เป็นแบบค่อย ๆ เรียงชั้นภายในรูพรุน (layering) นอกจากนี้ยังมีการทดลองการดูดซับมีเทนใน ถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ เปรียบเทียบกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่ำและความดันสูงที่ได้ นำเสนอไว้ในบทความวิชาการต่าง ๆ (Relch et al., 1980; Van der Vaart et al., 2000; Zhou et al, 2000; Choi et al., 2003; Alcaniz-Monge et al., 1997; Marsh and Rodriguez-Reinoso, 2006 และ Martin et al., 2011) ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 2.4 และ 2.5 ซึ่งคุณลักษณะของถ่านกัมมันต์ที่นำมา ศึกษาการดูดซับได้แสดงในตารางที่ 2.1

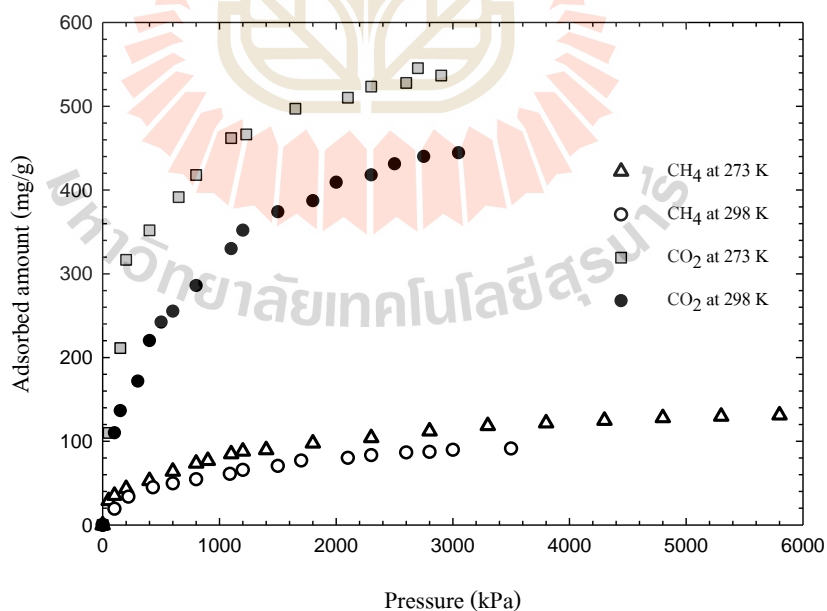
ตารางที่ 2.1 คุณลักษณะทางกายภาพของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ศึกษาการดูดซับของ Himeno et al., 2005

ถ่านกัมมันต์	สถานะ	วัตถุดิบ	SBET (m <sup>2</sup> /g)	ปริมาตรรูพรุน (cm <sup>3</sup> /g)	Packed density (g/cm <sup>3</sup> )
Norit R1 Extra	cylinder	ถ่านหินเลน	1,450	0.47	0.43
BPL	granular	ถ่านหิน	1,150	0.43	0.51
Activated carbon A	crushing	กะลามะพร้าว	1,207	0.54	0.60

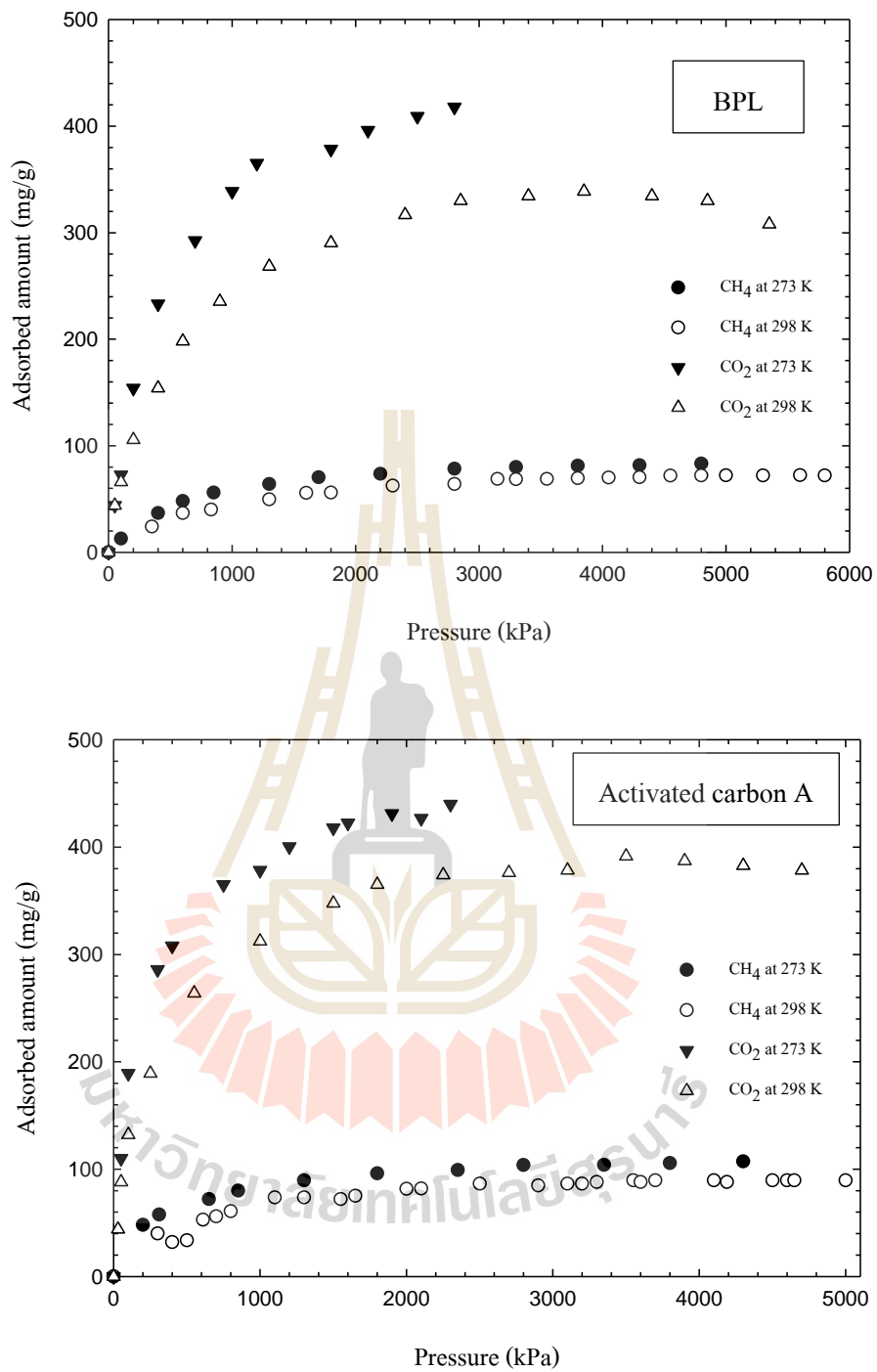
ซึ่งพฤติกรรมการดูดซับของมีเทนจะคล้ายกับคาร์บอนไดออกไซด์แต่จะมีปริมาณการดูดซับที่ต่ำกว่าที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน เนื่องจากโมเลกุลมีเทนมีพลังงานศักย์ยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวคาร์บอนที่น้อยกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ (Choi et al., 2003; Van der Vaart et al., 2000; Lithoxood et al., 2010) โดยโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเกิดการดูดซับได้โดยตรงบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์เนื่องจากการมีสนามไฟฟ้าที่สูงจากขั้วคู่ประจุไฟฟ้า (Quadrupole moment) บนโครงสร้างโมเลกุล ฉะนั้นคาร์บอนไดออกไซด์จึงถูกดูดซับได้ในปริมาณที่สูงกว่า (Drage et al., 2009; Gavrilov และ Zakharov, 2010)



รูปที่ 2.3 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนจากการทดลองในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit RB1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ (Van der Vaart et al., 2000)



รูปที่ 2.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์จากการทดลองที่ความดันสูงในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit R1 Extra ที่ 273 และ 298 K (Himeno et al., 2005)

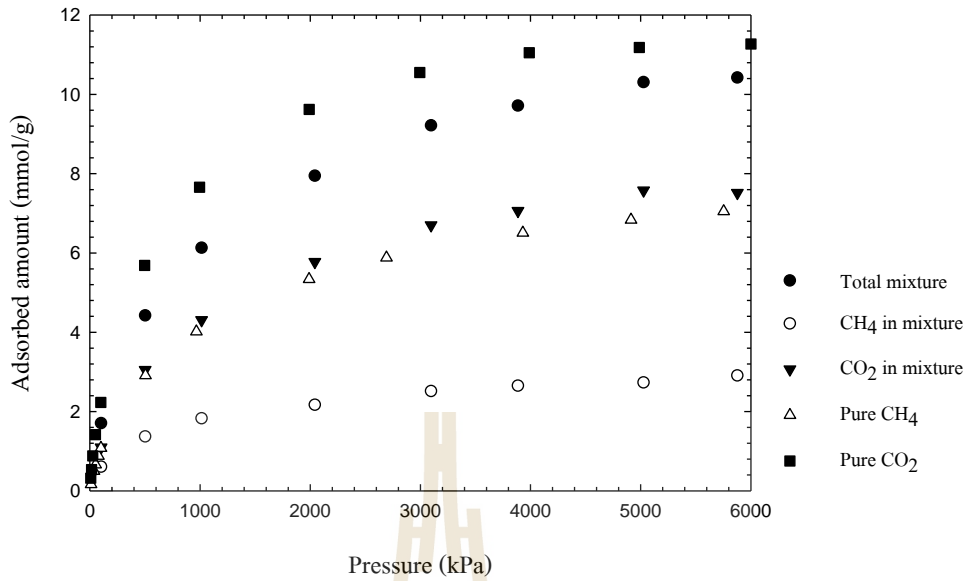


รูปที่ 2.5 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์จากการทดลองที่ความดันสูง  
ในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ BPL และ Activated carbon A ที่ 273 และ 298 K (Himeno et al.,  
2005)

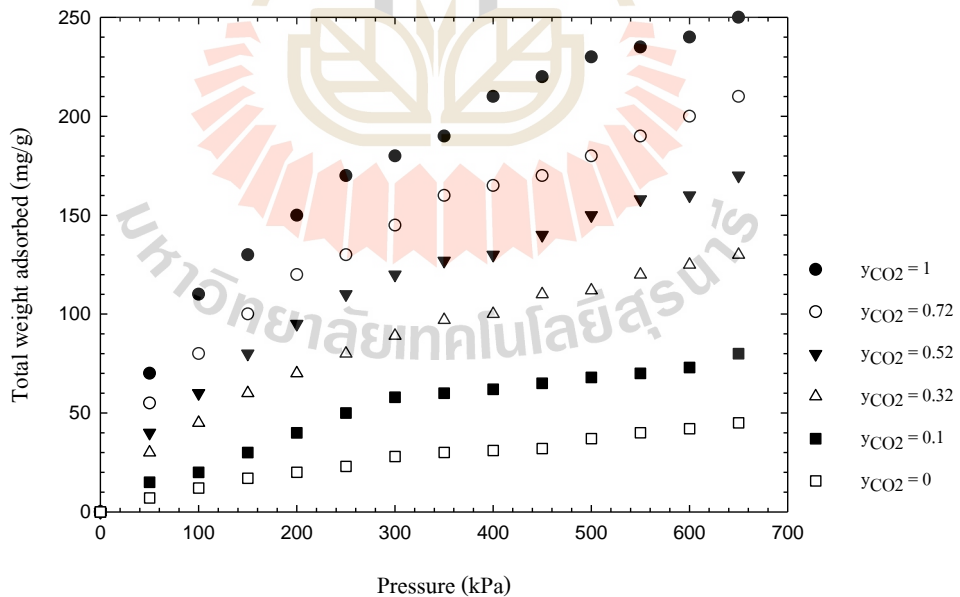
## 2.4 การดูดซับสารผสมของคาร์บอนไดออกไซด์ – มีเทนในถ่านกัมมันต์

เมื่อพิจารณาถึงการศึกษาดูดซับสารบริสุทธิ์แล้วพบว่ามียุเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับการดูดซับสารผสม เนื่องจากความง่ายในการตรวจวัดและความสะดวกในการติดตั้งอุปกรณ์และเครื่องมือในการศึกษาที่ง่ายกว่า แต่อย่างไรก็ตามในกระบวนการรวมไปถึงกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ที่อยู่ในชีวิตจริงส่วนใหญ่ล้วนเป็นระบบสารผสมหลายองค์ประกอบทั้งสิ้น ดังนั้นการทำความเข้าใจการดูดซับแก๊สผสมในวัสดุดูดซับที่มีรูพรุนจึงมีความจำเป็นเพื่อช่วยให้ระบบดูดซับถูกออกแบบได้อย่างถูกต้อง (Dreisbach et al., 1999; Van der Vaart et al., 2000 และ Goetz et al., 2006) โดยคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และสารผสมของแก๊สทั้งสองถือเป็นส่วนประกอบหลักของแก๊สเรือนกระจกที่สามารถพบได้ทั่วไปในกระบวนการต่าง ๆ ฉะนั้นในไม่กี่ปีมานี้การศึกษาดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และสารผสมของแก๊สทั้งสองในถ่านกัมมันต์จึงได้เพิ่มจำนวนขึ้นในวารสารต่าง ๆ (Buss, 1995; Dreisbach et al., 1999; Heuchel et al., 1999; Van der Vaart et al., 2000 และ Goetz et al., 2006) โดยในการศึกษาของ Dreisbach et al., 1999 ได้มีการใช้ถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit R1 Extra มาใช้ศึกษาดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์-มีเทนที่อุณหภูมิและสัดส่วนความเข้มข้นเชิงโมลต่าง ๆ โดยรูปที่ 2.6 เป็นการเปรียบเทียบปริมาณรวมการดูดซับเทียบกับไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สบริสุทธิ์และไอโซเทิร์มการดูดซับของสารผสมที่สัดส่วนโดยมวล 50 % ที่ 298 K และรูปที่ 2.7 เป็นไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมที่ความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในสัดส่วนเชิงโมลต่าง ๆ ในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit RB1 ที่อุณหภูมิ 302.9 K โดยแก๊สบริสุทธิ์จะมีไอโซเทิร์มการดูดซับที่สูงกว่าปริมาณรวมแก๊สที่ถูกดูดซับในระบบสารผสม ซึ่งเมื่อพิจารณาในสารผสมจะพบว่าคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับได้มากกว่ามีเทนด้วยเหตุที่อุณหภูมิของระบบสูงกว่าจุดวิกฤตของมีเทนอย่างมากคือ 190.6 K อีกทั้งความมีขั้วคู่ไฟฟ้าบนโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์จึงทำให้เกิดแรงกระทำบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มากกว่ามีเทน (Buss, 1995 และ Van der Vaart et al., 2000)

นอกจากนี้ถ้าความเข้มข้นของสารผสมมีการเปลี่ยนแปลงเป็นหลาย ๆ สัดส่วน ปริมาณรวมของการดูดซับจะลดลงถ้าลดความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในสารผสมลง (Buss, 1995; Dreisbach et al., 1999; Van der Vaart et al., 2000 และ Goetz et al., 2006) ดังรูปที่ 2.7 ซึ่งความแตกต่างของความสามารถในการดูดซับที่แตกต่างกันระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และสารผสมของแก๊สทั้งสองในถ่านกัมมันต์จะเป็นข้อมูลที่มีประโยชน์สำหรับนำไปประยุกต์ใช้กับกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับถ่านหินต่อไป



รูปที่ 2.6 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์-มีเทนที่สัดส่วนโมลอย่างละ 50 % ที่ความดันสูงในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit R1 Extra ที่ 298 K เทียบกับไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบริสุทธิ์ (Dreisbach et al., 1999)



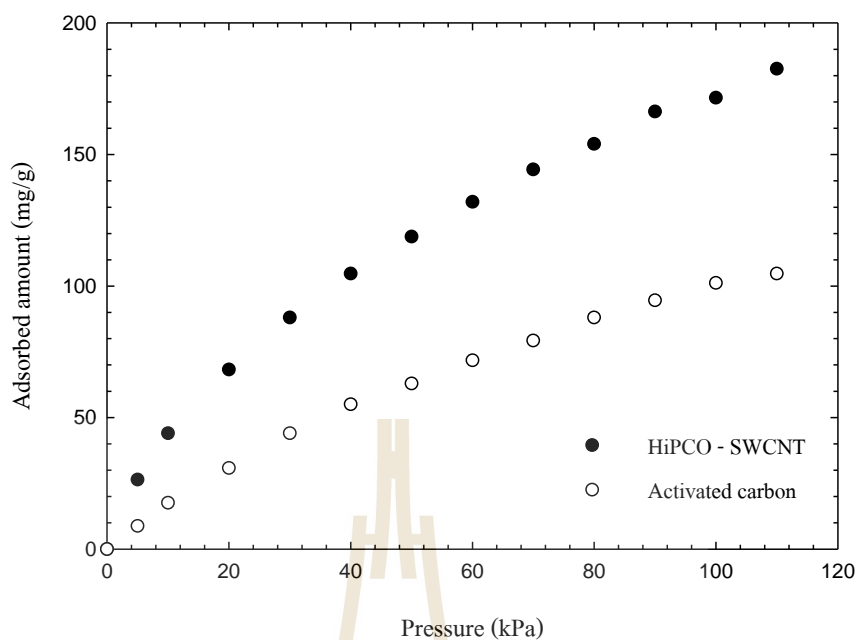
รูปที่ 2.7 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์-มีเทนที่สัดส่วนโมล CO<sub>2</sub> ( $y_{CO_2}$ ) ต่าง ๆ ในถ่านกัมมันต์ที่ชื่อ Norit RB1 ที่ 302.9 K ที่ได้จากการทดลองของ Van der Vaart และคณะเมื่อปี 2000 (Goetz et al., 2006)

## 2.5 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอน

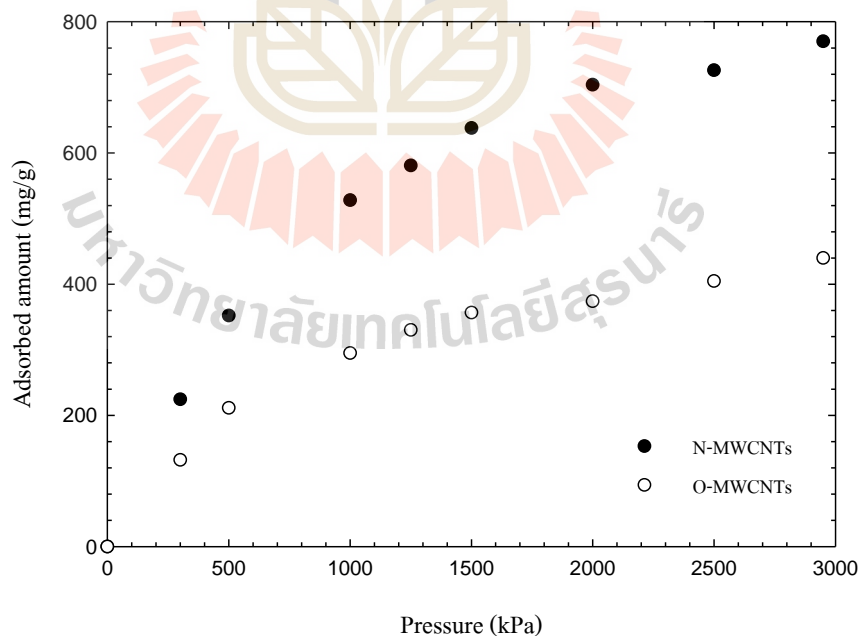
ท่อนาโนคาร์บอนถือเป็นวัสดุชนิดใหม่ในกลุ่มวัสดุคาร์บอนที่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการจัดเก็บแก๊สเนื่องจากข้อดีด้านศักยภาพและคุณสมบัติของรูพรุน (Yoo et al., 2002; Shi et al., 2003; Cinke et al., 2003; Ren et al., 2010) โดยการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนเป็นสิ่งที่ได้รับความสนใจในหมู่นักวิจัยหลาย ๆ กลุ่ม อย่างเช่นการศึกษาของ Cinke et al., 2003 ที่ได้ทำการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (Single-walled carbon nanotubes, SWCNT) ที่มีความบริสุทธิ์สูงชนิด HiPCO (High pressure CO disproportionation process) ที่ทราบพื้นที่ผิวดูดซับจากวิธีของ BET ที่วิเคราะห์จากการดูดซับไนโตรเจนที่ 77 K คือ 1,587 m<sup>2</sup>/g และมีปริมาตรรูพรุนรวมอยู่ที่ 1.55 cm<sup>3</sup>/g กับถ่านกัมมันต์ที่ได้รับการสนับสนุนจาก Calgon Corporation ที่มีพื้นที่ผิวดูดซับ 1,284 m<sup>2</sup>/g โดยทั้งสองชนิดมีลักษณะเป็นผง (powder) ซึ่งไอโซเทิร์มการดูดซับที่ 308 K ได้แสดงเปรียบเทียบกันไว้ในรูปที่ 2.8 จากรูปพบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวสูงกว่าในถ่านกัมมันต์ ส่วนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ศึกษาโดย Fatemi et al., 2010 จะถูกแสดงในรูปที่ 2.9 อันเป็นการเปรียบเทียบกันระหว่างหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน (O-MW CNTs) และหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน (N-MWCNTs) ที่ 298 K โดยหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อยู่ประมาณ 5 % โดยน้ำหนักและผลการวิเคราะห์อื่น ๆ อยู่ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ผลการวิเคราะห์สัดส่วนโดยน้ำหนักของคาร์บอน-ไฮโดรเจน-ไนโตรเจน  
ใน O-MWCNTs และ N-MWCNTs (Fatemi et al., 2010)

ตัวอย่าง	Carbon (wt. %)	Hydrogen (wt. %)	Nitrogen (wt. %)
O-MWCNTs	91.20	0.03	0.07
N-MWCNTs	91.71	0.10	0.46



รูปที่ 2.8 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีความบริสุทธิ์ชนิด HiPCO กับถ่านกัมมันต์เชิงพาณิชย์ที่ 308 K (Cinke et al., 2003)



รูปที่ 2.9 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนและไนโตรเจนที่ 298 K (Fatemi et al., 2010)



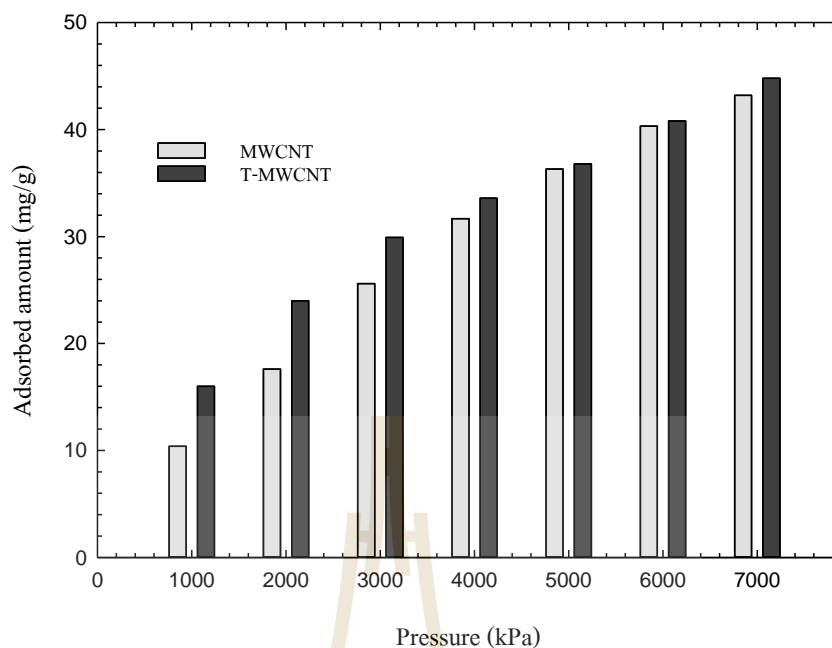
## 2.6 การดูดซับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอน

ด้วยความที่มีเทนคือองค์ประกอบหลักของแก๊สธรรมชาติซึ่งไม่เป็นผลดีหากถูกอัดที่ความดันสูงเพื่อการจัดเก็บ ฉะนั้นการจัดเก็บแก๊สธรรมชาติด้วยการดูดซับจึงกลายเป็นทางเลือกที่นำมาแก้ปัญหาโดยการใช่วัสดุดูดซับประเภทคาร์บอนชนิดใหม่อย่างท่อนาโนคาร์บอนที่มีพื้นที่ผิวสูงและมีต้นทุนในการผลิตต่ำ (Tanaka et al., 2002; Cao et al., 2003; Rasoolzadeh et al., 2008; Fatemi et al., 2010) โดยตัวอย่างการศึกษาการดูดซับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนที่จะยกมาพิจารณาเป็นของ Rasoolzadeh et al., 2008 เป็นการใช้ตัวดูดซับชนิดท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (MWCNT) มาศึกษาการจัดเก็บแก๊สมีเทนด้วยเหตุผลด้านพื้นที่ผิวดูดซับสูงและต้นทุนการผลิตที่ไม่สูงมากเหมาะแก่การนำมาใช้ในกระบวนการจัดเก็บ (Rasoolzadeh et al., 2008) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยคุณลักษณะรูพรุนที่วิเคราะห์ได้จะแสดงไว้ในตารางที่ 2.3 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบระหว่างตัวดูดซับที่มีและไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว (T-MWCNT และ MWCNT) ส่วนการศึกษาไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนและไนโตรเจนจะแสดงไว้ในรูปที่ 2.11 อันเป็นการศึกษาของ Fatemi et al., 2010

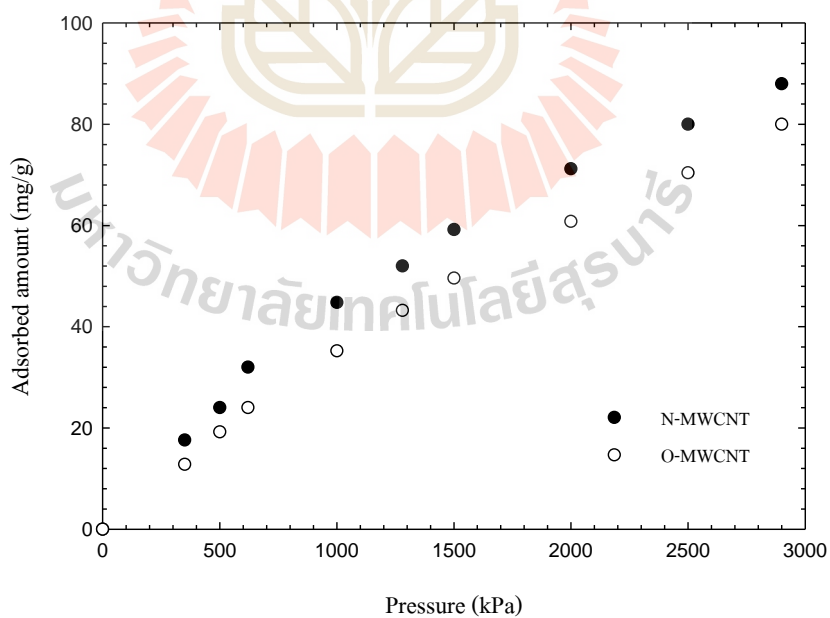
ตารางที่ 2.3 คุณลักษณะรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีและไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว (Rasoolzadeh et al., 2008)

ตัวอย่าง	BET (m <sup>2</sup> /g)	Packing density (g/dm <sup>3</sup> )	Purity (wt. %)
MWCNT	300	0.5	75
T-MWCNT	385	0.79	89.4

โดยผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าปริมาณการดูดซับมีเทนจะสูงขึ้นหลังจากทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันแต่ความจุในการดูดซับมีเทนจะต่ำกว่าคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อเทียบกับตัวดูดซับชนิดเดียวกันด้วยเหตุผลจากคุณสมบัติทางขั้วคู่ไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนที่มีการดูดซับดีกว่าหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนก็เพราะว่าบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมหมู่นิโตรเจนลงไปมีไอออนบวกอยู่บนพื้นผิวที่สูงกว่า (Fatemi et al., 2010)



รูปที่ 2.10 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในท่อคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีและไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวที่ 298 K (Rasoolzadeh et al., 2008)



รูปที่ 2.11 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในท่อคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนและไนโตรเจนที่ 298 K (Fatemi et al., 2010)

## 2.7 แบบจำลองคอมพิวเตอร์ด้วยวิธีมอนติคาร์โล

วิธีมอนติคาร์โลเป็นหลักการทางกลศาสตร์สถิติ (Statistical mechanics) หรืออุณหพลศาสตร์สถิติ (Statistical thermodynamics) ซึ่งได้รับการพัฒนาโดย Metropolis et al., 1953 โดยเป็นวิธีที่มีการนำตัวเลขสุ่มมาใช้ในการเลือกสุ่มตัวอย่างและแสดงเค้าโครงแบบจำลองที่จัดเรียงตัวขึ้นมาพร้อมกับคำนวณค่าความน่าจะเป็นที่เค้าโครงนี้จะเป็นไปได้ ซึ่งวิธีมอนติคาร์โลนี้ถูกใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการดูดซับเพื่อทำนายข้อมูลไอโซเทิร์ม ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงนำวิธีมอนติคาร์โลมาสร้างแบบจำลองสมดุลการดูดซับที่เกิดขึ้นในถ่านกัมมันต์และในท่อนาโนคาร์บอน สำหรับวิธีมอนติคาร์โลนี้จะมีวิธีการคำนวณอยู่หลายลักษณะซึ่งมีชื่อเรียกวิธีในลักษณะต่าง ๆ ดังต่อไปนี้เช่น canonical ensemble หรือ isobaric-isothermal หรือ constant-stress-isothermal หรือ grand canonical ensemble และ Gibbs ensemble โดยในการศึกษาครั้งนี้จะใช้วิธี grand canonical ensemble (GCMC) มาใช้ในการคำนวณในแบบจำลอง

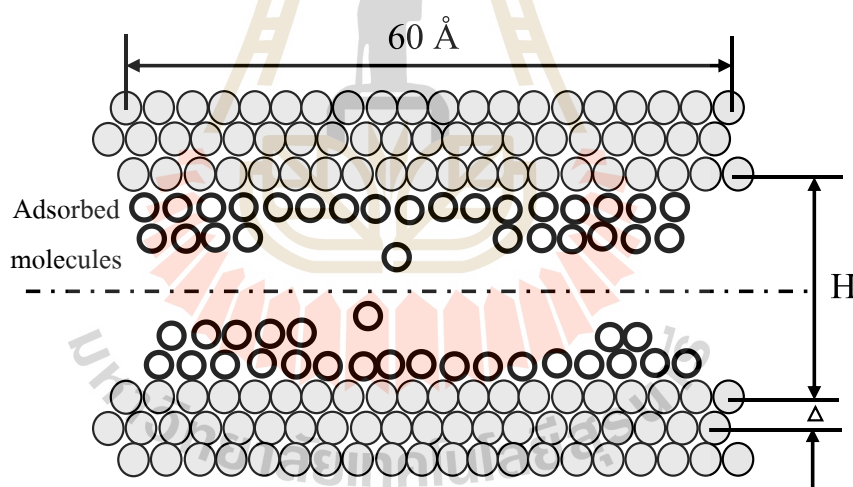
โดยวิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) จะมีความซับซ้อนในการคำนวณสำหรับการศึกษาแบบจำลองสมดุลการดูดซับเพราะต้องมีการคำนวณโมเลกุลที่ถูกดูดซับในโครงสร้างรูพรุนซึ่งจะต้องมีการพิจารณาค่าศักย์เคมี (Chemical potential) อุณหภูมิ (Temperature) และปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ให้มีการกำหนดค่าเริ่มต้นในการคำนวณ (Do and Do, 2003) โดยในแบบจำลองนี้จะมีการคำนวณในสามส่วนที่สำคัญในเชิงโมเลกุลเพื่อให้ได้มาซึ่งข้อมูลไอโซเทิร์มและพารามิเตอร์ที่สำคัญอื่น ๆ จากแบบจำลอง โดยสามส่วนสำคัญนั้นได้แก่ แบบจำลองโครงสร้างพื้นผิววัสดุดูดซับที่เป็นส่วนของของแข็ง (Solid model) แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของไหลที่สนใจศึกษา (Fluid model) และสุดท้ายคือแบบจำลองพลังงานศักย์สำหรับคำนวณแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (Potential model) ของโมเลกุลทั้งต่างวิภาคและวิภาคเดียวกัน จากนั้นค่าพลังงานศักย์ทั้งหลายที่เกิดขึ้นจะถูกนำมาคำนวณค่าพลังงานศักย์รวมของระบบ (Rowley, 1994; Frenkel and Smit, 2002) โดยรายละเอียดทั้งหมดจะอธิบายดังต่อไปนี้

### 2.7.1 แบบจำลองพื้นผิวตัวดูดซับ (Solid models)

ในการศึกษาครั้งนี้แบบจำลองวัสดุดูดซับจะทำการจำลองพื้นผิวคาร์บอนในรูปแบบของแผ่นแกรไฟต์ขนานและในรูปแบบของพื้นผิวคาร์บอนรูปท่อทรงกระบอก โดยจะพิจารณาทั้งในลักษณะพื้นผิวที่สมบูรณ์และพื้นผิวที่มีความชำรุดในกรณีของคาร์บอนแผ่นขนาน

### 2.7.1.1 แบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีความยาวจำกัด (Finite Length Carbon Slit Pore Model)

ในการศึกษาเกี่ยวกับถ่านกัมมันต์หลาย ๆ ครั้งแล้วมักจะถูกออกแบบให้อยู่ในรูปแบบแผ่นขนานที่มีความยาวไม่จำกัด (Infinite slit pore model) แต่ในความเป็นจริงแล้วรูพรุนจะมีความยาวและขนาดที่จำกัด (Franklin, 1951) ฉะนั้นแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีความยาวจำกัด (Finite length carbon slit pore model) ที่มีการอธิบายไว้ใน Wongkoblap et al., 2005 จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาครั้งนี้ โดยรูพรุนแบบแผ่นคู่ขนานจะมีขนาดแผ่นคาร์บอนที่มีความยาวจำกัด โดยผนังรูพรุนแต่ละด้านประกอบไปด้วยแผ่นแกรไฟต์เรียงซ้อนแบบเหลื่อมกันสามแผ่นในลักษณะ ABAB โดยระยะห่างระหว่างแผ่นคือ  $3.354 \text{ \AA}$  ซึ่งสอดคล้องกับธรรมชาติของโครงสร้างแกรไฟต์คุณภาพสูงที่สังเคราะห์ได้ โดยแผ่นคาร์บอนสามารถสุมให้หมุนได้อิสระโดยขึ้นกับทิศทางของแกนที่กำหนด (Harris, 2009)



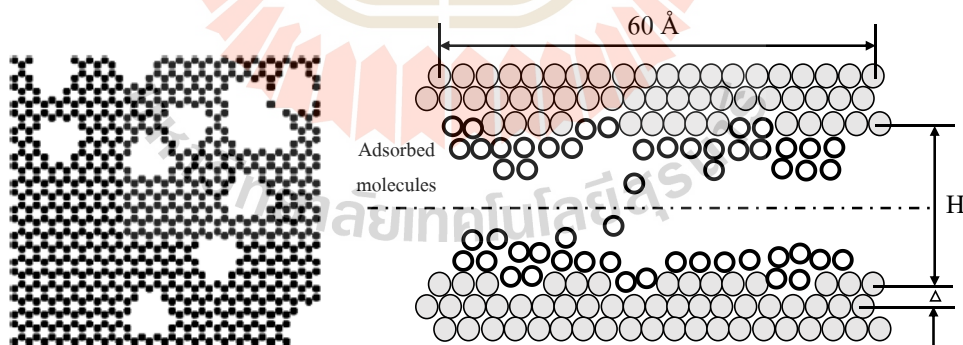
รูปที่ 2.12 แบบจำลองของคาร์บอนแผ่นขนานที่มีความยาวจำกัดและพื้นที่ผิวที่สมบูรณ์

รูปที่ 2.12 แสดงแผนภาพของคาร์บอนแผ่นขนานที่มีความยาวจำกัด ความกว้าง  $H$  ในแผนภาพคือระยะระหว่างแผ่นแกรไฟต์โดยสิ้นสุดที่ศูนย์กลางของอะตอมคาร์บอนบนผนังรูพรุนหรือแผ่นแกรไฟต์ด้านนอกของแต่ละด้าน ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนในแต่ละชั้นจะเรียงกันในลักษณะวงแหวนเบนซีน (Benzene rings หรือ Aromatic rings) ที่มีคาร์บอนหกอะตอมเรียงกันเป็นรูปหกเหลี่ยม โดยคาร์บอนแต่ละอะตอมจะอยู่ห่างกัน  $1.42 \text{ \AA}$  และแผ่น

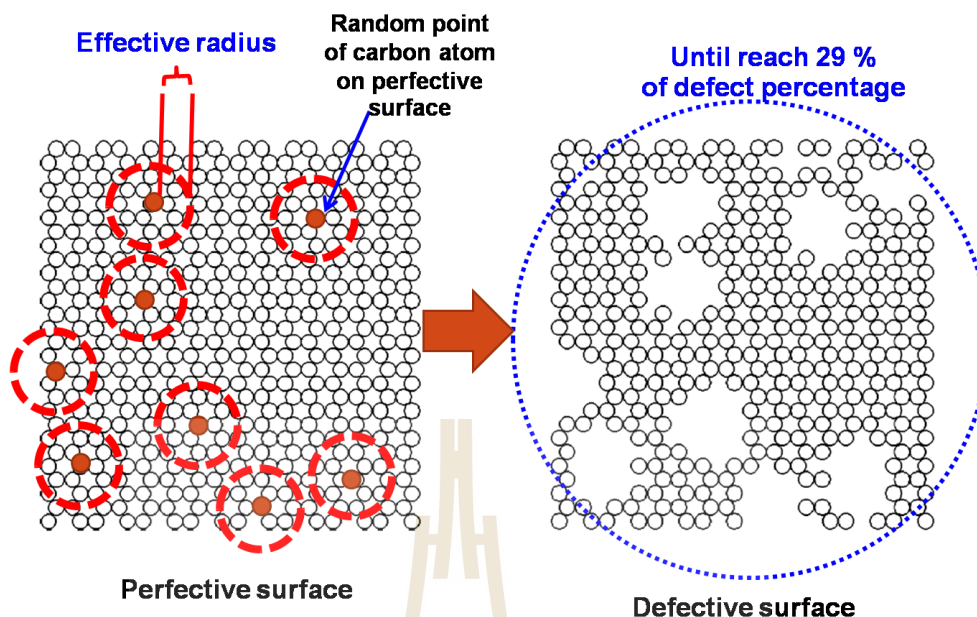
แกรไฟต์จะสมมุติให้มีลักษณะสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่ยาวเท่ากันด้านละ  $60 \text{ \AA}$  (Wongkoblap et al., 2005) เพราะได้มีการรายงานในวารสารวิชาการถึงขนาดของแผ่นแกรไฟต์ว่าอยู่ระหว่าง 20 ถึง  $70 \text{ \AA}$  (Franklin, 1951) โดยพารามิเตอร์ที่ระบุคุณสมบัติเชิงโมเลกุลของคาร์บอนได้แสดงไว้ในรูปของ Lennard-Jones parameter ซึ่งได้แก่  $\epsilon_{ss}/k$  และ  $\sigma_{ss}$  ที่มีค่า 28 K และ  $3.4 \text{ \AA}$  ที่เป็นค่าพลังงานต่ำสุดที่สารจะอยู่ร่วมกันได้อย่างเสถียรและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมคาร์บอนตามลำดับ (Wongkoblap et al., 2005)

### 2.7.1.2 แบบจำลองพื้นผิวชำรุด (Defective surface model)

จากลักษณะของพื้นผิวในความเป็นจริงของตัวดูดซับโดยเฉพาะถ่านกัมมันต์พบว่าบนพื้นผิวจะมีความไม่สม่ำเสมอหรือไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เช่นการปรากฏหมู่ฟังก์ชันและจุดชำรุดบนพื้นผิว (Wongkoblap and Do, 2007) ทำให้แผ่นแกรไฟต์ในโครงสร้างรูปทรงความสมบูรณ์ของพื้นผิวซึ่งมีทั้งที่เกิดตามธรรมชาติและที่เป็นผลจากการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันและเพิ่มพื้นผิวดูดซับด้วยวิธีการต่าง ๆ ฉะนั้นผลของผิวที่ชำรุดต่อการดูดซับสารจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ แต่ด้วยความที่ยากต่อการสร้างและควบคุมจุดชำรุดให้เกิดขึ้นในแบบที่ต้องการจึงทำการศึกษาดูการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ก่อนในเบื้องต้น โดยออกแบบต่อออกจากแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานด้วยวิธีการสุ่มตำแหน่งเพื่อสร้างจุดชำรุดดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 มุมมองด้านบนและด้านข้างของการจัดเรียงตัวของคาร์บอนบนแผ่นแกรไฟต์ที่มีพื้นผิวชำรุด (Wongkoblap and Do, 2007)

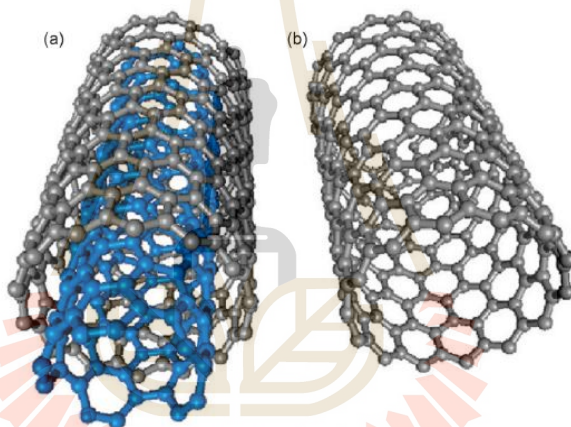


รูปที่ 2.14 การสร้างพื้นผิวชำรุดบนแผ่นแกรไฟต์ชั้นนอก

ในการสร้างแบบจำลองพื้นผิวชำรุดนั้นจะเริ่มจากการสุ่มอะตอมคาร์บอนบนพื้นผิวชั้นในสุดก่อนจากนั้นทำการดึงอะตอมคาร์บอนที่อยู่ภายในรัศมีชำรุด (Effective defect radius,  $R_c$ ) ออกดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.13 ซึ่งการสุ่มเลือกอะตอมคาร์บอนนี้จะทำซ้ำไปเรื่อยๆ จนกว่าสัดส่วนของคาร์บอนที่ถูกดึงออกไปจะถึงค่าที่กำหนด โดยพารามิเตอร์ที่สำคัญสองตัวที่จะใช้สร้างแบบจำลองพื้นผิวชำรุด (Defective surface หรือ non-graphitized surface) คือค่าสัดส่วนของการชำรุด (Percentage of defect) และขนาดของผิวชำรุด (Size of the defect) ซึ่งวัดได้จากค่ารัศมีชำรุดหรือ  $R_c$  (Wongkoblap and Do, 2007) โดยข้อกำหนดของการสร้างพื้นผิวชำรุดได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.14 และในการศึกษาครั้งนี้ค่ารัศมีชำรุดและค่าสัดส่วนการชำรุดจะมีค่า  $4.92 \text{ \AA}$  และ  $29\%$  ของพื้นที่ผิวตามลำดับ ซึ่งค่าเหล่านี้ได้มาจากการเปรียบเทียบระหว่างไอโซเทอร์มการดูดซับจากแบบจำลองและการทดลองของ non-graphitized carbon black BP280 (Wongkoblap and Do, 2007) จนกระทั่งได้ค่าที่ทำให้ผลจากแบบจำลองใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด สำหรับค่ารัศมีชำรุดนั้นจะมีการศึกษาเปรียบเทียบกันที่ขนาดต่างๆ ในส่วนท้ายว่ามีผลต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนอย่างไรเพื่อที่จะได้หาขนาดของจุดชำรุดที่เหมาะสมต่อไป

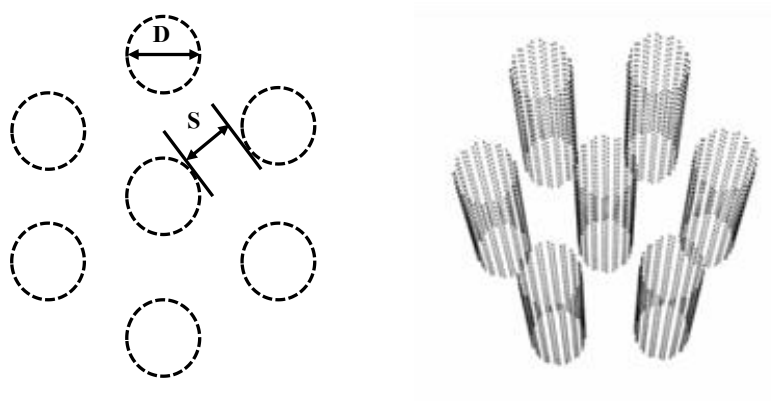
### 2.7.1.3 แบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotubes bundle model)

จากลักษณะของท่อนาโนคาร์บอนพบว่ามึลักษณะเป็นเส้นใยคาร์บอนที่บางมาก ๆ ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตรและความยาวในระดับไมโครเมตร ซึ่งถือว่าเป็นวัสดุคาร์บอนชนิดใหม่ที่ถูกค้นพบโดย Sumio Iijima ในปี 1991 (Yoo et al., 2002; Ren et al., 2010) โดยมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วยแผ่นแกรไฟต์ที่ถูกม้วนจนมีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอกที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อที่แคบมาก ๆ จนถึงระดับนาโนเมตร (Wongkoblaph et al., 2009) อีกทั้งท่อนาโนคาร์บอนยังสามารถแบ่งออกเป็นแบบผนังเดี่ยวและแบบผนังหลายชั้น (Single-walled and Multi-walled carbon nanotubes) ซึ่งขึ้นอยู่กับวิธีการสังเคราะห์ (Yoo et al., 2002) ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 การแสดงโครงสร้างของ (a) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นและ (b) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยว (Ren et al., 2010)

ท่อนาโนคาร์บอนยังสามารถซิดติดกับท่ออื่นจนเกิดเป็นมัดท่อขึ้นมาได้ ซึ่งเป็นผลจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลชนิดแรงแวนเดอร์วาลส์ที่มีความแข็งแรง และจากผลที่เกิดขึ้นนี้ทำให้โมเลกุลของของไหลสามารถถูกดูดซับได้ที่ผิวนอกของท่อที่อยู่ระหว่างท่อภายในมัดท่อนาโนคาร์บอน (Wongkablaph et al., 2008 and 2009) และในการศึกษาครั้งนี้จะใช้ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวเชิงพาณิชย์สามประเภทที่ผลิตจาก Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd. ประเทศจีน อันประกอบไปด้วยท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวบริสุทธิ์ ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิลมาใช้ในการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับแก๊สต่อไป



รูปที่ 2.16 ภาพภาคตัดขวางและภาพสามมิติของมัดท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้  
(Wongkoblap et al., 2008 and 2009)

ในการสร้างแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่มีลักษณะรูพรุนรูปร่างเป็นทรงกระบอกนั้น จะใช้ท่อนาโนคาร์บอนเจ็ดท่อมาเรียงกันเป็นรูปหกเหลี่ยมดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.16 ทั้งภาพตัดขวางและภาพสามมิติ โดยแต่ละท่อประกอบไปด้วยแผ่นแกรไฟต์หนึ่งแผ่นที่ถูกม้วนจนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ( $D$ ) ที่วัดจากจุดศูนย์กลางอะตอมของคาร์บอนบนแผ่นแกรไฟต์โดยอะตอมคาร์บอนบนแผ่นแกรไฟต์จะอยู่ห่างกัน  $1.42 \text{ \AA}$  และช่องว่างที่อยู่ระหว่างผิวทางด้านนอกจะถูกกำหนดให้เป็นตัวแปร  $S$  ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้จะมีช่องว่างระหว่างท่อที่จะพิจารณาอยู่สองชนิดคือ ช่องว่างระหว่างท่อและช่องว่างที่มุมของกล่องหรือพื้นที่คำนวณในแบบจำลองที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อ (Tube diameter) ต่าง ๆ คือ 7, 8, 10 และ  $12 \text{ \AA}$  และมีระยะห่างระหว่างท่อ (Tube wall distance) อยู่ที่ 4, 7 และ  $10 \text{ \AA}$  ตามลำดับ

#### 2.7.1.4 แบบจำลองหมู่ฟังก์ชัน

หมู่ฟังก์ชันที่อยู่ในพื้นผิวคาร์บอนที่สามารถระบุประเภทได้นั้นมีอยู่หลายหมู่ไม่ว่าจะเป็น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอนิล หมู่ฟีนอลิก หมู่แลคโตนิก และหมู่ไพโรน แต่เพื่อความสะดวกต่อการศึกษาจะใช้การจำลองหมู่ฟังก์ชันบนผิวดูดซับด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH group) ที่จำลองด้วยการกระจายของเลนนาร์ด - โจนส์ที่ศูนย์กลางของอะตอมออกซิเจนและประจุไฟฟ้าที่อะตอมไฮโดรเจน ซึ่งส่วนใหญ่หมู่ฟังก์ชันมักจะอยู่ที่ขอบหรือมุมของพื้นผิวคาร์บอน



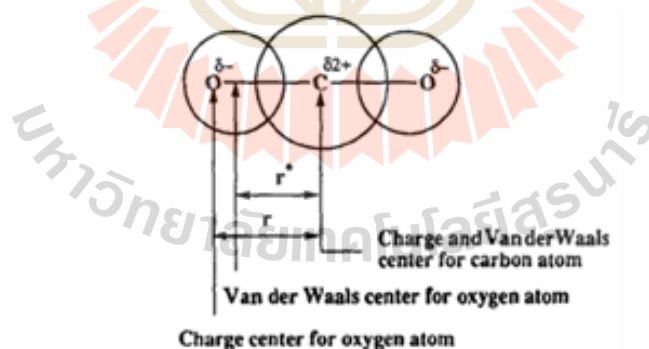
## 2.7.2 แบบจำลองของของไหล (Fluid models)

### 2.7.2.1 แบบจำลองมีเทน

แบบจำลองของมีเทนจะมีลักษณะโมเลกุลเป็นทรงกลมหรือที่เรียกว่าแบบจำลองของไหลอย่างง่าย (Simple fluid model) ที่มีจุดศูนย์กลางโมเลกุลแบบเลนาร์ด-โจนส์ 1 จุด โดยมีขนาดโมเลกุลที่เรียกว่า Collision diameter ( $\sigma_{ff}$ ) ของมีเทนคือ 3.730 Å และค่าพลังงานก้นบ่อหรือ Energy well depth ( $\epsilon_{ff}/k$ ) ของมีเทนคือ 148.0 K โดยมีอุณหภูมิและความดันวิกฤตอยู่ที่ 190.6 K และ 4,600 kPa

### 2.7.2.2 แบบจำลองคาร์บอนไดออกไซด์

แบบจำลองคาร์บอนไดออกไซด์ในการศึกษาครั้งนี้จะอยู่ในลักษณะโมเลกุลเลนาร์ด-โจนส์สามศูนย์กลางเรียงต่อกันหรือที่เรียกว่า 3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule ที่มีแรงยึดเหนี่ยวเลนาร์ด-โจนส์อยู่ที่อะตอมและมีประจุไฟฟ้าที่แสดงปริมาณของขั้วคู่ไฟฟ้าหรือ Quadrupole moment ดังแสดงในรูปที่ 2.17 และค่าพารามิเตอร์เชิงโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เสนอโดย Harris และ Yung (1995) ก็ได้แสดงไว้ที่ตาราง 2.1 โดยคาร์บอนไดออกไซด์มีอุณหภูมิและความดันวิกฤตอยู่ที่ 304.18 K และ 7,380 kPa และความดันอิมิตที่ 273 และ 300 K อยู่ที่ 3,458 kPa และ 6,716 kPa ตามลำดับ



รูปที่ 2.17 โครงสร้างโมเลกุลแบบซับซ้อนของคาร์บอนไดออกไซด์ (Harris and Yung, 1995; Tsuzuki et al., 1996; Do and Do, 2003)

ตารางที่ 2.4 พารามิเตอร์เชิงโมเลกุลของ 3-center-Lennard-Jones model ของคาร์บอนไดออกไซด์ (Harris and Yung, 1995)

parameter	value	parameter	value
$\sigma^{C-C}$	2.757 Å	$\epsilon^{C-C}/k$	28.129 K
$\sigma^{O-O}$	3.033 Å	$\epsilon^{O-O}/k$	80.507 K
$q^C$	0.6512e	$q^O$	-0.3256e
$\lambda^{C-O}$	1.149 Å		

โดย  $\sigma^{i-i}$  คือขนาดอะตอมของ  $i$  ส่วน  $\epsilon^{i-i}/k$  คือพลังงานก้นบ่อที่อะตอม  $i$  มีความเสถียร ส่วน  $q^i$  คือประจุไฟฟ้าของอะตอม  $i$  และ  $\lambda^{C-O}$  คือระยะระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจนในโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์

### 2.7.3 แบบจำลองศักย์พลังงาน

แบบจำลองศักย์พลังงานถูกสร้างขึ้นมาเพื่อคำนวณแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของไหล - ของไหล และของไหล - ของแข็งในแบบจำลองการดูดซับโดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 2.7.3.1 แบบจำลองศักย์พลังงานของเลนนาร์ด - โจนส์

ศักย์พลังงานของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลระหว่างอนุภาคของไหลจะถูกคำนวณด้วยสมการเลนนาร์ด - โจนส์ 12-6

$$U_{ff} = 4\epsilon_{ff} \left[ \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

โดยที่  $\epsilon_{ff}$  และ  $\sigma_{ff}$  คือค่าพลังงานก้นบ่อหรือ energy well depth และขนาดโมเลกุลของของไหลตามลำดับ ส่วน  $r$  คือระยะห่างระหว่างอนุภาค ซึ่งเทอมแรกด้านซ้ายมือของสมการ 2.1 คือเทอมของแรงผลักซึ่งจะเกิดแรงผลักขึ้นเมื่อระยะห่างระหว่างอนุภาคน้อยกว่า  $\sigma_{ff}$  ในขณะที่เทอมที่สองคือเทอมของแรงดึงดูดโดยพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคของไหล

และอะตอมคาร์บอนก็สามารถคำนวณด้วยสมการที่ 2.1 เช่นกัน โดยตัวแปร  $\sigma_{ff}$  และ  $\epsilon_{ff}$  จะถูกแทนที่ด้วย  $\sigma_{sf}$  และ  $\epsilon_{sf}$  ตามลำดับซึ่งคำนวณได้จากกฎของ Lorentz-Berthelot ดังสมการ

$$\epsilon_{sf} = (\epsilon_{ss}\epsilon_{ff})^{1/2} \quad (2.2 \text{ a})$$

$$\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2 \quad (2.2 \text{ b})$$

โดย f และ s แทนของไหลและของแข็งตามลำดับ

### 2.7.3.2 แบบจำลองแรงทางไฟฟ้าของคูอมบี้

ในกรณีที่มีประจุไฟฟ้าบนโครงสร้างโมเลกุล แรงระหว่างโมเลกุลจำเป็นต้องคำนวณแรงทางไฟฟ้าร่วมด้วยโดยอาศัยกฎของคูอมบี้ (Coulomb's law) เพื่อคำนวณแรงไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างประจุที่มีระยะห่าง r และมีปริมาณประจุไฟฟ้าคือ  $q_i$  และ  $q_j$  ตามลำดับ จะได้ว่าแรงคูอมบี้ (F) ระหว่างประจุนั้นคือ

$$F = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (2.3)$$

เมื่อค่าการซึมผ่านสุญญากาศของ Dielectric ( $\epsilon_0$ ) คือ  $8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$

### 2.7.4 ระเบียบวิธีคำนวณ Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

ในระเบียบวิธีคำนวณนี้จะต้องมีการกำหนดค่าตัวแปรเริ่มต้นสามค่าให้กับระบบ ได้แก่ ปริมาตรรูพรุน อุณหภูมิของระบบ และค่าศักย์เคมี ซึ่งจะมีการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสามลักษณะคือ การเปลี่ยนตำแหน่ง (Displacement of particle) การแทรกเข้ามา (Insertion of particle) และการถูกดึงออก (Removal of particle) (Frenkel and Smith, 2002)

1. การเปลี่ยนตำแหน่งอนุภาค อนุภาคจะถูกเลือกแบบสุ่มและจะยอมรับการเปลี่ยนตำแหน่งด้วยลักษณะนี้ด้วยความน่าจะเป็นดังสมการ

$$acc(s \rightarrow \acute{s}) = \min(1, \exp\{-\beta[U(\acute{s}^N) - U(s^N)]\}) \quad (2.4)$$

2. การแทรกและการดึงอนุภาคออก อนุภาคที่ถูกแทรกหรือดึงออกเข้าไปในตำแหน่งที่สุ่มเลือกนั้นจะยอมรับการแทรกด้วยความน่าจะเป็นดังสมการ

$$acc(N \rightarrow N + 1) = \min \left[ \left[ 1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp\{\beta[\mu - U(N + 1) + U(N)]\} \right] \right] \quad (2.5)$$

และยอมรับการดึงออกด้วยความน่าจะเป็นดังสมการ

$$acc(N \rightarrow N - 1) = \min \left[ \left[ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp\{-\beta[\mu + U(N - 1) - U(N)]\} \right] \right] \quad (2.6)$$

เมื่อ  $\beta$  คือส่วนกลับอุณหภูมิ ( $1/k_B T$ ) และ  $k_B$  คือค่าคงที่ Boltzmann  
 $\Lambda$  คือความยาวคลื่นความร้อนของ de Broglie (Rowley, 1994; Frenkel and Smith, 2002) ซึ่งคำนวณดังสมการ

$$\Lambda = \frac{V \sigma_{ii}^3}{\left[ h_v \sqrt{\frac{N_A}{2\pi MW_i T k_B}} \right]^3} \quad (2.7)$$

เมื่อ  $V$  คือ ปริมาตรรูพรุน (Pore volume)

$\sigma_{ii}$  คือ ขนาดโมเลกุลของ  $i$

$h_v$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's number) =  $6.63 \times 10^{-34}$  J-s

$N_A$  คือ ค่าคงที่ของอาโวกาโดร (Avogadro's number) =  $6.022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

$MW_i$  คือ มวลโมเลกุล

$T$  คือ อุณหภูมิ

$k_B$  คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์แมนน์ (Boltzmann's constant)

$$= 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/molecule-K}$$

ซึ่งขั้นตอนในการหาตำแหน่งของอนุภาคในระดับโมเลกุลมีดังนี้

1. กำหนดค่าเริ่มต้นของตัวแปรที่ใช้คำนวณ
2. ทำการสุ่มเลือกโมเลกุลที่จะเปลี่ยนตำแหน่ง
3. คำนวณ  $\Delta E$  ที่เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบ อันเป็นผลจากจากเคลื่อนที่แบบสุ่มของอนุภาค
4. ขอมรับการเปลี่ยนตำแหน่งใหม่ ถ้า  $\Delta E$  น้อยกว่าศูนย์ (มีความเสถียร)
5. ทำการเปลี่ยนตำแหน่งใหม่อีกครั้ง ถ้า  $\Delta E$  มากกว่าศูนย์ ด้วยการคำนวณ transition probability ( $w = e^{-\Delta E}$ ) สร้างตัวเลขสุ่ม (Random number,  $r$ ) ที่อยู่ในช่วง  $[0, 1]$  โดยขอมรับการเคลื่อนที่ถ้า  $w \geq r$  และปฏิเสธการเคลื่อนที่ถ้า  $w < r$
6. คำนวณคุณสมบัติทางกายภาพ
7. ทำการเปลี่ยนตำแหน่งโมเลกุลแบบสุ่มซ้ำอีกครั้ง
8. หาค่าเฉลี่ยของคุณสมบัติต่าง ๆ (Rowley, 1994)

## 2.8 การคำนวณพื้นที่ผิวและการกระจายขนาดรูพรุน (Pore Characterization)

การศึกษาโครงสร้างภายในรูพรุนของแข็งได้รับความสนใจในหลายสาขาวิชาเช่น เคมีวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอื่น ๆ เช่นวัสดุศาสตร์ในระดับนาโน ตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุดูดซับ โดยในการศึกษาครั้งนี้จะทำการเตรียมข้อมูลการกระจายขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุนรวม และพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยการคำนวณเปรียบเทียบผลไอโซเทอรั่มการดูดซับจากการทดลองและแบบจำลองคอมพิวเตอร์ (Toth, 2002; Do and Do, 2003, Wongkoblap et al., 2010) ในช่วงเริ่มแรกการศึกษาโครงสร้างภายในรูพรุนจะอธิบายด้วยการกระจายขนาดโมเลกุลในช่วงขนาดรูพรุนที่จำเพาะเจาะจง เช่นสมการ Kelvin ที่ใช้อธิบายได้ในช่วงรูพรุนขนาดกลาง (2-50 nm) ที่เกิดปรากฏการณ์ Capillary condensation หรือวิธีการของ Horvath and Kawazoe ที่อธิบายได้ในช่วงรูพรุนขนาดเล็กที่น้อยกว่า 2 nm ที่จะเกิดปรากฏการณ์เต็มเต็มรูพรุน (Pore filling) ที่เกิดจากการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่สูงมาก (Ravikovitch et al., 2000; Toth, 2002; Do and Do, 2003) ในปัจจุบันได้มีการนำวิธีการคำนวณที่ทันสมัยมากขึ้นมาใช้ในการศึกษาโครงสร้างรูพรุนเช่น Density functional theory (DFT) และแบบจำลอง Monte Carlo (MC) simulation ที่สามารถหาการกระจายขนาดรูพรุนได้ในทุกช่วงขนาดโดยอาศัยหลักการอุณหพลศาสตร์ในรูปแบบสถิติเชิงโมเลกุล (Molecular statistical thermodynamics) ที่ให้ผลการคำนวณที่ถูกต้องแม่นยำและประหยัดเวลาในการคำนวณ โดยในการศึกษาครั้งนี้จะใช้วิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) เป็นวิธีหลักในการจำลองไอโซเทอรั่มการดูดซับในรูพรุนขนาดต่าง ๆ (Local isotherms) โดยไอโซเทอรั่มเหล่านั้นจะเป็นค่าความ

หนาแน่นภายในรูพรุนที่ความดันค่าต่าง ๆ ที่แทนด้วยตัวแปร  $\rho$  (mole per unit cubic meter volume of pore) โดยความหนาแน่นในการดูดซับของสารดูดซับชนิดคาร์บอนจะแสดงดังสมการ

$$C_{\mu} = \int_{\sigma_{ss}}^{\infty} \rho(P, H) f(H) dH \quad (\text{mol/kg}) \quad (2.8)$$

เมื่อ  $f(H)dH$  คือ ปริมาตรจำเพาะ ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) ของรูพรุนที่มีความกว้างระหว่าง  $H$  และ  $H+dH$  ซึ่งสมการที่ 2.6 สามารถเขียนในให้ง่ายและสะดวกต่อการคำนวณดังสมการ

$$C_{\mu} = \sum_{j=1}^M \rho_i(P, H_j) V_j(H_j) \quad (2.9)$$

เมื่อ  $M$  คือจำนวนกลุ่มของรูพรุนที่พิจารณาในการหาการกระจายขนาดรูพรุน  $\rho_j$  คือไอโซเทิร์มความหนาแน่นภายในรูพรุนแต่ละขนาดในกลุ่มรูพรุนที่พิจารณาที่มีความกว้าง  $H_j$  และมีปริมาตรจำเพาะ  $V_j$  เมื่อทราบปริมาตรของทุก ๆ กลุ่มแล้ว จะสามารถคำนวณปริมาตรรูพรุนรวมทั้งหมดตั้งแต่กลุ่มรูพรุนแรกจนถึงกลุ่มรูพรุนสุดท้ายที่มีความกว้าง  $H_M$  ด้วยผลรวมปริมาตรทั้งหมดดังสมการ

$$V_T = \sum_{j=1}^M V_j(H_j) \quad (2.10)$$

โดยในการศึกษาครั้งนี้จะทำการตรวจสอบว่าไอโซเทิร์มจากแบบจำลองมีความสอดคล้องกับไอโซเทิร์มจากการทดลองหรือไม่โดยใช้โปรแกรม MATLAB ซึ่งจะทำให้ได้การกระจายขนาดโมเลกุลของของแข็งออกมาจากการคำนวณนี้ด้วย (Do and Do, 2003; Wongkoblap et al., 2010)

## 2.9 ทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติ (Ideal Adsorption Solution Theory, IAST)

เนื่องด้วยระบบดูดซับส่วนใหญ่เป็นระบบดูดซับของไหลหลายองค์ประกอบ ซึ่งยากต่อการวิเคราะห์ปริมาณการดูดซับในการทดลอง ฉะนั้นการสร้างชุดสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อใช้ศึกษาการดูดซับสารผสมจึงเป็นสิ่งสำคัญ ซึ่งในปัจจุบันได้มีนักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยสร้างชุดสมการขึ้นมามากมายเพื่ออธิบายการดูดซับสารผสมให้ได้ใกล้เคียงกับความเป็นจริงมากที่สุด โดยพื้นฐาน

การศึกษาเรื่องนี้เริ่มมาจาก Myers และ Prausnitz ที่ได้เสนอทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติขึ้นสำหรับแก๊สผสมในปี ค.ศ. 1965 ซึ่งทฤษฎีนี้จะใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับเชิงเดี่ยวของแก๊สแต่ละองค์ประกอบที่อยู่ในสารผสมมาใช้ทำนายการดูดซับแก๊สผสมของสารองค์ประกอบเหล่านั้น (ตั้งสถิติกุลชัย, 2554) โดยมีชุดสมการพื้นฐานที่ใช้คำนวณด้วยวิธี IAST ดังต่อไปนี้

$$\frac{1}{n_t} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{n_i^0} \quad (2.11)$$

$$\frac{\phi}{R_g T} = \frac{\phi_i^0}{R_g T} = - \int_0^{P_i^0} \frac{n_i^0}{P_i^0} dP_i^0 = \frac{\pi A}{R_g T} = \text{constant} \quad (2.12)$$

$$P y_i = P_i^0 x_i \quad (2.13)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (2.14)$$

- โดยที่  $n_t$  คือ จำนวนโมลรวมของการดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักของสารดูดซับ  
 $n_i^0$  คือ จำนวนโมลของสารบริสุทธิ์  $i$  ที่ถูกดูดซับต่อหน่วยน้ำหนักสารดูดซับ  
 $x_i, y_i$  คือ สัดส่วนโมลของสารบริสุทธิ์  $i$  ในวัฏภาคชั้นดูดซับและวัฏภาคแก๊ส  
 $\phi, \phi_i^0$  คือ ค่าศักย์พื้นผิวและค่าศักย์พื้นผิวของสารบริสุทธิ์  $i$   
 $N$  คือ จำนวนสารองค์ประกอบในสารผสม  
 $R_g$  คือ ค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ  
 $T$  คือ อุณหภูมิ (K)  
 $P_i^0, \pi$  คือ ความดันเชิงทฤษฎีของสารบริสุทธิ์  $i$  และค่าความดันพื้นผิว

ทฤษฎีนี้ใช้สมมุติฐานที่ว่าวัฏภาคชั้นดูดซับสามารถนำสมการทางอุณหพลศาสตร์พื้นฐานของของเหลวมาใช้ได้ และสมมุติว่าชั้นดูดซับมีความเป็นสารละลายอุดมคติคือมีแรงกระทำระหว่างของไหลกันเองเท่ากับแรงกระทำระหว่างของไหลกับพื้นผิวดูดซับ

## 2.10 ค่าความร้อนของการดูดซับ (Heat of adsorption)

ในการดูดซับทางกายภาพมักจะพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณการดูดซับจะลดลงอันเป็นผลจากความร้อนที่เกิดขึ้นจากการดูดซับที่ถูกคายออกมาเมื่อ โมเลกุลแก๊สสร้างแรงยึดเหนี่ยวกับพื้นผิวดูดซับทำให้อนุภาคดูดซับมีอุณหภูมิสูงขึ้น หากไม่สามารถระบายความร้อนออกรวดเร็วพอ จึงทำให้ความจุในการดูดซับลดลง (ตั้งสถิติกุลชัย, 2554) ซึ่งข้อมูลค่าความร้อนของการดูดซับมีความสำคัญมากต่อการศึกษาระบบดูดซับ โดยวิธีทางอุณหพลศาสตร์ถูกนำมาใช้สร้างสมการในการคำนวณค่าความร้อนจากการดูดซับด้วยการอาศัยข้อมูลอุณหภูมิและความดันที่เปลี่ยนแปลงไปขณะที่จำนวน โมลของอนุภาคดูดซับคงที่ซึ่งเป็นที่รู้จักกันในชื่อ “ค่าความร้อนการดูดซับไอโซสเทียร์” (Isosteric heat of adsorption) ดังสมการที่ 2.15

$$-\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_{n_a} = \frac{q^{st}}{R_g T^2} \quad (2.15)$$

เมื่อ  $q^{st}$  คือ ค่าความร้อนการดูดซับไอโซสเทียร์ (Isosteric heat of adsorption)

$n_a$  คือ จำนวน โมลของอนุภาคดูดซับ

ซึ่งสมการนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อสมการแวนท์ฮอฟ (van't Hoff equation)

โดยเมื่อทำการศึกษาแบบจำลองการดูดซับด้วยวิธีอุณหพลศาสตร์สถิติในรูปแบบระเบียบวิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) สมการคำนวณค่าความร้อนการดูดซับไอโซสเทียร์จะอยู่เป็นดังสมการที่ 2.16 (Nicholson and Parsonage, 1982)

$$q_{st} = \frac{\langle U \rangle \langle N \rangle - \langle UN \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle} + k_B T \quad (2.16)$$

เมื่อ ค่าในวงเล็บคือค่าเฉลี่ยที่ออกจากการคำนวณแบบจำลอง

$N$  คือ จำนวนอนุภาค

และ  $U$  คือ พลังงานภายในจากการจัดเรียงอนุภาคในระบบ



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

วิธีในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ได้แบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วนคือ การทดลองและการสร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์ โดยในส่วนของทดลองเป็นการกล่าวถึงคุณสมบัติรูพรุนของสารดูดซับที่ใช้ในการศึกษาและอธิบายถึงขั้นตอนในการทำการทดลองการดูดซับด้วยเครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) และการวัดคุณสมบัติรูพรุนด้วยเครื่อง Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2010) ส่วนของแบบจำลองคอมพิวเตอร์เป็นการกล่าวถึงขั้นตอนการคำนวณด้วยวิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) รวมไปถึงขั้นตอนในการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนหรือ Pore size distribution (PSD) ด้วย

#### 3.1 การทดลอง

##### 3.1.1 วัสดุดูดซับที่ใช้ในการทดลอง

วัสดุดูดซับที่ใช้ในการศึกษานี้มีสองชนิดคือถ่านกัมมันต์ (Activated carbon, AC) ที่ผลิตจากเมล็ดลำไย (Longan seed) ที่เป็นของเหลือทิ้งทางการเกษตรที่พบได้มากในประเทศไทยและถือเป็นวัสดุตั้งต้นในการผลิตถ่านกัมมันต์ที่มีศักยภาพ (Junpirom et al., 2008) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากห้องปฏิบัติการของกลุ่มวิจัยเดียวกัน และมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (Single-walled carbon nanotubes, SWCNT) ที่ผลิตโดยบริษัท Chengdu Organic Chemical Co. Ltd. ที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) และคาร์บอกซิล (Carboxyl group) ที่จะนำมาใช้ศึกษาถึงผลของหมู่ฟังก์ชันต่อพฤติกรรมดูดซับแก๊สเรือนกระจกคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน สำหรับถ่านกัมมันต์ที่ใช้นั้นมีอยู่สองชนิดคือ ถ่านกัมมันต์จากเมล็ดลำไยที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว (Original Longan seed activated carbon, LACO) และที่ปรับปรุงพื้นผิวแล้ว (Modified Longan seed activated carbon, LACM) ด้วยกระบวนการกระตุ้นทางกายภาพ (Junpirom et al., 2008) โดยเฉพาะ LACM ที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยอากาศบริสุทธิ์ (Pure air) ที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง 20 นาทีเพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว ซึ่งผลการวิเคราะห์ประมาณหมู่ฟังก์ชันแสดงไว้ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ผลการวิเคราะห์ Boehm titration เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันของถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไย (Boehm, 1994 และ Klomklang, 2012)

ถ่านกัมมันต์	เบสรวม (mmol/g)	กรดรวม (mmol/g)	หมู่คาร์บอกซิล (mmol/g)	หมู่ฟีนอล (mmol/g)	หมู่แลคโทนิก (mmol/g)
LACO	0.72	0.62	0.049	0.23	0.34
LACM	0.97	1.24	0.128	0.50	0.61

ซึ่งจากการศึกษาของ Junpirom et al., 2008 ที่ใช้ถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไยในการดูดซับน้ำ ได้มีการวิเคราะห์คุณสมบัติรูพรุนไว้ดังตารางที่ 3.2 โดยกำหนดชื่อตัวอย่างที่ใช้ว่า LAC1 LAC2 และ LAC3 ที่ % Burn-off ต่าง ๆ ที่ใช้ในการเตรียมถ่านกัมมันต์

ตารางที่ 3.2 คุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากเม็ดลำไย (Junpirom et al., 2008)

Sample	% Burn-off	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore volume (cc/g)	Meso- and macropore volume (cc/g)	Total pore volume (cc/g)
LAC1	19	538	0.20 (74 %)	0.07 (26 %)	0.27
LAC2	26	705	0.26 (70 %)	0.11 (30 %)	0.37
LAC3	60	1,204	0.41 (54 %)	0.35 (46 %)	0.76

และนอกจากนี้ Junpirom et al., 2008 ยังทำการวิเคราะห์การกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไยโดยใช้ทฤษฎี Density functional theory (DFT) ที่สมมุติแบบจำลองถ่านกัมมันต์เป็นแบบช่องรูพรุนที่มีผนังขนานกัน (Slit-like pore geometry) ซึ่งพบว่ามีจุดปลายของการกระจายขนาดรูพรุนอยู่สองช่วงหลัก ๆ คือที่ 7.3 Å และ 11.8 Å อันกล่าวได้ว่าอยู่ในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก (ต่ำกว่า 20 Å)

สำหรับมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวทั้งสามชนิดอันได้แก่มัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ไม่ได้เติมหมู่ฟังก์ชัน (Purified single-walled carbon nanotubes, SWCNT) และที่เติมหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลและไฮดรอกซิล (SWCNT-COOH and SWCNT-OH) ที่ใช้ในการทดลองการดูดซับนั้นมีคุณสมบัติแสดงไว้ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ข้อมูลคุณสมบัติของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวทางการค้าจากบริษัท Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd.

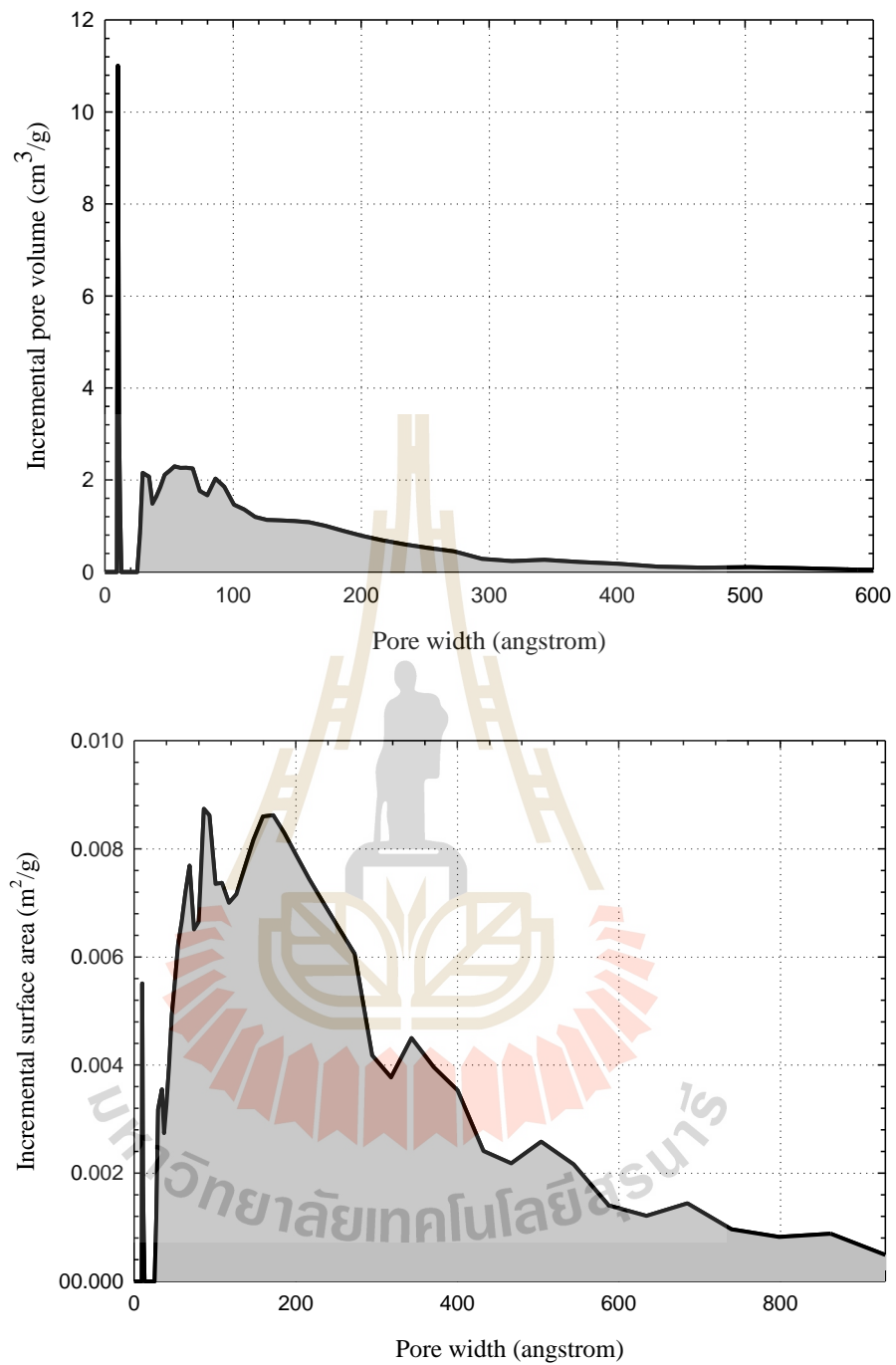
คุณสมบัติ	SWCNT	SWCNT-OH	SWCNT-COOH
-OH content (mmol/g)	-	2.3294	-
-COOH content (mmol/g)	-	-	0.6067
Outer diameter (nm)	1-2		
Length ( $\mu\text{m}$ )	~ 30		
CNT purity (%)	> 90		
Ash (%)	< 1.5		
Specific surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	> 380		

โดยท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบที่ไม่เติมหมู่ฟังก์ชัน (SWCNT) ได้มีการวิเคราะห์คุณสมบัติรูพรุนด้วยเครื่อง Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2010) ที่อาศัยข้อมูลการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 คุณสมบัติรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน (SWCNT)

Analytical method	Porous properties	Values
Dubinin-Radushkevich data	Micropore surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	512
	Micropore capacity ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	117.68
Dubinin-Astakhov data	Micropore surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	357.78
	Limiting micropore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.1519
MP method data	Cumulative surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	52.19
	Cumulative pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.0151

โดยการกระจายขนาดรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ไม่เติมหมู่ฟังก์ชัน (SWCNT) ที่วิเคราะห์ไว้ได้มีการแสดงผลทั้งในแง่ของปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวดูดซับ ซึ่งพบว่าการกระจายในช่วงกว้างตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็กจนถึงรูพรุนขนาดใหญ่ที่ไปถึง 600 – 900 Å ดังรูปที่



รูปที่ 3.1 การกระจายขนาดรูพรุนที่แสดงผลของปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวดูดซับของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNT) ที่วิเคราะห์จากการดูดซับไนโตรเจนที่ 77 K โดยใช้เครื่อง ASAP 2010

### 3.1.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA)

เครื่องมือที่ใช้วัดไอโซเทิร์มการดูดซับและการคลายซับสาร (Adsorption and desorption isotherms) ในห้องปฏิบัติการนั้นคือเครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) ที่จัดสร้างโดยบริษัท Hiden Analytical Ltd. ประเทศอังกฤษ โดยก่อนที่จะเริ่มทดลองวัสดุดูดซับจะถูกกำจัดสิ่งปนเปื้อนและความชื้นออกก่อนด้วยการให้ความร้อนข้ามคืนที่อุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{C}$  รอจนอุณหภูมิลดลงมาถึงอุณหภูมิห้องจึงเตรียมการทดลองการดูดซับที่อุณหภูมิที่ต้องการซึ่งในการศึกษาครั้งนี้จะทำการทดลองการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K โดยรูปที่ 3.2 แสดงชุดเครื่องมือและอุปกรณ์ IGA ที่ใช้ในการทดลอง โดยขั้นตอนในการทดลองวัดไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สในของแข็งดูดซับคือ

1) นำตัวอย่างวัสดุดูดซับคาร์บอนพูนปริมาณ 100 mg ใส่ลงในตะกร้าที่แขวนไว้กับเครื่องชั่ง microbalance ที่อยู่ภายใน Reactor ทรงกระบอก จากนั้นทำการ Outgas เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนภายใต้ความดันสุญญากาศและอุณหภูมิสูงที่  $300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมงโดยใช้เตาไฟฟ้า (Furnace) ที่นำมาติดตั้งจนกระทั่งน้ำหนักตัวอย่างไม่เปลี่ยนแปลงจากนั้นทิ้งไว้ข้ามคืนจนอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง

2) ทำการเปลี่ยนจากเตาไฟฟ้าเป็น water jacket ที่ต่อเข้ากับ water bath เพื่อเตรียมระบบควบคุมอุณหภูมิให้คงที่สำหรับวัดไอโซเทิร์มการดูดซับ โดยจะเริ่มทำการทดลองด้วยการตั้งค่าความดันของระบบตั้งแต่ 0.5 kPa ถึง 500 kPa และตั้งค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ

3) จากนั้นเครื่อง IGA จะทำการวัดการดูดซับและการคลายซับของแก๊สในตัวอย่างวัสดุดูดซับที่อุณหภูมิที่ต้องการ (273 และ 300 K) และเมื่อไอโซเทิร์มการดูดซับได้ทำการวัดจนเสร็จสิ้นแล้ว ระบบจะทำการกำจัดแก๊สและสิ่งปนเปื้อนต่าง ๆ ที่ตกค้างอยู่ในรูพรุนและตามท่อในระบบอีกครั้งเพื่อเตรียมการสำหรับการทดลองถัดไป

4) หากมีการเปลี่ยนตัวอย่างวัสดุดูดซับให้ทำซ้ำในลำดับที่ 1 ถึง 3 อีกครั้ง

5) ทำการเก็บข้อมูลที่ได้จากการทดลองออกจากซอฟต์แวร์ระบบ IGA เพื่อนำมาวิเคราะห์ผลที่ได้

6) การทดลองด้วยเครื่อง IGA จะเสร็จสิ้นเมื่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมอย่างละ 50 % โดยปริมาตรถูกทำการวัดไอโซเทิร์มการดูดซับที่เกิดขึ้นภายในตัวอย่างถ่านกัมมันต์และมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

### 3.1.3 เครื่องวัดพื้นที่ผิวและโครงสร้างรูพรุน (Accelerated Surface Area and Porosimetry System- ASAP2010)

ในการทดลองวัดปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับจะใช้ข้อมูลจากไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ด้วยเครื่อง Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2010) ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 ชุดเครื่องมือ Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) ที่จัดสร้างโดยบริษัท Hiden Analytical Ltd. ประเทศอังกฤษ



รูปที่ 3.3 ชุดเครื่องมือ Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2010) ที่จัดสร้างโดยบริษัท Micromeritic Instrument Corporation Ltd.

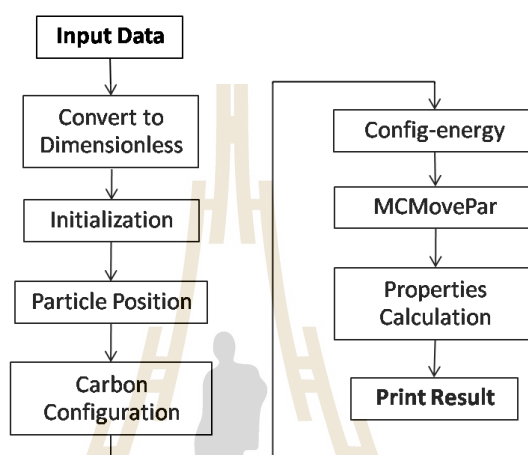
## 3.2 การสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

### 3.2.1 การจำลองด้วยวิธีแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (GCMC)

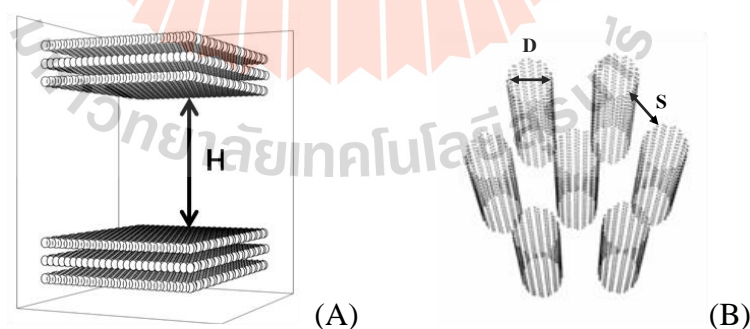
การจำลองแบบแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo-GCMC) ถูกนำมาใช้ในการศึกษาครั้งนี้เพื่อจำลองไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในรูพรุนคาร์บอนแบบแผ่นขนานและแบบท่อทรงกระบอกที่มีระยะจำกัด (Finite slit pore and finite cylindrical pore) โดยใช้ฟอร์แทรน (FORTRAN) เป็นภาษาคอมพิวเตอร์ในการพัฒนาโปรแกรมแบบจำลองด้วยวิธี GCMC ด้วยพารามิเตอร์ไร้หน่วยต่าง ๆ เช่น ความยาวของกล่องจำลอง (simulation box length) ระยะห่างระหว่างอะตอมคาร์บอน (carbon length) ตำแหน่งและระยะการเคลื่อนที่ที่ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน (collision diameter หรือ  $\sigma_{ff}$ ) เป็นต้น สำหรับพารามิเตอร์ด้านพลังงานก็ใช้เป็นพารามิเตอร์ไร้หน่วยเช่นกัน ซึ่งได้แก่ค่าพลังงานระหว่างโมเลกุลของไหล และพลังงานระหว่างโมเลกุลของไหลกับของแข็งคาร์บอน (Interaction energy between fluid-fluid particles) ซึ่งพารามิเตอร์เหล่านี้มีค่าขึ้นอยู่กับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของไหลที่ลดลง (Reduced interaction energy of fluid particles) ของคาร์บอนไดออกไซด์กับมีเทน ซึ่งค่านี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อ Energy well depth ( $E_{ff}/k$ ) ซึ่งพารามิเตอร์ทั้งหมดจะถูกใช้เป็นข้อมูลในการจำลองระบบสมดุลการดูดซับ จากนั้นจะได้ผลการคำนวณออกจากรูปเป็นค่าความหนาแน่นของอนุภาคของไหลและพลังงานการดูดซับภายในรูพรุน

จากรูปที่ 3.4 ขนาดความกว้างและพารามิเตอร์ทางพลังงานทั้งหมดจะถูกเปลี่ยนเป็นพารามิเตอร์ไร้หน่วย จากนั้นโปรแกรมแบบจำลองจะทำการคำนวณตามขั้นตอน โดยเริ่มจากโปรแกรมย่อยที่ชื่อว่า Initialization ซึ่งเป็นการสุ่มหาจำนวนอนุภาคที่เป็นไปได้ที่จะบรรจุลงในกล่องแบบจำลอง โดยจำนวนอนุภาคที่สุ่มได้จากเครื่องคำนวณจะถูกส่งไปยังโปรแกรมหลัก ซึ่งในโปรแกรมย่อยแรกนี้จะมีการวางตำแหน่งอนุภาคในสองลักษณะ คือการสุ่มตำแหน่งแบบวางในรูพรุนอย่างเดี่ยวและแบบวางนอกรูพรุนอย่างเดี่ยว ในส่วนโปรแกรมย่อยถัดมาคือ Particle position จะเป็นการหาจำนวนอนุภาคในแต่ละบริเวณของกล่องแบบจำลอง เช่น บริเวณช่องว่างภายในรูพรุน บริเวณพื้นผิวคาร์บอน บริเวณที่เป็นวัฏภาคแก๊สที่อยู่ภายนอก และบริเวณขอบที่พื้นผิวของอะตอมคาร์บอน หลังจากนั้น โปรแกรมย่อยถัดมาที่ชื่อว่า Carbon configuration จะทำการบรรจุอะตอมคาร์บอนลงไปในกล่องแบบจำลองในลักษณะของแผ่นแกรไฟต์ หรือ graphene layer ทั้งของแบบพื้นผิวคาร์บอนแผ่นขนาน (Carbon slit pore model) และแบบพื้นผิวคาร์บอนทรงกระบอก (Carbon cylindrical pore model) ที่แสดงในมุมมองสามมิติ ซึ่งในอดีตแบบจำลองท่อนานโนคาร์บอนมักจะทำเป็นท่อเดี่ยวเนื่องจากง่ายต่อการจำลอง แต่การจำลองลักษณะนี้ไม่สามารถเป็นตัวแทนท่อนานโนคาร์บอนที่ใช้ในการทดลองได้เนื่องจากมักจะพบว่าท่อนานโนคาร์บอนมีการเรียงตัวกันอย่างยุ่งเหยิง

และมีบางส่วนที่อยู่รวมกันเป็นมัดท่อในแนวตรง (Wongkoblap et al., 2009) ทำให้ในการศึกษาครั้งนี้ใช้ลักษณะมัดท่อเรียงกันเป็นทกเหลี่ยมและมีอีกหนึ่งท่ออยู่ตรงกลางดังแสดงในรูปที่ 3.5 โดยในครั้งนี้พารามิเตอร์ที่จะศึกษาจะผันแปรค่าดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.5 และ 3.6 สำหรับคาร์บอนแผ่นขนานและคาร์บอนทรงกระบอกตามลำดับ ส่วนแผนผังการคำนวณด้วยวิธี GCMC ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการคำนวณทั้งหมดด้วยวิธีมอนติคาร์โลในโปรแกรมการจำลองการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนทั้งในแบบจำลองรูพรุนแผ่นขนานแบบระยะจำกัดและรูพรุนทรงกระบอกแบบระยะจำกัด



รูปที่ 3.5 การจัดวางอะตอมคาร์บอนในสองแบบคือ (A) แบบจำลองคาร์บอนที่มีพื้นผิวขนานด้วยขนาดที่จำกัด (finite length of carbon slit pore model) และ (B) แบบจำลองคาร์บอนที่มีพื้นผิวทรงกระบอกด้วยความยาวที่จำกัด (finite length with carbon cylindrical pore model) ในมุมมองสามมิติ

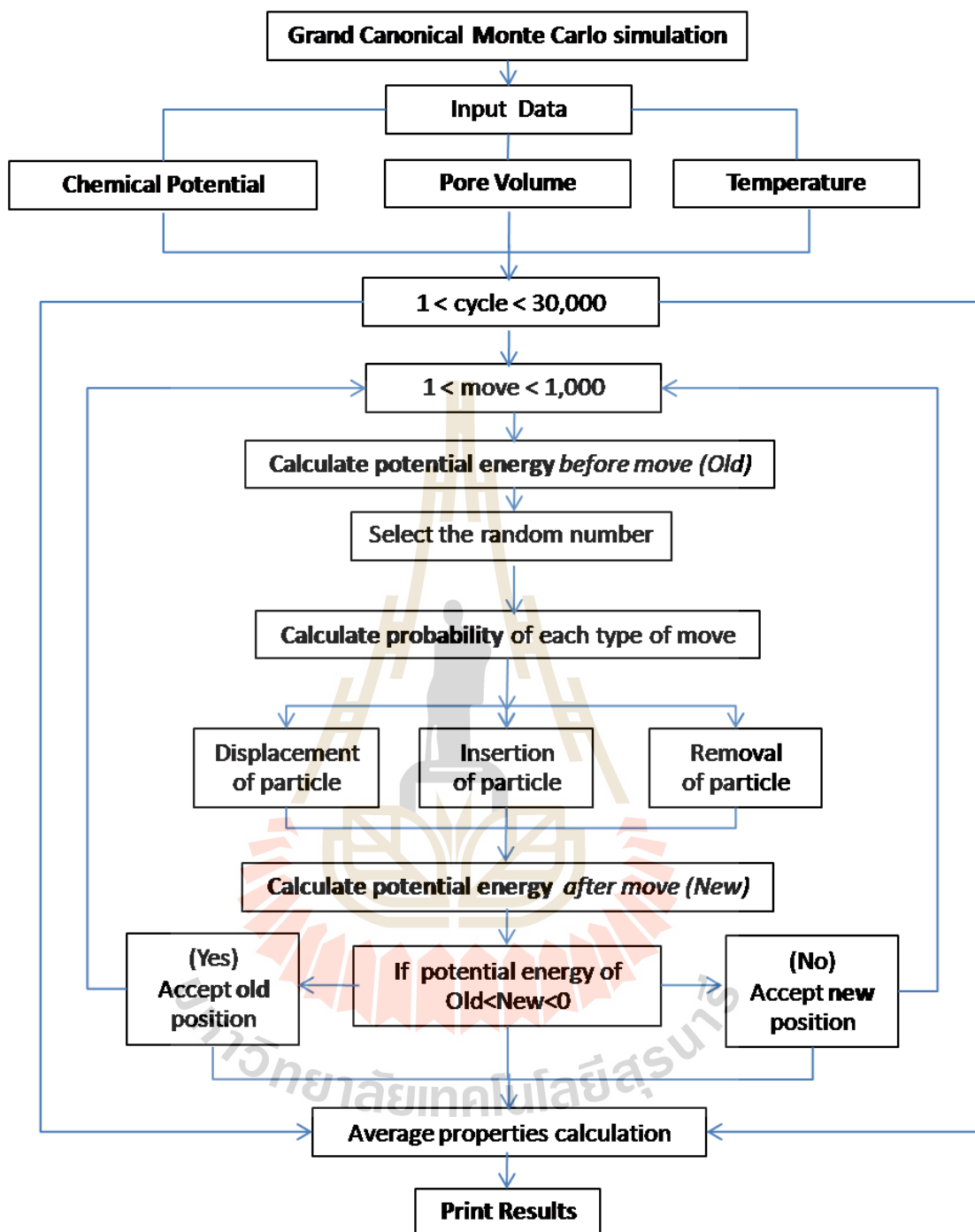


ตารางที่ 3.5 ค่าพารามิเตอร์ที่ป้อนเข้าสู่โปรแกรมแบบจำลองรูพรุนคาร์บอนแผ่นขนาน

พารามิเตอร์	คำอธิบายพารามิเตอร์	ค่าของพารามิเตอร์
T	อุณหภูมิ (K)	273 และ 300 K
H	ความกว้างของรูพรุน (Å)	6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30 Å
CarbonLength	ความยาวของแผ่นแกรไฟต์ (Å)	60.0 Å
Ncycle	วงรอบการคำนวณจนถึงจุดสมดุล	30,000
Ncycles	วงรอบการคำนวณการสุ่มตัวอย่าง	30,000
PressurePa	ความดันเริ่มต้นของแบบจำลอง	10 Pa
FinalPa	ความดันสุดท้ายของแบบจำลอง	20,000,000 Pa
perdef	สัดส่วนเริ่มต้นของพื้นที่ผิวที่ชำระ (ค่าที่ไร้หน่วย)	0.006522
effrad	ขนาดรัศมีของบริเวณที่ชำระ	4.92, 5.0 และ 5.5 Å

ตารางที่ 3.6 ค่าพารามิเตอร์ที่ป้อนเข้าสู่โปรแกรมแบบจำลองรูพรุนคาร์บอนแบบท่อทรงกระบอก

พารามิเตอร์	คำอธิบายพารามิเตอร์	ค่าของพารามิเตอร์
T	อุณหภูมิ (K)	273 และ 300 K
TD	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อ (Å)	7, 8, 10 และ 12 Å
TWD	ระยะระหว่างผนังท่อ (Å)	4, 7 และ 10 Å
Ncycle	วงรอบการคำนวณจนถึงจุดสมดุล	40,000
Ncycles	วงรอบการคำนวณการสุ่มตัวอย่าง	40,000
PressurePa	ความดันเริ่มต้นของแบบจำลอง	10 Pa
FinalPa	ความดันสุดท้ายของแบบจำลอง	20,000,000 Pa

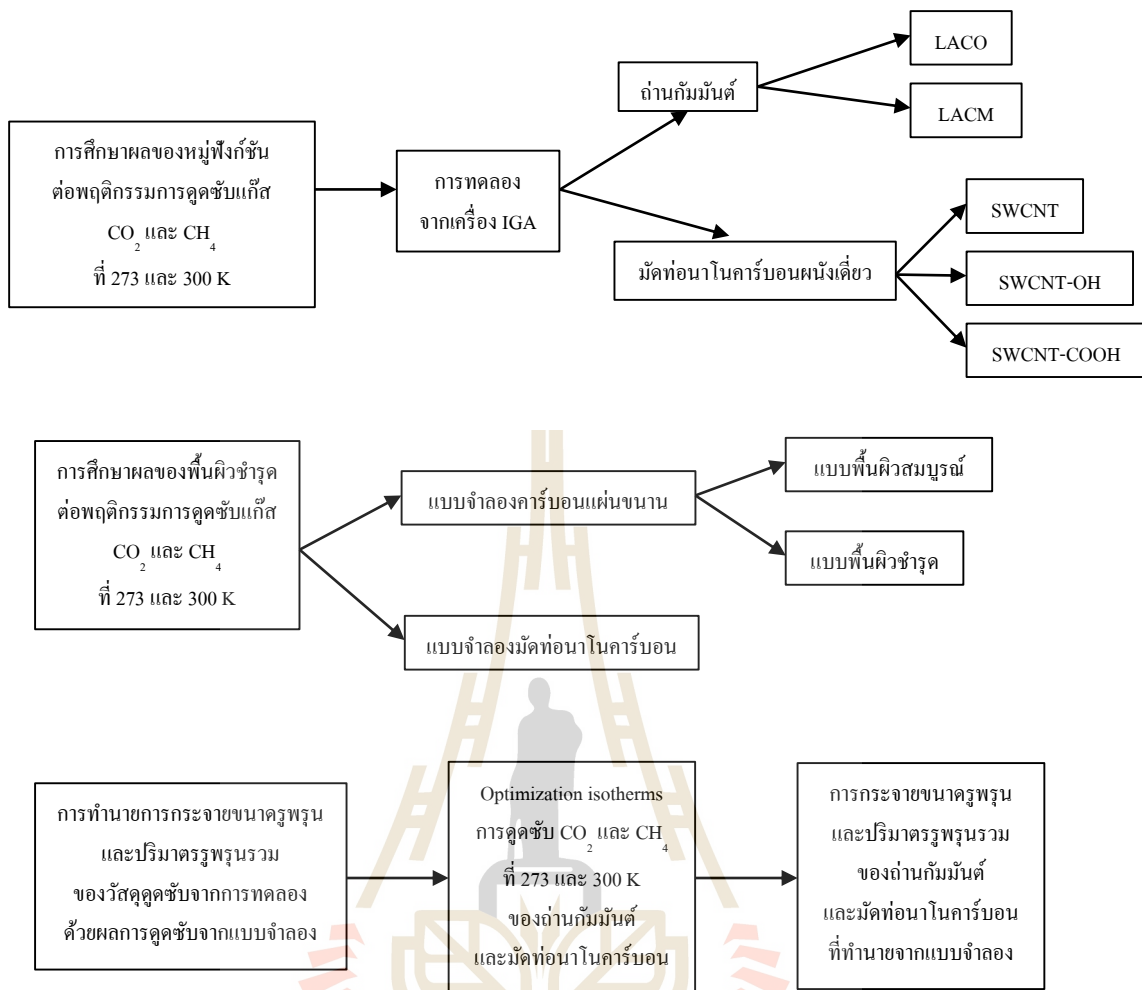


รูปที่ 3.6 แผนผังการคำนวณแบบจำลองด้วยวิธี GCMC ในส่วนของการเคลื่อนที่อนุภาคแบบสุ่ม และการคำนวณค่าเฉลี่ยของคุณสมบัติต่าง ๆ (Rowley, 1994; Do and Do, 2003)

### 3.2.2 การกระจายขนาดรูพรุนและความเหมาะสมของแบบจำลองที่ศึกษา

ในการศึกษาครั้งนี้ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและจากแบบจำลอง GCMC จะถูกนำมาใช้ในการศึกษาคุณลักษณะและการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์และเม็ดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ใช้ในการทดลอง จากนั้นจึงทำการหาความเหมาะสมของแบบจำลองที่ศึกษาว่ามีความเข้ากันได้กับผลการทดลองหรือไม่โดยใช้ชุดคำสั่งที่เขียนขึ้นด้วยโปรแกรม MATLAB มาทำการเปรียบเทียบระหว่างไอโซเทิร์มจากแบบจำลองและจากการทดลองโดยมีขั้นตอนในการคำนวณดังต่อไปนี้

- 1) ทำการจัดเรียงความหนาแน่นของการดูดซับที่ได้จากแบบจำลอง GCMC ที่ขนาดความกว้างรูพรุนต่าง ๆ ที่เรียงจากขนาดเล็กไปหาขนาดสูงสุดที่ศึกษาที่ความดันค่าต่าง ๆ
- 2) นำค่าความดันต่าง ๆ จากการทดลองมาเทียบกับความดันจากแบบจำลองเพื่อหาค่าความหนาแน่นจากการดูดซับที่ตรงกับความดันจากการทดลองนั้นด้วยวิธี Interpolate โดยทำเช่นนี้ในทุก ๆ ขนาดรูพรุนจากแบบจำลอง
- 3) จากนั้นเมื่อได้ชุดไอโซเทิร์มของแบบจำลองที่รูพรุนขนาดต่าง ๆ เทียบกับความดันจากการทดลอง ก็จะเป็นส่วนของการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนและการหาปริมาตรรูพรุนรวมของวัสดุดูดซับที่ใช้ในการทดลองภายหลังจากที่ได้ทำการคำนวณหาความเข้ากันได้ระหว่างการทดลองและการจำลองด้วยคำสั่งที่เขียนด้วยโปรแกรม MATLAB แล้ว



รูปที่ 3.7 แผนผังแสดงขอบเขตการศึกษาทั้งหมด

## บทที่ 4

### ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

#### 4.1 บทนำ

ในบทนี้จะทำการอภิปรายผลการศึกษาทั้งสองประเด็นหลักคือ ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมของสององค์ประกอบนี้ในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวผ่านการวิเคราะห์จากผลการทดลองการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ด้วยเครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) และผลของจุดซำรุดบนพื้นผิวคาร์บอนต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่วิเคราะห์จากผลการศึกษาคาดซับจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์ที่คำนวณด้วยวิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) โดยออกแบบพื้นผิวดูดซับเป็นแบบช่องที่มีแผ่นแกรไฟต์ขนานกันซึ่งมีลักษณะพื้นผิวทั้งแบบสมบูรณ์และแบบผิวซำรุดและกำหนดให้เกิดการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K เช่นเดียวกับการทดลอง ซึ่งผลจากแบบจำลองดังกล่าวจะถูกนำมาทำนายการกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) ของวัสดุดูดซับที่ใช้ในการทดลองและทำการตรวจสอบความสอดคล้องกันระหว่างผลการทดลองกับแบบจำลองด้วยการคำนวณไอโซเทิร์มที่ถูกปรับให้เข้ากัน (Optimization isotherms) และส่วนท้ายของบทนี้จะเป็นการทำนายสัดส่วนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในแก๊สผสมของทั้งสององค์ประกอบที่ความเข้มข้น 50 % โดยปริมาตรด้วยทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติ (Ideal adsorbed solution theory หรือ IAST)

#### 4.2 ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

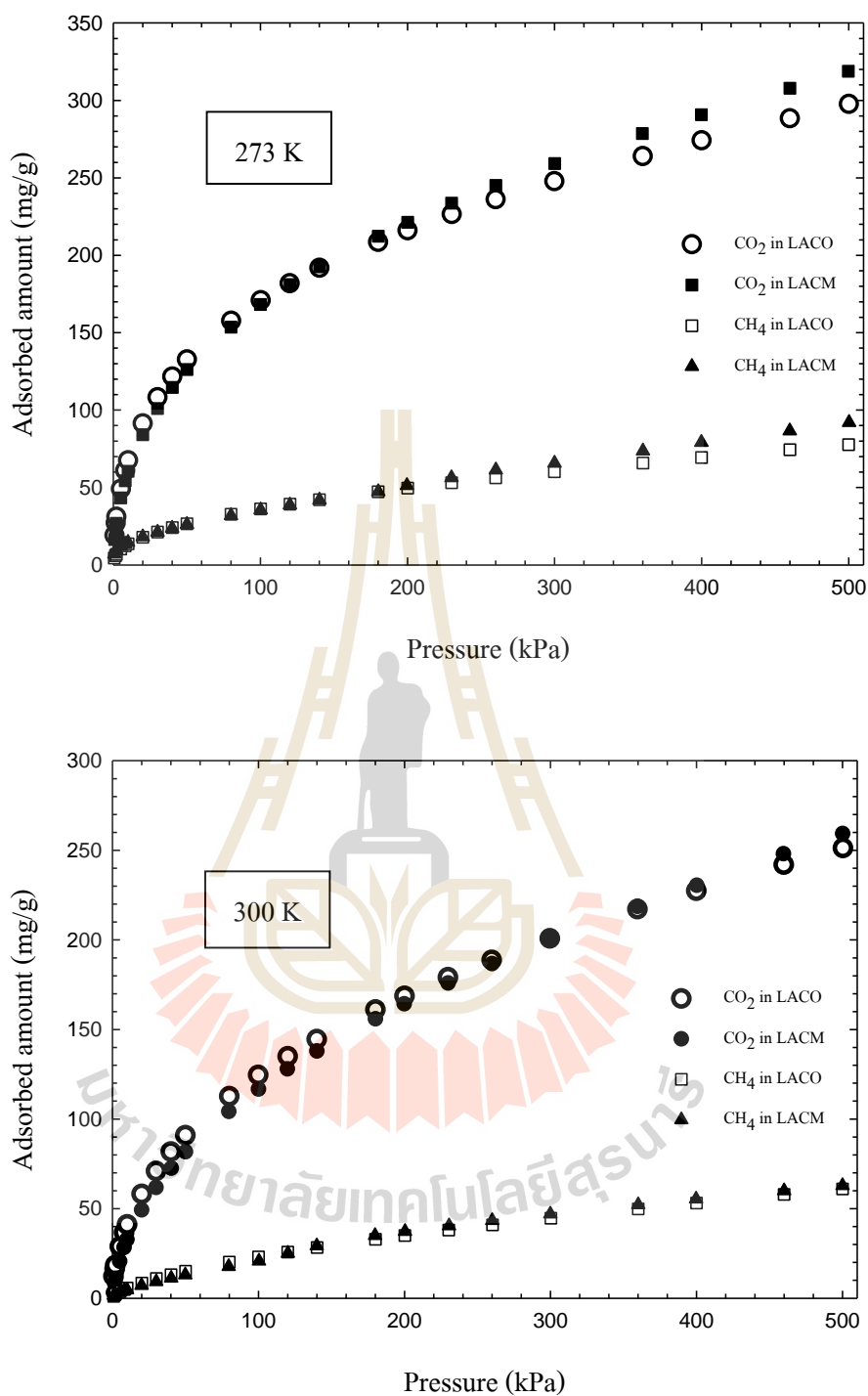
จากที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้นว่าผลของหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวนั้นจะทำการวิเคราะห์ผลการทดลองการดูดซับด้วยเครื่อง IGA ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ที่ความดันตั้งแต่ 0.5 ถึง 500 kPa โดยตัวดูดซับที่ใช้จะมีชื่อเรียกที่แตกต่างกันไปตามลักษณะพื้นผิวภายในรูพรุน เช่น ถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากเมล็ดลำไยที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวจะใช้ชื่อว่า LACO ซึ่งมาจาก Original Longan seed activated carbon ส่วนที่มีการปรับปรุงพื้นผิวจะใช้ชื่อว่า LACM ซึ่งมาจาก Modified Longan seed activated carbon ส่วนท่อนาโนคาร์บอนทางการค้าที่สนับสนุนโดยบริษัท Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd. จะใช้ชื่อว่า SWCNT ซึ่งมาจาก Single-walled carbon nanotubes โดยตัวอย่างที่มีการเติมหมู่ฟังก์ชัน

คาร์บอกซิลและไฮดรอกซิล (carboxyl and hydroxyl group) จะใช้ชื่อว่า SWCNT-COOH และ SWCNT-OH ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองที่ได้จะแสดงไว้ในหัวข้อต่อไป

#### 4.2.1 ไอโซเทอรั่มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์

จากไอโซเทอรั่มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดที่แสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าทั้ง LACO และ LACM ที่ไม่ได้ปรับปรุงและที่ปรับปรุงพื้นผิวล้วนให้ลักษณะไอโซเทอรั่มการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดที่คล้ายกันคือมีความโค้งเข้าหาแกนความดันอันเป็นลักษณะของการค่อย ๆ เติบโตลดลงไปในรูปทรงแบบเรียงตัวบนพื้นผิวหรือ Layering (Yang, 1997; Do, 1998; Huang et al., 2007 และ ตั้งสติชัยกุลชัย, 2554) แต่เมื่อพิจารณาการดูดซับแก๊สแต่ละชนิดพบว่าถ่านกัมมันต์ทั้งสองประเภทดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างรวดเร็วเมื่อเทียบกับมีเทนที่เกิดการดูดซับอย่างช้า ๆ ซึ่งเป็นผลมาจากขั้วคู่ไฟฟ้า (quadrupole moment) บนโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ (Harris และ Yang, 1995) ที่ช่วยให้มีแรงกระทำกับพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่แข็งแกร่งกว่าของมีเทน (Buss, 1995 และ Van der Vaart et al., 2000) อีกทั้งเมื่อเกิดการดูดซับมากขึ้น ขั้วคู่ไฟฟ้าบนโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ยังช่วยให้เกิดแรงกระทำกับโมเลกุลแก๊สด้วยตนเองได้อีกด้วย นอกจากนี้ที่สภาวะอุณหภูมิห้องแก๊สมีเทนจะมีพฤติกรรมเป็นของไหลเหนือจุดวิกฤต (supercritical fluid) จึงทำให้เป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้มีปริมาณการดูดซับน้อยกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการดูดซับที่ต่างกันพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณการดูดซับจะลดลงอันเป็นผลของความร้อนของการดูดซับที่เกิดขึ้นในการดูดซับเชิงกายภาพทำให้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเมื่อพลังงานภายในรวมกับความร้อนจากการดูดซับแล้วทำให้โมเลกุลของแก๊สมีพลังงานมากขึ้นทำให้เกิดการดูดซับบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ลดลง (Do, 1998; Kirk และ Othmer, 2004)

สำหรับผลของหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากรูปที่ 4.1 พบว่าปริมาณการดูดซับในถ่านกัมมันต์ LACM และ LACO ที่ปรับปรุงและไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวไม่มีความแตกต่างกันมากนัก โดย LACM จะดูดซับแก๊สได้มากกว่า LACO เล็กน้อยที่ความดันตั้งแต่ 200 kPa เป็นต้นไปที่อุณหภูมิ 273 K ซึ่งเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 3.1 พบว่าถ่านกัมมันต์จากเมล็ดลำไยที่ยังไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวก็มีหมู่ฟังก์ชันอยู่บนพื้นผิวอยู่แล้ว และเมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวก็ทำให้มีหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นจากเดิมจึงทำให้ผลการดูดซับไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

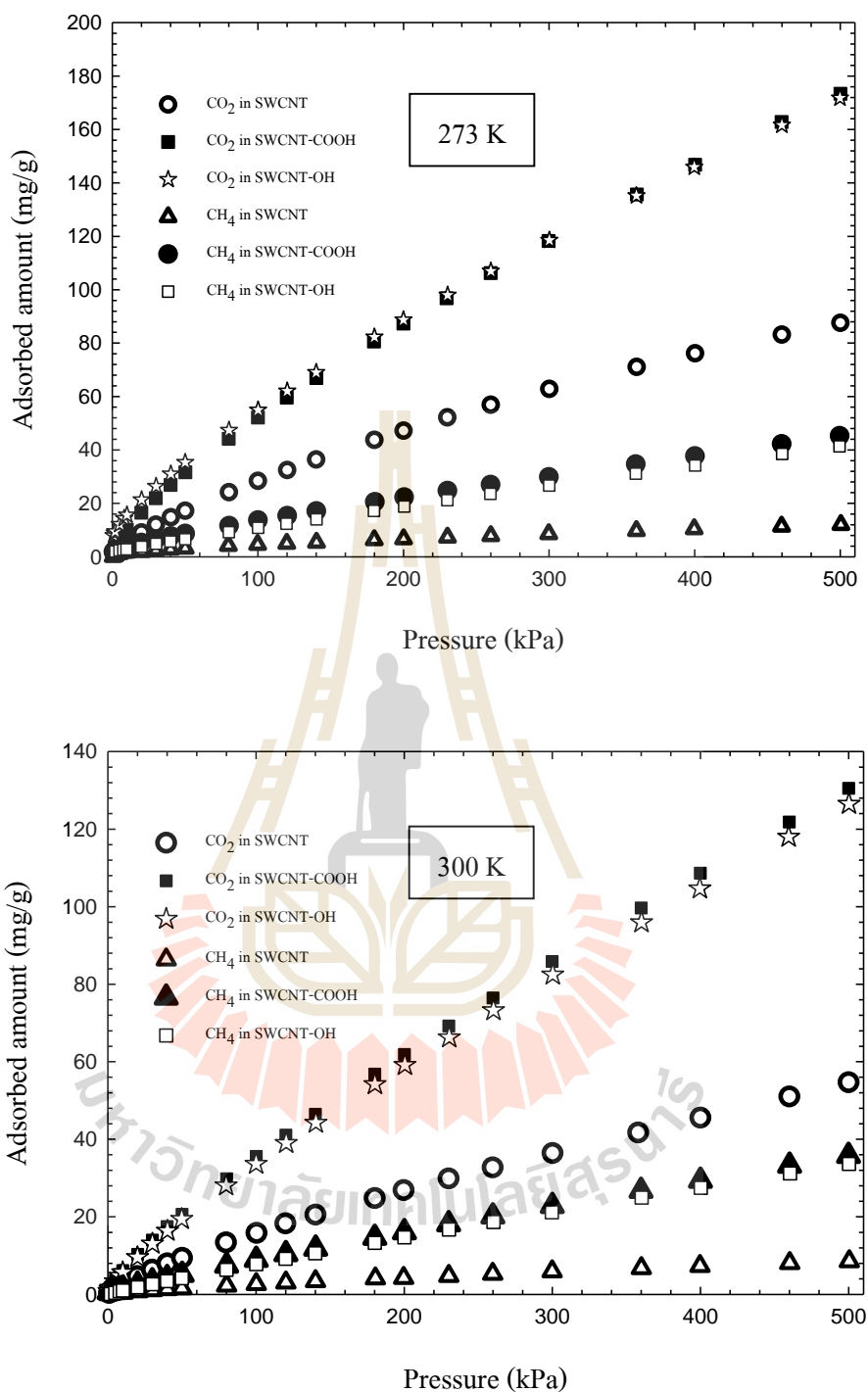


รูปที่ 4.1 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ LACO และ LACM ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

#### 4.2.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.2 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบที่มีและไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันลงบนพื้นผิว พบว่ามีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนเนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันให้ปริมาณการดูดซับที่ต่ำกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวแบบที่เติมหมู่ฟังก์ชันทั้งสองชนิด ซึ่งทั้งสองชนิดนั้นล้วนให้ปริมาณการดูดซับที่ใกล้เคียงกัน โดยลักษณะไอโซเทอร์มการดูดซับทั้งหมดมีความแตกต่างกับที่เกิดขึ้นในถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากเมล็ดลำไยตรงที่เส้น ไอโซเทอร์มจะมีลักษณะเป็นเส้นตรงอันแสดงถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างพื้นผิวดูดซับกับโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับที่ไม่ต่างกันมากนักเมื่อความดันเปลี่ยนไป โดยที่มีเทนกัวยังถูกดูดซับอย่างค่อยเป็นค่อยไปในปริมาณที่ไม่มากนักเมื่อเทียบกับคาร์บอน ไดออกไซด์ ซึ่งพฤติกรรมการดูดซับดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของแก๊สยังสามารถเรียงชั้นบนผนังรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวได้อย่างต่อเนื่องเพราะยังไม่ถึงจุดอิ่มตัวแบบที่เป็นลักษณะของแลงเมียร์ หรือ ไอโซเทอร์มประเภทที่หนึ่ง (Huang et al., 2007) และหากเปรียบเทียบกับ ไอโซเทอร์มการดูดซับในถ่านกัมมันต์ที่แสดงในรูปที่ 4.1 จะพบว่าปริมาณการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดในถ่านกัมมันต์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่ช่วงความดันแรก ๆ จากนั้นจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นเมื่อความดันสูงขึ้น อีกทั้งยังมีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้อย่างเห็นได้ชัดอีกด้วย ทำให้ทราบว่าพื้นผิวดูดซับของถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ดีกว่า แต่ความแตกต่างอันเป็นผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวต่อการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดกลับมีความชัดเจนมากกว่า อันเป็นผลจากคุณสมบัติของพื้นผิวดูดซับของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ถูกเตรียมขึ้นมา มีความแตกต่างของปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่ชัดเจนกว่าดังที่ปรากฏในตารางที่ 3.3 ส่วนผลของอุณหภูมิในการดูดซับที่เพิ่มขึ้นแล้วทำให้ปริมาณการดูดซับลดลงก็ยังคงเกิดขึ้นเช่นเดียวกับในถ่านกัมมันต์ด้วยเหตุผลดังที่ได้กล่าวไปแล้ว





รูปที่ 4.2 ไอโซเทอร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวทั้งแบบที่มีการเติมและไม่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

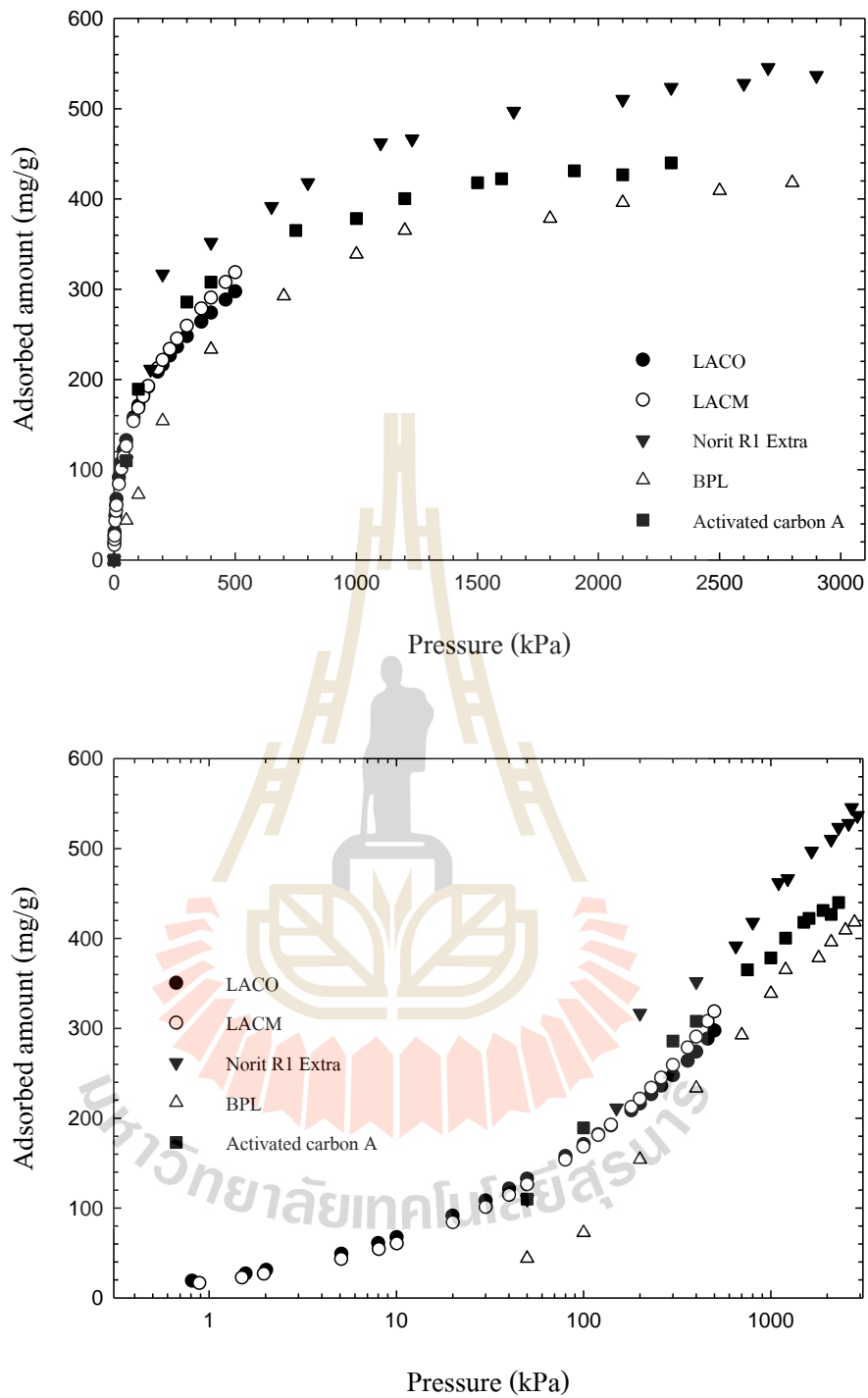
#### 4.2.3 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการศึกษาในปริทัศน์วรรณกรรม

เนื่องด้วยการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนได้มีการศึกษาอย่างหลากหลายซึ่งได้มีการตีพิมพ์ในบทความต่าง ๆ มากมาย โดยเป็นการศึกษาการดูดซับที่ใช้ตัวดูดซับที่มีคุณสมบัติแตกต่างกันไป ทำให้เป็นที่น่าสนใจหากจะนำผลเหล่านั้นที่ได้แสดงตัวอย่างผลการศึกษาในบทที่ 2 ปริทัศน์วรรณกรรมในวิทยานิพนธ์เล่มนี้มาทำการเปรียบเทียบกับผลการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ได้จากการทดลองเพื่อพิจารณาคุณสมบัติของตัวดูดซับทั้งสองชนิดที่เหมาะสมที่สามารถดูดซับแก๊สเรือนกระจกทั้งสองชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยรูปที่ 4.3 ถึง 4.6 เป็นการเปรียบเทียบการดูดซับในถ่านกัมมันต์ ส่วนรูปที่ 4.7 และ 4.8 เป็นการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดในท่อนาโนคาร์บอนทั้งแผ่นเดี่ยวและแผ่นหลายชั้นที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K รวมถึงอุณหภูมิอื่น ๆ ที่เป็นค่าโดยประมาณใกล้เคียงกับ 300 K ซึ่งแสดงไอโซเทิร์มการดูดซับในสองรูปแบบคือแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึมเพื่อให้เห็นความแตกต่างของผลการดูดซับที่ตัวดูดซับต่าง ๆ ตลอดช่วงความดันที่ทำการศึกษา

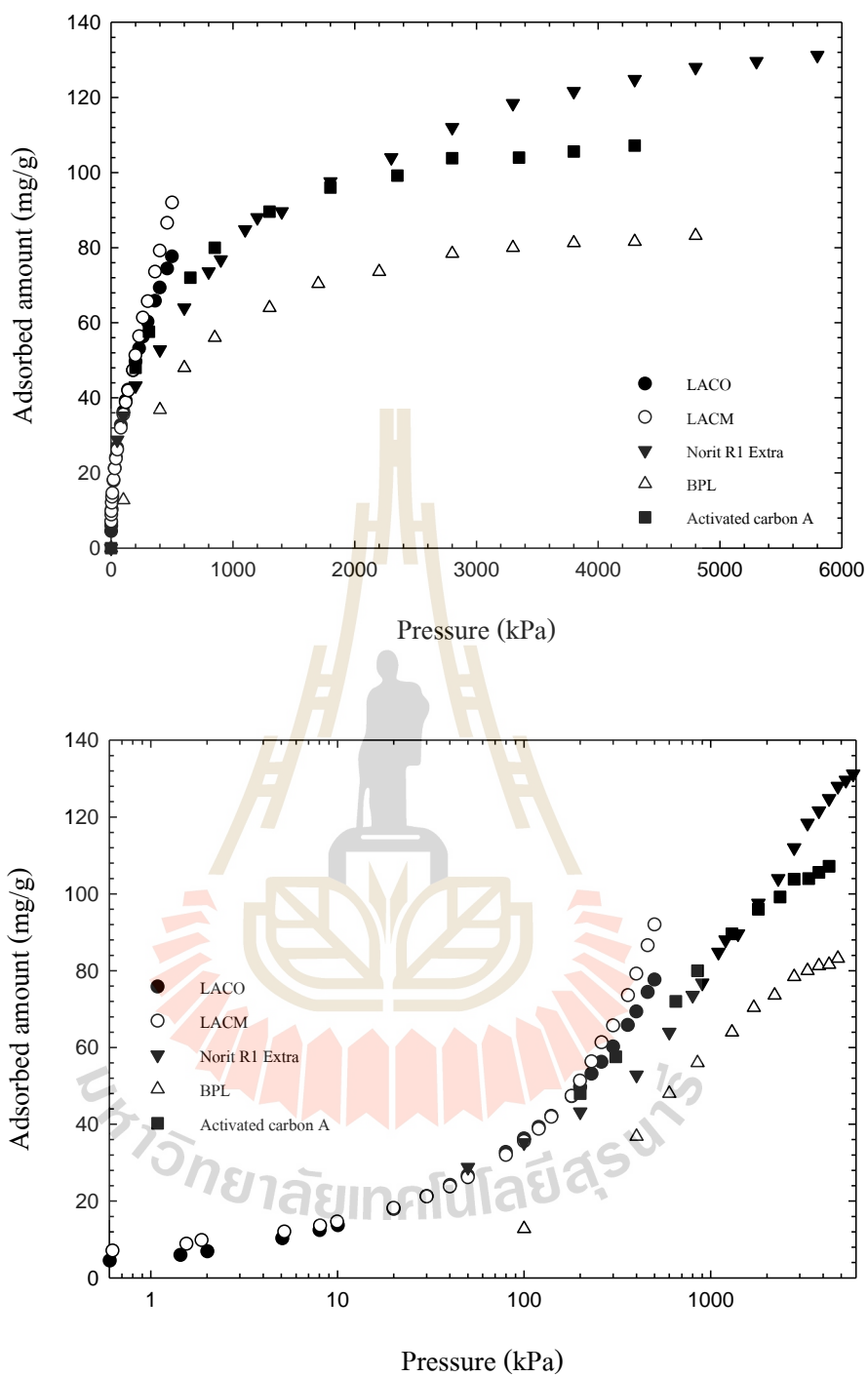
เมื่อพิจารณาจากไอโซเทิร์มการดูดซับในรูปที่ 4.3 อันเป็นผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ LACO และ LACM เทียบกับถ่านกัมมันต์ Norit R1 Extra, BPL และ Activated carbon A ที่อุณหภูมิ 273 K พบว่าความจุในการดูดซับเมื่อเรียงจากมากไปหาน้อยแล้วจะเป็นความจุของ Norit R1 Extra > Activated carbon A > LACM > LACO > และ BPL ให้ความจุในการดูดซับที่น้อยที่สุด ส่วนรูปที่ 4.4 เป็นการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สมีเทนที่ 273 K ในถ่านกัมมันต์ต่าง ๆ ที่เป็นชนิดเดียวกับในรูปที่ 4.3 เมื่อพิจารณาความจุในการดูดซับแล้วพบว่าของ LACM > LACO > Norit R1 Extra > Activated carbon A โดยความจุใน BPL ยังคงน้อยที่สุดเช่นเดิม สำหรับรูปที่ 4.5 และ 4.6 จะเป็นผลการเปรียบเทียบในถ่านกัมมันต์ต่าง ๆ ที่ 300 K และอุณหภูมิอื่น ๆ ที่ใกล้เคียง 300 K ซึ่งในส่วนนี้จะมีถ่านกัมมันต์อีกหนึ่งชนิดมาเปรียบเทียบเพิ่มขึ้นมาคือ Norit RB1 ซึ่งเมื่อพิจารณาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูปที่ 4.5 พบว่าความจุในการดูดซับของ LACM, LACO และ Norit RB1 Extra มีไอโซเทิร์มและความจุอยู่ในระดับเดียวกันซึ่งมากกว่า Activated carbon A > Norit RB1 > BPL ตามลำดับ ส่วนการดูดซับแก๊สมีเทนในรูปที่ 4.6 พบว่าที่ 300 K และอุณหภูมิใกล้เคียงอื่น ๆ มีความจุของ LACM และ LACO อยู่ในระดับเดียวกันซึ่งมากกว่า Activated carbon A, Norit R1 Extra และ Norit RB1 (298 K) ที่อยู่ในระดับเดียวกันซึ่งมากกว่า Norit RB1 (303 K) และ BPL ตามลำดับ ทำให้ทราบว่าจากการเปรียบเทียบทั้งหมดนั้น ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ (LACO และ LACM) สามารถดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ดีกว่าถ่านกัมมันต์ชนิดอื่น ๆ ยกเว้นบางสภาวะเช่นการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 273 K ซึ่ง Norit R1 Extra และ Activated carbon A มีความจุในการดูดซับสูงกว่าเล็กน้อยแต่ในบาง

ช่วงความดันที่ต่างกันไม่มากนัก เมื่อพิจารณาคุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ ที่นำมาศึกษาแล้วพบว่าถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมสูงจะให้ความจุในการดูดซับสูง โดยจากตารางที่ 2.1 และ 3.2 จะปรากฏคุณสมบัติรูพรุนที่เป็นพื้นที่ผิวดูดซับซึ่งของ Norit R1 Extra มีพื้นที่ผิวมากที่สุดคือ  $1,450 \text{ m}^2/\text{g}$  ทำให้อันดับความจุในการดูดซับของตัวดูดซับชนิดนี้อยู่ในช่วงต้น ๆ ส่วนถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไย (LACO และ LACM) แม้จะไม่มีข้อมูลพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมโดยตรง แต่จากข้อมูลของ Junpirom et al., 2008 และจากไอโซเทิร์มการดูดซับที่แสดงเทียบกับถ่านกัมมันต์อื่น ๆ ทำให้สามารถเทียบเคียงได้ว่า LACO และ LACM น่าจะมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมใกล้เคียงกับ LAC3 ที่แม้จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า Norit R1 Extra คือ  $1,204 \text{ m}^2/\text{g}$  แต่มีปริมาตรรูพรุนที่สูงกว่าถ่านกัมมันต์อื่น ๆ ที่นำมาเปรียบเทียบกัน คือ  $0.76 \text{ cm}^3/\text{g}$  รวมถึง LACM ยังผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันด้วย จึงทำให้ถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไยที่นำมาศึกษาวิจัยครั้งนี้มีความจุในการดูดซับสูงกว่าชนิดอื่น ๆ ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว

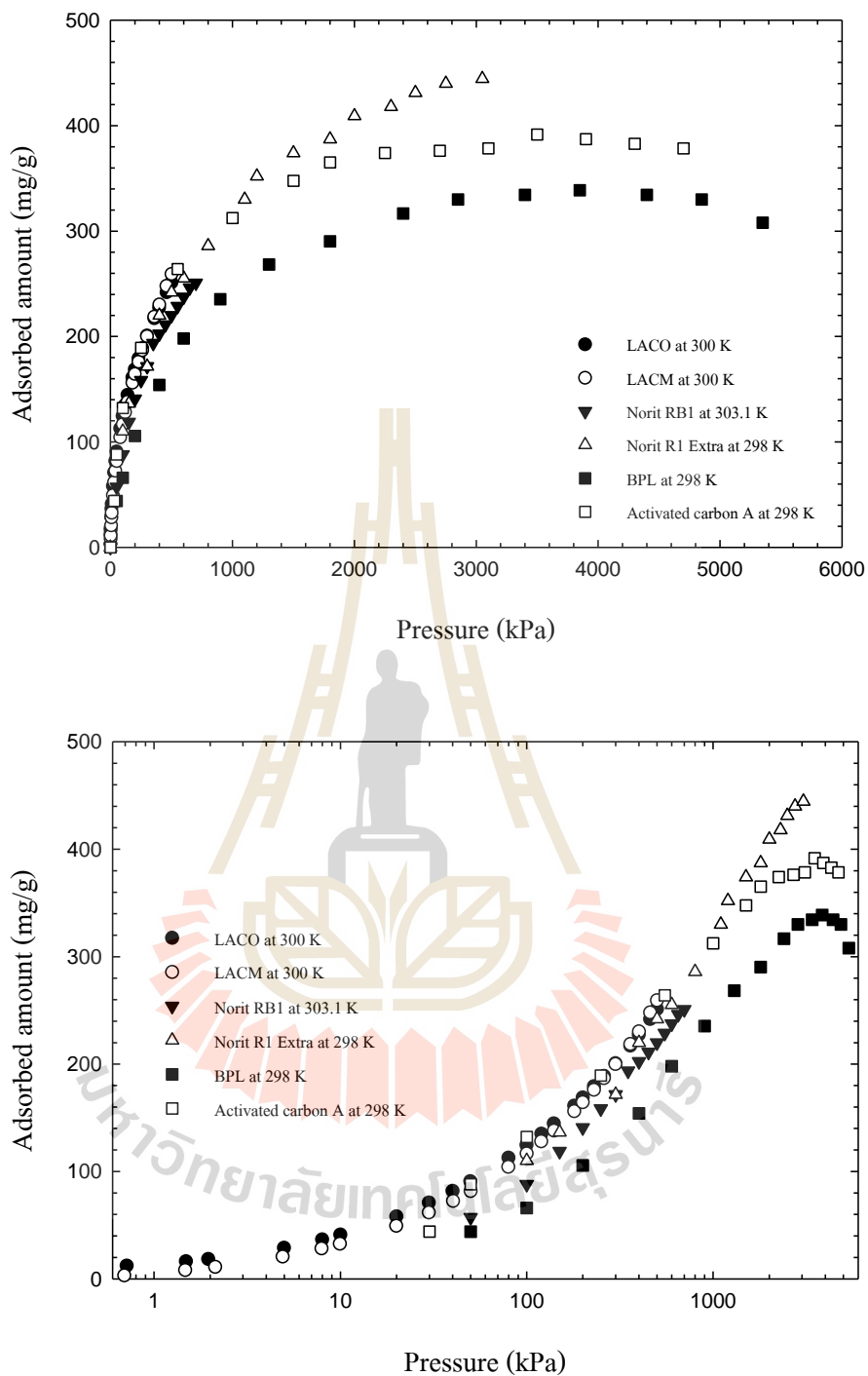
ส่วนการเปรียบเทียบท่อนานโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ใช้ในการทดลองกับผลการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนานโนคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ในปริทัศน์วรรณกรรมพบว่า จากรูปที่ 4.7 ท่อนานโนคาร์บอนผนังเดี่ยวบริสุทธิ์สูงที่เตรียมด้วยวิธี High pressure CO disproportionation process หรือ HiPCO-SWCNT (Cinke et al., 2003) มีความจุในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ 300 K สูงที่สุดและเกิดการดูดซับได้ดีตั้งแต่ช่วงความดันแรก ๆ เมื่อเทียบกับท่อนานโนคาร์บอนผนังเดี่ยวและผนังหลายชั้นอื่น ๆ โดยเรียงลำดับความจุในการดูดซับจากมากไปหาน้อยถัดจาก HiPCO-SWCNT คือ N-MWCNT > O-MWCNT > SWCNT-COOH > SWCNT อันเป็นผลจากการมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนรวมที่สูงคือ  $1,587 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $1.55 \text{ cm}^3/\text{g}$  ที่มากกว่า SWCNT ที่ใช้ในงานวิจัยดังข้อมูลตามตารางที่ 3.4 ส่วนรูปที่ 4.8 จะมีตัวดูดซับท่อนานโนคาร์บอนมาเปรียบเทียบอีกสองชนิดคือ ท่อนานโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่ชื่อ MWCNT และ T-MWCNT ที่เป็นแบบดั้งเดิมกับแบบที่ปรับปรุงพื้นผิว (Rasoolzadeh et al., 2008) ส่วน HiPCO-SWCNT จะไม่มีปรากฏในรูปนี้ ซึ่งเมื่อพิจารณาความจุในการดูดซับแต่ละชนิดพบว่าในการดูดซับมีเทนที่ 300 K ท่อนานโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้จะมีความจุในการดูดซับสูงกว่า N-MWCNT > O-MWCNT > SWCNT, T-MWCNT และ MWCNT ที่อยู่ในระดับเดียวกันซึ่ง T-MW CNT จะสูงกว่าเล็กน้อย ทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าท่อนานโนคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันทั้งแบบผนังเดี่ยวและแบบผนังหลายชั้นสามารถดูดซับมีเทนได้ดีกว่าท่อนานโนคาร์บอนที่ไม่ได้เพิ่มหมู่ฟังก์ชัน โดยระดับความจุของการดูดซับที่มากหรือน้อยจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวดูดซับของตัวดูดซับชนิดนั้น ๆ ดังข้อมูลที่ปรากฏในตารางที่ 2.3 และ 3.4 ตามลำดับ



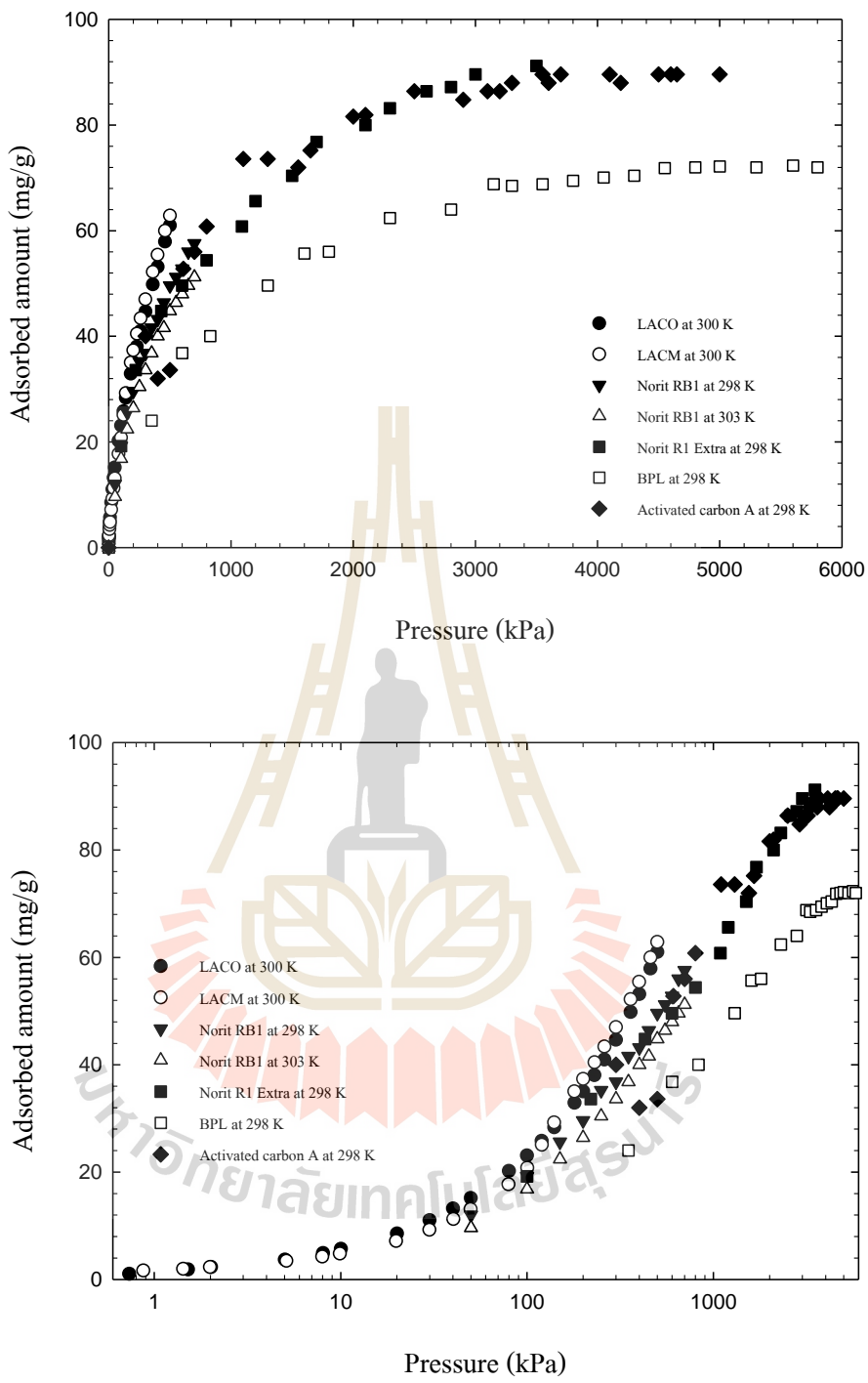
รูปที่ 4.3 ไอโซเทอรั่มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ ที่ 273 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม



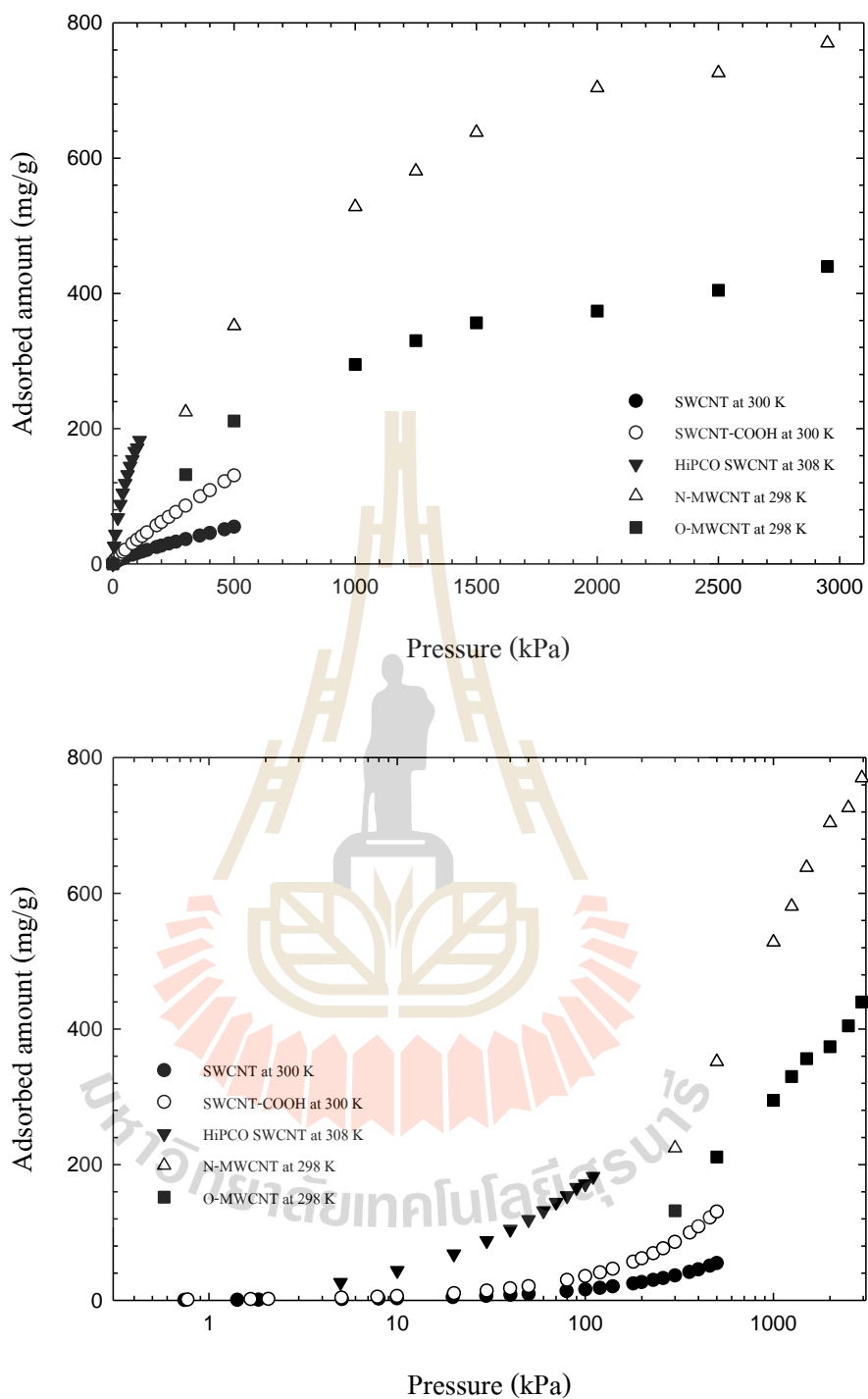
รูปที่ 4.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ ที่ 273 K ที่เป็นแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม



รูปที่ 4.5 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ โดยประมาณที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม

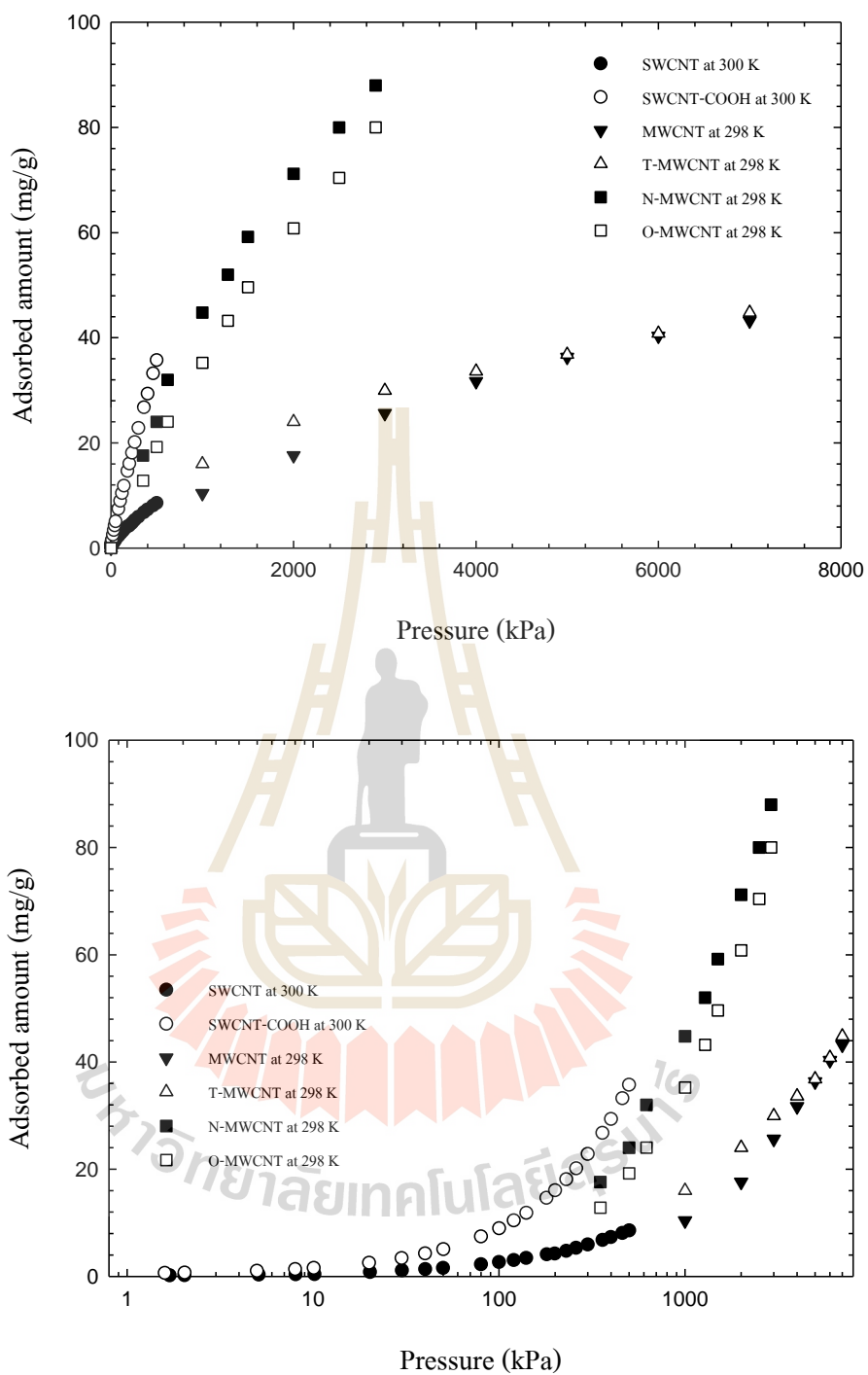


รูปที่ 4.6 ไอโซเทอรั่มการดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์ชนิดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิโดยประมาณที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม



รูปที่ 4.7 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ทั้งแบบผนังเดี่ยวและแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิโดยประมาณที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม





รูปที่ 4.8 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนชนิดต่าง ๆ ทั้งแบบผนังเดี่ยวและแบบผนังหลายชั้นที่อุณหภูมิโดยประมาณที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม

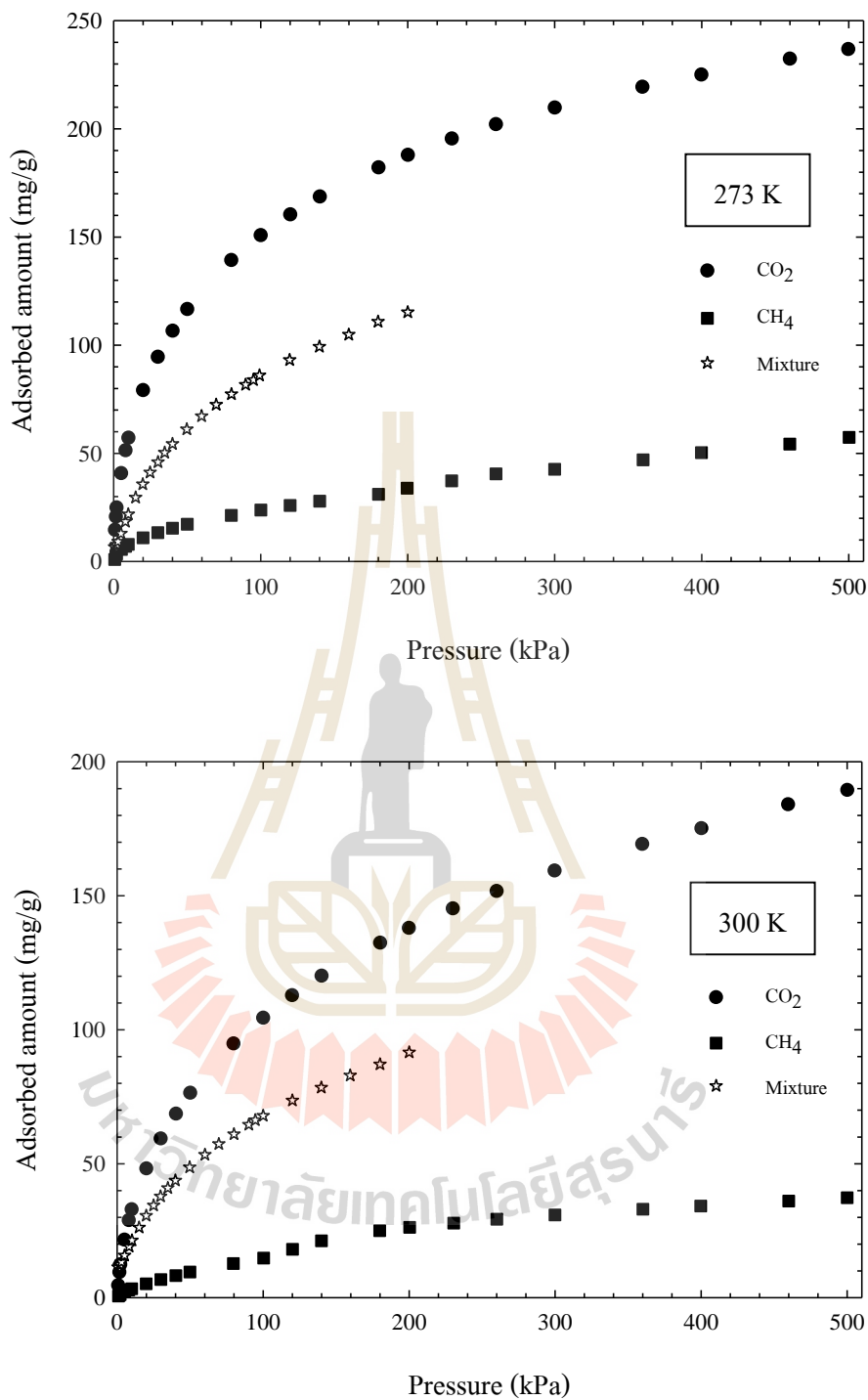
#### 4.2.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในตัวดูดซับคาร์บอน

การดูดซับแก๊สผสมถือเป็นอีกส่วนหนึ่งนอกจากการศึกษาการดูดซับแก๊สบริสุทธิ์ที่มีความสำคัญต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในการต่อยอดทางด้านเทคโนโลยีการจัดเก็บเชื้อเพลิงแก๊สธรรมชาติหรือการพยายามที่จะใช้ประโยชน์จากแก๊สเรือนกระจกที่ถูกปล่อยออกมาจากกระบวนการต่าง ๆ ในปัจจุบัน ฉะนั้นในหัวข้อนี้จะเป็นการวิเคราะห์ผลการดูดซับแก๊สผสมระหว่างแก๊สเรือนกระจกสองชนิดคือคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ LACM และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว SWCNT ผ่านผลการทดลองด้วยเครื่อง IGA โดยมีความเข้มข้นของแก๊สแต่ละองค์ประกอบเท่ากันคือ 50 % โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ด้วยความดันตั้งแต่ 0.5 ถึง 200 kPa ซึ่งในส่วนแรกจะเป็นการแสดงไอโซเทิร์มผลรวมของการดูดซับแก๊สผสมเทียบกับไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบริสุทธิ์ใน LACM และ SWCNT ดังแสดงในรูปที่ 4.9 และ 4.10 ซึ่งผลรวมจากการดูดซับแก๊สผสมนี้เป็นผลรวมของทั้งคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ถูกดูดซับในตัวดูดซับ ด้วยข้อจำกัดของเครื่องวัดการดูดซับที่ใช้ทดลองทำให้ไม่สามารถวัดได้ว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนถูกดูดซับในตัวดูดซับได้อย่างละเท่าไร ทำให้อาจต้องนำทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติ (Ideal adsorbed solution theory หรือ IAST) มาใช้ทำนายสัดส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ถูกดูดซับในระบบแก๊สผสมโดยใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนบริสุทธิ์ซึ่งผลการทำนายจะแสดงไว้ในรูปที่ 4.11 และ 4.12 จากนั้นในส่วนสุดท้ายจะทำการเปรียบเทียบผลการดูดซับแก๊สผสมที่ได้จากการทดลองเทียบกับผลการศึกษาการดูดซับแก๊สผสมที่ได้เสนอไว้ในปริทัศน์วรรณกรรมเพื่อศึกษาผลการดูดซับแก๊สผสมในตัวดูดซับแต่ละชนิดต่อไป โดยจะแสดงไว้ในรูปที่ 4.13 และ 4.14 ตามลำดับ

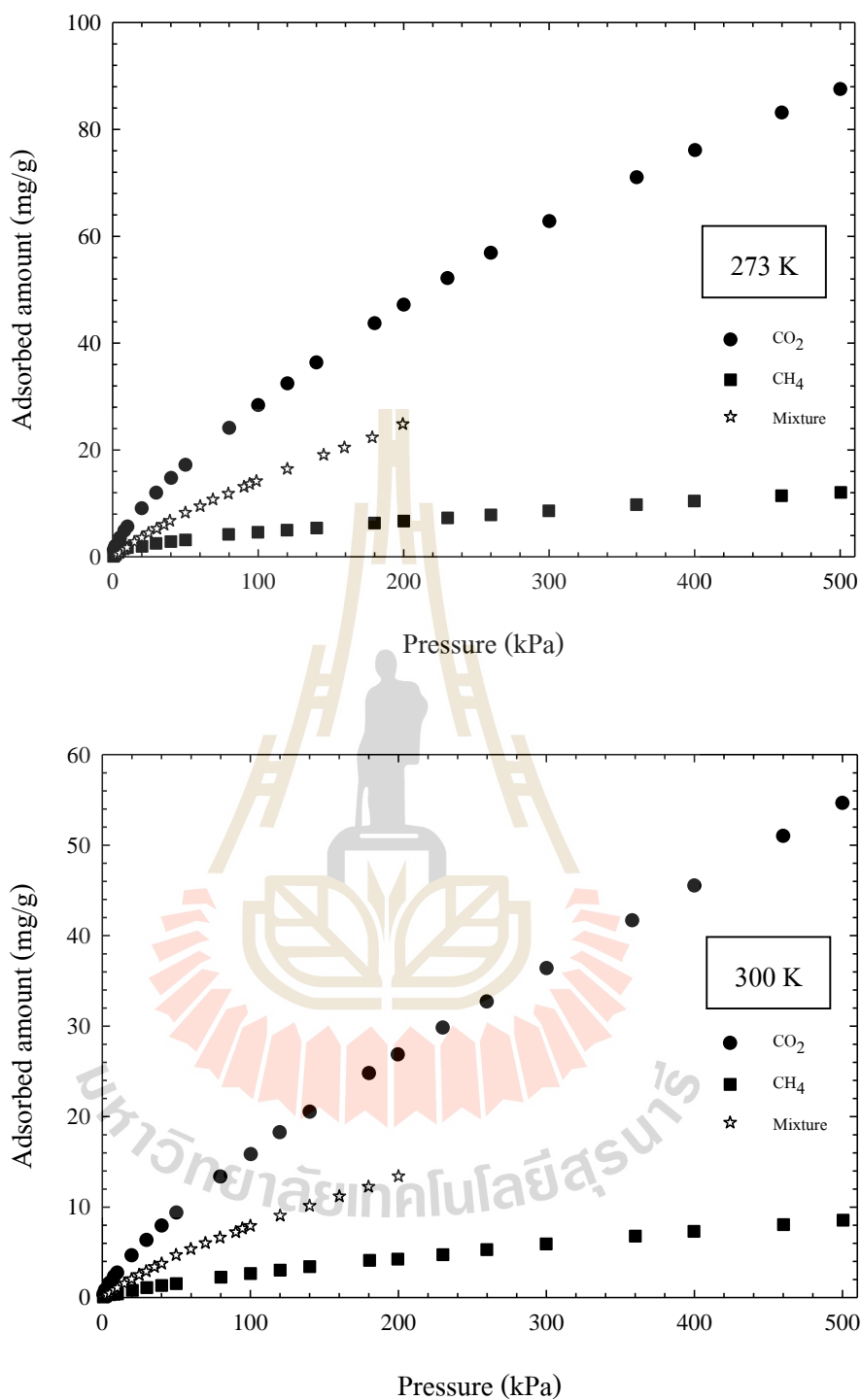
สำหรับรูปที่ 4.9 และ 4.10 จะแสดงให้เห็นไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมที่เป็นผลรวมของทั้งสององค์ประกอบในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว ซึ่งภาพรวมทั้งหมดพบว่าถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแก๊สบริสุทธิ์และแก๊สผสมได้มากกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว โดยผลรวมการดูดซับแก๊สผสมจะน้อยกว่าผลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์และสูงกว่าผลการดูดซับแก๊สมีเทนบริสุทธิ์ และเมื่อพิจารณาลักษณะไอโซเทิร์มจะพบว่าในถ่านกัมมันต์จะให้เส้นไอโซเทิร์มที่โค้งเข้าหาแกนมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่เป็นลักษณะแบบเส้นตรงมากกว่า ซึ่งแสดงให้เห็นว่าถ่านกัมมันต์สามารถดูดซับแก๊สผสมและแก๊สบริสุทธิ์ได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ใช้ในการทดลองเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน อันสังเกตได้จากเส้นไอโซเทิร์มที่ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอ โดยทั้งหมดถือว่าเป็นช่วงจัดเรียงโมเลกุลลงบนพื้นผิวดูดซับภายในรูพรุนที่ยังสามารถเติมโมเลกุลลงไปได้อีกหากมีความดันในการดูดซับที่สูงขึ้นมากกว่าความดันในการทดลอง โดยจะเรียกกลไกการดูดซับในส่วนนี้ว่าการดูดซับแบบเรียงชั้น

หรือ Layering (ตั้งสถิติกุลชัย, 2554) และเหตุผลที่ถ่านกัมมันต์ดูดซับได้มากกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวก็พิจารณาได้จากพื้นที่ผิวดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่สูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวดังที่ได้เคยกล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้

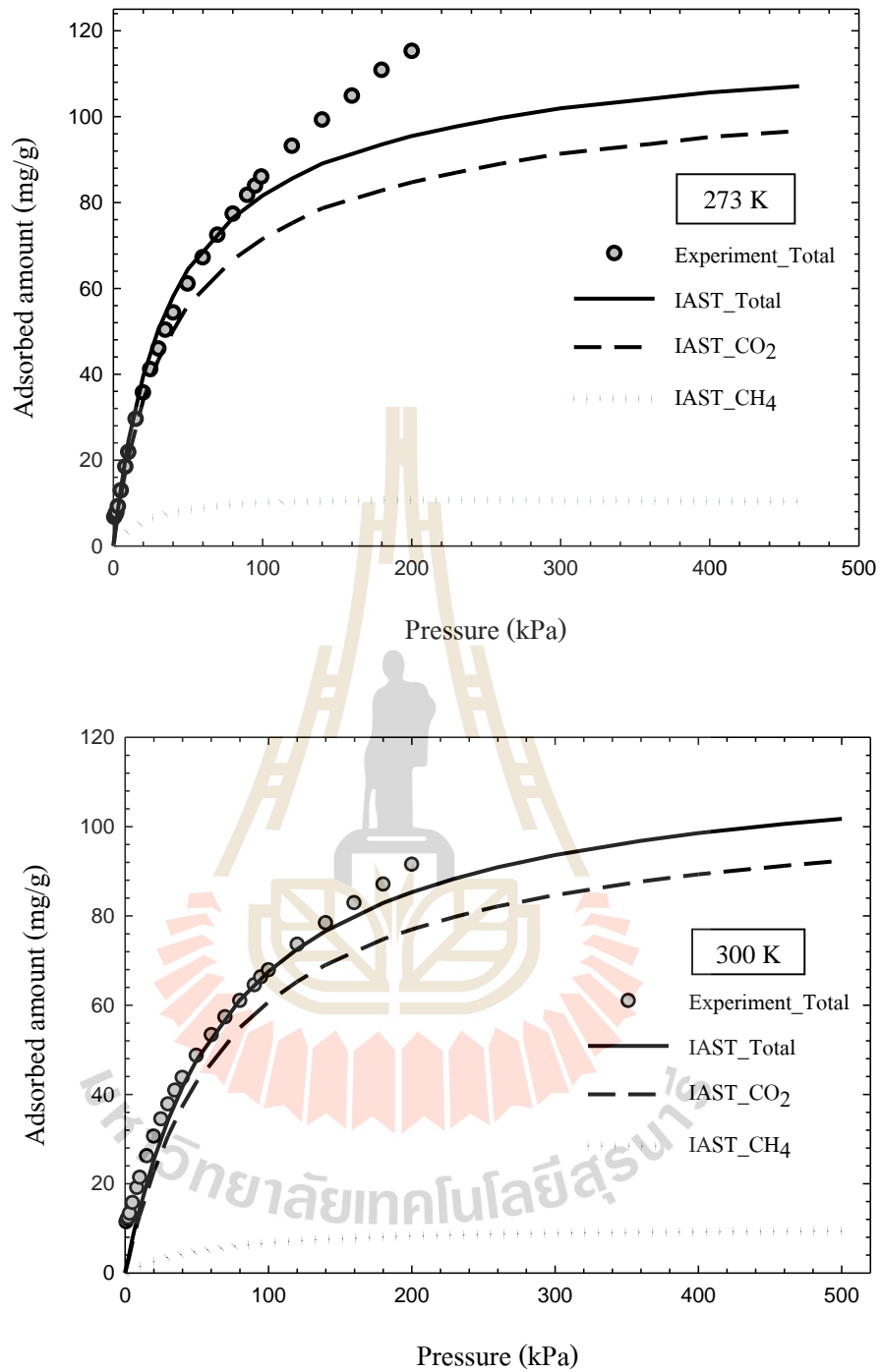
ส่วนรูปที่ 4.11 และ 4.12 อันเป็นผลการทำนายสัดส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนที่ถูกดูดซับในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวในระบบดูดซับแก๊สผสมนั้น พบว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีสัดส่วนที่ถูกดูดซับมากกว่าแก๊สมิเทนอย่างมากทำให้ทราบได้ว่า ขั้วคู่ไฟฟ้าบน โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์มีส่วนทำให้ถูกดูดซับบนพื้นผิวดูดซับที่มากกว่าเพราะมีแรงกระทำที่แข็งแรงกว่าทำให้ถูกดูดซับได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับมิเทน และเมื่อสัดส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมลดลงจะทำให้ผลรวมไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมลดลงตามไปด้วยดังที่ได้แสดงในปริทัศน์วรรณกรรมดังรูปที่ 2.7 (Van der Vaart et al., 2000 และ Goetz et al., 2006) จากนั้นเมื่อนำผลการทำนายสัดส่วนแต่ละองค์ประกอบที่ถูกดูดซับมารวมกันพบว่าจะมีค่าเท่ากับปริมาณผลรวมที่ถูกดูดซับของทั้งสององค์ประกอบ โดยจุดสีเทาเป็นผลรวมจากการทดลองส่วนเส้นทึบสีดำเป็นผลรวมจากการทำนาย โดยท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวจะมีความสอดคล้องกันระหว่างผลการทำนายกับผลการทดลองมากกว่าถ่านกัมมันต์ซึ่งจะเริ่มมีความคลาดเคลื่อนตั้งแต่ 100 จนถึง 200 kPa ที่ผลรวมของไอโซเทิร์มจากการทดลองจะสูงกว่าที่ได้จากการทำนาย จากกรณีนี้หากพิจารณาสมมติฐานของทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติที่สมมุติว่าสารผสมที่อยู่บนชั้นดูดซับนั้นจะมีความเป็นสารผสมหรือสารละลายอุดมคติ คือมีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลแก๊สด้วยกันเองที่เท่ากับแรงกระทำระหว่างแก๊สกับพื้นผิวดูดซับ รวมถึงมีความหนาแน่นคงที่และไม่มี ความหนืด (Bird et al., 1960 และ ตั้งสถิติกุลชัย, 2554) จึงทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าถ่านกัมมันต์นั้นดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดได้ดี โดยเฉพาะแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และด้วยความที่มีพื้นที่ผิวดูดซับสูงกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวอีกทั้งยังมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้วย จึงทำให้ยังดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้หนาแน่นมากกว่าท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว โดยเป็นที่ทราบแล้วว่าโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์มีขั้วคู่ทางไฟฟ้าอันเป็นตัวช่วยให้เกิดแรงกระทำระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยกันเองและกับบนพื้นผิวดูดซับที่แข็งแรงกว่าแรงจากมิเทนที่เป็นแรงอย่างอ่อน รวมถึงคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 273 และ 300 K นั้นจัดว่าอยู่ต่ำกว่า 304.18 K ที่เป็นอุณหภูมิวิกฤต ทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่รวมกันอย่างหนาแน่นสามารถเกิดการควบแน่นภายในรูพรุนได้ ทำให้ความหนาแน่นสูงขึ้นจนไม่คงที่ อีกทั้งความไม่สม่ำเสมอของแรงกระทำที่ไม่เท่ากันอันเป็นผลจากหมู่ฟังก์ชันและขั้วคู่ทางไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำให้สามารถดูดซับแก๊สด้วยกันเองได้ด้วย ทำให้ความดันสูงขึ้นมากกว่า 100 kPa จนถึง 200 kPa ชั้นดูดซับดังกล่าวนี้เริ่มออกห่างจากความเป็นสารละลายอุดมคติ จึงทำให้ผลการทำนายไม่สอดคล้องกับผลการทดลองในช่วงนี้



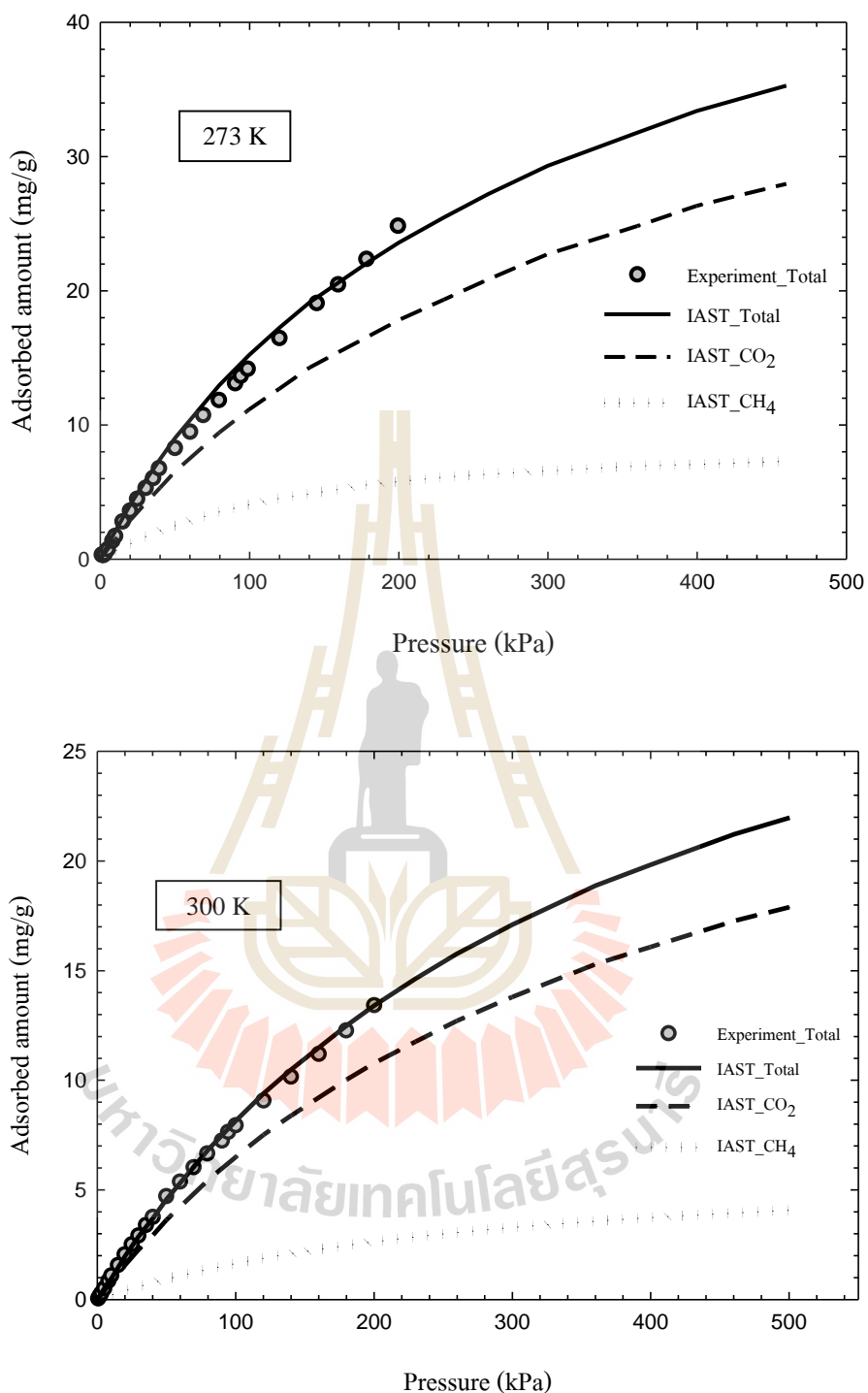
รูปที่ 4.9 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมของทั้งสององค์ประกอบ ที่ความเข้มข้นอย่างละ 50 % โดยปริมาตรในถ่านกัมมันต์ LACM ที่ 273 และ 300 K



รูปที่ 4.10 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และแก๊สผสมของทั้งสององค์ประกอบ ที่ความเข้มข้นอย่างละ 50 % โดยปริมาตรในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว SWCNT ที่ 273 และ 300 K



รูปที่ 4.11 ผลการทำนายไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระบบดูดซับแก๊สผสมที่มีความเข้มข้นอย่างละ 50 % โดยปริมาตรในถ่านกัมมันต์ LACM ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ด้วยทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติ (Ideal adsorbed solution theory - IAST)

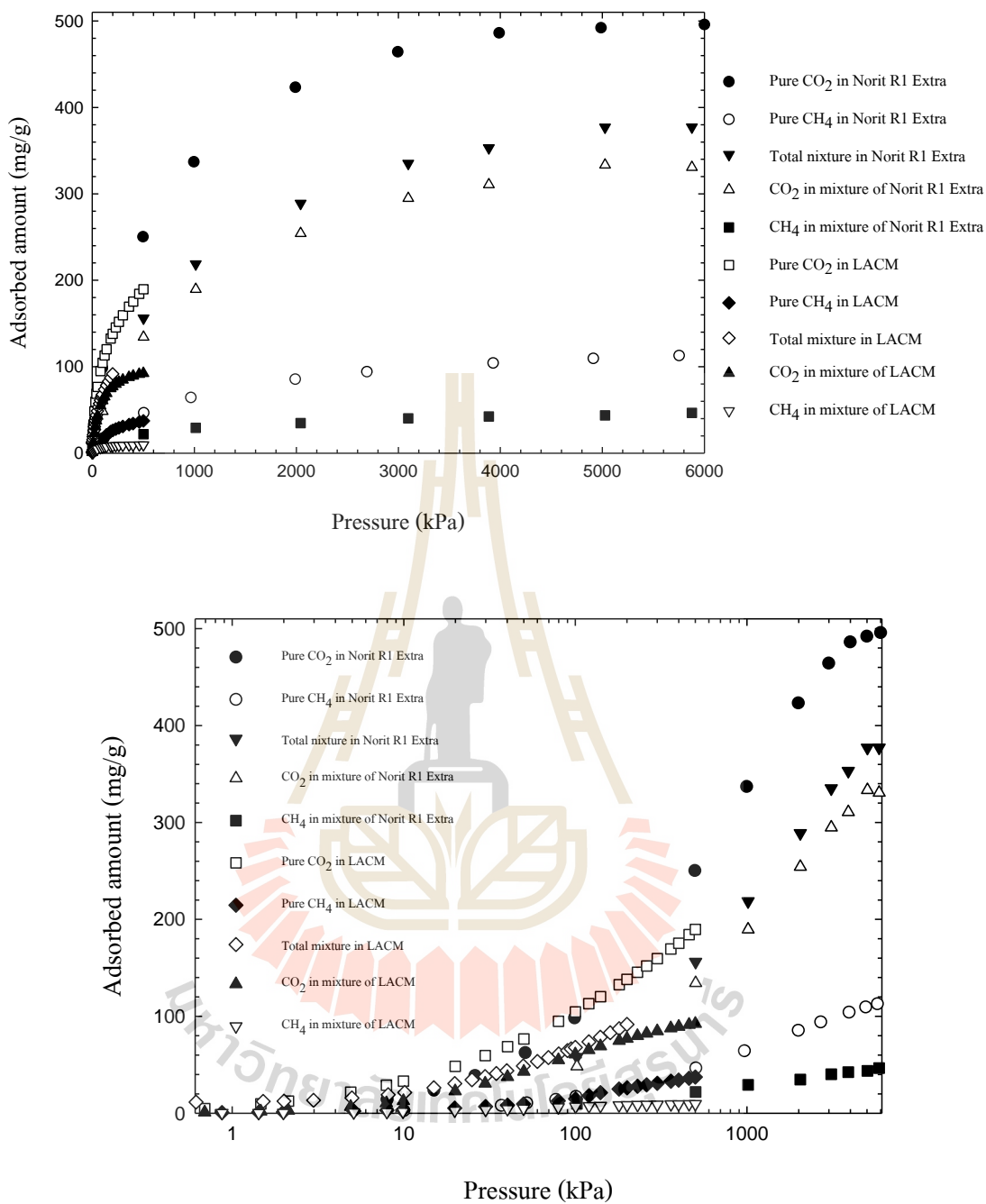


รูปที่ 4.12 ผลการทำนายไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในระบบดูดซับแก๊สผสมที่มีความเข้มข้นอย่างละ 50 % โดยปริมาตรในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว SWCNT ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ด้วยทฤษฎีสารละลายดูดซับอุดมคติ (Ideal adsorbed solution theory - IAST)

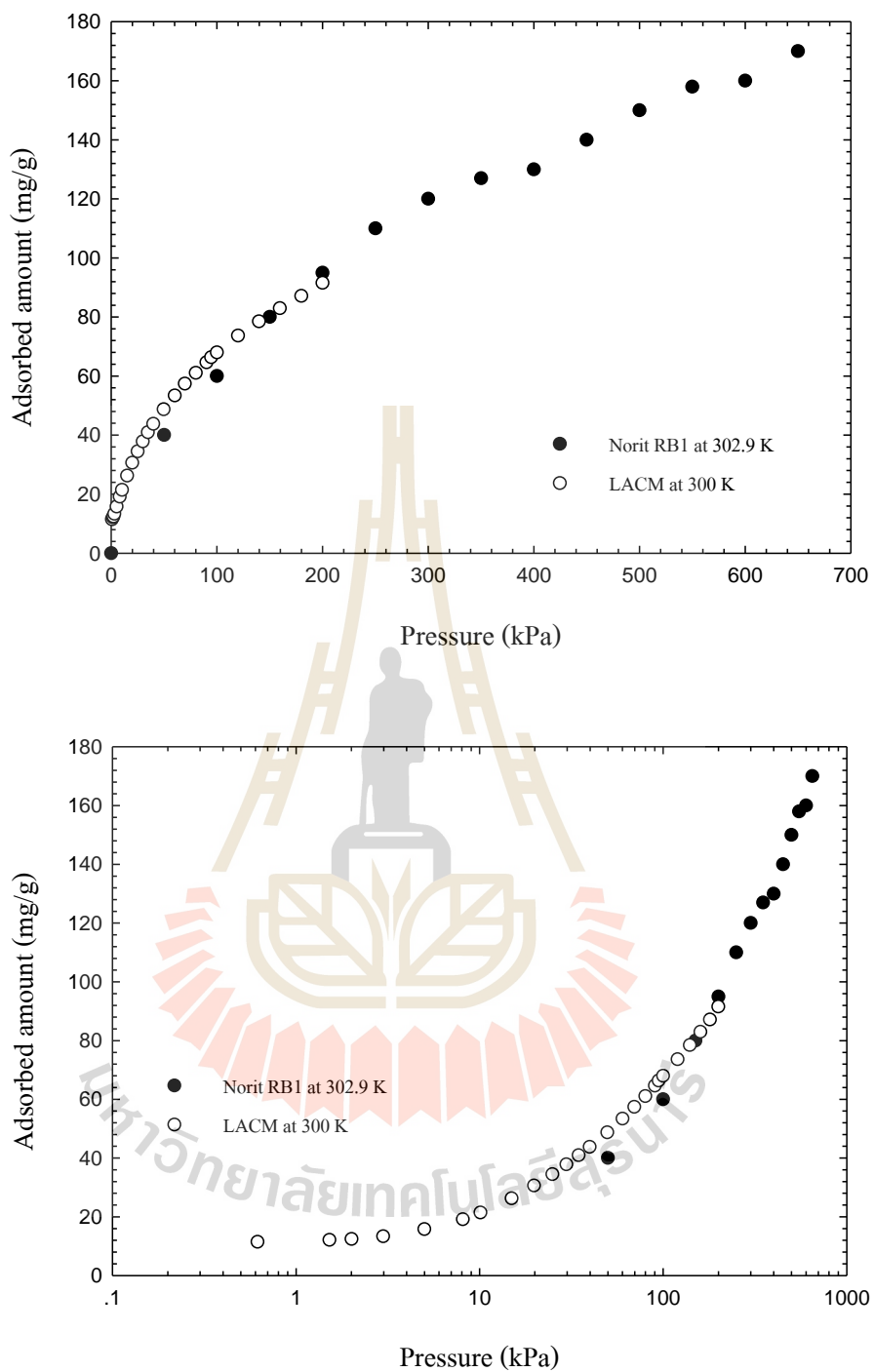
ส่วนรูปที่ 4.13 และ 4.14 ที่เป็นการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมระหว่างผลที่เสนอในปริทัศน์วรรณกรรมกับผลที่ได้จากการทดลอง ซึ่งจากสถานะที่ใกล้เคียงกันพอที่จะเปรียบเทียบกันได้นั้นมีเพียงผลการศึกษาแก๊สผสมในถ่านกัมมันต์เท่านั้นที่จะนำมาศึกษากับผลการทดลองในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ โดยรูปที่ 4.13 เป็นการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ระหว่าง Norit R1 Extra ที่ 298 K กับ LACM ที่ 300 K ซึ่งทั้งสองระบบนี้มีความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ที่ 50 % โดยปริมาตร โดยเป็นการนำเสนอทั้งแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึมเพื่อให้เห็นลักษณะไอโซเทิร์มต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตลอดช่วงความดันที่ศึกษาอย่างชัดเจน เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มจากรูปดังกล่าวพบว่าคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์และคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมถูกดูดซับได้มากกว่าใน Norit R1 Extra อย่างชัดเจน ส่วนการดูดซับมีเทนทั้งแบบแก๊สบริสุทธิ์และแบบอยู่ร่วมในแก๊สผสม รวมถึงผลรวมการดูดซับแก๊สผสมทั้งหมดนั้นกลับให้ผลที่ใกล้เคียงกันหรือต่างกันเล็กน้อย โดยเฉพาะปริมาณรวมของแก๊สผสมถือว่าถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดให้ผลที่อยู่บนแนวโน้มเดียวกันอย่างน่าสนใจ และเมื่อนำคุณสมบัติรูพรุนของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดมาพิจารณาร่วมด้วยจะพบว่าด้วยความที่ Norit R1 Extra มีพื้นที่ผิวดูดซับที่สูงกว่า LACM ทำให้ผลการดูดซับที่เป็นส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์มีความหนาแน่นที่สูงกว่า แตกต่างกับมีเทนที่เป็นแก๊สที่สร้างแรงกระทำอย่างอ่อนกับพื้นที่ผิวดูดซับ ทำให้ผลการดูดซับในถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดไม่ต่างกันมากนัก

สำหรับรูปที่ 4.14 เป็นการเปรียบเทียบผลรวมไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์สองชนิดระหว่าง Norit RB1 ที่ 302.9 K กับ LACM ที่ 300 K ซึ่งมีความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมต่างกันอยู่ที่ 52 % โดยปริมาตรและ 50 % โดยปริมาตรตามลำดับ เมื่อพิจารณาแล้วพบว่าผลการดูดซับในถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดมีผลไอโซเทิร์มที่อยู่ในระดับเดียวกัน โดยผลการทดลองของ LACM ที่อยู่ในช่วงความดันต่ำตั้งแต่ 0.5 ถึง 200 kPa มีไอโซเทิร์มที่ต่อเนื่องในแนวโน้มเดียวกันกับ Norit RB1 ที่ถูกดูดซับจนความดันสูงถึง 650 kPa ทำให้สามารถประมาณการผลการดูดซับของ LACM ได้ในช่วงความดันที่สูงขึ้น





รูปที่ 4.13 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ความเข้มข้นแต่ละองค์ประกอบ 50 % โดยปริมาตรในถ่านกัมมันต์ระหว่าง Norit R1 Extra ที่ 298 K กับ LACM ที่ 300 K ทั้งในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม



รูปที่ 4.14 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มผลรวมการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน ถ่านกัมมันต์ระหว่าง Norit RB 1 ที่ 302.9 K กับ LACM ที่ 300 K ที่มีความเข้มข้น คาร์บอนไดออกไซด์ 52 % กับ 50 % โดยปริมาตรตามลำดับ ทั้งในแบบเชิงเส้นและแบบ กึ่งลอการิทึม

### 4.3 ผลของจุดชำรุดบนพื้นผิวคาร์บอนต่อไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์

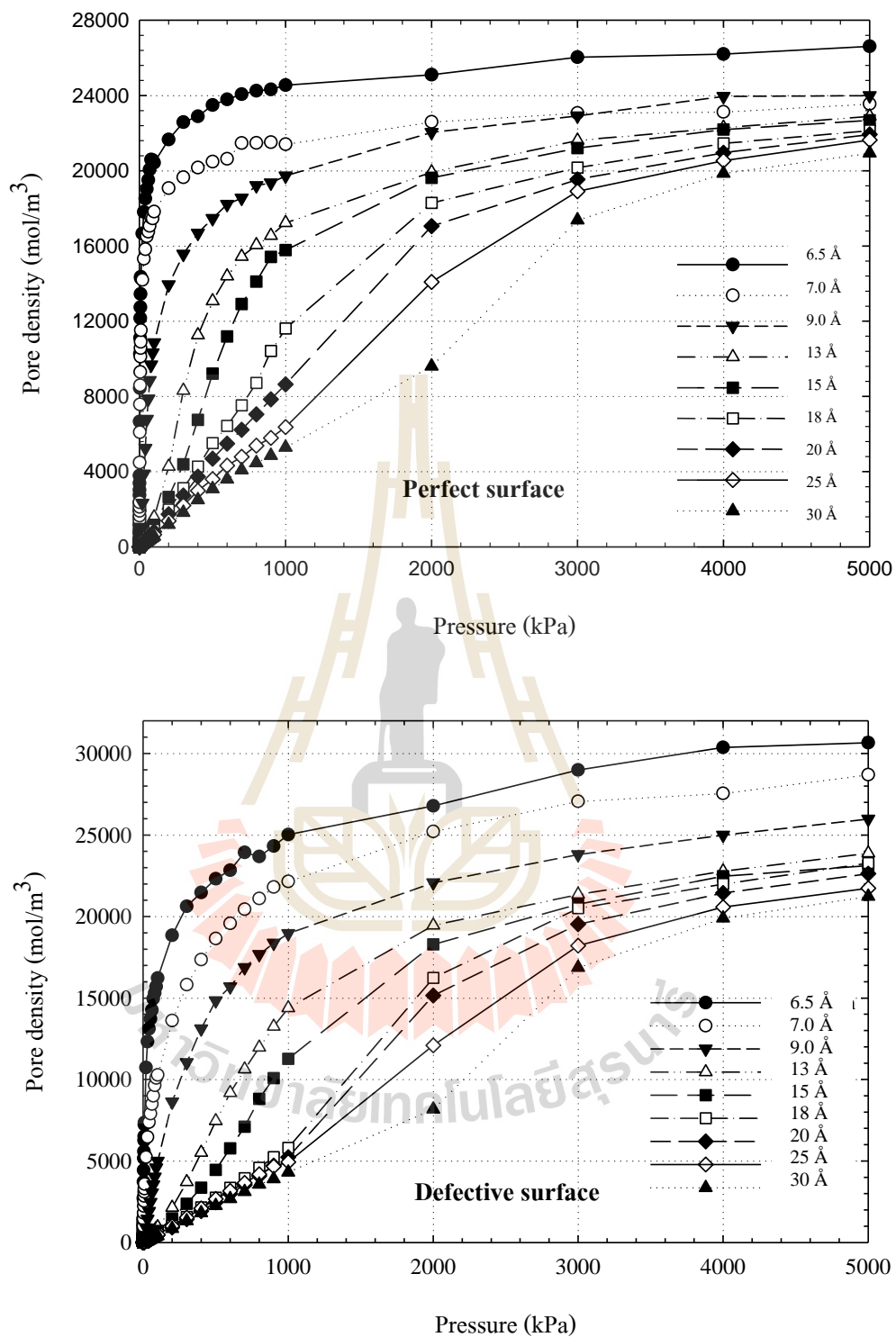
ในการศึกษาการดูดซับแก๊สในตัวดูดซับคาร์บอนนั้น นอกจากจะศึกษาด้วยผลการทดลองแล้ว การสร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์ถือเป็นอีกวิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยมเนื่องจากสามารถจำลองแบบการดูดซับในรูพรุนขนาดต่าง ๆ และช่วยให้เห็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ เพราะในการทดลองจริงนั้นไม่สามารถมองเห็นสิ่งที่เกิดขึ้นในรูพรุนได้ ซึ่งในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ได้ทำการศึกษาผลของผิวชำรุดบนพื้นผิวคาร์บอนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน โดยใช้วิธีทางอุณหพลศาสตร์สถิติในระเบียบวิธี Grand Canonical Monte Carlo มาใช้สร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์ของรูพรุนในโครงสร้างแบบแผ่นแกรไฟต์ขนาดจำกัด (60 Å) ที่วางขนานกันเป็นช่อง (Finite length carbon slit pore model) ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ด้วยขนาดรูพรุนตั้งแต่ 6.5 ถึง 30 Å โดยผลการวิเคราะห์ผลของพื้นผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และพื้นผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจะมีการแสดงและอภิปรายผลดังต่อไปนี้ ซึ่งในช่วงแรกในหัวข้อ 4.3.1 และ 4.3.2 จะเป็นการศึกษาแบบจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่จะมีการแสดงผลการดูดซับบนพื้นผิวที่มีจุดชำรุดที่มีรัศมีชำรุด 4.92 Å ส่วนหัวข้อ 4.3.3 จะเป็นการศึกษาผลของขนาดรัศมีชำรุดต่าง ๆ ต่อการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดโดยกำหนดขนาดรัศมีชำรุดที่ใหญ่ขึ้นคือ 5.0 และ 5.5 Å เพื่อวิเคราะห์พฤติกรรมดูดซับที่เกิดขึ้นต่อไป

#### 4.3.1 แบบจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีผิวสมบูรณ์และผิวที่มีจุดชำรุด

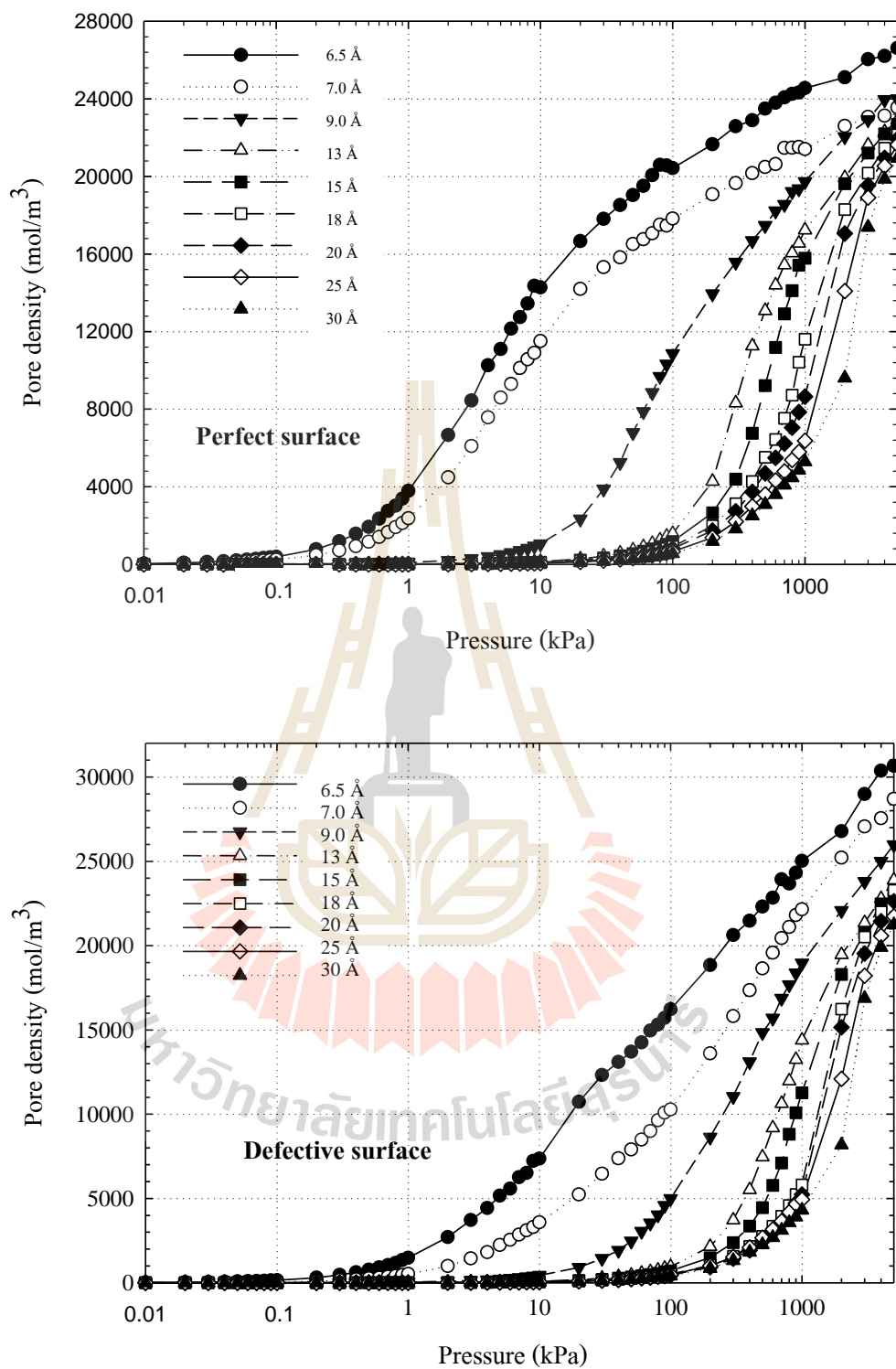
ในส่วนนี้จะเป็นการเปรียบเทียบผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีพื้นผิวต่างกัน โดยในรูปที่ 4.15 และ 4.16 เป็นการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับที่ได้จากแบบจำลองพื้นผิวระหว่างผิวสมบูรณ์และผิวที่มีจุดชำรุดที่ 273 K ในรูปแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึมเพื่อให้สามารถเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับของรูพรุนขนาดต่าง ๆ ได้ ส่วนรูปที่ 4.17 และ 4.18 เป็นการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มจากแบบจำลองของทั้งสองลักษณะพื้นผิวที่ 300 K ในแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึมเช่นเดียวกัน จากนั้นรูปที่ 4.19 และ 4.20 เป็นค่าความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองที่พื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวที่มีจุดชำรุดตามลำดับ และสุดท้ายตารางที่ 4.1 และ 4.2 เป็นการแสดงผลภาพจำลองการดูดซับที่ได้จากแบบจำลองพื้นผิวทั้งสองลักษณะซึ่งจะช่วยให้เห็นพฤติกรรมดูดซับในรูพรุนคาร์บอนที่ความดันต่าง ๆ จากการพิจารณาไอโซเทิร์มการดูดซับและผลต่าง ๆ ที่แสดงในส่วนนี้พบว่าเมื่อขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นจากการดูดซับลดลงและประเภทของไอโซเทิร์มก็จะเปลี่ยนไปตามขนาดรูพรุนซึ่งแสดงให้เห็นถึงกลไกและพฤติกรรมในการดูดซับในรูพรุนตั้งแต่ช่วงรูพรุน

ขนาดเล็ก (6.5 ถึง 20 Å) จนถึงรูพรุนขนาดกลาง (20 ถึง 30 Å) โดยในรูปที่ 4.15 และ 4.16 พบว่า ช่วงรูพรุนขนาด 6.5 ถึง 7 Å จะเป็นช่วงรูพรุนที่แคบทำให้เมื่อความดันสูงขึ้นเล็กน้อยเพียงประมาณ 0.3 kPa เป็นต้นไป โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์จะเริ่มถูกดูดซับบนพื้นผิวสมบรูณ์ได้สูงขึ้นอย่างรวดเร็วจนเต็มพื้นผิวทั้งสองด้านที่ความดัน 1,000 kPa เป็นต้นไป ซึ่งเรียกพฤติกรรมการดูดซับ เช่นนี้ว่า Continuous pore filling of a single layer จึงทำให้ไอโซเทิร์มมีลักษณะเป็นแบบประเภทที่ 1 และเมื่อขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้นการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นจากการดูดซับจะเป็นไปอย่างช้า ๆ อันเป็นลักษณะของโมเลกุลที่ค่อย ๆ เรียงตัวบนพื้นผิวดูดซับหรือที่เรียกว่า layering ซึ่งต้องใช้ความดันที่สูงมากขึ้นถึงจะทำให้รูพรุนมีความหนาแน่นสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว และเมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มการดูดซับในรูพรุนขนาด 25 และ 30 Å ซึ่งอยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลาง พบว่าในช่วงแรกที่มีความดันน้อยกว่า 1,000 kPa ความหนาแน่นในรูพรุนจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ แต่หลังจาก 1,000 kPa เป็นต้นไป พบว่าความหนาแน่นในรูพรุนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งสังเกตได้จากความชันของไอโซเทิร์มที่สูงขึ้นจากเดิมอย่างมาก โดยที่สถานะนี้โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับภายในรูพรุนจนมีความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้นจนเกิด capillary condensation หรือปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุน

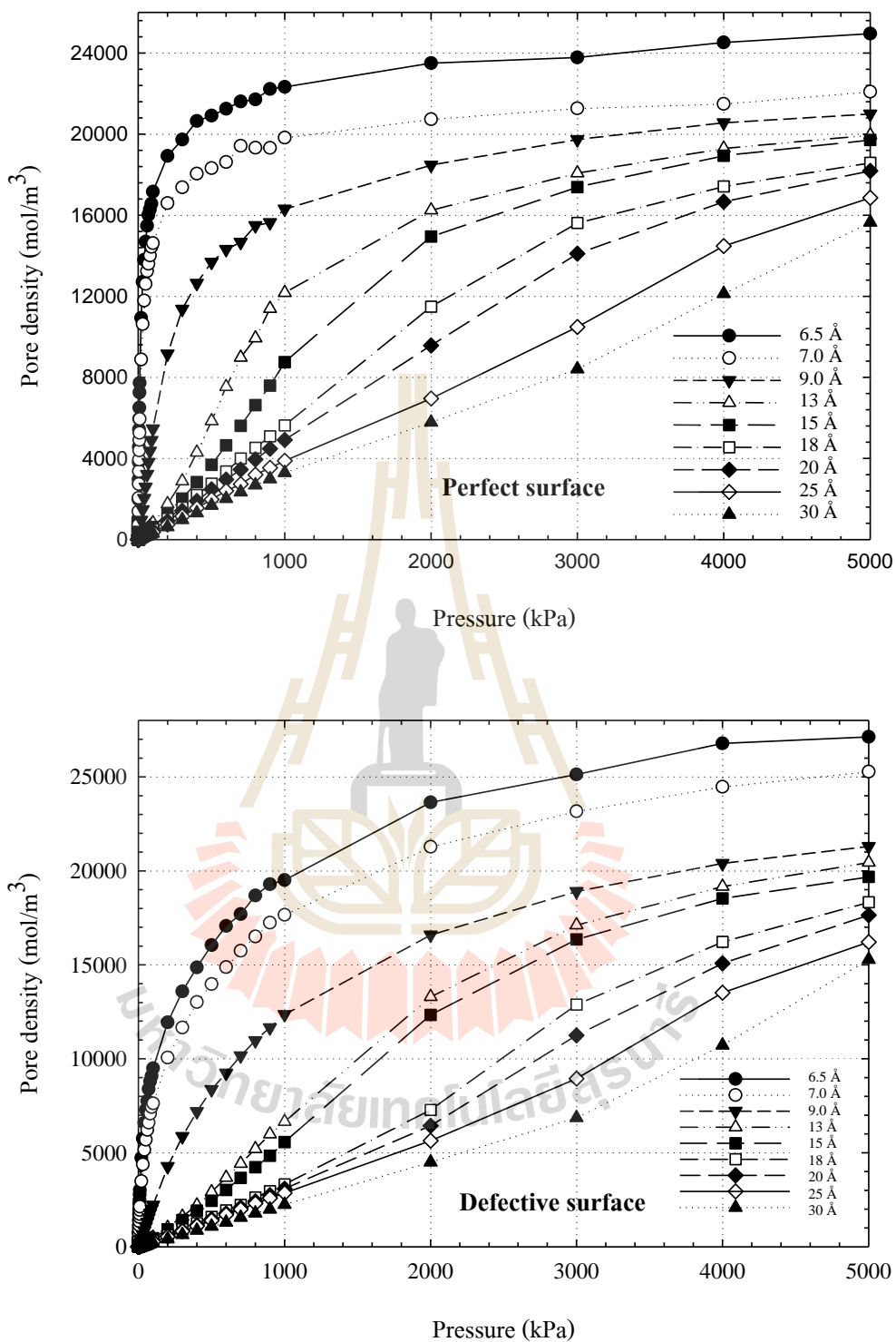
สำหรับผลของพื้นผิวที่มีจุดซำรุดนั้นจากรูปที่ 4.15 และ 4.16 ที่ได้แสดงผลเปรียบเทียบกันทั้งไอโซเทิร์มแบบเชิงเส้นและแบบกึ่งลอการิทึม พบว่าความหนาแน่นของการดูดซับภายในโครงสร้างรูพรุนคาร์บอนที่พื้นผิวมีจุดซำรุดจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ เมื่อเทียบกับแบบพื้นผิวสมบรูณ์ เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นแบบเส้นตรงที่เรียกว่า 3-center-Lennard-Jones molecule นั้น ไม่สามารถถูกบรรจุลงไปในช่องที่ซำรุดได้อย่างสะดวกนักที่ความดันไม่สูงมาก จึงทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ เพราะเป็นการเรียงตัวบนพื้นผิวในส่วนที่สมบรูณ์อยู่ในช่วงแรก จนกระทั่งเมื่อความดันสูงมากขึ้นจนมีแรงผลักระหว่างที่มากพอที่จะทำให้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเข้าไปบรรจุในช่องที่ซำรุดได้มากขึ้น จึงส่งผลให้ความหนาแน่นภายในรูพรุนเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งมีความจุที่สูงกว่ารูพรุนคาร์บอนที่มีพื้นผิวสมบรูณ์ และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิของการดูดซับที่สูงขึ้นเป็น 300 K ในรูปที่ 4.17 และ 4.18 พบว่ามีแนวโน้มพฤติกรรมในการดูดซับที่คล้ายกันกับที่ 273 K ทั้งแบบพื้นผิวสมบรูณ์และพื้นผิวที่มีจุดซำรุด แต่ความแตกต่างที่พบอย่างชัดเจนคือความหนาแน่นภายในรูพรุนจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อันเป็นผลจากความร้อนของการดูดซับที่ถูกปล่อยออกมาเมื่ออยู่ในสถานะที่อุณหภูมิสูงกว่าจึงทำให้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์มีพลังงานสูงและเกิดการดูดซับบนพื้นผิวได้ยากเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิต่ำกว่า จึงทำให้ความหนาแน่นภายในรูพรุนเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวถือเป็นลักษณะของการดูดซับทางกายภาพดังที่ได้กล่าวไว้ในปริทัศน์วรรณกรรม



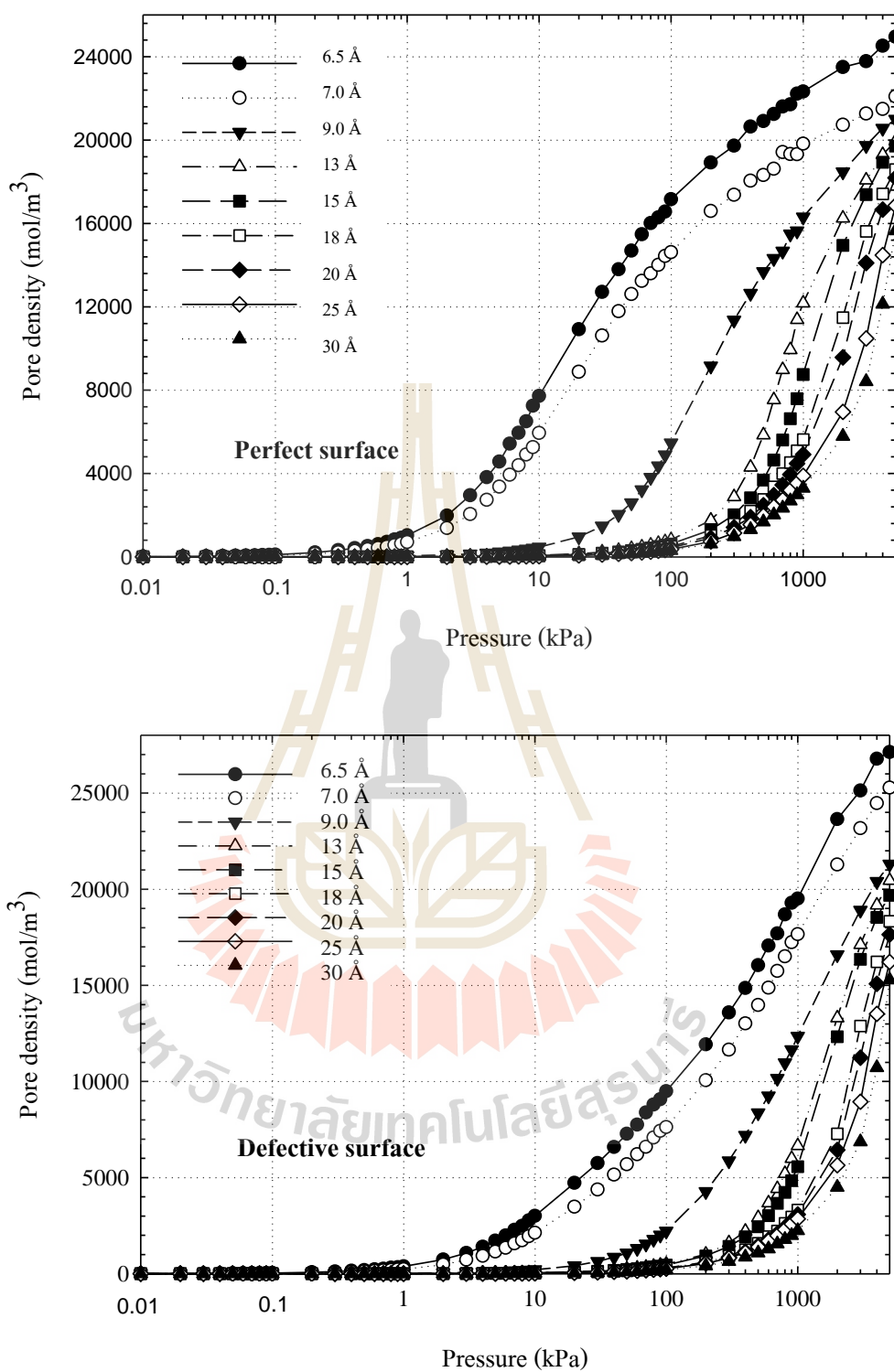
รูปที่ 4.15 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนาน ในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่อุณหภูมิ 273 K ในแบบเชิงเส้น



รูปที่ 4.16 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนาน ในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่อุณหภูมิ 273 K ในแบบกึ่งลอการิทึม ขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 273 K ในแบบกึ่งลอการิทึม

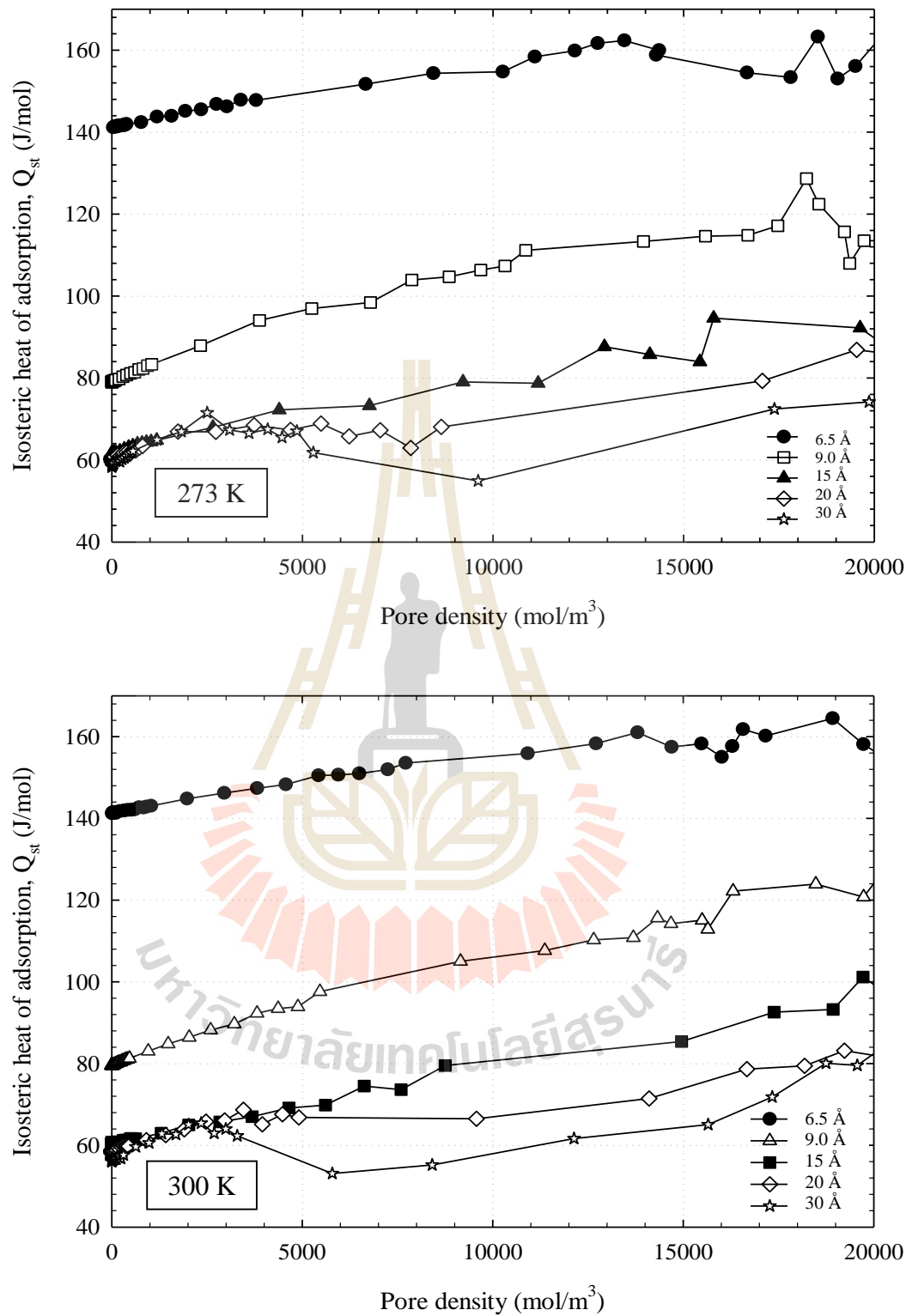


รูปที่ 4.17 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนาน ในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่อุณหภูมิ 300 K ในแบบเชิงเส้น

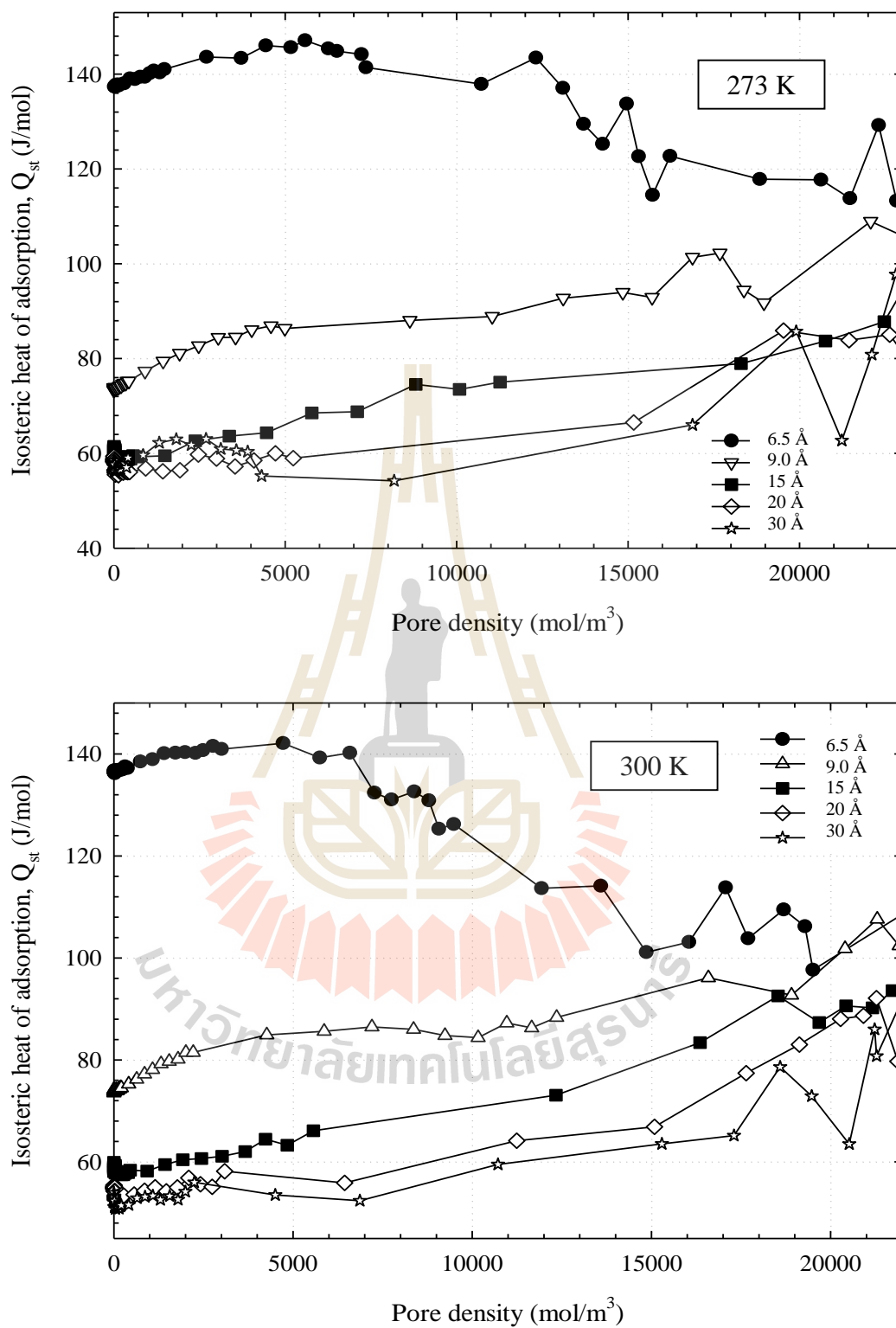


รูปที่ 4.18 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนาน ในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุน ขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 300 K ในแบบกึ่งลอการิทึม





รูปที่ 4.19 ความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองคาร์บอนแบบช่องขนาน  
ที่พื้นผิวสมบูรณ์ที่ 273 และ 300 K ในรูพรุนบางขนาด



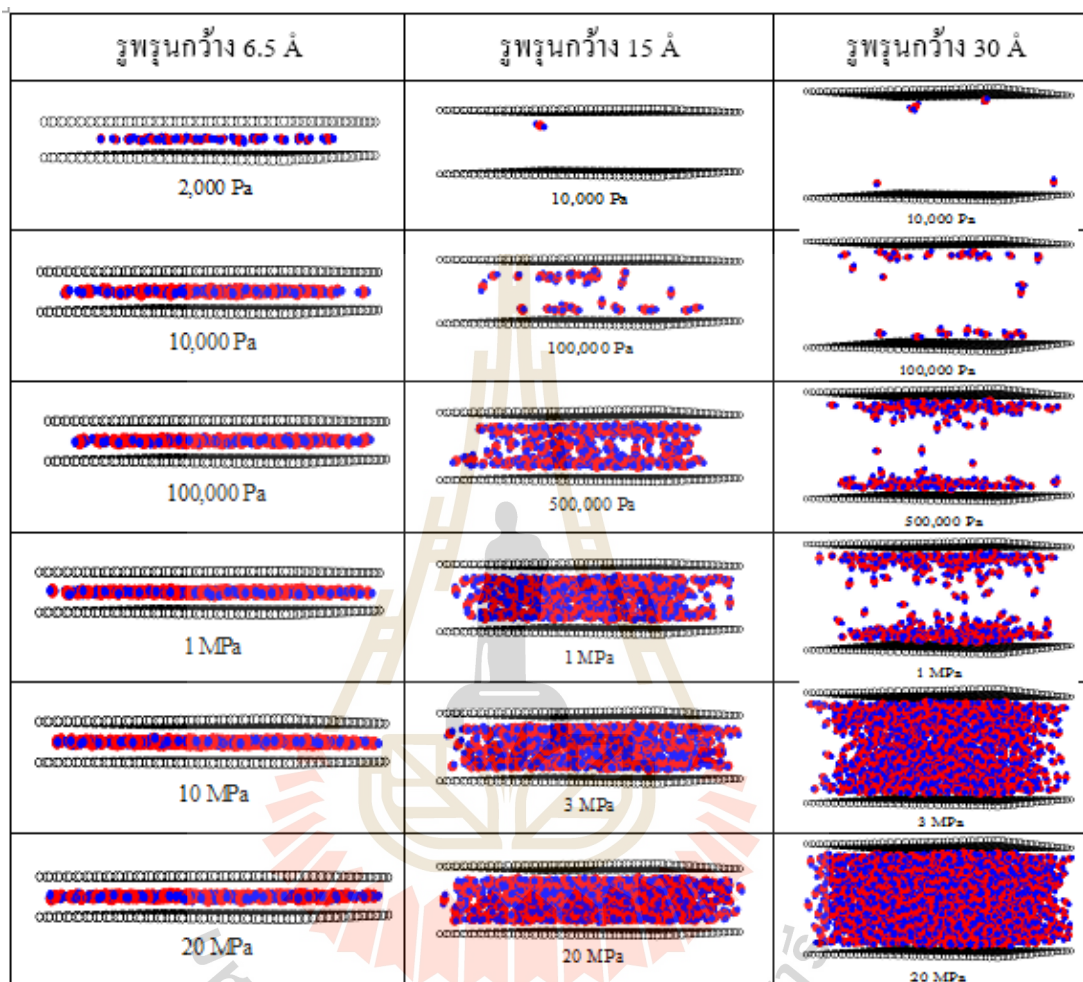
รูปที่ 4.20 ความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองคาร์บอนแบบช่องขนานที่พื้นผิวมีจุดซำรูปที่ 273 และ 300 K ในรูปพรรณบางขนาด

และนอกจากไอโซเทิร์มและภาพจำลองการดูดซับแล้ว ความร้อนจากการดูดซับก็สามารถใช้ในการอธิบายพฤติกรรมการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในแบบจำลองคาร์บอน ดังรูปที่ 4.19 และ 4.20 ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนของการดูดซับกับความหนาแน่นจากการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ภายในคาร์บอนแผ่นขนานที่มีผิวสมบูรณ์และผิวที่มีจุดชำรุดที่ความกว้างรูพรุนบางขนาด เช่น 6.5 Å, 9 Å, 15 Å, 20 Å และ 30 Å ที่ 273 และ 300 K

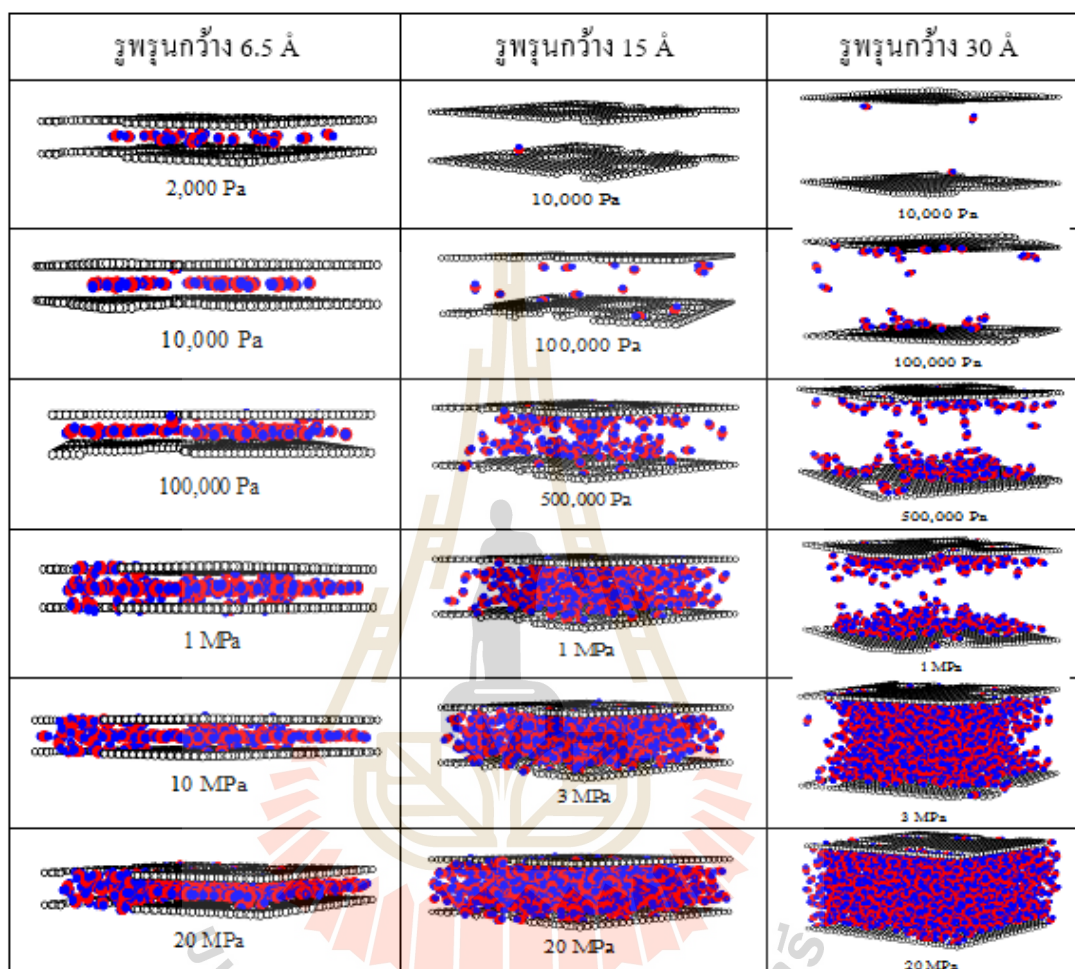
ซึ่งจากการสังเกตโดยภาพรวมพบว่าระดับของความร้อนจากการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของรูพรุน โดยที่ความร้อนจากการดูดซับสูง ๆ จะเกิดขึ้นในรูพรุนขนาดเล็กและจะลดต่ำลงเมื่อรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้น อันเป็นผลจากความแตกต่างของแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลภายในรูพรุนแต่ละขนาด เนื่องจากที่รูพรุนขนาดเล็กจะมีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลสูงกว่ารูพรุนที่มีขนาดใหญ่ทำให้เมื่อคาร์บอนไดออกไซด์เกิดการดูดซับบนพื้นผิว พลังที่ถูกปล่อยออกมาจากการดูดซับจึงสูงกว่า และเมื่อพิจารณาที่แต่ละขนาดรูพรุนพบว่า การดูดซับบนพื้นผิวสมบูรณ์จะมีค่าความร้อนจากการดูดซับของแต่ละระดับอยู่ในค่าที่เกือบจะคงที่ซึ่งจะสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อความหนาแน่นจากการดูดซับสูงขึ้นเพราะนอกจากคาร์บอนไดออกไซด์จะคายพลังงานจากการดูดซับบนพื้นผิวคาร์บอนแล้วยังสามารถสร้างแรงกระทำระหว่างกันได้อีกด้วยจึงทำให้มีพลังงานถูกคายออกมารวมกับความร้อนจากการดูดซับในสภาวะนั้น

ส่วนความร้อนจากการดูดซับที่ได้จากแบบจำลองพื้นผิวที่มีจุดชำรุดพบว่าที่รูพรุนขนาด 6.5 Å มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย เพราะที่ความหนาแน่นสูงขึ้นพื้นผิวคาร์บอนในส่วนที่สมบูรณ์ถูกดูดซับจนเต็ม ประกอบกับความดันที่สูงขึ้นทำให้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ถูกอัดเข้าไปบรรจุในช่องที่ชำรุดบนพื้นผิว ทำให้พลังงานรวมของระบบลดลงเพราะเมื่อโมเลกุลภายในรูพรุนสูงขึ้นแต่ในช่องชำรุดไม่เกิดแรงกระทำบนพื้นผิวแบบการดูดซับ จึงทำให้ความร้อนจากการดูดซับที่ได้จากแบบจำลองผิวชำรุดลดลงดังที่ได้กล่าวไปแล้ว ส่วนค่าความร้อนจากการดูดซับที่รูพรุนขนาดต่าง ๆ ของแบบจำลองผิวชำรุดนั้นล้วนมีแนวโน้มที่ใกล้เคียงกับพื้นผิวสมบูรณ์แต่จะมีค่าที่ต่ำกว่าเล็กน้อยด้วยเหตุผลเช่นเดียวกับที่ได้อภิปรายในรูพรุนขนาด 6.5 Å ส่วนในกรณีที่อุณหภูมิ 300 K พบว่าความร้อนจากการดูดซับจากรูพรุนขนาด 6.5 Å จะเท่ากับที่ 273 K แต่เมื่อความหนาแน่นมากขึ้น ค่าความร้อนจากการดูดซับจะลดต่ำลงมากกว่าที่ 273 K ส่วนที่รูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นอื่น ๆ ให้ค่าความร้อนจากการดูดซับน้อยกว่าที่ 273 K ไม่มากนัก เพราะทั้งหมดนี้มาจากพลังงานของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้หาจุดที่มีความเสถียรเพื่อที่จะดูดซับบนพื้นผิวได้ยากกว่าจึงทำให้มีค่าความร้อนจากการดูดซับลดต่ำลง

ตารางที่ 4.1 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในโครงสร้างคาร์บอนแผ่นขนานที่มีผิวสมบูรณ์ที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่ 273 K



ตารางที่ 4.2 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในโครงสร้างคาร์บอนแผ่นขนานที่มีผิวขรุขระที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่ 273 K



#### 4.3.2 แบบจำลองการดูดซับมีเทนบนพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีผิวสมบูรณ์ และผิวที่มีจุดชำรุด

นอกจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แล้ว ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ได้มีการศึกษาการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์ร่วมด้วยซึ่งจะมีการอภิปรายผลในหัวข้อนี้ โดยการดูดซับมีเทนในแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานจะมีการแสดงไอโซเทิร์มการดูดซับในรูพรุนขนาดต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 273 K จะมีการแสดงทั้งในลักษณะเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึมดังรูปที่ 4.21 และ 4.22 และสำหรับอุณหภูมิ 300 K ทั้งแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึมจะแสดงดังรูปที่ 4.23 และ 4.24 ตามลำดับ ซึ่งทั้งหมดจะเป็นการเปรียบเทียบผลการดูดซับมีเทนบนพื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวชำรุดดังเช่นหัวข้อที่ผ่านมา ส่วนค่าความร้อนจากการดูดซับมีเทนในแบบจำลองคาร์บอนแบบพื้นผิวแผ่นขนานที่มีความสมบูรณ์และที่มีจุดชำรุดที่เกิดขึ้นทั้งที่ 273 และ 300 K ก็ได้มีการแสดงร่วมด้วยในรูปที่ 4.25 และ 4.26 และสุดท้ายภาพจำลองการดูดซับมีเทนในแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานได้มีการแสดงอยู่ในตารางที่ 4.3 และ 4.4 สำหรับพื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวที่มีจุดชำรุด โดยในส่วนนี้ยังคงใช้รัศมีชำรุดอยู่ที่ 4.92 Å เช่นเดียวกับผลการศึกษาในหัวข้อที่แล้ว

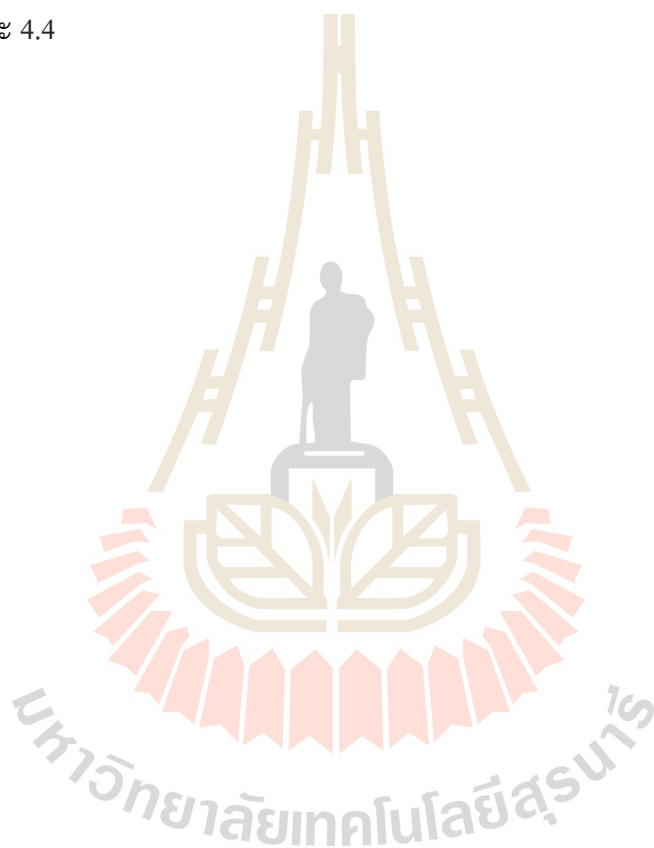
เมื่อพิจารณาจากข้อมูลทั้งหมดแล้วพบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองคาร์บอนแบบแผ่นที่เป็นช่องขนานนั้นจะมีความแตกต่างกับชุดไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ตรงที่ผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในหัวข้อที่แล้วนั้น ความหนาแน่นในรูพรุนที่สังเกตจากไอโซเทิร์มการดูดซับจะสามารถเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้จากไอโซเทิร์มการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กสุดไปหารูพรุนขนาดใหญ่สุดที่ศึกษาคือจาก 6.5 Å ไปจนถึง 30 Å เพราะขนาดโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ที่แสดงในตารางที่ 2.4 ในบทปริทัศน์วรรณกรรมนั้นมีขนาดที่น้อยกว่าช่องว่างที่เหลืออยู่ในรูพรุนขนาด 6.5 Å ซึ่งเป็นขนาดที่วัดจากศูนย์กลางอะตอมคาร์บอน (3.4 Å) บนผนังรูพรุนแต่ละด้านซึ่งมีช่องว่างเหลืออยู่ 3.1 Å (Do และ Do, 2003) จึงทำให้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเข้าไปบรรจุในรูพรุนได้ตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็กสุดที่ศึกษานี้ แต่สำหรับแก๊สมีเทนที่มีขนาดโมเลกุล 3.730 Å นั้น (Myers et al., 1997) ถือว่ามีขนาดใหญ่กว่าช่องว่างที่จะเข้าไปในรูพรุนขนาด 6.5 Å ทำให้ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในรูพรุนจะไม่ได้เรียงจาก 6.5 Å เป็นต้นไปแต่จะเริ่มเรียงจาก 7.0 Å มาเป็น 9.0 Å ในช่วงแรกแล้วจึงมาเป็น 6.5 Å แต่นอกนั้นที่ขนาดมากกว่า 9 Å เป็นต้นไปก็ยังคงพบว่าเรียงตามลำดับเช่นเดียวกับผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และเมื่อพิจารณาระหว่างไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนกับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองพบว่าในแบบจำลองคาร์บอนผนังช่องขนานมีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่ามีเทนเช่นเดียวกับผลที่ได้จากการทดลองซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาต่าง ๆ (Cinke et al., 2003; Rasoolzadeh et al.,

2008 และ Fatemi et al., 2010) และเมื่ออุณหภูมิในการดูดซับเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความหนาแน่นจากการดูดซับภายในรูพรุนลดลงเช่นเดียวกับที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ผ่านมา

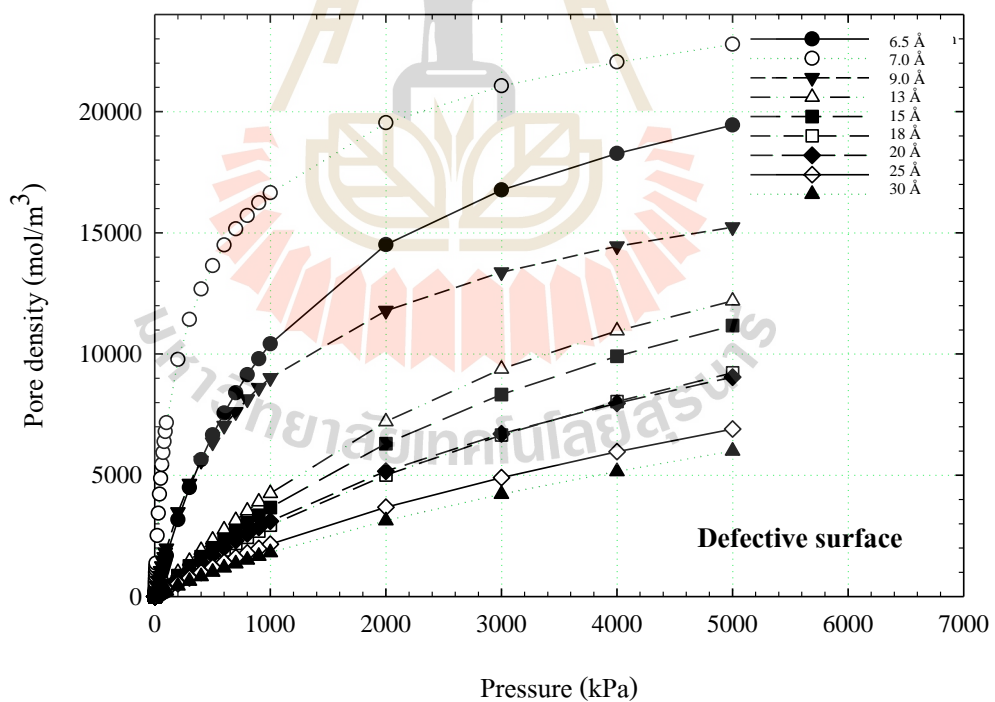
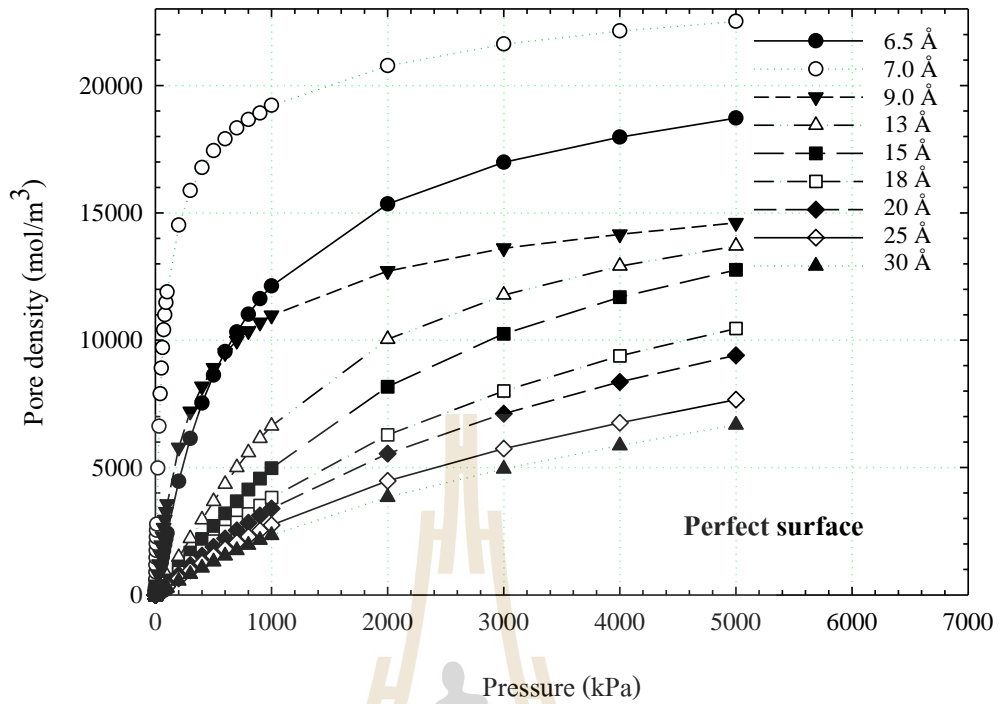
สำหรับผลของพื้นผิวคาร์บอนที่มีจุดชาร์ตต่อการดูดซับมีเทนในแบบจำลองคอมพิวเตอร์นั้น เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มการดูดซับจากรูปที่ 4.21 ถึง 4.24 พบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนแสดงพฤติกรรมการดูดซับแบบเรียงชั้นบนผิวดูดซับคาร์บอนซึ่งจะมีการเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ เมื่อเทียบกับผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากโมเลกุลมีเทนมีลักษณะเป็นทรงกลมอันเป็นผลจากความสมมาตรของโครงสร้างโมเลกุลทำให้ไม่มีประจุไฟฟ้าหรือไอออนมาเสริมแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลให้แข็งแรงขึ้น ทำให้แรงกระทำระหว่างมีเทนกับผิวดูดซับคาร์บอนเป็นแรงอย่างอ่อน ส่งผลให้การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นเป็นไปได้ช้าในช่วงแรกและต้องใช้ความดันที่สูงประมาณ 10 ถึง 100 kPa ขึ้นไปถึงจะทำให้ความหนาแน่นในรูพรุนเพิ่มสูงมากขึ้น ซึ่งไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองที่ขนาดรูพรุนทั้งหมดล้วนมีแนวโน้มในลักษณะเดียวกัน กล่าวคือไม่มีการเปลี่ยนแปลงความชันของไอโซเทิร์มแต่ละจะเป็นลักษณะที่ความหนาแน่นค่อย ๆ เพิ่มขึ้นตามระดับความดันที่สูงขึ้นทั้งสิ้น และหากเปรียบเทียบผลของจุดชาร์ตบนพื้นผิวต่อไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนแล้วจะพบว่าการมีจุดชาร์ตบนพื้นผิวคาร์บอนจะเป็นการสร้างช่องว่างหรือพื้นที่ว่างให้กับรูพรุนมากขึ้นทำให้ในช่วงแรกที่มีความดันยังไม่สูงมากนัก ความหนาแน่นของมีเทนที่ถูกดูดซับจะยังไม่สูงมากและเพิ่มขึ้นไม่รวดเร็วเท่าการดูดซับบนพื้นผิวสมบูรณ์ อันเป็นผลจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลในรูพรุนที่น้อยกว่าพื้นผิวสมบูรณ์เพราะการมีช่องว่างเพิ่มขึ้นจากการมีจุดชาร์ตซึ่งสังเกตได้จากค่าความร้อนจากการดูดซับที่ถูกปล่อยออกมาจากการดูดซับบนพื้นผิวชาร์ตที่น้อยกว่าบนพื้นผิวสมบูรณ์ดังแสดงในรูปที่ 4.25 และ 4.26 แต่เมื่อความดันที่สูงมากขึ้นตั้งแต่ 1,000 kPa เป็นต้นไปทำให้เริ่มมีการอัดโมเลกุลมีเทนลงไปในช่วงที่ชาร์ตมากขึ้นจนทำให้ความจุในรูพรุนมีค่ามากกว่าที่ผิวสมบูรณ์ ณ ความดันสูงสุดที่ทำการศึกษาซึ่งจะสังเกตได้ชัดเจนที่รูพรุนขนาด 6.5 ถึง 9.0 Å แต่เมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้น กลับพบว่าการมีจุดชาร์ตบนพื้นผิวไม่ได้ช่วยให้ความจุในการดูดซับมีเทนมีค่ามากกว่าบนผิวสมบูรณ์แต่อย่างใด แต่กลับมีค่าที่ใกล้เคียงกันหรือน้อยกว่าที่ผิวสมบูรณ์ซึ่งจะพบได้ที่รูพรุนขนาด 25 และ 30 Å ที่อยู่ในช่วงรูพรุนขนาดกลาง

ส่วนแนวโน้มของค่าความร้อนจากการดูดซับมีเทนบนพื้นผิวคาร์บอนที่มีความสมบูรณ์และผิวที่มีจุดชาร์ตที่สังเกตได้จากรูปที่ 4.25 และ 4.26 นั้น พบว่าในภาพรวมจะคล้ายกับที่เกิดขึ้นในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ คือความร้อนจากการดูดซับจะลดลงเมื่อขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าค่าความร้อนจากการดูดซับกลับไม่ต่างกันเนื่องจากในกรณีการดูดซับมีเทนนั้นเป็นการสร้างแรงกระทำอย่างอ่อนกับผิวดูดซับทำให้ค่าความร้อนจากการดูดซับที่ปล่อยออกมาไม่สูงมากนักเมื่อเทียบกับคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้แม้จะมีอุณหภูมิที่สูงขึ้นแต่ก็ไม่

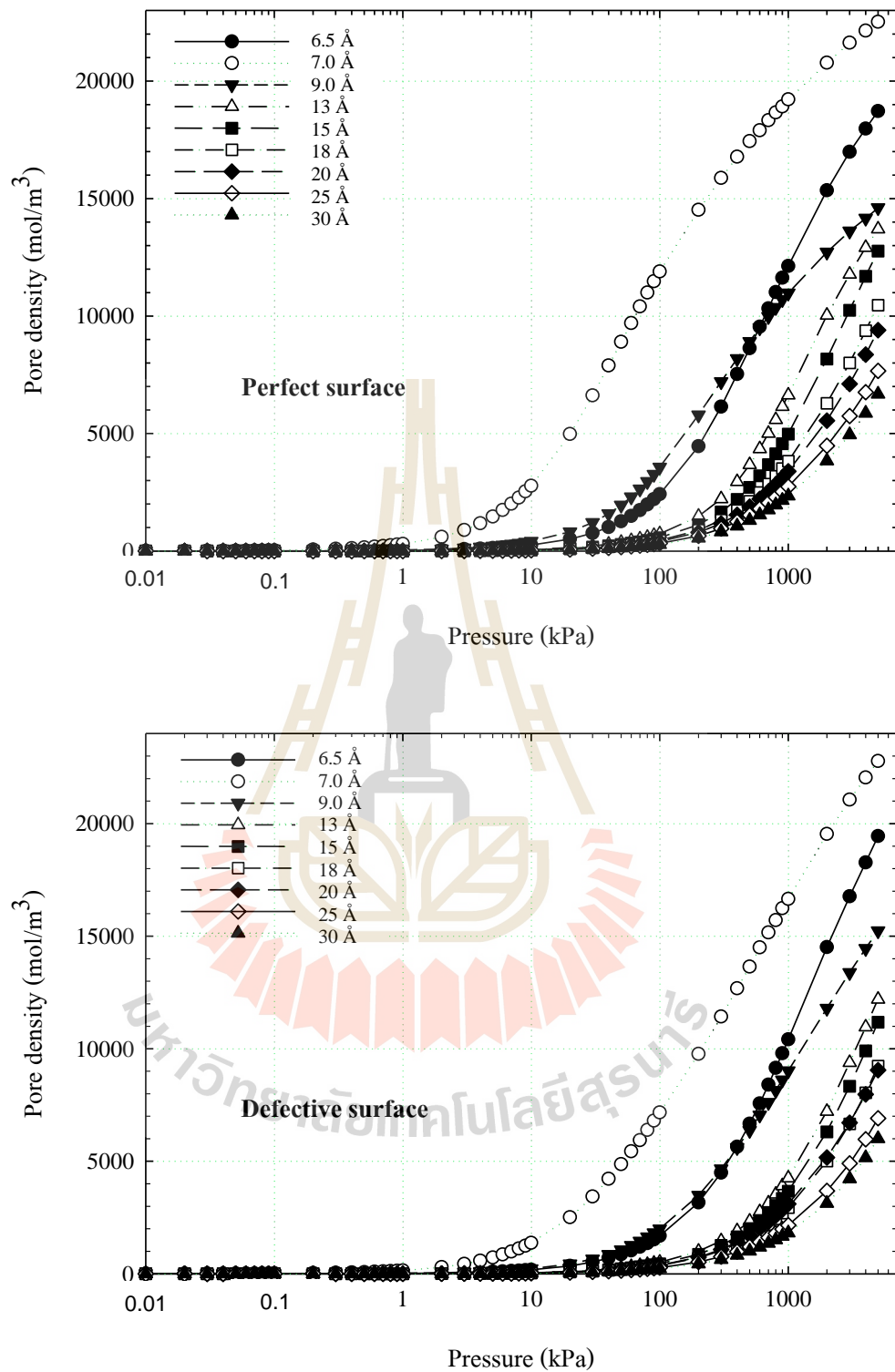
ส่งผลต่อค่าความร้อนจากการดูดซับเท่าใดนัก นอกจากนี้ยังพบอีกว่าในรูพรุนที่อยู่ในช่วงแคบหรือที่น้อยกว่า 15 Å ในกรณีพื้นผิวสมบูรณ์ ค่าความร้อนในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและจะอยู่ในระดับที่เกือบจะคงที่เพราะแรงกระทำระหว่างผิวดูดซับกับชั้นดูดซับมีความสม่ำเสมอเนื่องจากในรูพรุนที่แคบจะเกิดชั้นดูดซับเพียงชั้นเดียว แต่ในกรณีพื้นผิวขรุขระที่รูพรุนขนาด 15 Å เป็นต้นไป ค่าความร้อนจากการดูดซับจะลดลงไปเรื่อย ๆ เมื่อความหนาแน่นในรูพรุนเพิ่มขึ้น เพราะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวดูดซับกับโมเลกุลมีเทนจะลดต่ำลงเมื่อรูพรุนมีปริมาณแก๊สที่ถูกบรรจุไว้มากขึ้นหรือเกิดมีชั้นดูดซับที่หนาขึ้น โดยภาพจำลองการดูดซับมีเทนทั้งหมดจะแสดงตัวอย่างไว้ในตารางที่ 4.3 และ 4.4



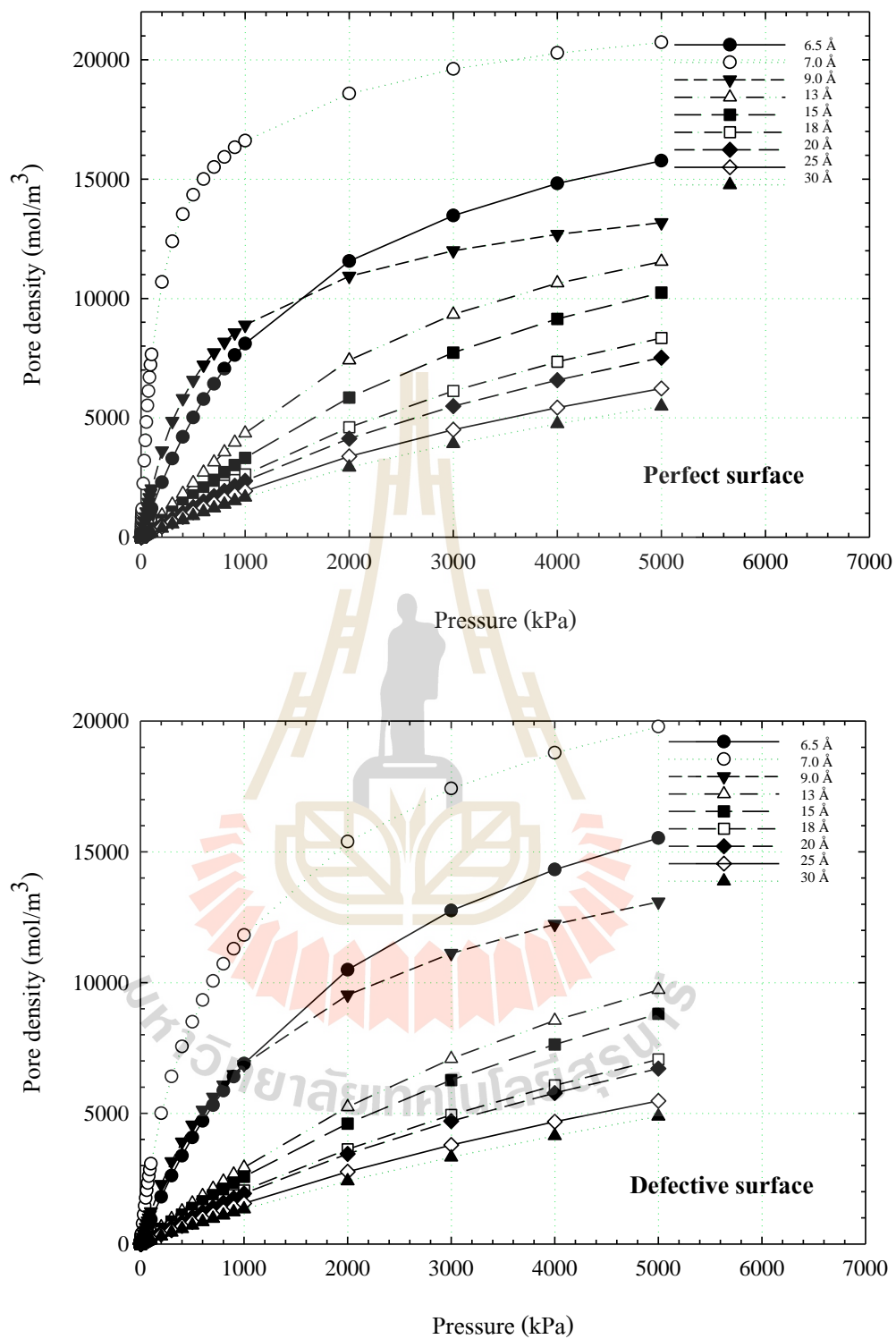




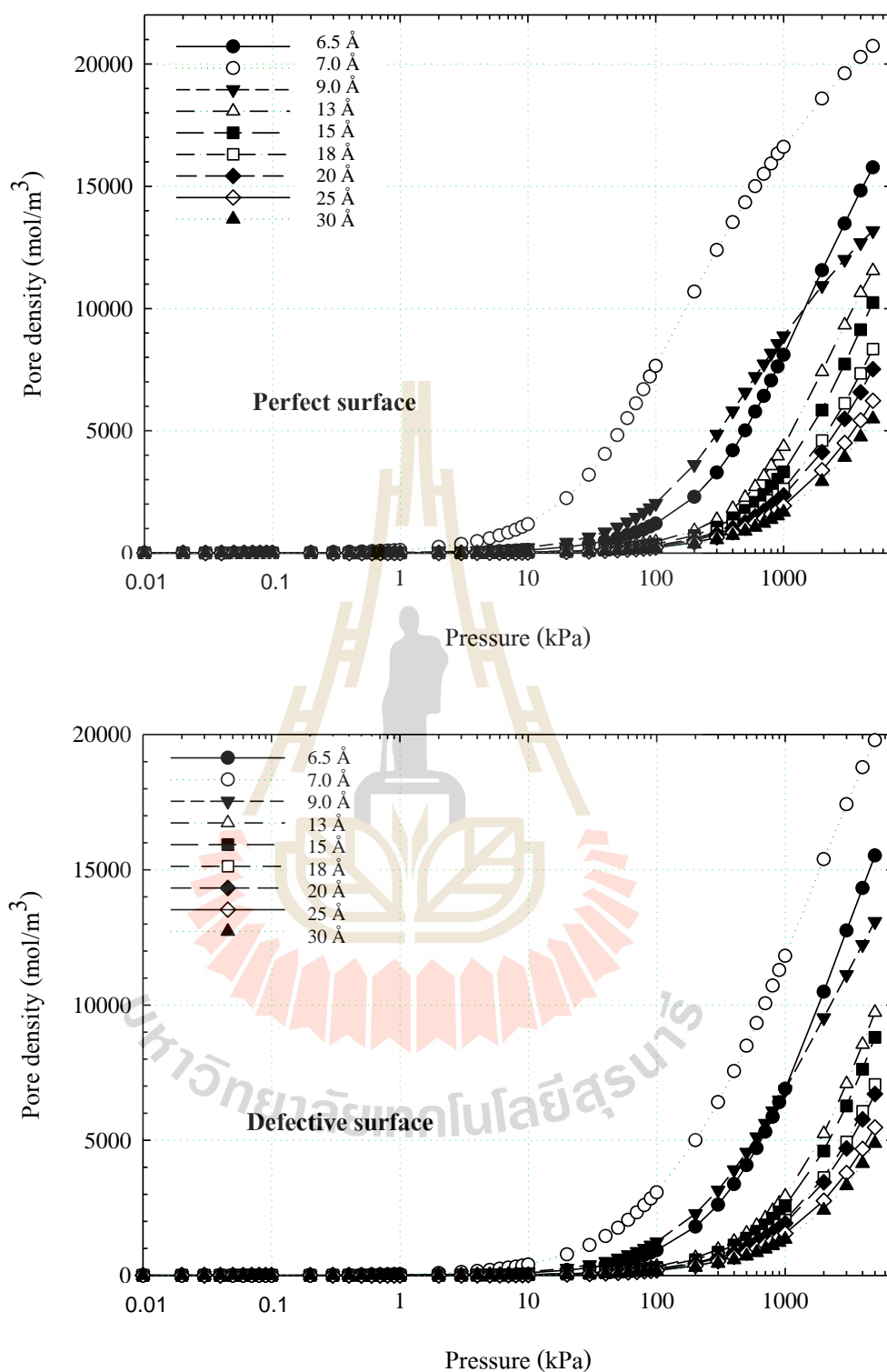
รูปที่ 4.21 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุนขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 273 K ในแบบเชิงเส้น



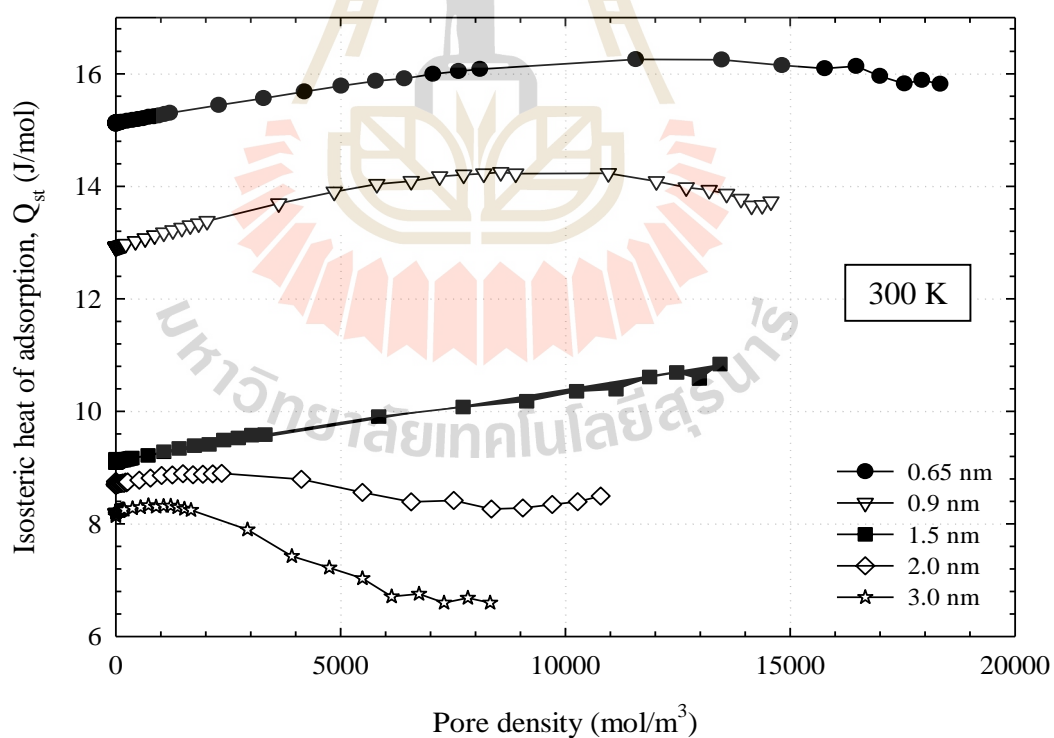
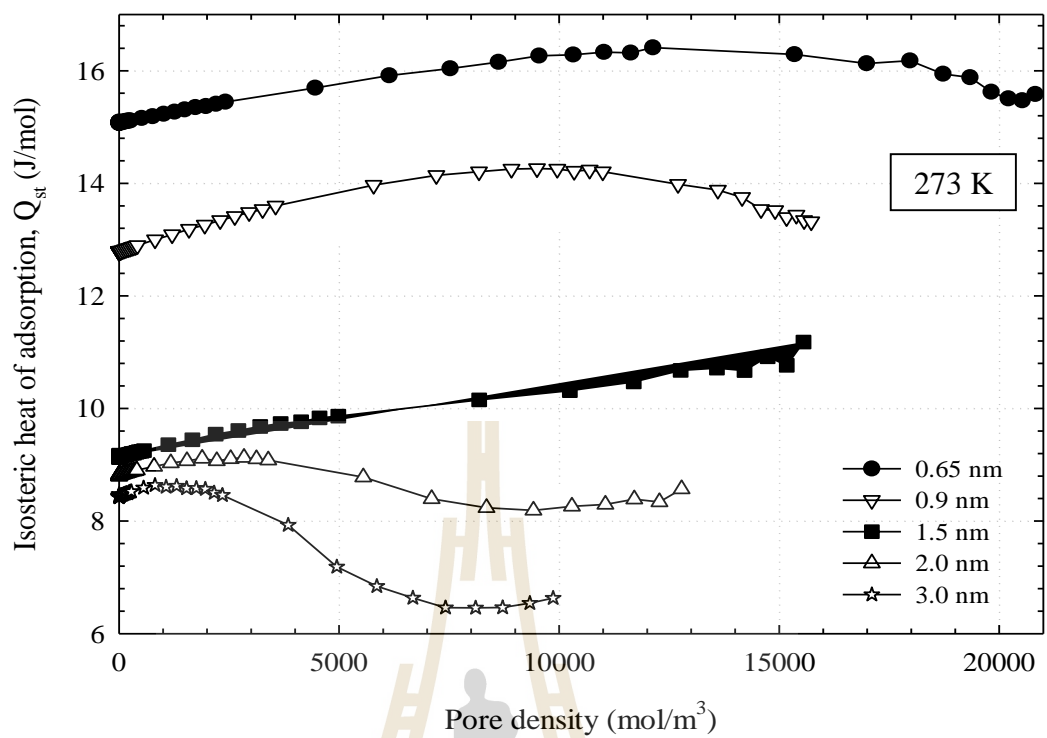
รูปที่ 4.22 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุนขนาดต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 273 K ในแบบกึ่งลอการิทึม



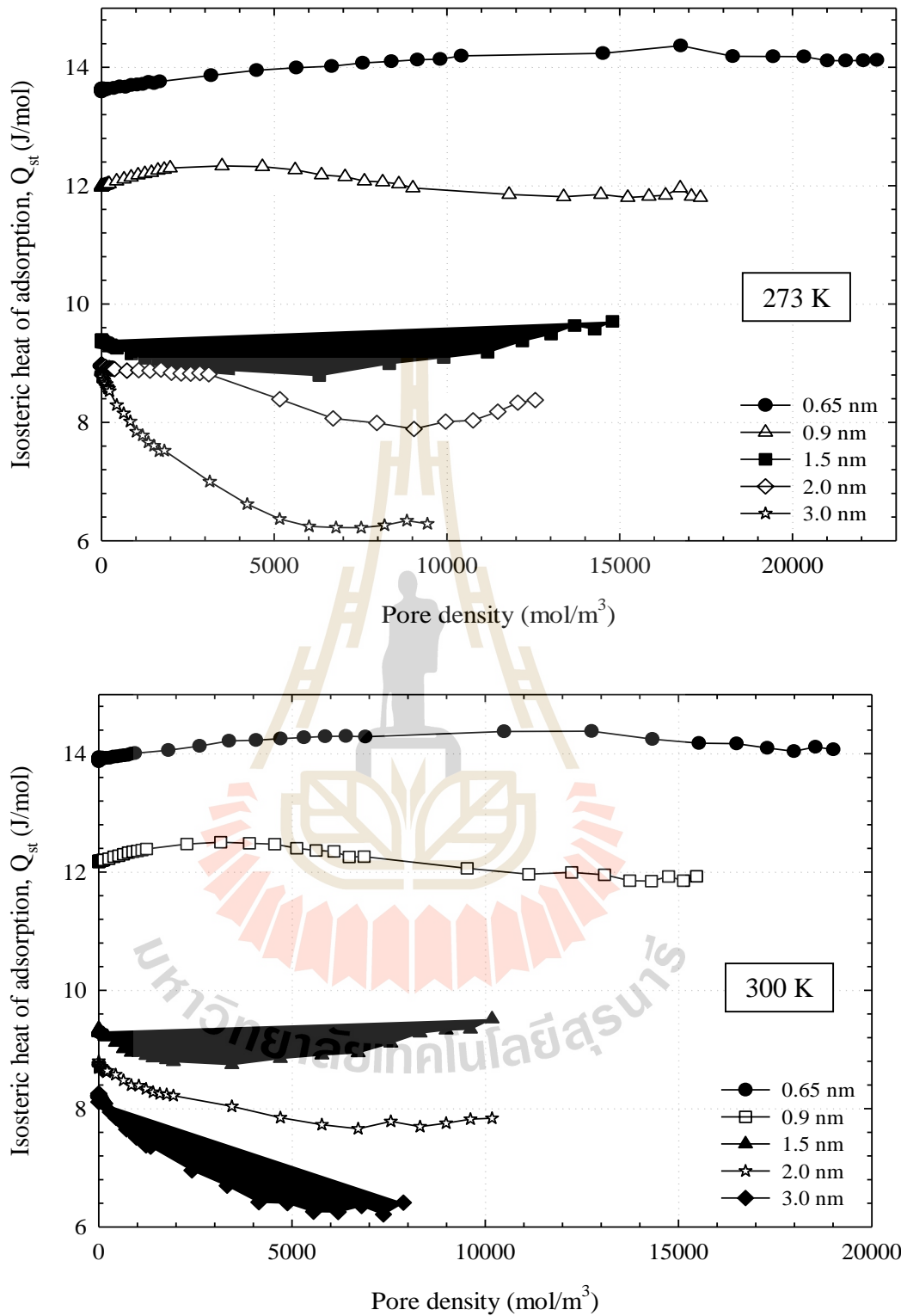
รูปที่ 4.23 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุนขนาดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 300 K ในแบบเชิงเส้น



รูปที่ 4.24 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานในลักษณะผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวที่มีจุดชำรุด (Defective surface) ที่รูพรุนขนาดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 300 K ในแบบกึ่งลอการิทึม

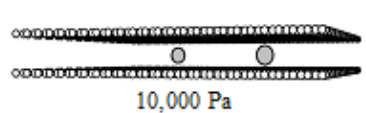
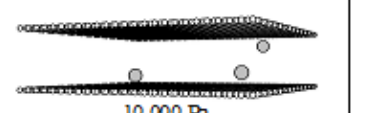

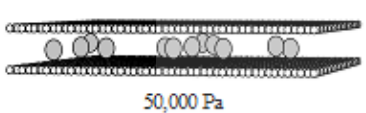
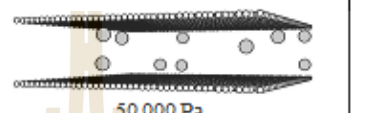

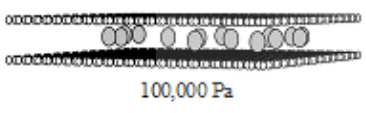
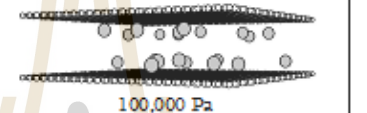
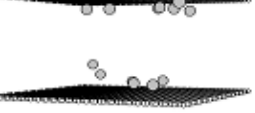
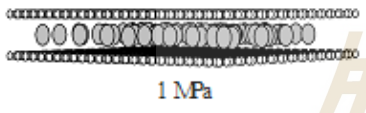
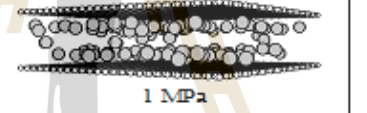
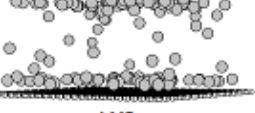
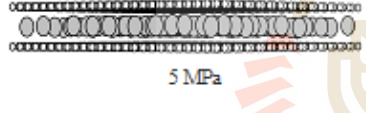

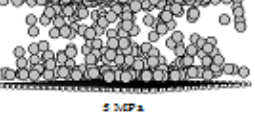
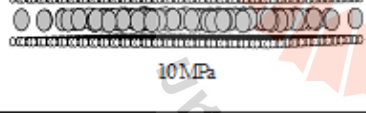
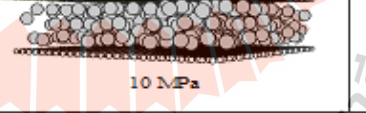
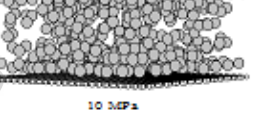


รูปที่ 4.25 ความร้อนจากการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองคาร์บอนแบบช่องขนานที่มีผิวสมบูรณ์  
ที่ 273 และ 300 K ในรูปพรมบางขนาด






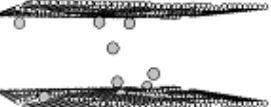







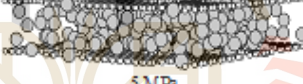


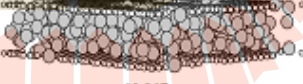
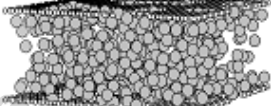


รูปที่ 4.26 ความร้อนจากการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองคาร์บอนแบบช่องขนานที่มีผิวขรุขระ  
ที่ 273 และ 300 K ในรูปทรงบางขนาด

ตารางที่ 4.3 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในโครงสร้างคาร์บอนแผ่นขนานที่มีผิวสมบูรณ์  
ที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่ 273 K

รูพรุนกว้าง 6.5 Å	รูพรุนกว้าง 15 Å	รูพรุนกว้าง 30 Å
 10,000 Pa	 10,000 Pa	 10,000 Pa
 50,000 Pa	 50,000 Pa	 50,000 Pa
 100,000 Pa	 100,000 Pa	 100,000 Pa
 1 MPa	 1 MPa	 1 MPa
 5 MPa	 5 MPa	 5 MPa
 10 MPa	 10 MPa	 10 MPa

ตารางที่ 4.4 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในโครงสร้างคาร์บอนแผ่นขนานที่มีผิวขรุขระ  
ที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่ 273 K

รูพรุนกว้าง 6.5 Å	รูพรุนกว้าง 15 Å	รูพรุนกว้าง 30 Å
 10,000 Pa	 10,000 Pa	 10,000 Pa
 50,000 Pa	 50,000 Pa	 50,000 Pa
 100,000 Pa	 100,000 Pa	 100,000 Pa
 1 MPa	 1 MPa	 1 MPa
 5 MPa	 5 MPa	 5 MPa
 10 MPa	 10 MPa	 10 MPa

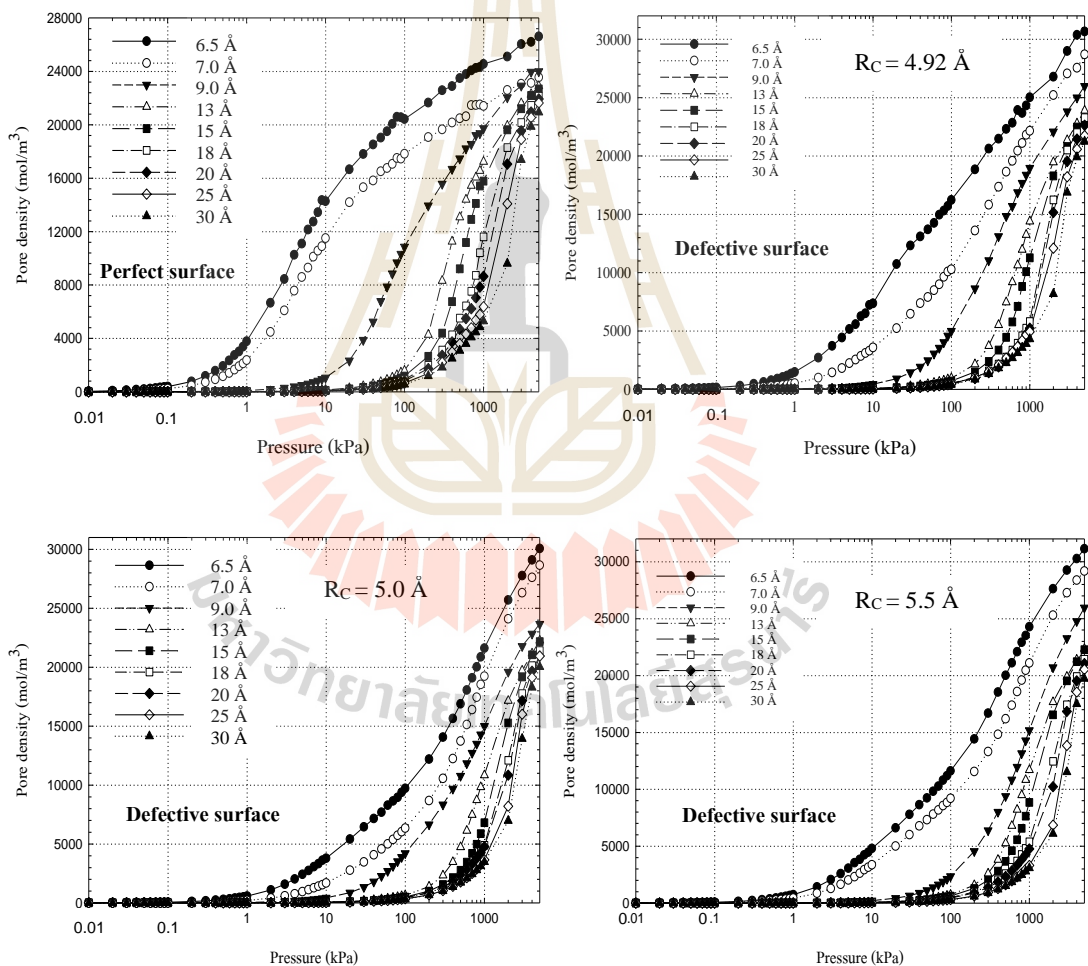


### 4.3.3 ผลของขนาดจุดชำระบนผิวคาร์บอนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

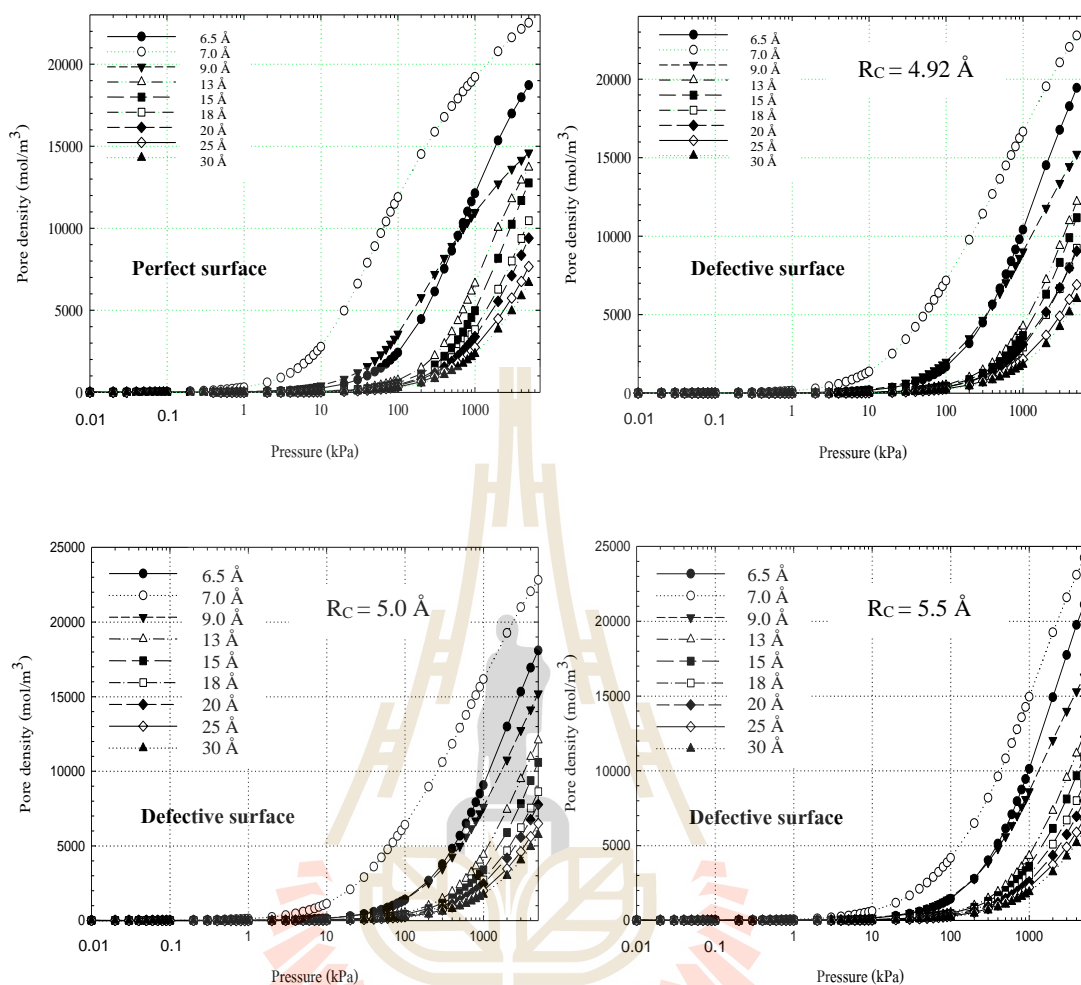
จากผลการศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในแบบจำลองที่ได้อภิปรายไปในหัวข้อที่แล้ว เป็นการวิเคราะห์ผลของพื้นผิวที่มีจุดชำระต่อการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดในแบบจำลองคาร์บอนที่พื้นผิวเป็นแผ่นขนานที่วางตัวเป็นช่อง ซึ่งในหัวข้อที่ผ่านมานั้นล้วนใช้ขนาดรัศมีจุดชำระอยู่ที่ 4.92 Å ซึ่งให้ผลที่แสดงการเพิ่มความจุที่ความดันในการดูดซับสูงแต่ในช่วงความดันเริ่มแรกจะมีความหนาแน่นในรูพรุนที่น้อยกว่าในแบบจำลองที่พื้นผิวมีความสมบูรณ์ ซึ่งพฤติกรรมของการดูดซับมีเทนจะต่างกับคาร์บอนไดออกไซด์ตรงที่การดูดซับจะเกิดอย่างช้า ๆ ในลักษณะที่ค่อย ๆ ดูดซับลงบนพื้นผิวไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอแต่จะไม่พบพฤติกรรมการเติมเต็มภายในรูพรุน เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้จำลองการดูดซับนั้นอยู่สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของมีเทน (อยู่เหนือจุดที่จะควบแน่นได้) แต่สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์นั้นกลับถูกดูดซับได้อย่างดีบนพื้นผิวคาร์บอนแผ่นขนานซึ่งสังเกตได้จากการเกิดปรากฏการณ์เติมเต็มภายในรูพรุน (Pore filling) เมื่อความดันสูงมากพอจนทำให้ไอโซเทิร์มเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งเมื่อพื้นผิวดูดซับมีจุดชำระจะทำให้ความจุของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันสูงสุดสูงกว่าที่ปรากฏในผลจากผิวสมบูรณ์อย่างชัดเจน แต่มีเทนกลับให้ผลที่แตกต่างกันเล็กน้อย โดยเฉพาะที่รูพรุนขนาดกลางพบว่ามีความจุมีเทนที่น้อยกว่าผลที่ปรากฏในแบบจำลองคาร์บอนพื้นผิวสมบูรณ์ ฉะนั้นในหัวข้อนี้จึงได้ทำการทดสอบดูว่าหากกำหนดให้จุดชำระมีขนาดใหญ่ขึ้นจากเดิมแล้ว ผลการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดบนแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแผ่นขนานจะเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมอย่างไร

โดยการวิเคราะห์จะเริ่มจากรูปที่ 4.27 และ 4.28 ที่เป็นการเปรียบเทียบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนระหว่างผลจากการจำลองเดิมที่ได้แสดงไปก่อนหน้านี้ (รัศมีชำระ 4.92 Å) กับผลการจำลองชุดใหม่ที่กำหนดให้มีรัศมีชำระที่ใหญ่ขึ้น คือ 5.0 และ 5.5 Å ซึ่งทั้งสามขนาดเมื่อกำหนดเส้นผ่านศูนย์กลางที่รัศมีอะตอมคาร์บอนถูกลบออกไปแล้วจะเหลือขนาดช่องว่างในจุดชำระคือ 6.44 Å 6.6 Å และ 7.6 Å ตามลำดับซึ่งล้วนมีขนาดที่ใหญ่กว่าโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนทั้งสิ้น และเมื่อพิจารณาผลที่เกิดขึ้นพบว่า แม้ช่องว่างที่ชำระจะมีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลแก๊สทั้งสองชนิด แต่ก็ไม่ได้ช่วยให้ความหนาแน่นภายในรูพรุนสูงขึ้นในช่วงความดันต่ำ และแม้รัศมีชำระจะเพิ่มขึ้นเป็น 5.0 และ 5.5 Å แต่ก็พบว่าทั้งสองขนาดนั้นมีพฤติกรรมของไอโซเทิร์มการดูดซับที่คล้ายกัน คือมีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้า ๆ อันเนื่องมาจากโมเลกุลของแก๊สค่อย ๆ ถูกดูดซับเข้าไปภายในรูพรุน แต่เมื่อความดันสูงขึ้นจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงการดูดซับเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการที่โมเลกุลได้ถูกดูดซับและจัดเรียงกันเป็นชั้น ๆ ตามพื้นผิวของผนังรูพรุนต่อการดูดซับ โมเลกุลของแก๊สด้านในรูพรุน และเมื่อความดันสูงขึ้นจนเข้าใกล้จุดอิ่มตัว เส้นกราฟ

ไอโซเทิร์มสำหรับรูพรุนขนาดกลางจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอันเนื่องมาจากการเกิดปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุนนั่นเอง ซึ่งกรณีเช่นนี้จะพบอย่างชัดเจนในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์แต่จะไม่พบในการดูดซับมีเทนเพราะอุณหภูมิที่ศึกษาการดูดซับอยู่สูงกว่าจุดวิกฤตของมีเทนดังที่ได้กล่าวไปแล้ว นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อรัศมีของรูพรุนมากขึ้น ปริมาณความจุของการดูดซับแก๊สในรูพรุนที่มีขนาดเท่ากันและที่ความดันเดียวกันจะมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับ โมเลกุลของอะตอมคาร์บอนบริเวณช่องที่รูพรุนมีค่ามากขึ้น เพราะจำนวนอะตอมของคาร์บอนบนพื้นแกรไฟต์ที่รายล้อม โมเลกุลของแก๊สมีจำนวนเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง



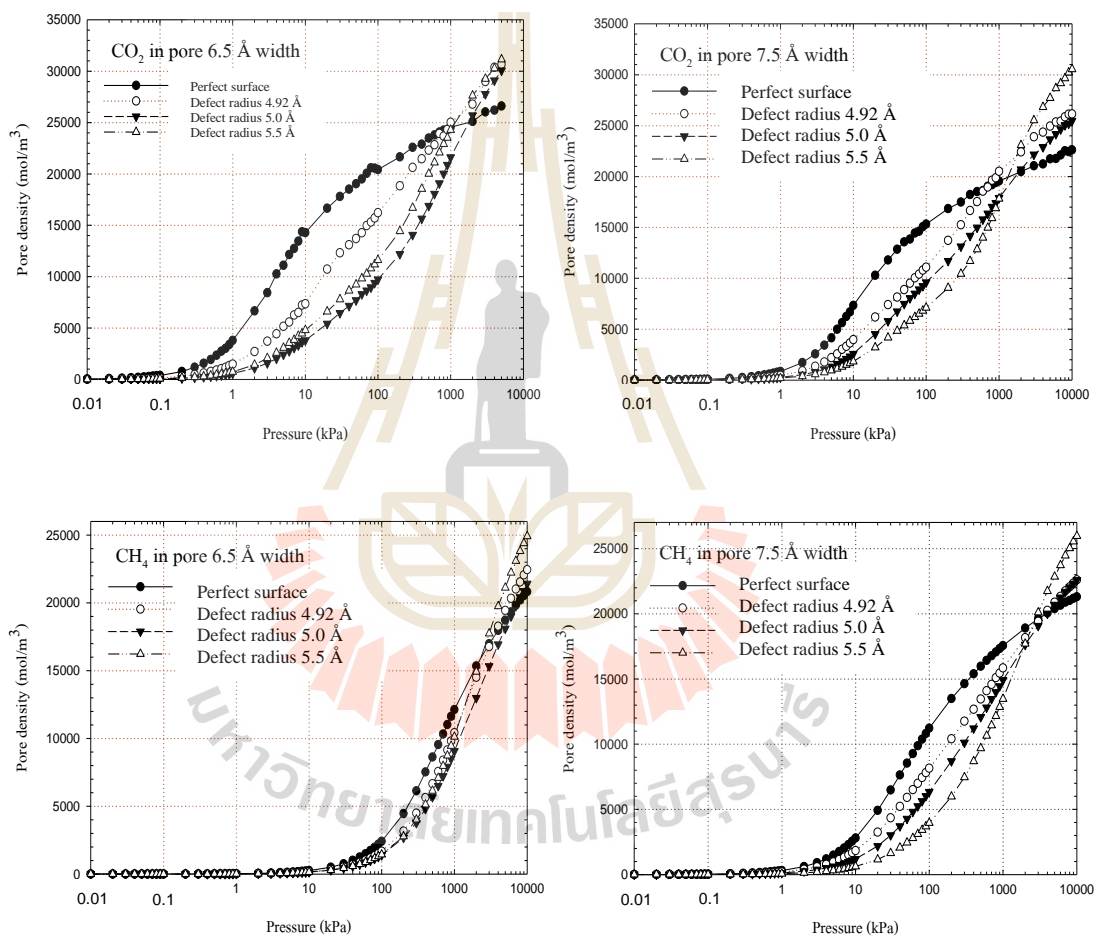
รูปที่ 4.27 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานที่ผิวมีความสมบูรณ์และผิวมีรัศมีรูพรุนในสามขนาด คือ 4.92, 5.0 และ 5.5 Å ที่อุณหภูมิ 273 K



รูปที่ 4.28 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานที่ผิวมีความสมบูรณ์และผิวมีรัศมีขรุขระในสามขนาด คือ 4.92, 5.0 และ 5.5 Å ที่อุณหภูมิ 273 K

และเพื่อให้การอภิปรายทั้งหมดนั้นสามารถเห็นภาพได้ชัดเจนขึ้น จึงได้ทำการแสดงผลไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดเปรียบเทียบในกราฟเดียวกันทั้งสี่กรณีคือ การดูดซับบนผิวสมบูรณ์ ผิวขรุขระที่มีรัศมี 4.92 Å 5.0 Å และ 5.5 Å ตามลำดับในรูปที่ 4.29 เพื่อพิจารณาพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นในรูพรุนขนาด 6.5 และ 7.5 Å ที่อุณหภูมิ 273 K ซึ่งพบว่า การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนขนาด 6.5 Å ที่ผิวมีจุดขรุขระรัศมี 5.5 Å มีความหนาแน่นในรูพรุนสูงกว่าที่ 5.0 Å ตลอดช่วงความดันที่ศึกษา ซึ่งแตกต่างกับกราฟส่วนอื่น ๆ ที่ความหนาแน่นในช่วงความดันต่ำ ๆ จะเรียงจากการดูดซับสูงสุดบนผิวสมบูรณ์ไปหาน้อยสุดบนผิวมีจุดขรุขระรัศมี 5.5 Å จึงเป็นที่น่าสังเกตเพื่อที่จะหาขนาดรัศมีจุดขรุขระที่เหมาะสมกับสถานะในการดูดซับต่าง ๆ ต่อไป

ส่วนการดูดซับมีเทนในรูพรุนขนาด 6.5 Å ที่กรณีต่าง ๆ ที่ให้ผลการดูดซับต่างกันไม่มากนักเป็นผลจากปัญหาในการบรรจุแก๊สมีเทนลงในรูพรุน (Packing effect) เนื่องจากมีเทนมีขนาด 3.730 Å ใหญ่กว่าขนาดช่องว่างของรูพรุนขนาด 6.5 Å ทำให้บรรจุโมเลกุลลงไปได้ยาก จึงส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับที่ไม่ต่างกันแม้จะเพิ่มขนาดรัศมีจุดชำระุดคั้งที่ปรากฏในรูป ซึ่งท้ายที่สุดผลการเปรียบเทียบทั้งหมดก็แสดงให้เห็นถึงความจุภายในรูพรุนที่สูงขึ้นเมื่อรัศมีจุดชำระุดคั้งมากขึ้นหากมีความดันที่สูงมากพอคั้งเช่นในรูปที่ใช้ความดันมากกว่า 1,000 kPa ขึ้นไปเป็นต้น



รูปที่ 4.29 การเปรียบเทียบระหว่างไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบช่องขนานที่ผิวมีความสมบูรณ์และผิวมีรัศมีชำระุดคั้ง 4.92 Å 5.0 Å และ 5.5 Å ที่อุณหภูมิ 273 K ในรูพรุนขนาด 6.5 และ 7.5 Å

#### 4.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สในมัดท่อนาโนคาร์บอนจากแบบจำลองคอมพิวเตอร์

จากที่ได้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวด้วยผลการทดลองจากห้องปฏิบัติการไปแล้ว เพื่อให้ได้ทราบถึงกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นในกรณีที่มีขนาดท่อ (Tube diameter - TD) และระยะระหว่างผนังท่อ (Tube wall distance - TWD) ที่ขนาดต่าง ๆ จึงได้ทำการจำลองการดูดซับภายในมัดท่อนาโนคาร์บอนขึ้นเพื่อให้ทราบไอโซเทิร์มการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K และนำผลไปทำนายการกระจายขนาดท่อภายในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวทั้งสามชนิดที่นำมาใช้ในการทดลองการดูดซับเพื่อเป็นข้อมูลคุณสมบัติรูพรุนจากการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิด โดยแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่นำมาศึกษาในส่วนนี้มีชื่อว่า Finite length carbon cylindrical pore bundle model (Wongkoblapp et al., 2008) มีลักษณะเป็นมัดท่อทรงกระบอกที่เรียงกันเจ็ดท่อในแบบหกเหลี่ยม โดยมีหนึ่งท่ออยู่ตรงกลางและแต่ละท่อจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อซึ่งทำการศึกษาที่ค่าต่าง ๆ คือ 7, 8, 10 และ 12 Å ส่วนระยะห่างระหว่างท่อในมัดท่อจะทำการศึกษาที่สามขนาดคือ 4, 7 และ 10 Å ตามลำดับ

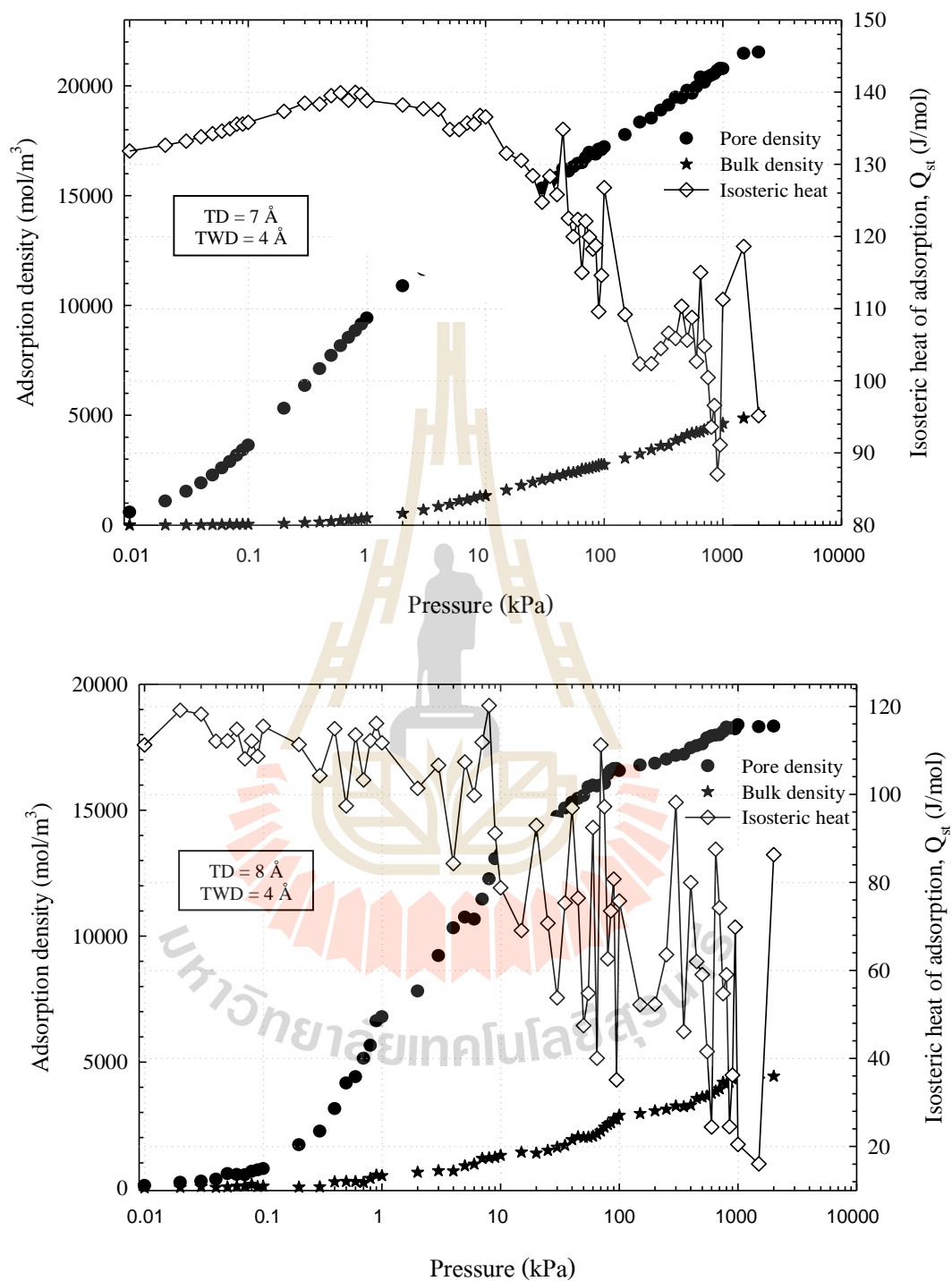
##### 4.4.1 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน

การดูดซับแก๊สในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนนี้จะทำการแสดงผลการดูดซับในสองลักษณะคือ ไอโซเทิร์มการดูดซับภายในท่อที่แสดงความหนาแน่นภายในท่อซึ่งจะเรียกว่า pore density และ ไอโซเทิร์มการดูดซับภายนอกท่อที่แสดงความหนาแน่นในช่องว่างที่อยู่ระหว่างท่อในกลุ่มมัดท่อนั้น ซึ่งจะเรียกว่า bulk density โดยการดูดซับทั้งสองส่วนนี้จะเกิดขึ้นกันไปแต่ในส่วนไหนจะมากกว่าหรือเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วกว่านั้น ขึ้นอยู่กับแรงกระทำภายในท่อและแรงกระทำที่ผนังด้านนอกท่อแต่ละท่อซึ่งจะน้อยลงเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อและระยะระหว่างท่อมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งผลต่าง ๆ ได้มีการแสดงไว้ดังนี้คือ ส่วนที่หนึ่งเป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นภายในและภายนอกท่อรวมถึงมีการแสดงค่าความร้อนจากการดูดซับร่วมอยู่ด้วยเพื่อให้ง่ายต่อการเปรียบเทียบในรูปเดียวกัน โดยจะแสดงตัวอย่างไว้ในรูปที่ 4.30 และ 4.31 ที่เป็นผลจากแบบจำลองที่ขนาดท่อ 7 และ 8 Å ที่ระยะระหว่างผนังท่อคงที่ 4 Å ณ อุณหภูมิ 273 และ 300 K ตามลำดับ ส่วนต่อมาเป็นการแสดงไอโซเทิร์มการดูดซับ โดยเรียงตามลำดับขนาดท่อและระยะระหว่างท่อทั้งหมดที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ดังแสดงในรูปที่ 4.32 และสุดท้ายตัวอย่างภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในมัดท่อนาโนคาร์บอนที่ท่อขนาด 7 Å และระยะระหว่างท่อ 4 Å ที่ 273 K จะแสดงไว้ในรูปที่ 4.33

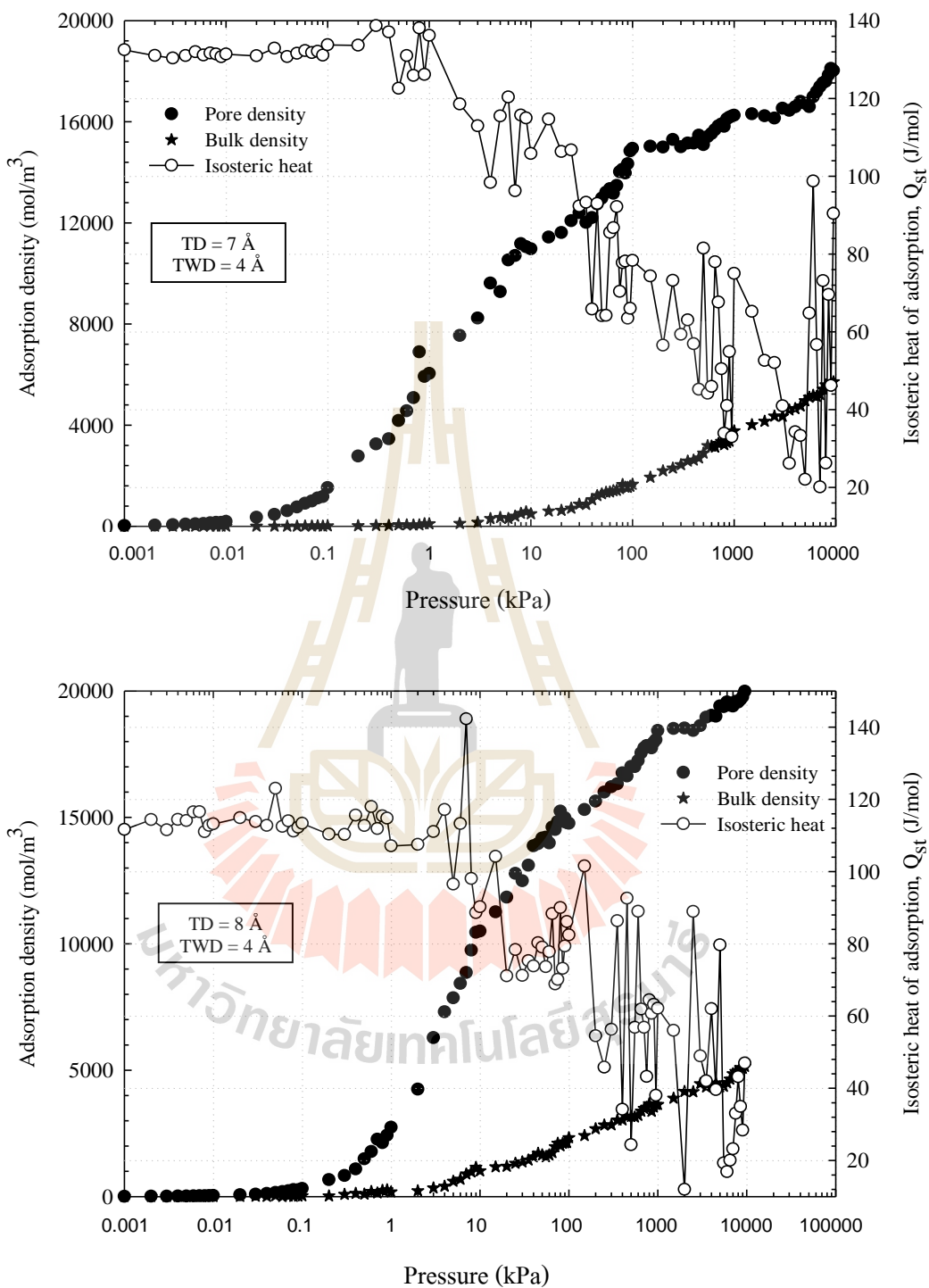
เมื่อพิจารณาผลการจำลองในรูปที่ 4.30 และ 4.31 พบว่าการดูดซับภายในท่อจะมีความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้นเร็วกว่าที่ภายนอกท่อเพราะแรงกระทำภายในท่อสูงกว่าด้านนอกและเมื่อขนาดท่อใหญ่ขึ้นพบว่ามีความหนาแน่นภายในท่อลดลงเพราะขนาดท่อใหญ่จะมีแรงกระทำ

ภายในท่อที่อ่อนกว่าท่อขนาดเล็ก ส่วนการดูดซับภายนอกท่อพบว่าจากตัวอย่างที่นำมาแสดงนั้น ด้วยระยะห่างระหว่างท่อเพียง 4 Å ทำให้เมื่อลบริคมืออะตอมคาร์บอนออกไปจะเหลือที่ว่างเพียง 0.6 Å ทำให้โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่กว่าเข้าไปบรรจุได้ยาก ทำให้การดูดซับภายนอกท่อเป็นไปอย่างช้า ๆ ซึ่งต้องใช้ความดันสูงมากพอจึงจะทำให้ความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้นได้ และด้วยเหตุนี้เองทำให้ไอโซเทิร์มที่ภายนอกท่อที่นำมาแสดงไม่มีความแตกต่างกันแม้ขนาดท่อหรืออุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นก็ตาม สำหรับค่าความร้อนจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์นั้น เมื่อแรกเริ่มจะอยู่ในระดับคงที่เพราะเกิดจากการคายพลังงานความร้อนจากการสร้างแรงกระทำระหว่างโมเลกุลแก๊สกับผนังภายในท่อ และเมื่อโมเลกุลเข้าไปดูดซับภายในท่อมากขึ้นจนเต็มอีกทั้งภายนอกท่อที่เริ่มเกิดการดูดซับได้มากขึ้นทำให้ความร้อนจากการดูดซับที่คายออกมาค่อย ๆ ลดลง เพราะมีแก๊สบรรจุอยู่มากขึ้นทำให้แรงกระทำจากผนังท่อจนถึงโมเลกุลที่เข้ามาเติมในรูพรุนใหม่เป็นแรงที่อ่อนลง นอกจากนี้ค่าความร้อนจากการดูดซับที่แสดงนั้นเป็นค่าจำเพาะต่อหน่วยโมลซึ่งมีหน่วยเป็น J/mol ฉะนั้นเมื่อจำนวน โมลมีความหนาแน่นขึ้นแต่พลังงานรวมของระบบต่างจากเดิมไม่มากจึงทำให้ค่าที่แสดงลดลงตามความดันและจำนวน โมลที่แก๊สถูกดูดซับเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

สำหรับภาพที่ 4.32 เป็นไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในท่อ (Pore density) ในกลุ่มมัดท่อนาโนคาร์บอนที่ขนาดท่อต่าง ๆ โดยเรียงตามระยะห่างระหว่างผนังท่อด้านนอกในแบบ Tube diameter (TD) : Tube wall distance (TWD) ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K โดยจากการสังเกตพฤติกรรมดูดซับพบว่าที่ท่อขนาดเล็กและระยะระหว่างท่อที่แคบจะมีการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นภายในท่ออย่างรวดเร็วจนกระทั่งเมื่อความดันสูงขึ้น ภายในท่อเริ่มอิ่มตัวทำให้ความหนาแน่นภายในท่อเพิ่มขึ้นทีละน้อย แต่เมื่อขนาดท่อเพิ่มขึ้นพบว่าช่วงแรก ๆ ความหนาแน่นภายในท่อจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ และเมื่อความดันสูงมากพอจะทำให้ภายในท่อมมีความหนาแน่นที่สูงขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีความจุภายในท่อที่สูงกว่าที่เกิดภายในท่อขนาดเล็ก ซึ่งยิ่งระยะห่างระหว่างท่อเพิ่มขึ้นจะทำให้ความหนาแน่นภายในท่อเพิ่มสูงขึ้นได้ช้าลง ส่วนกรณีที่อุณหภูมิสูงขึ้นไอโซเทิร์มทั้งหมดจะแสดงปริมาณการดูดซับที่ต่ำลงสอดคล้องกับคุณสมบัติของการดูดซับทางกายภาพที่เป็นกระบวนการคายความร้อน โดยตัวอย่างภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งภายในและภายนอกท่อในมัดท่อนาโนคาร์บอนที่ 273 K ในท่อขนาด 7Å ที่ระยะห่าง 4 Å ได้แสดงไว้ดังรูปที่

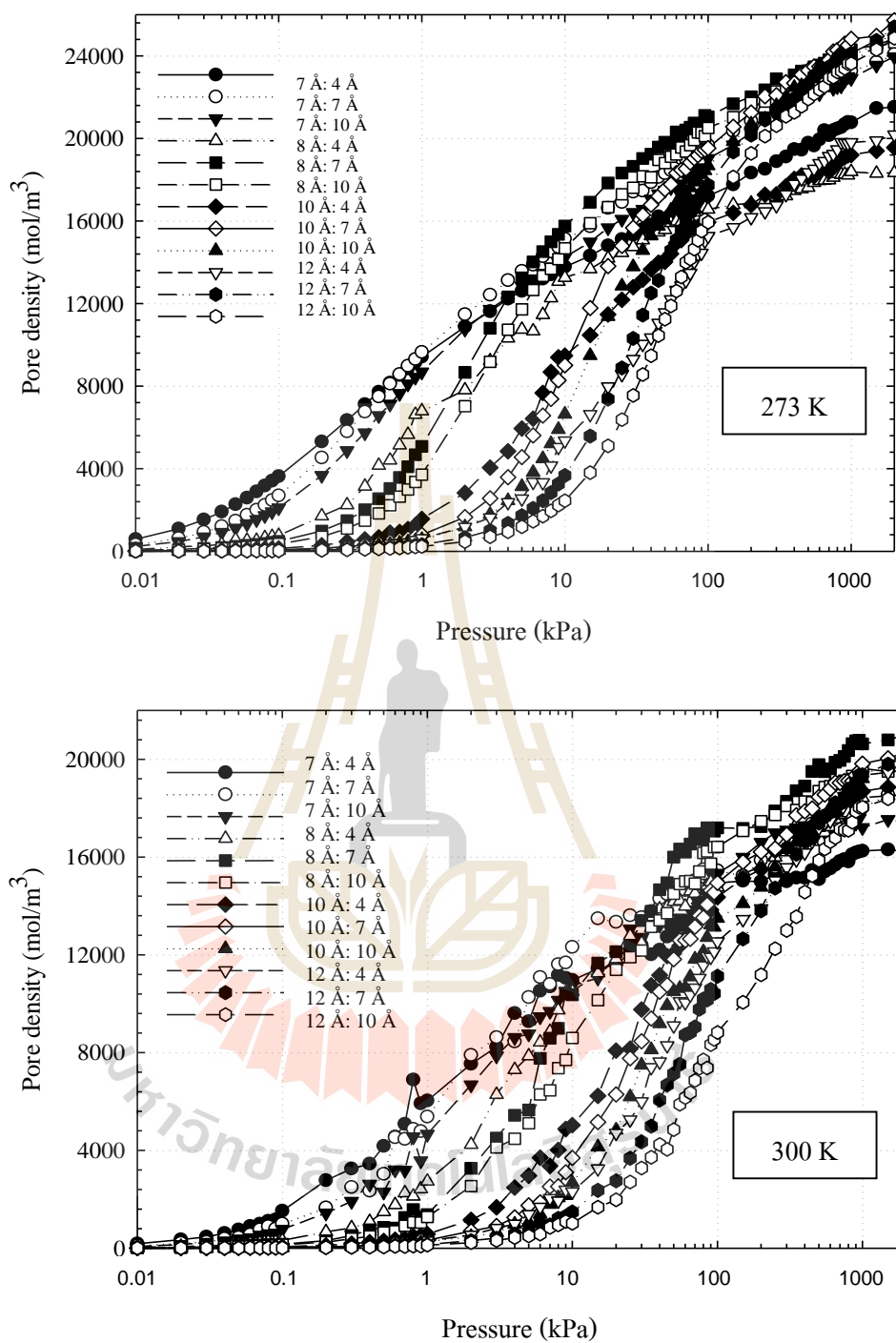


รูปที่ 4.30 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในและภายนอกมัดก่อนานคาร์บอนพร้อมความร้อนในการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 7 และ 8 Å ที่ระยะห่างท่อเดียวกันขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 273 K

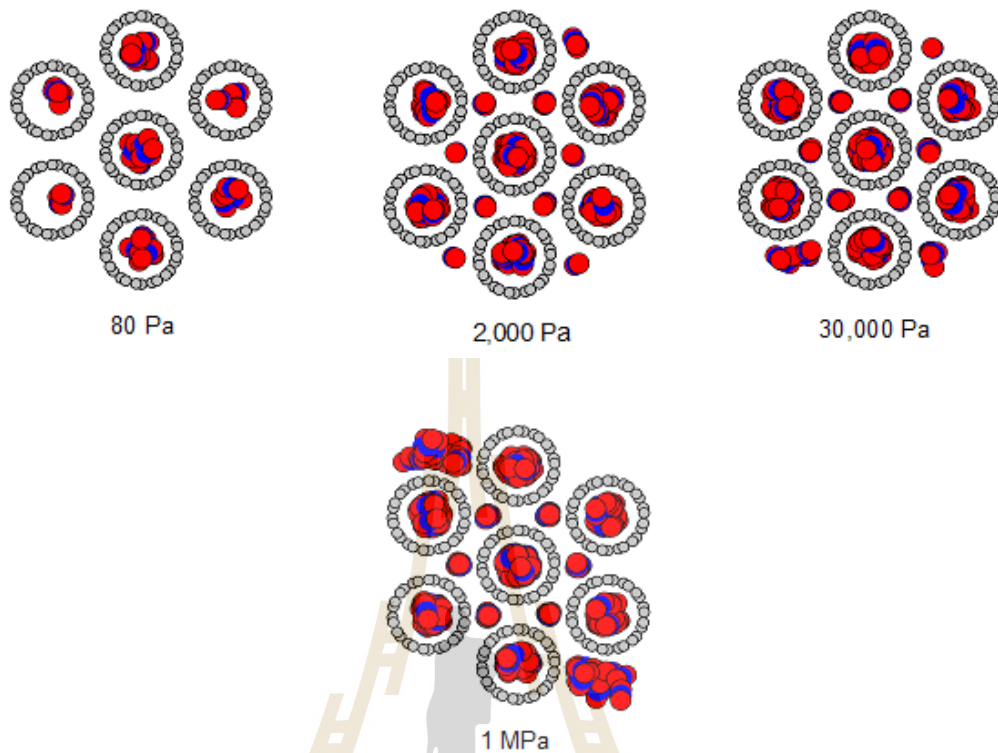


รูปที่ 4.31 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอน พร้อมความร้อนในการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 7 และ 8 Å ที่ระยะห่างท่อเดียวกันขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 300 K





รูปที่ 4.32 ไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน ที่ขนาดท่อและระยะห่างระหว่างท่อต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K



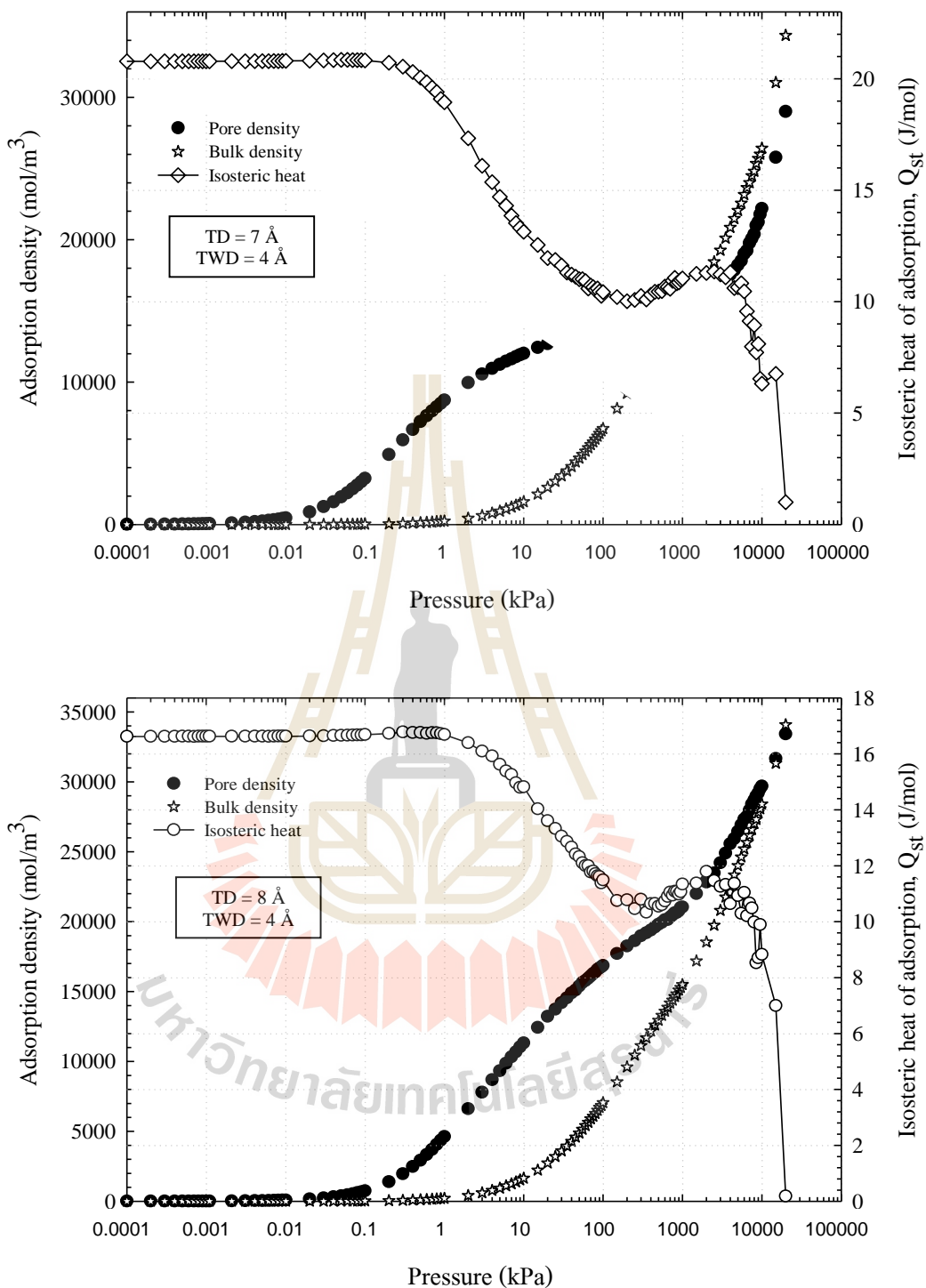
รูปที่ 4.33 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยขนาดท่อ 7 Å และระยะห่างระหว่างท่อที่ 4 Å ที่ความดันต่าง ๆ

#### 4.4.2 การดูดซับแก๊สมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอน

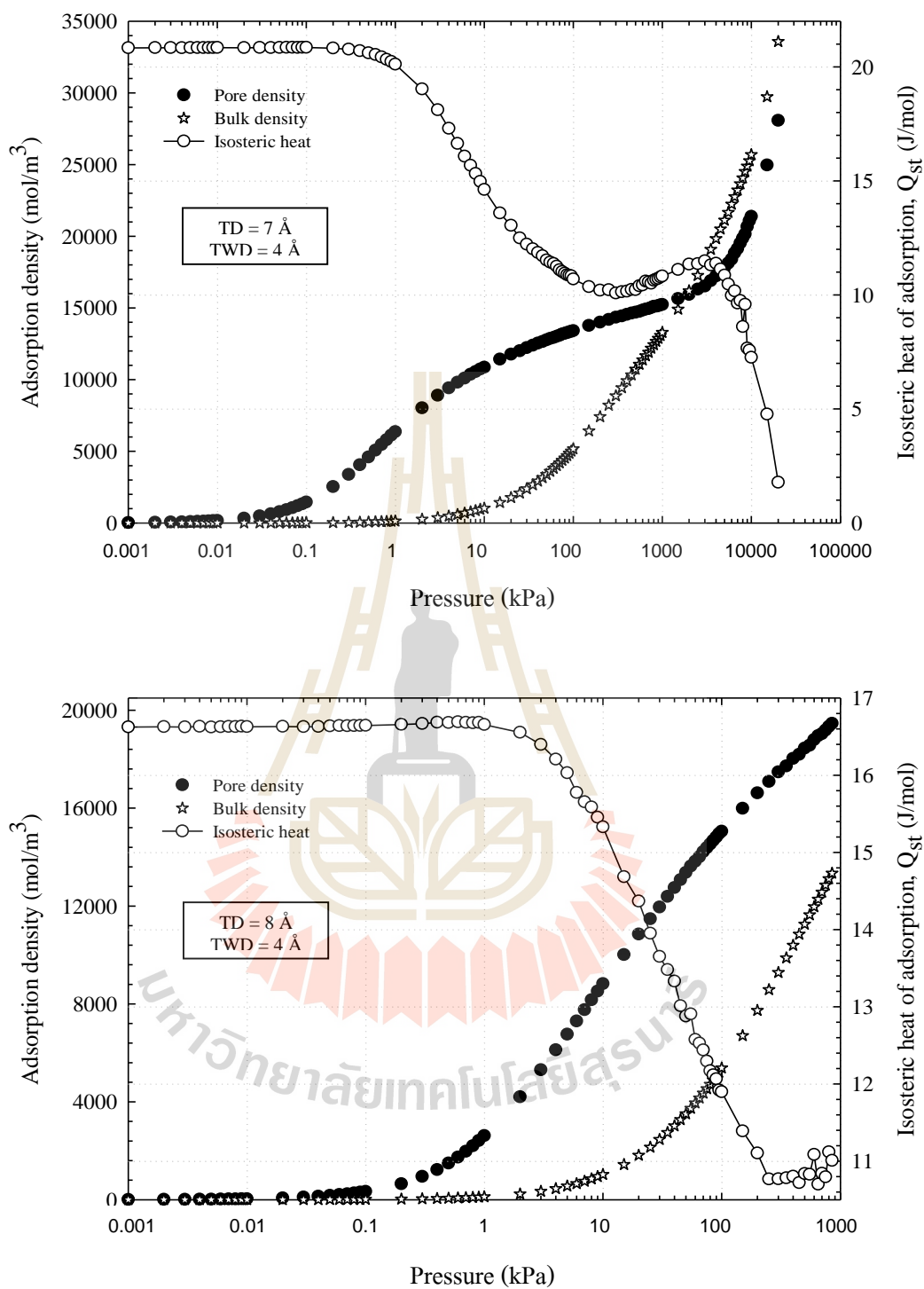
การศึกษาแบบจำลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาการดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K ซึ่งมีพารามิเตอร์ที่สำคัญเช่นเดียวกับหัวข้อก่อนหน้านี้ โดยรูปที่ 4.34 ถึง 4.36 จะแสดงตัวอย่างพฤติกรรมของไอโซเทิร์มการดูดซับที่ภายในและภายนอกท่อ อีกทั้งยังแสดงแนวโน้มของค่าความร้อนจากการดูดซับที่ความหนาแน่นต่าง ๆ รวมอยู่ในรูปเดียวกันด้วยเพื่อให้ง่ายต่อการเปรียบเทียบ จากนั้นผลของขนาดท่อและระยะห่างระหว่างท่อต่อพฤติกรรมการดูดซับมีเทนที่ 273 และ 300 K จะถูกแสดงไว้ในรูปที่ 4.37 และหลังจากนั้นจะแสดงตัวอย่างภาพจำลองการดูดซับที่เกิดขึ้นในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนในรูปที่ 4.38 ถึง 4.40

จากการพิจารณาในภาพรวมพบว่าโมเลกุลมีเทนจะถูกบรรจุอยู่ในท่อง่ายกว่าภายนอกท่อ ซึ่งความหนาแน่นภายในท่อจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่ช่วงความดันต่ำ แต่ความหนาแน่นภายนอกท่อจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงความดันที่สูงกว่าเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวภายในท่อมีความแข็งแรงมากกว่าภายนอกท่อ โดยลักษณะของความร้อนจากการดูดซับจะเป็นสิ่งที่ยืนยันในปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ เนื่องจากขณะที่ความหนาแน่นภายในท่อที่กำลังเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกจะปรากฏให้เห็นว่าแนวโน้มของค่าความร้อนนี้จะอยู่ในระดับสูงมาตลอด จากนั้นระดับความร้อนจากการดูดซับจะลดต่ำลงในขณะที่ความหนาแน่นภายนอกท่อเริ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว

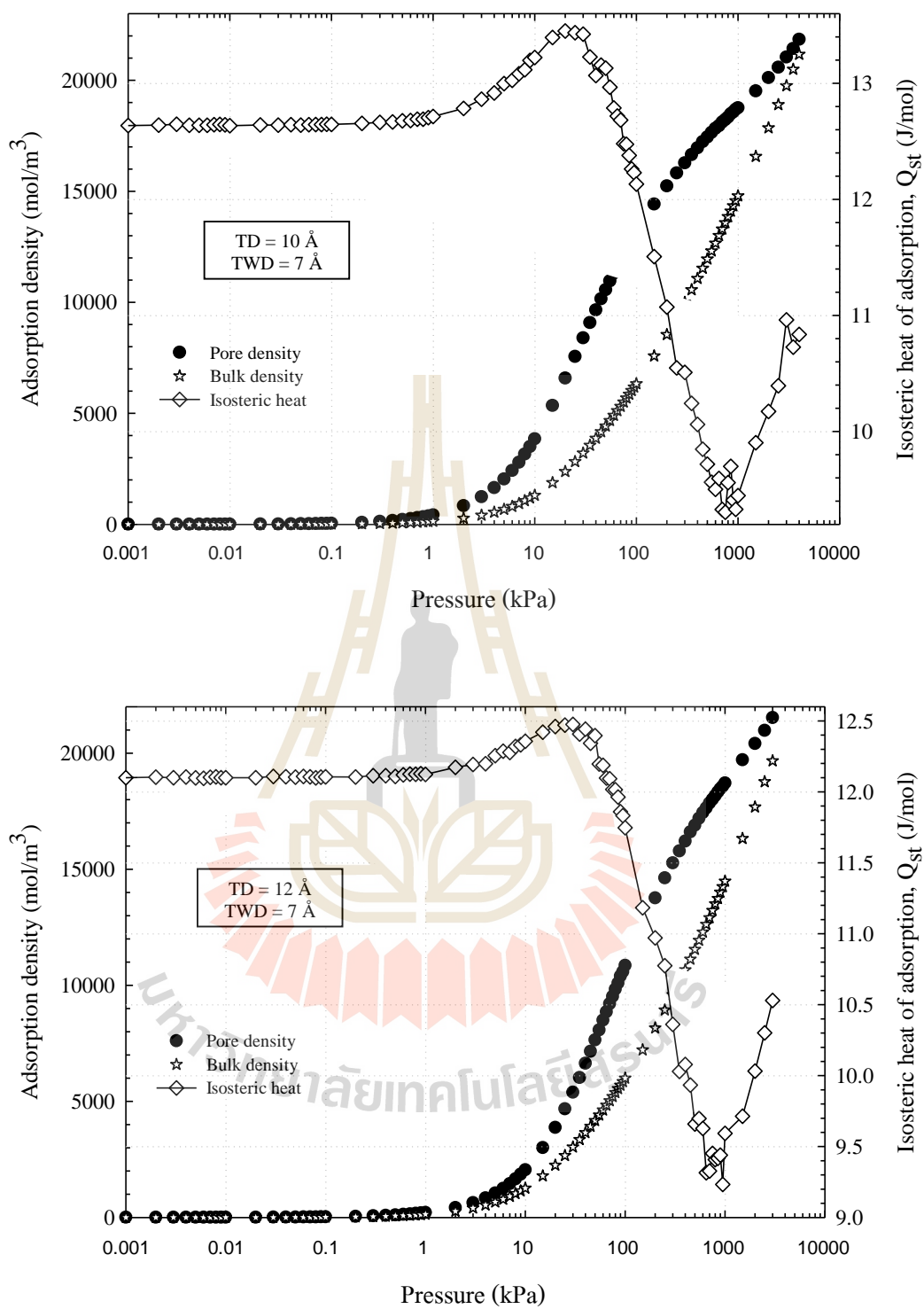
ในกรณีที่ขนาดท่อใหญ่ขึ้นมากกว่าระยะห่างระหว่างท่อ พบว่าในขณะที่ความหนาแน่นภายในและภายนอกท่อค่อย ๆ เกิดการดูดซับไปพร้อม ๆ กันนั้น ค่าความร้อนจากการดูดซับจะคงที่ในระดับหนึ่ง แต่เมื่อความดันสูงขึ้นระดับหนึ่งแล้วพบว่าความหนาแน่นภายในท่อเริ่มเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วทำให้ค่าความร้อนจากการดูดซับเพิ่มสูงขึ้นด้วย จนกระทั่งภายในท่อเริ่มอิ่มตัวต่อการดูดซับมีเทน ทำให้ภายนอกท่อมีการดูดซับสูงขึ้นซึ่งบ่งชี้ได้ด้วยค่าความร้อนจากการดูดซับที่ลดระดับลงอย่างรวดเร็วดังรูปที่ 4.36



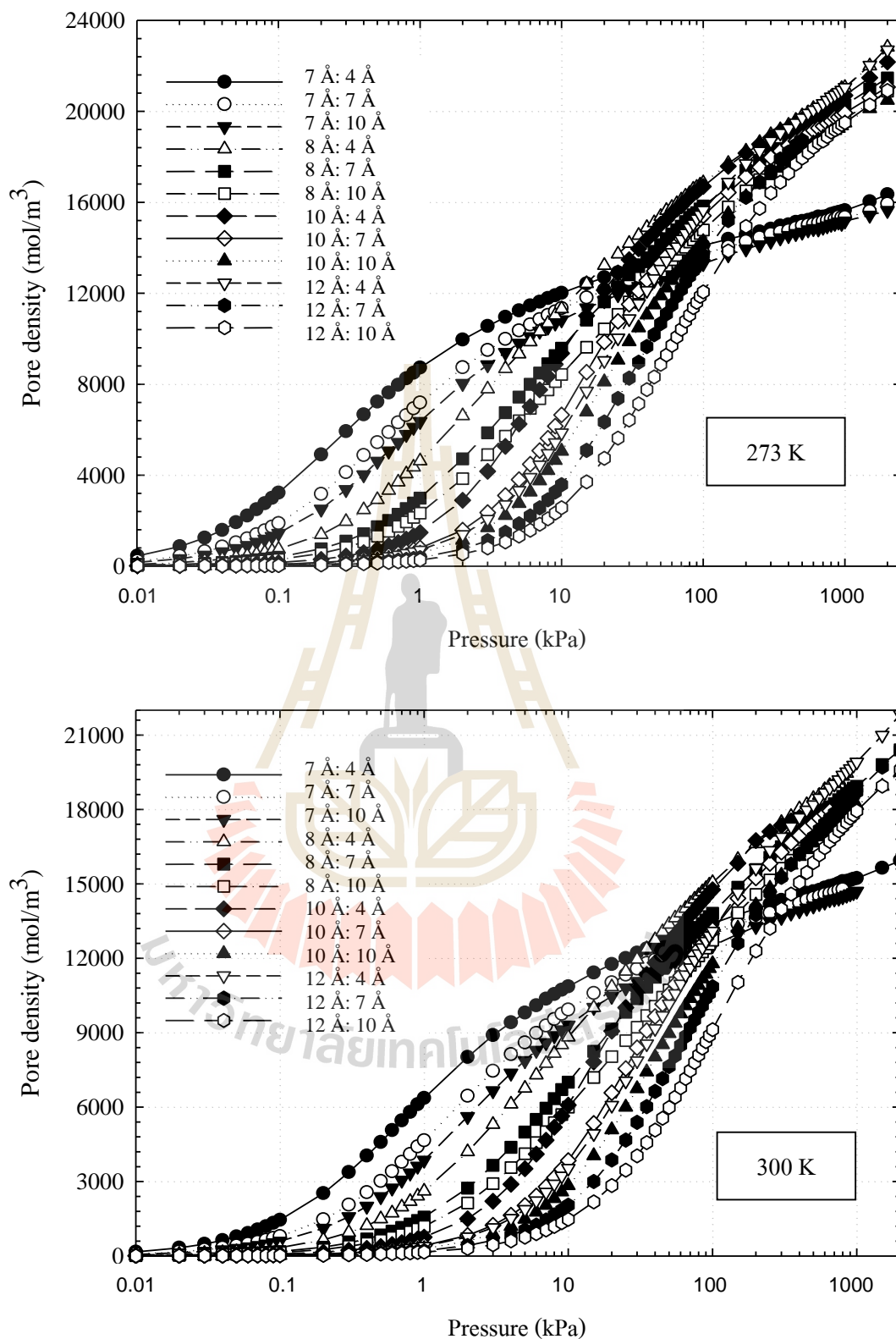
รูปที่ 4.34 ไอโซเทอรั่มการดูดซับมีเทนภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอนพร้อมด้วย ความร้อนจากการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 7 และ 8 Å ที่ระยะห่างท่อ เดียวกันขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 273 K



รูปที่ 4.35 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอนพร้อมด้วยความร้อนจากการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 7 และ 8 Å ที่ระยะห่างต่อเดียวกันขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 300 K



รูปที่ 4.36 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนภายในและภายนอกมัดท่อนาโนคาร์บอนพร้อมด้วย ความร้อนจากการดูดซับจากแบบจำลองที่ท่อขนาด 10 และ 12 Å ที่ระยะห่างท่อ เดียวกันขนาด 7 Å ที่อุณหภูมิ 300 K

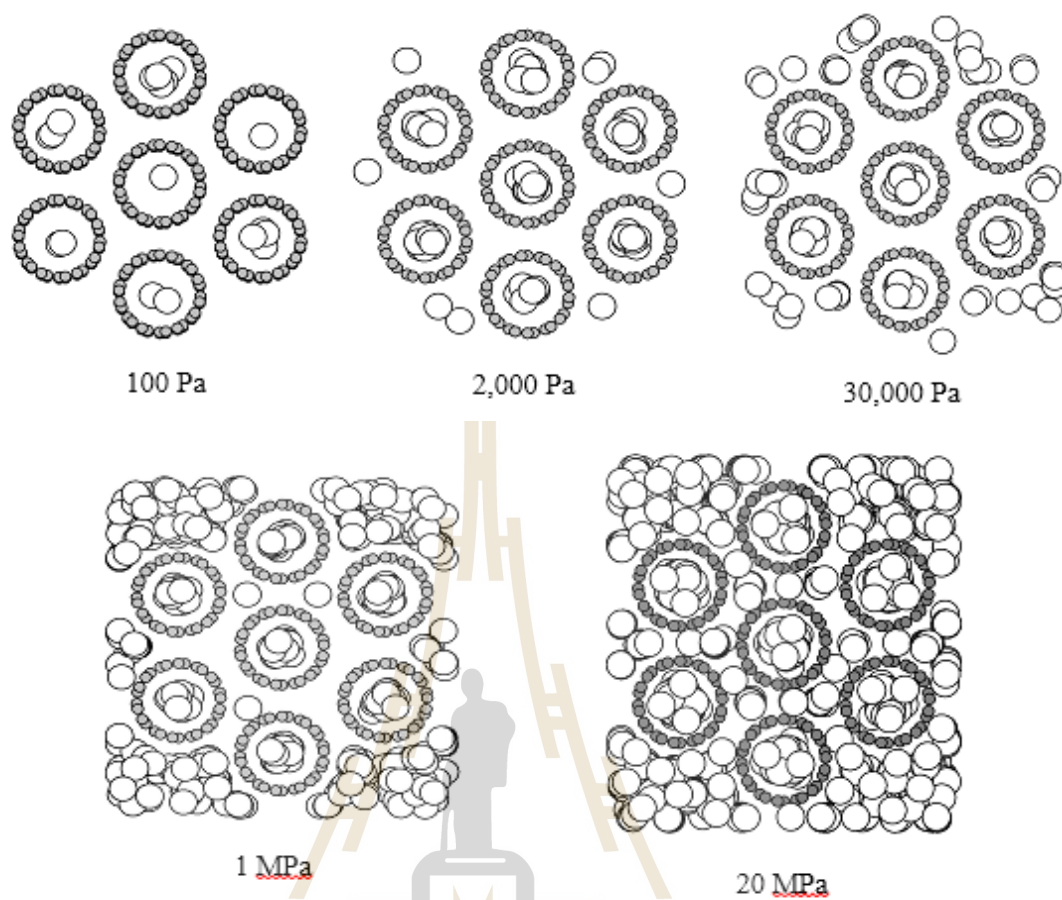


รูปที่ 4.37 ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนภายในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่ขนาดท่อ และระยะห่างระหว่างท่อต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

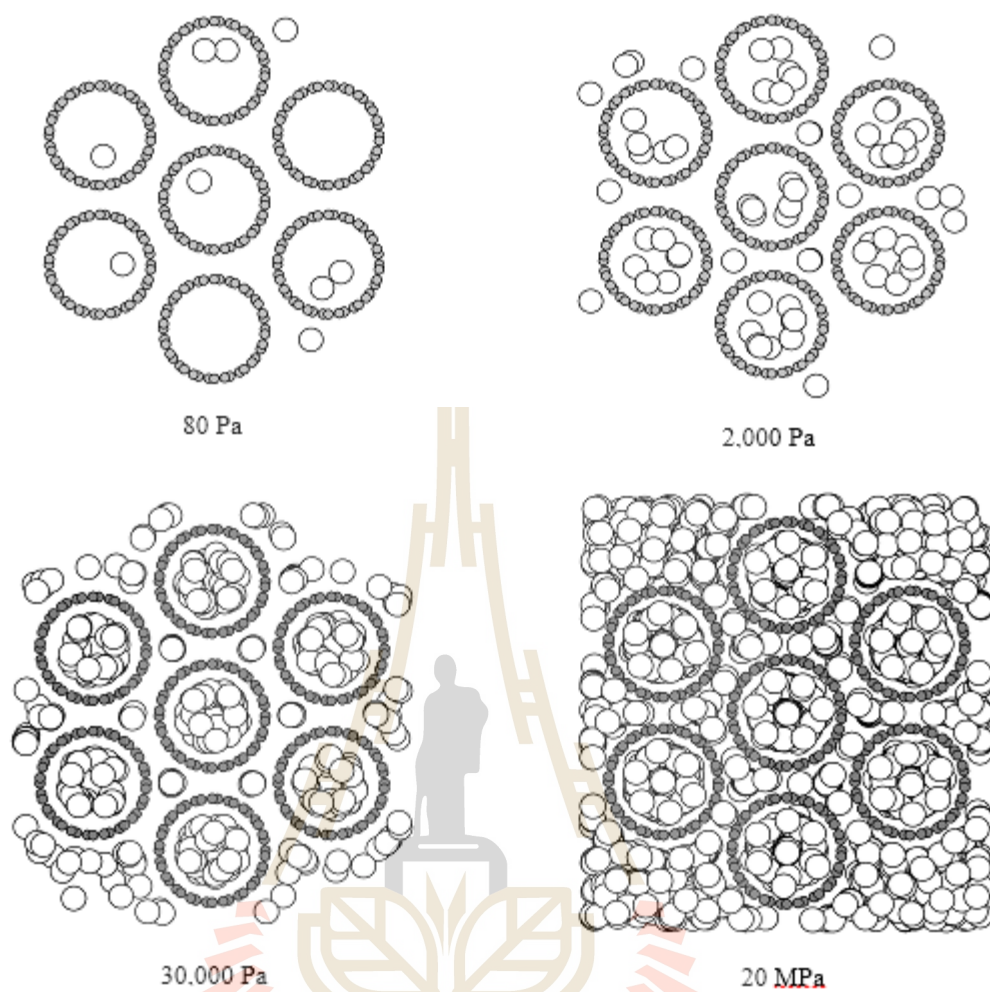
และจากการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนจากแบบจำลองมัดท่อนานคาร์บอนที่ขนาดท่อและระยะห่างระหว่างท่อต่าง ๆ เรียงตามลำดับที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K พบว่ากลไกการจัดเรียงโมเลกุลบนผนังท่อจะเกิดขึ้นที่ขนาดท่อแคบ ๆ เช่น 7 Å อย่างรวดเร็วและเมื่อขนาดท่อใหญ่ขึ้นก็จะเป็นการบรรจุโมเลกุลอย่างค่อยเป็นค่อยไปภายในท่อที่ใหญ่ขึ้น และเมื่อถึงจุดที่ความดันสูง ความหนาแน่นภายในท่อขนาดใหญ่อื่น ๆ เช่น 8, 10 และ 12 Å จะเพิ่มขึ้นอย่างฉับพลันจนกระทั่งมาบรรจบกันด้วยพฤติกรรมเดียวกันที่ความดันเข้าใกล้ 10,000 kPa ซึ่งแสดงให้เห็นว่าโมเลกุลมีเทนถูกดูดซับอย่างหนาแน่นอยู่ภายในท่อขนาดใหญ่เหล่านั้น และเมื่อระยะห่างระหว่างท่อเพิ่มขึ้นทำให้ความหนาแน่นภายในและภายนอกท่อลดลงรวมถึงลดความจุในการดูดซับลงด้วย ซึ่งจะเห็นได้จากความหนาแน่นภายนอกท่อที่จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่ความดันที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างท่อที่แคบ แต่อย่างไรก็ตามพฤติกรรมการดูดซับภายนอกท่อและความสามารถในการดูดซับภายในท่อกลับไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อระยะห่างระหว่างท่อเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน เป็น 300 K พบว่าพฤติกรรมส่วนใหญ่จะคล้ายกับที่เป็นผลจากระยะห่างระหว่างท่อที่เพิ่มขึ้น แต่สิ่งที่ต่างกันคือปริมาณการดูดซับทั้งหมดมีค่าต่ำกว่าและความสามารถในการดูดซับที่ลดลงอันเป็นผลจากระบวนการคายความร้อนของการดูดซับทางกายภาพ

สำหรับตัวอย่างภาพจำลองการดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนานคาร์บอนที่ถูกต้องแสดงไว้ในรูปที่ 4.38 ถึง 4.40 นั้นเป็นภาพจำลองที่ท่อมีขนาด 7, 10 และ 12 Å ที่ระยะห่างระหว่างท่อคงที่ขนาด 4 Å ที่อุณหภูมิ 273 K ที่ความดันต่าง ๆ ซึ่งช่วยแสดงให้เห็นพฤติกรรมการดูดซับได้ชัดเจนขึ้น

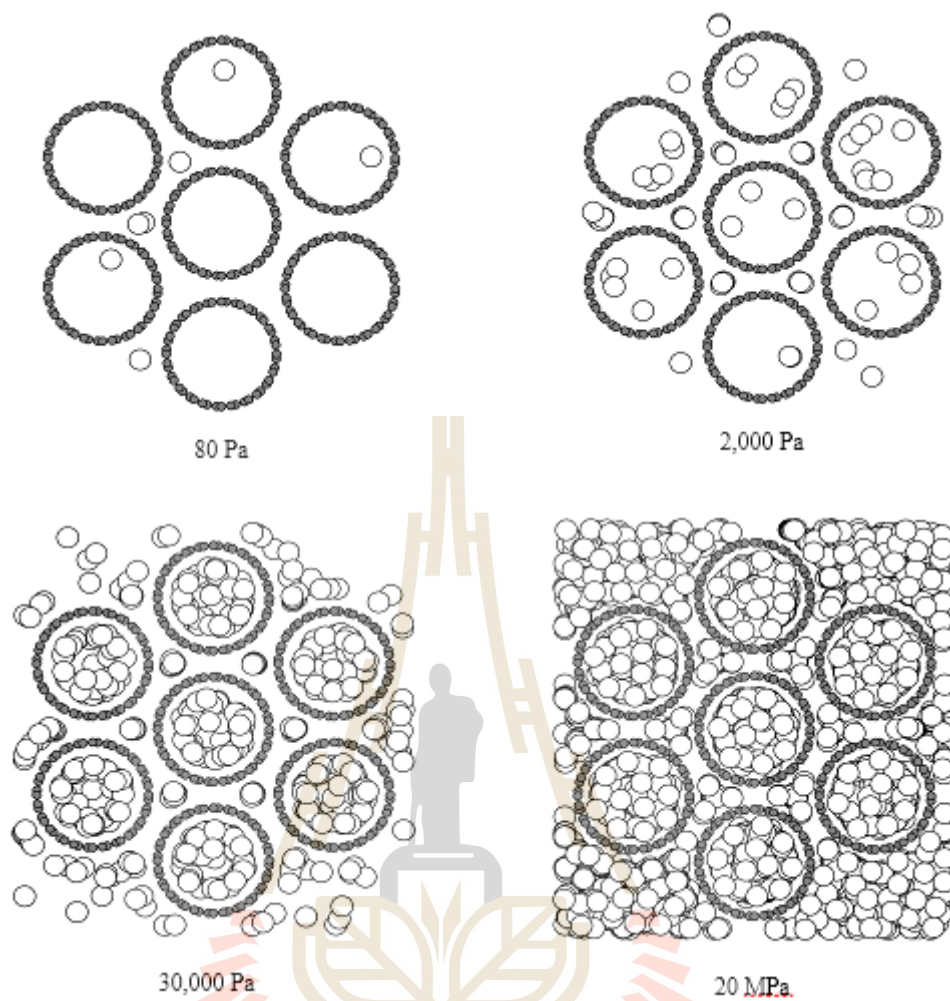




รูปที่ 4.38 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยท่อขนาด 7 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å



รูปที่ 4.39 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยท่อขนาด 10 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å



รูปที่ 4.40 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนที่คำนวณด้วยวิธี GCMC ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยท่อขนาด 12 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å

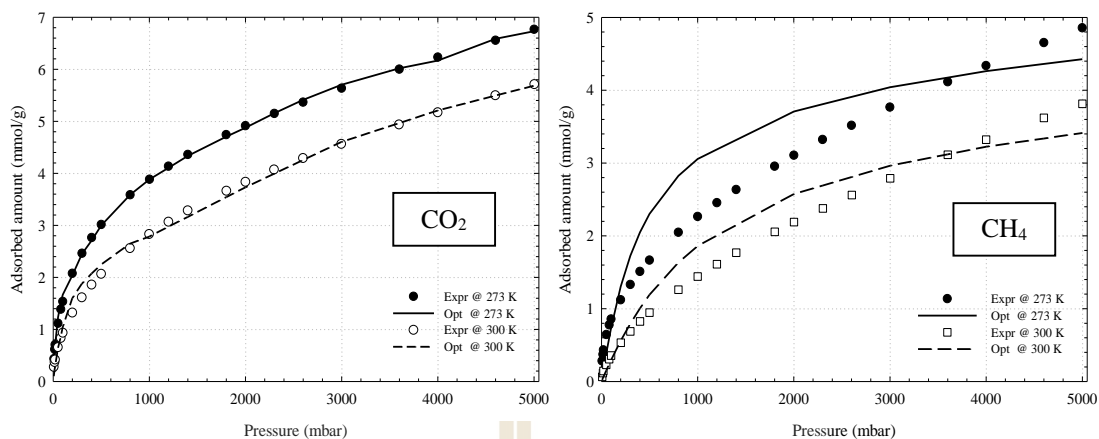
#### 4.5 การทำนายการกระจายขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนรวม

ในการศึกษาครั้งนี้นอกจากจะสนใจพฤติกรรมของการดูดซับบนพื้นผิวดูดซับที่แตกต่างกันแล้ว อีกสิ่งหนึ่งที่เกี่ยวข้องกับพฤติกรรมของการดูดซับคือคุณลักษณะของรูพรุนอันได้แก่การกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) และปริมาตรรวมของรูพรุน (Total pore volume) ภายในตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลอง เพราะสามารถใช้เป็นข้อมูลในการตัดสินใจเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมกับกระบวนการ ซึ่งการทำนายผลเหล่านั้นจะต้องอาศัยข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สในการทดลองร่วมกับแบบจำลอง GCMC ที่ขนาดรูพรุนต่าง ๆ ซึ่งวิธีการเช่นนี้ถูกนำเสนอโดย Samios *et al.*, 1997 อันเป็นการทำนายคุณลักษณะรูพรุนโดยอาศัยข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ (Wongkoblap *et al.*, 2010) ซึ่งหลักการนี้อาศัยการเทียบกันระหว่างไอโซเทิร์มจากการทดลองกับผลจากแบบจำลองที่ขนาดรูพรุนต่าง ๆ เพื่อสร้างเส้นไอโซเทิร์มใหม่ที่เป็นผลจากการเปรียบเทียบจนทำนายได้ว่าโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับภายในรูพรุนขนาดใดในแบบจำลองบ้างและดูดซับไว้แค่ไหน ซึ่งจะทำให้ทราบการกระจายขนาดรูพรุนที่แก๊สถูกบรรจุอยู่ และเมื่อนำปริมาตรของแก๊สที่ถูกบรรจุในรูพรุนขนาดต่าง ๆ มารวมกันทั้งหมดก็จะได้ปริมาตรรูพรุนรวมที่แก๊สถูกบรรจุไว้ในตัวดูดซับ

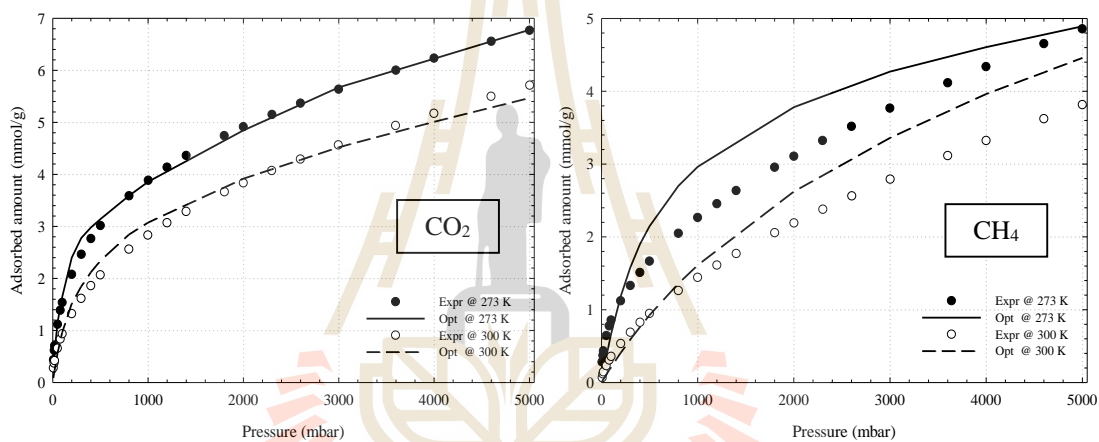
สำหรับไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สในถ่านกัมมันต์จะถูกนำมาเทียบกับผลจากแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีขนาดจำกัด หรือ Finite length carbon slit pore model ทั้งแบบที่มีผิวสมบูรณ์ (Perfect surface) และผิวชำรุด (Defective surface) ส่วนการดูดซับแก๊สในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวจะถูกเทียบกับผลจากแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนทรงกระบอก หรือ Finite length carbon cylindrical pore model (Tube bundle model) ซึ่งจะทำให้ได้เส้นไอโซเทิร์มเปรียบเทียบเพื่อบอกความเข้ากันได้กับผลการทดลอง (Optimization isotherms) ของการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ และมีเทนและผลการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนรวมจากการดูดซับแก๊สดังกล่าว โดยทำการคำนวณด้วยฟังก์ชันการเปรียบเทียบ (Optimization function) และคำสั่งที่เขียนขึ้นในโปรแกรม MATLAB ซึ่งจะทำให้ทราบว่าแบบจำลองที่ออกแบบสามารถเข้ากันได้กับผลการทดลองหรือไม่และช่วยให้สามารถทำนายคุณลักษณะรูพรุนของตัวดูดซับที่ใช้ในการทดลองซึ่งเกี่ยวข้องกับพฤติกรรมของการดูดซับแก๊สได้ด้วย

#### 4.5.1 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มจากแบบจำลอง GCMC กับผลการทดลอง

ไอโซเทิร์มที่ถูกสร้างขึ้นใหม่หรือไอโซเทิร์มที่แสดงความสอดคล้องกันที่ได้จากการคำนวณด้วยโปรแกรม MATLAB จะปรากฏอยู่ในรูปที่ 4.41 ถึง 4.43 สำหรับไอโซเทิร์มที่แสดงความสอดคล้องกันของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองและการทดลองด้วยตัวดูดซับ LACO และ LACM ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K นั้นพบว่าไอโซเทิร์มจากแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานทั้งกรณีพื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวชำรุดล้วนสามารถเข้ากันได้ดีกับผลการทดลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ แต่สำหรับการดูดซับมีเทนกลับไม่เป็นเช่นนั้นแม้จะมีแนวโน้มที่ใกล้เคียงกับการทดลองก็ตาม สำหรับกรณีของการดูดซับแก๊สในมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNT) พบว่าไอโซเทิร์มจากแบบจำลองสอดคล้องกับผลการทดลองได้ดีทั้งกรณีการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนใน SWCNT และ SWCNT-COOH แต่สำหรับ SWCNT-OH กลับไม่เป็นเช่นนั้นเพราะผลการเปรียบเทียบมีความเข้ากันดีเฉพาะการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เท่านั้น

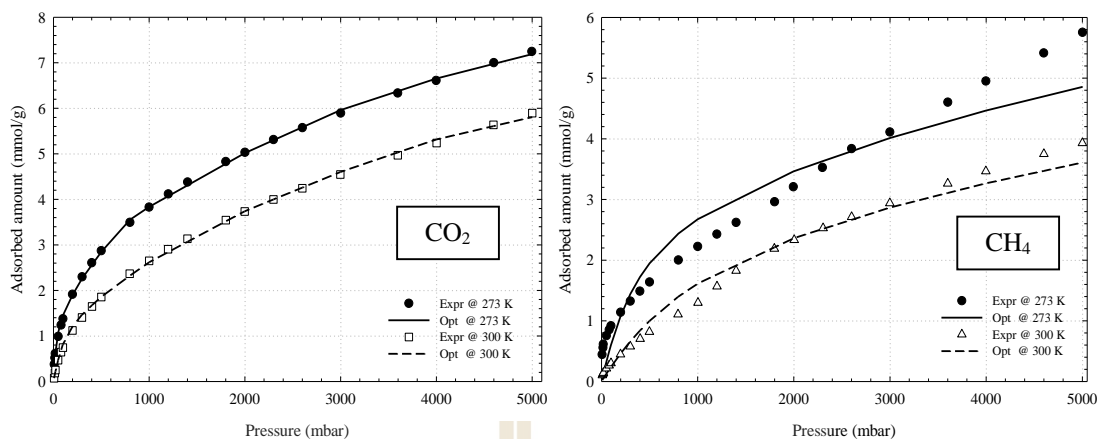


ผลการเปรียบเทียบกับแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นผิวสมบูรณ์

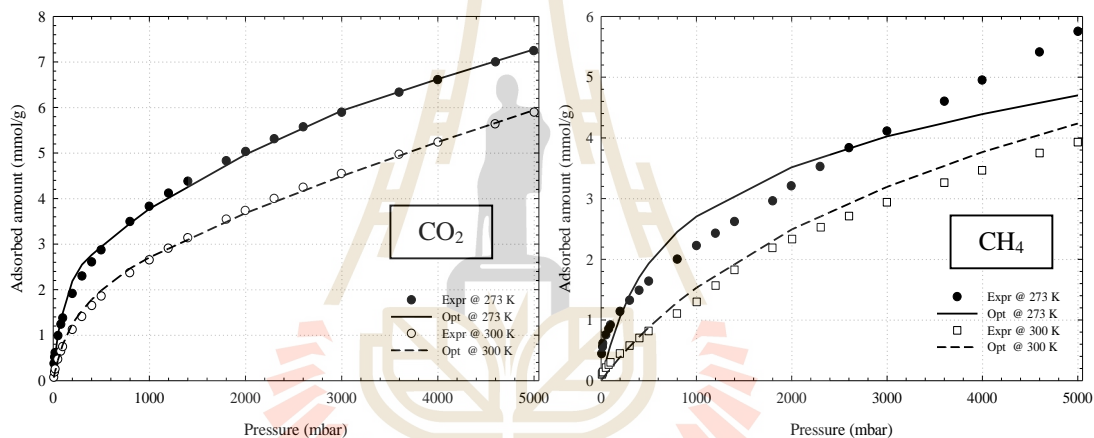


ผลการเปรียบเทียบกับแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นผิวขรุขระ

รูปที่ 4.41 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวขรุขระกับผลการทดลองการดูดซับใน LACO ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

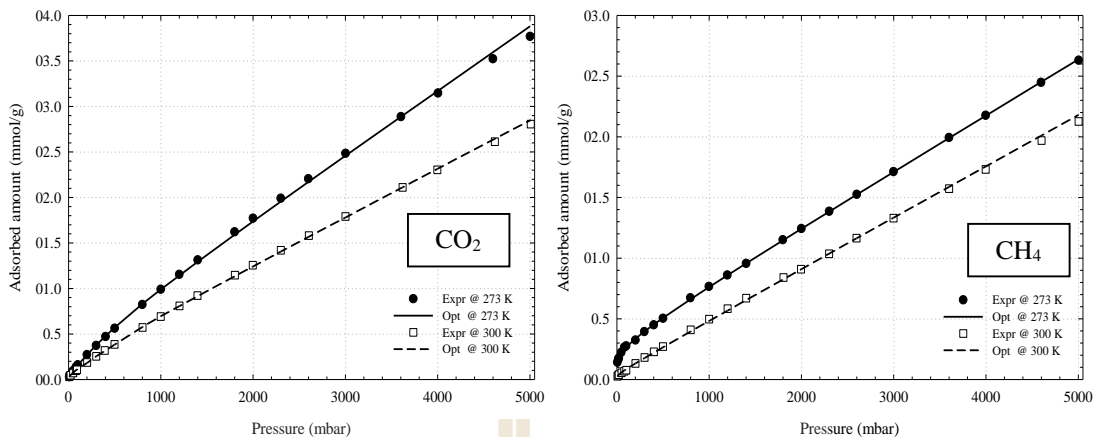


ผลการเปรียบเทียบกับแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นผิวสมบูรณ์

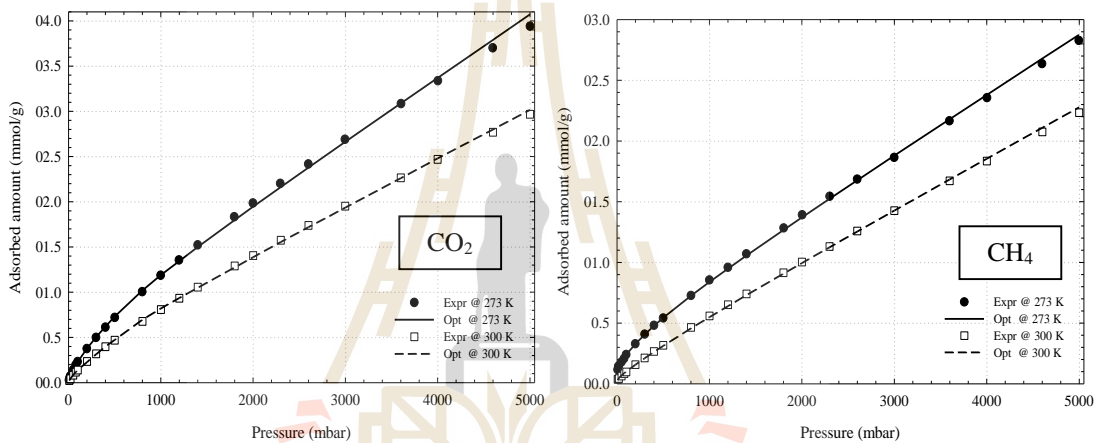


ผลการเปรียบเทียบกับแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นผิวขรุขระ

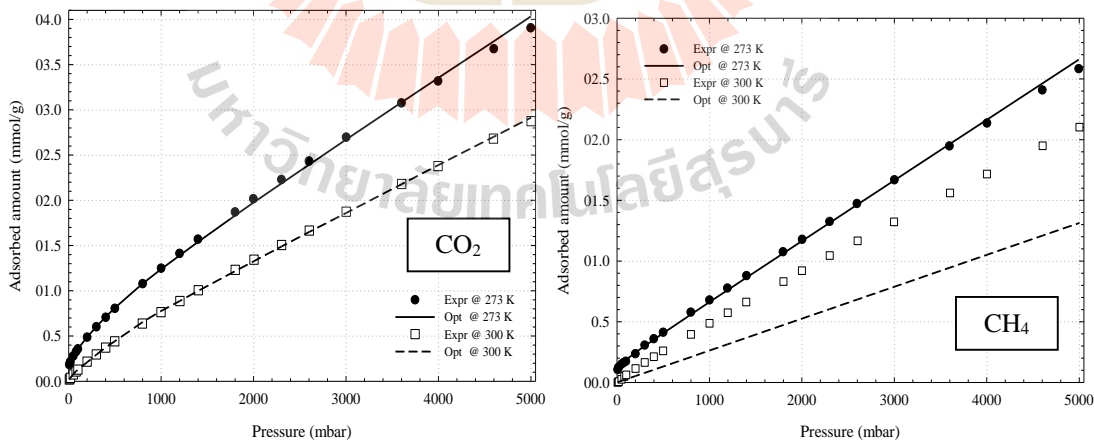
รูปที่ 4.42 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวขรุขระกับผลการทดลองการดูดซับใน LACM ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K



SWCNT



SWCNT-COOH



SWCNT-OH

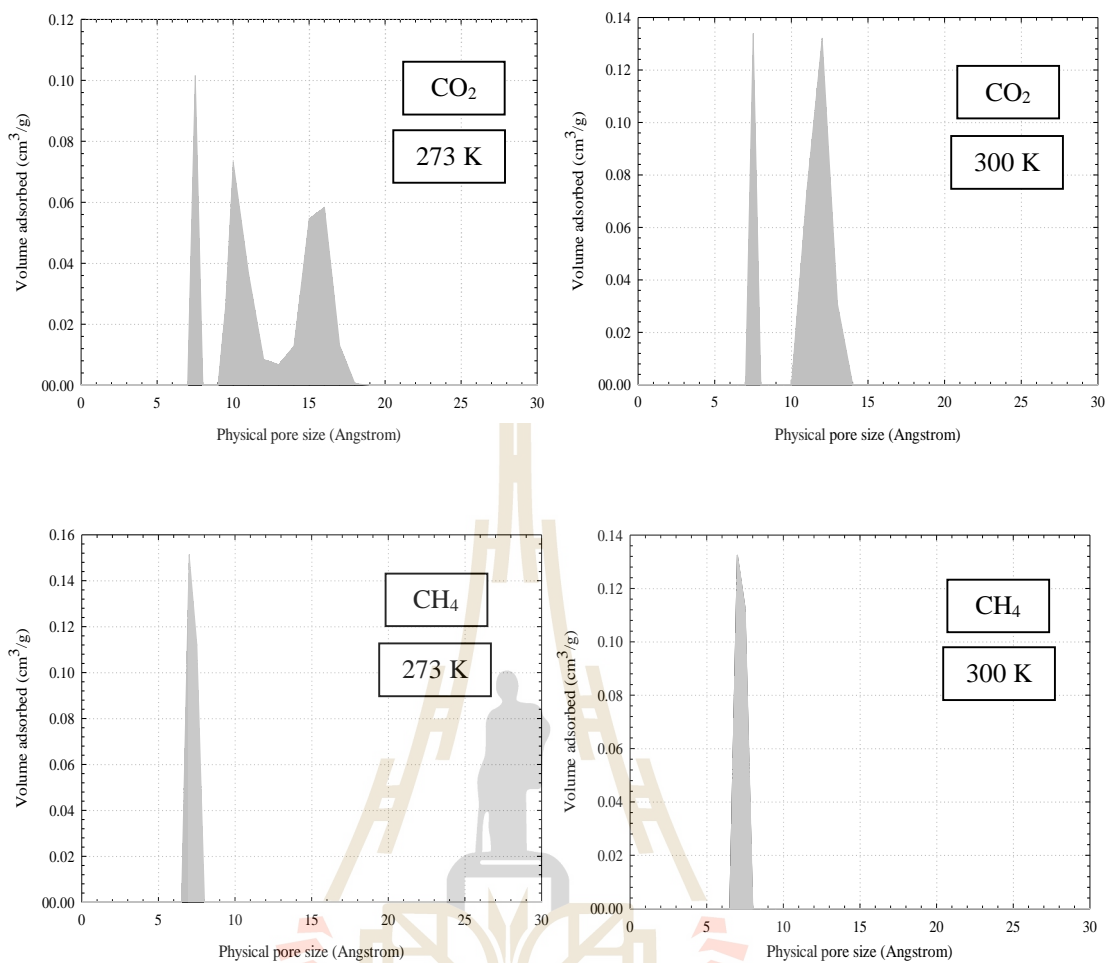
รูปที่ 4.43 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนทรงกระบอกกับผลการทดลองการดูดซับใน SWCNT, SWCNT-COOH และ SWCNT-OH ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K



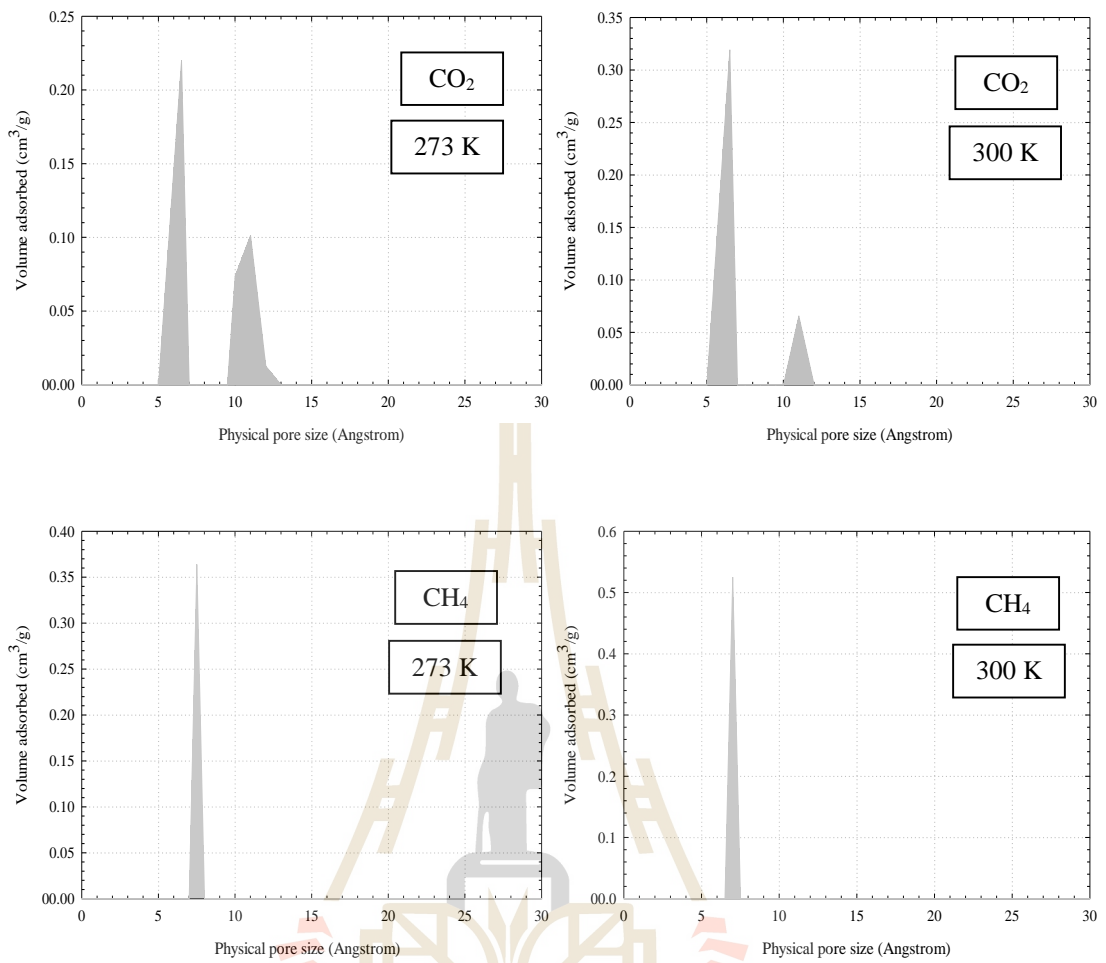
#### 4.5.2 ผลการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไย

ผลการทำนายการกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) ที่แสดงดังต่อไปนี้ จะอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) กับขนาดรูพรุน ( $\text{\AA}$ ) ที่กำหนดจากแบบจำลองตั้งแต่ 6.5 ถึง 30  $\text{\AA}$  โดยรูปที่ 4.44 และ 4.45 เป็นผลการกระจายขนาดรูพรุนของ LACO ส่วนรูปที่ 4.46 และ 4.47 เป็นของ LACM ตามลำดับ ซึ่งการกระจายขนาดรูพรุนของ LACO จะมีรูปแบบที่ต่างกันไปตามสภาวะต่าง ๆ เช่นที่แบบจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวสมบูรณ์จะให้ผลการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงกว้างตั้งแต่ 7 ถึง 18  $\text{\AA}$  ที่อุณหภูมิ 273 K และที่อุณหภูมิ 300 K จะให้การกระจายในช่วงแคบตั้งแต่ 7 ถึง 12  $\text{\AA}$  ส่วนกรณีบนพื้นผิวซาร์คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับในรูพรุนขนาดที่จำเพาะเจาะจงเช่น 6.5 ถึง 7  $\text{\AA}$  และ 10 ถึง 12  $\text{\AA}$  โดยในส่วนของ การดูดซับมีเทนที่ได้ทั้งจากแบบจำลองพื้นผิวสมบูรณ์และพื้นผิวซาร์คาร์บอนไดออกไซด์จะอยู่เฉพาะในบางขนาดเช่น 7 ถึง 7.5  $\text{\AA}$  ซึ่งลักษณะเช่นนี้แสดงให้เห็นถึงความสามารถของ LACO ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดีกว่ามีเทนอันเป็นผลจากประจุไฟฟ้าบนโครงสร้างโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นตัวช่วยให้มีแรงดึงดูดที่แรงกว่าดังที่ปรากฏในไอโซเทิร์มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้น โมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์จึงง่ายต่อการถูกดูดซับในรูพรุนหลาย ๆ ขนาดในช่วงรูพรุนขนาดกลางและขนาดใหญ่ของ LACO

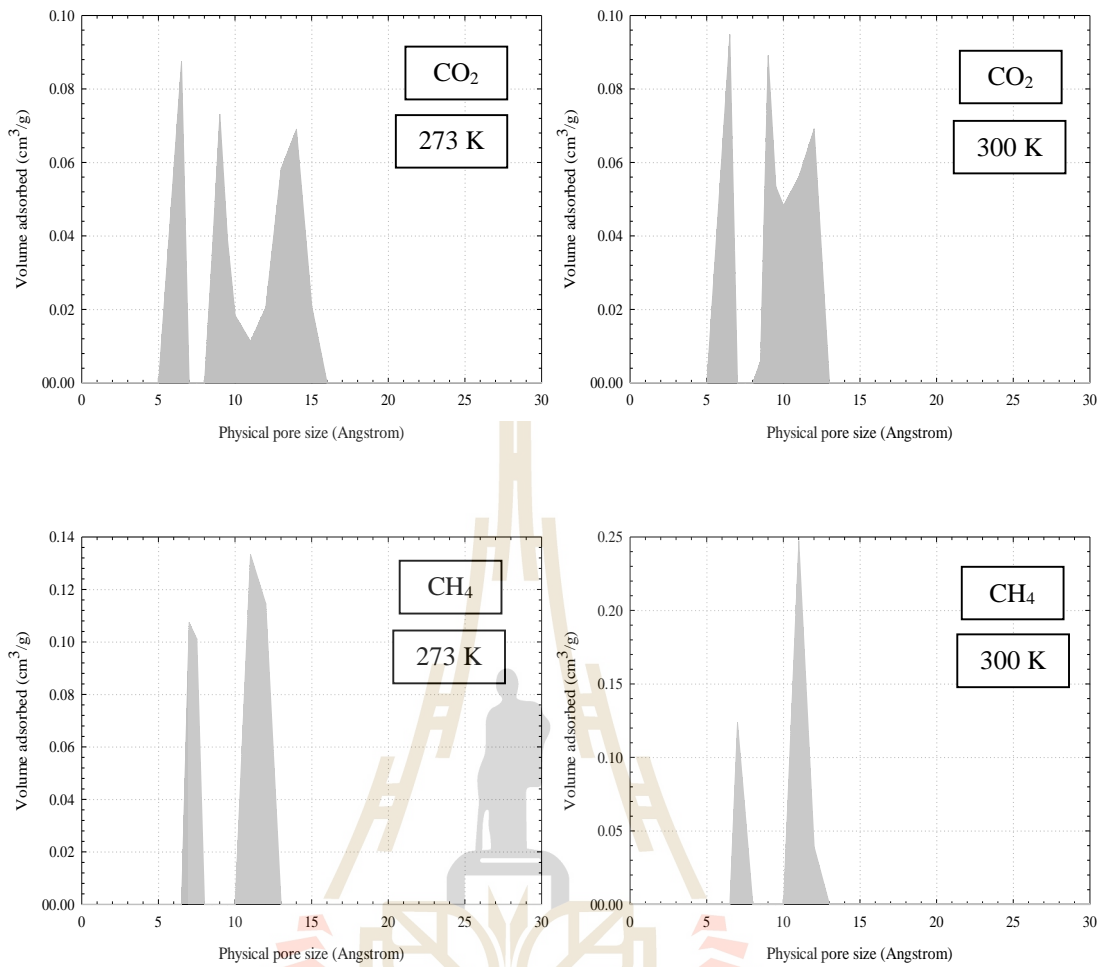
ส่วน LACM นั้นเมื่อได้สังเกตการกระจายขนาดรูพรุนแล้วพบว่า มีลักษณะที่คล้ายคลึงกับ LACO แต่สิ่งที่แตกต่างคือจะมีการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงกว้างเมื่อพิจารณาจากการดูดซับมีเทน เนื่องจาก LACM ถูกปรับปรุงพื้นผิวให้มีหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นซึ่งช่วยให้เพิ่มความสามารถในการดูดซับสารของตัวดูดซับให้มากขึ้น



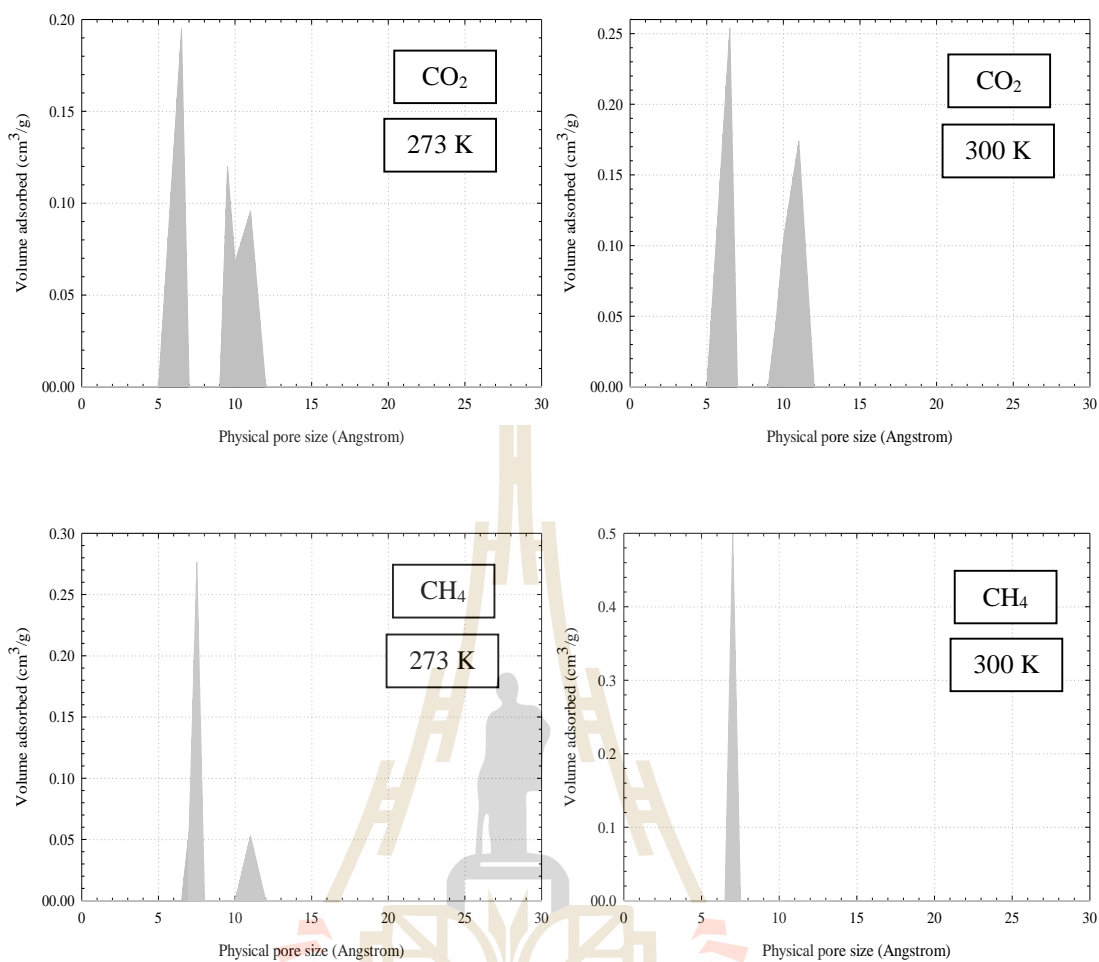
รูปที่ 4.44 การกระจายขนาดรูพรุนของ LACO ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวสมบูรณ์ ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K



รูปที่ 4.45 การกระจายขนาดรูพรุนของ LACO ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวขรุขระ ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K



รูปที่ 4.46 การกระจายขนาดรูพรุนของ LACM ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวสมบูรณ์ ที่ อุณหภูมิ 273 และ 300 K

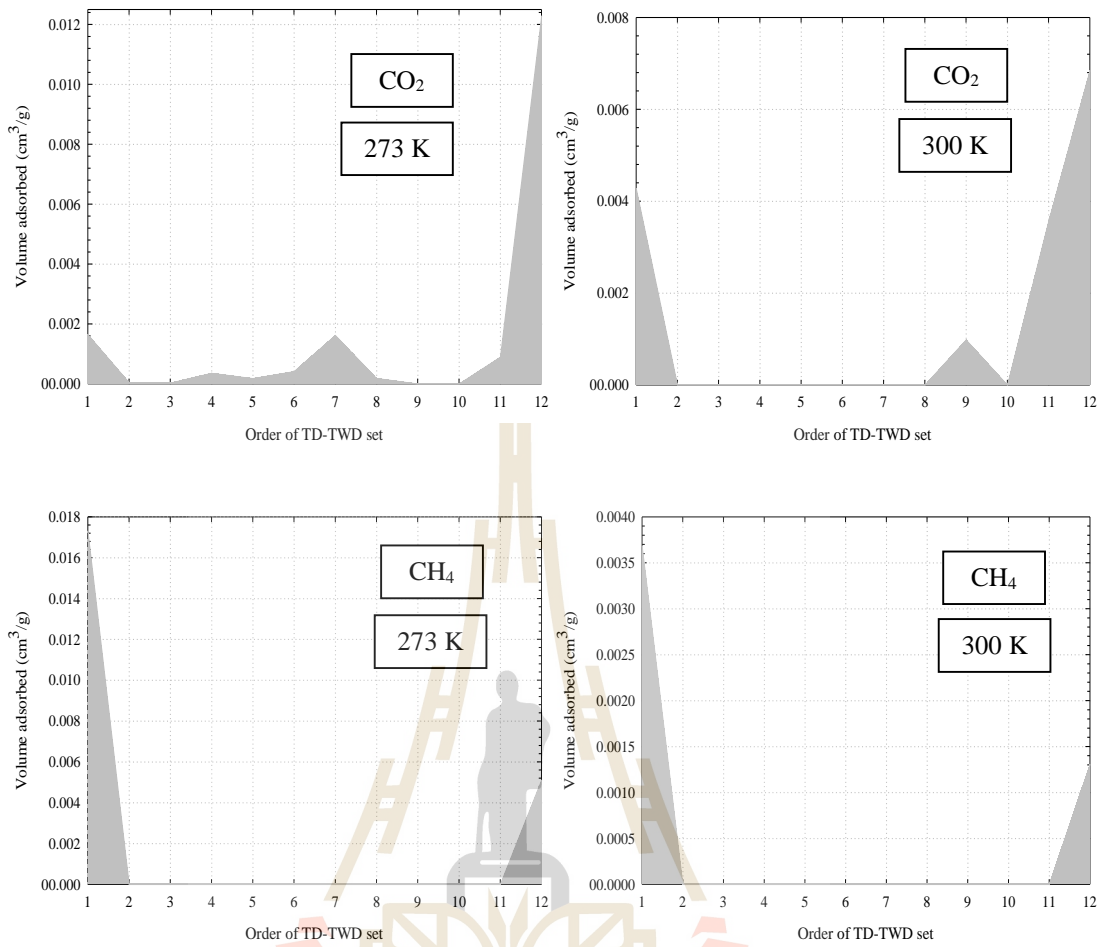


รูปที่ 4.47 การกระจายขนาดรูพรุนของ LACM ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวขรุขระ ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

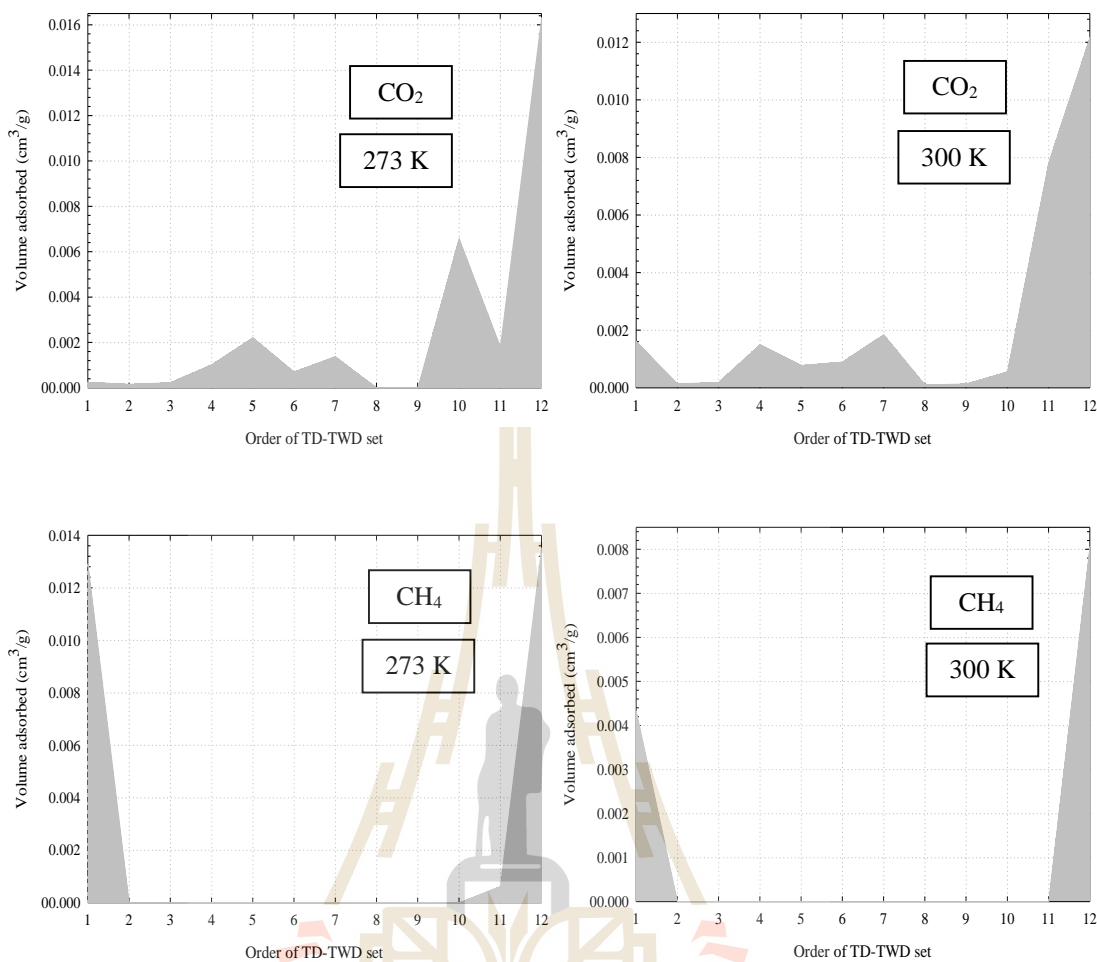
### 4.5.3 ผลการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว

สำหรับการกระจายขนาดรูพรุนของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวนั้นจะมีความแตกต่างจากของถ่านกัมมันต์ตรงที่พารามิเตอร์ที่เป็นตัวกำหนดขนาดรูพรุนนั้นมีสองค่า เนื่องจากในแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนทรงกระบอกถูกออกแบบการจัดวางเป็นรูปหกเหลี่ยมโดยมีท่อหนึ่งแท่งอยู่ตรงกลางรวมเป็นมัดท่อนาโนคาร์บอนที่มีเจ็ดท่อ ซึ่งพารามิเตอร์ที่กล่าวถึงคือขนาดท่อหรือเส้นผ่านศูนย์กลางท่อ (Tube diameter หรือ TD) และระยะห่างระหว่างท่อในโครงสร้างมัดท่อนาโนคาร์บอน (Tube wall distance หรือ TWD) ฉะนั้นในการเรียงขนาดรูพรุนสำหรับการสร้างเส้นการกระจายขนาดจึงต้องเรียงตามลำดับชุดของพารามิเตอร์สองค่านี้คือเรียงตามลำดับขนาดท่อกับระยะห่างระหว่างท่อหรือ (TD : TWD) โดยกำหนดเป็นกลุ่ม 1 ถึง 12 ดังนี้คือ 7 Å : 4 Å, 7 Å : 7 Å, 7 Å : 10 Å, 8 Å : 4 Å, 8 Å : 7 Å, 8 Å : 10 Å, 10 Å : 4 Å, 10 Å : 7 Å, 10 Å : 10 Å, 12 Å : 4 Å, 12 Å : 7 Å และ 12 Å : 10 Å ดังแสดงในรูปที่ 4.48 ถึง 4.50

ซึ่งจากการสังเกตลักษณะการกระจายขนาดรูพรุนของ LACO, LACM, SWCNT, SWCNT-COOH และ SWCNT-OH พบว่ามีพฤติกรรมบางอย่างที่คล้ายกัน เช่น SWCNT จะมีการกระจายขนาดรูพรุนจากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงที่กว้างกว่าที่ได้จากการดูดซับมีเทน นอกจากนี้ปริมาณรูพรุนของแก๊สที่ถูกดูดซับในโครงสร้างรูพรุนของ SWCNT-COOH และ SWCNT-OH ยังสูงกว่าของ SWCNT ซึ่งเป็นผลจากการปรับปรุงพื้นผิวให้มีหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้น ส่วนในกรณีการดูดซับมีเทนพบว่าปริมาณที่แก๊สถูกดูดซับบนการกระจายขนาดรูพรุนส่วนใหญ่จะอยู่ในขนาดรูพรุนที่จำเพาะเจาะจง เช่น ที่ 7 Å TD : 4 Å TWD และ 12 Å TD : 10 Å TWD เป็นต้น

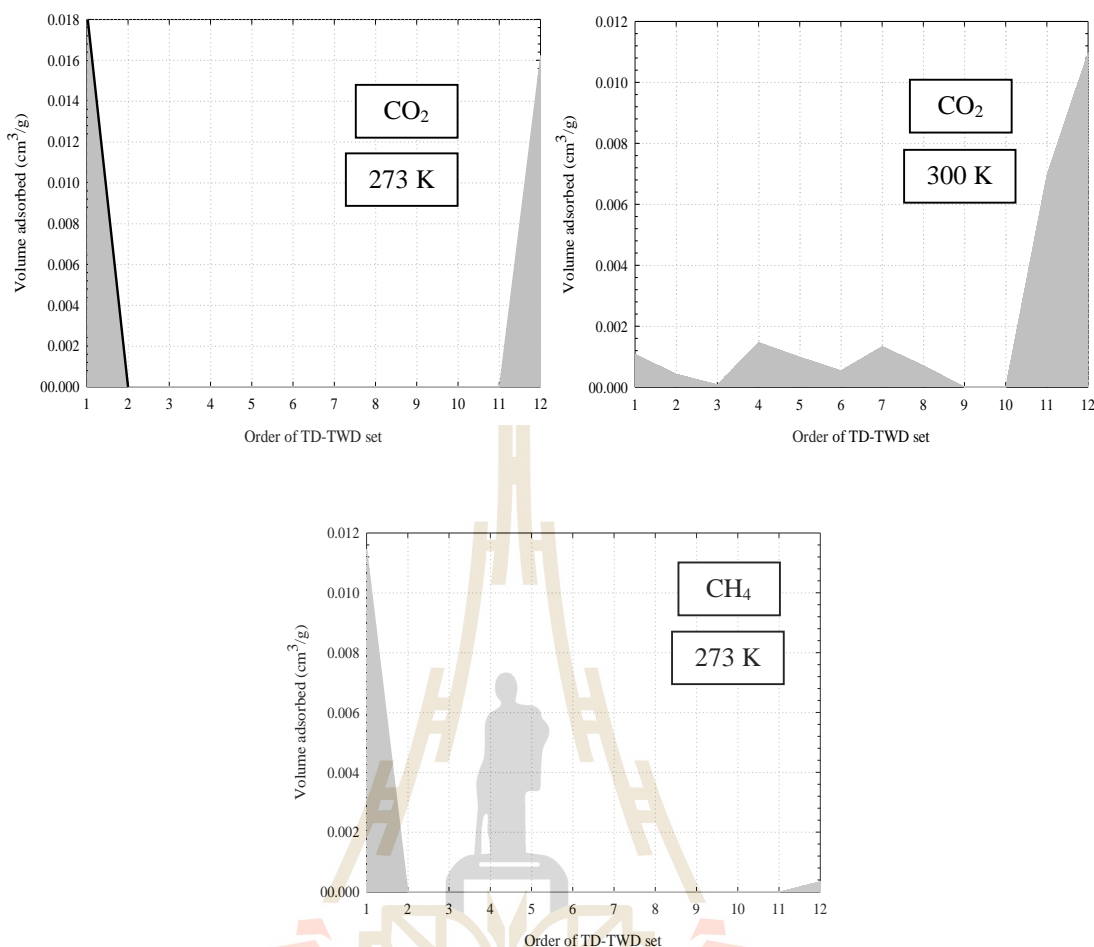


รูปที่ 4.48 การกระจายขนาดรูพรุนของ SWCNT ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนทรงกระบอกที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K



รูปที่ 4.49 การกระจายขนาดรูพรุนของ SWCNT-COOH ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนทรงกระบอกที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K





รูปที่ 4.50 การกระจายขนาดรูพรุนของ SWCNT-OH ที่คำนวณจากข้อมูลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจากการทดลองและแบบจำลองมัดท่อนาโนคาร์บอนทรงกระบอกที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

จากผลการทำนายการกระจายขนาดรูพรุนทั้งหมดที่ได้แสดงไปนั้นอีกค่าที่สามารถคำนวณได้จากผลรวมของแก๊สทั้งหมดที่ถูกดูดซับในรูพรุนขนาดต่าง ๆ ซึ่งเรียกค่านี้ว่าปริมาตรรูพรุนรวม หรือ Total pore volume ของตัวดูดซับที่คำนวณจากโปรแกรม MATLAB โดยจะถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.5 และ 4.6 สำหรับถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวตามลำดับ และเมื่อสังเกตค่าต่าง ๆ ที่แสดงออกมาพบว่าปริมาตรรูพรุนรวมของถ่านกัมมันต์สูงกว่าของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว อีกทั้งเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าปริมาตรรูพรุนรวมเหล่านั้นจะลดลง และเมื่อพิจารณาค่าที่ได้จากผลการดูดซับมีเทนพบว่ามักจะให้ปริมาตรรูพรุนรวมที่ต่ำกว่าผลที่ได้จากการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์อันเป็นผลจากขั้วคู่ทางไฟฟ้าของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ช่วยให้ถูกดูดซับได้ดีและง่ายกว่า

ตารางที่ 4.5 ปริมาตรรูพรุนรวมของถ่านกัมมันต์จากเม็ดลำไย (LAC) ที่คำนวณได้จากผลการกระจายขนาดรูพรุนที่ทำนายจากผลการทดลองเทียบกับแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

ตัวดูดซับ	แบบจำลอง	แก๊สที่ดูดซับ	Temp. (K)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
LACO	Slit pore model with perfect surface	CO <sub>2</sub>	273	0.3921
			300	0.3707
		CH <sub>4</sub>	273	0.2633
			300	0.2450
	Slit pore model with defective surface	CO <sub>2</sub>	273	0.4075
			300	0.3845
		CH <sub>4</sub>	273	0.3634
			300	0.5247
LACM	Slit pore model with perfect surface	CO <sub>2</sub>	273	0.4332
			300	0.4165
		CH <sub>4</sub>	273	0.4562
			300	0.4724
	Slit pore model with defective surface	CO <sub>2</sub>	273	0.4785
			300	0.5765
		CH <sub>4</sub>	273	0.3867
			300	0.4987

ตารางที่ 4.6 ปริมาตรรูพรุนรวมของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNT) ที่คำนวณได้จากผลการกระจายขนาดรูพรุนที่ทำนายจากผลการทดลองเทียบกับแบบจำลอง GCMC ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K

ตัวดูดซับ	แบบจำลอง	แก๊สที่ดูดซับ	Temp. (K)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
SWCNT	Carbon cylindrical pore model	CO <sub>2</sub>	273	0.0176
			300	0.0157
		CH <sub>4</sub>	273	0.0224
			300	0.0050
Carboxyl SWCNT	Carbon cylindrical pore model	CO <sub>2</sub>	273	0.0306
			300	0.0278
		CH <sub>4</sub>	273	0.0270
			300	0.0124
Hydroxyl SWCNT	Carbon cylindrical pore model	CO <sub>2</sub>	273	0.0347
			300	0.0246
		CH <sub>4</sub>	273	0.0119
			300	-

และผลจากการปรับปรุงพื้นผิวของ LACM ทำให้มีปริมาตรรูพรุนรวมคูมีแนวโน้มที่สูงกว่า LACO ฉะนั้นปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับใน LACM จึงมากกว่าใน LACO ดังที่แสดงไว้ใน การกระจายขนาดรูพรุนของ LACO และ LACM และในส่วนของ SWCNT พบว่าปริมาตรรูพรุนรวมของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ถูกเติมหมู่ฟังก์ชันจะมีค่าสูงกว่าตัวที่ไม่ได้เติมเล็กน้อย และเมื่อดูจากภาพรวมพบว่าปริมาตรรูพรุนรวมของท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวทั้งหมดมีค่าน้อยกว่าถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเมล็ดกาแฟ นอกจากนี้ SWCNT ทั้งสามชนิดยังดูดซับแก๊สได้ไม่ต่างกันมากนัก เนื่องจากเป็นกลุ่มตัวดูดซับที่มีความคล้ายกันคือมีปริมาตรรูพรุนรวมน้อยนั่นเอง

## บทที่ 5

### สรุปผลและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 ผลการดูดซับ CO<sub>2</sub> และ CH<sub>4</sub> ในตัวดูดซับคาร์บอน

จากที่ได้แสดงผลการศึกษาเรื่องผลของหมู่ฟังก์ชันและจุดซาร์บอนบนพื้นผิวของตัวดูดซับคาร์บอนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในบทที่ผ่านมาที่มีทั้งการศึกษาด้วยการทดลองและการสร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์ด้วยวิธี GCMC ด้วยแบบจำลองตัวดูดซับในลักษณะต่าง ๆ พบว่าการดูดซับแก๊สสองชนิดในด้านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนให้ผลที่แตกต่างกัน ซึ่งคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับได้มากกว่ามีเทนในทุก ๆ ตัวดูดซับ อันเป็นผลจากขั้วคู่ประจุไฟฟ้า (Quadrupole moment) ที่ปรากฏในโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ช่วยให้มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรงกว่ามีเทนที่เป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals force) ที่แข็งแรงน้อยกว่า ทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซับได้ง่ายกว่าและมีปริมาณการดูดซับในทุก ๆ ตัวดูดซับที่ศึกษาที่สูงกว่ามีเทน ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาที่ผ่านมาในปริทัศน์วรรณกรรม อีกทั้งผลการทำนายการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์-มีเทนที่มีความเข้มข้นของแก๊สแต่ละชนิดเท่ากันในด้านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวด้วยวิธีสารละลายดูดซับอุดมคติ (IAST) พบว่าคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับในสัดส่วนที่สูงกว่ามีเทนอย่างมาก อีกทั้งเมื่อเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สในตัวดูดซับทั้งสองประเภทจากผลการทดลองพบว่าท่อนาโนคาร์บอนจะให้ผลการดูดซับที่ต่ำกว่าด้านกัมมันต์ ซึ่งข้อสรุปนี้สามารถสังเกตได้จากปริมาตรรูพรุนรวมที่คำนวณได้จากผลการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดในตัวดูดซับ SWCNT ทั้งสามตัวอย่างล้วนมีค่าน้อยกว่าด้านกัมมันต์ทั้งสิ้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการดูดซับแก๊สจะลดลงอันเป็นผลจากกระบวนการคายความร้อนของกระบวนการดูดซับทางกายภาพ

#### 5.2 ผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวคาร์บอนต่อการดูดซับแก๊ส CO<sub>2</sub> และ CH<sub>4</sub>

ในการศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวด้านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ได้จากการทดลองด้วยเครื่อง IGA ที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K พบว่าด้านกัมมันต์จากเม็ดลาไยที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันคือ LACM นั้นให้ผลการดูดซับที่ต่ำกว่าด้านกัมมันต์ที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว (LACO) เล็กน้อยเมื่อความดันในการดูดซับมากกว่า 200 kPa ที่อุณหภูมิ 273 K แต่ที่ 300 K กลับให้ผลที่ไม่ต่างกันโดยในส่วนผลการ

คำนวณการกระจายขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนรวมพบว่า การเพิ่มหมู่ฟังก์ชันลงในถ่านกัมมันต์ จะช่วยให้มีปริมาตรรูพรุนรวม (Total pore volume) ที่สูงกว่าตัวที่ไม่ได้เพิ่มหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งเป็นข้อมูลที่สนับสนุนว่าการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันมีส่วนช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สของถ่านกัมมันต์ ส่วนกรณีท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว (SWCNT) ที่ใช้ในการศึกษาที่มีทั้งแบบที่ได้ปรับปรุงและไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันนั้น ผลการดูดซับที่เกิดขึ้นสามารถสรุปได้ว่า ท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชัน (SWCNT-COOH และ SWCNT-OH) จะสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ดีกว่าแบบที่ไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอย่างเห็นได้ชัด แต่จะไม่มี ความแตกต่างของปริมาณการดูดซับในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวระหว่าง SWCNT-COOH และ SWCNT-OH

### 5.3 ผลของจุดชาร์คบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับแก๊ส $\text{CO}_2$ และ $\text{CH}_4$

นอกจากการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันแล้ว การเพิ่มจุดชาร์คบนพื้นผิวดูดซับยังเป็นอีกทางเลือกที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้ ใช้การสร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์ด้วยวิธี GCMC เพื่อศึกษาผลของจุดชาร์คต่อพฤติกรรมการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดในถ่านกัมมันต์ที่ถูกจำลองด้วยคาร์บอนแผ่นขนาน โดยสามารถสรุปผลการศึกษาได้ว่า พื้นผิวชาร์คมีผลต่อปริมาณการดูดซับแก๊สทั้งสองชนิด โดยเฉพาะในด้านความจุที่เพิ่มขึ้นเมื่อใช้ความดันสูง และเมื่อขนาดของรัศมีจุดชาร์คเพิ่มขึ้นพบว่า ความจุในการดูดซับแก๊สที่ความดันสูงจะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน จึงสามารถสรุปได้ว่าการศึกษาถึงขนาดรัศมีชาร์คมีผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์และมีเทนในเชิงของการช่วยเพิ่มความจุในการดูดซับหากใช้ความดันที่มากพอ ซึ่งทั้งในส่วนของการทดลองและการจำลองทางคอมพิวเตอร์ล้วนจะต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปถึงวิธีการในการเตรียมพื้นผิวที่มีจุดชาร์คที่เหมาะสมต่อการดูดซับสาร

### 5.4 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยในหัวข้อนี้ถือเป็นการศึกษาในขั้นพื้นฐานเพื่อการต่อยอดการศึกษาวิจัยที่สูงขึ้นในอนาคต หากเครื่องมือในการทดลองมีความพร้อมและสามารถวิเคราะห์การดูดซับในระบบสารผสมได้ รวมถึงหากมีการพัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อสร้างแบบจำลองโครงสร้างรูพรุนที่ใกล้เคียงความเป็นจริงได้ จะยิ่งช่วยให้การศึกษามีความแม่นยำ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานด้านการจัดเก็บพลังงานและการดูดซับแก๊สเรือนกระจกได้อย่างมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้นต่อไป

## รายการอ้างอิง

- ตั้งสถิตย์กุลชัย, ช. (2554). **กระบวนการดูดซับสาร**. นครราชสีมา : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. (โครงการตำราเฉลิมพระเกียรติ ๘๔ พรรษา พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัว)
- Albesa, A. G., Llanos, J. L., and Vicente, J. L. (2008). Comparative Study of Methane Adsorption on Graphite. **Langmuir**, 24(8), 3836-3840.
- Alcaniz-Monge, J., De La Casa-Lillo, M. A., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A. (1997). Methane storage in activated carbon fibres. **Carbon**, 35(2), 291-297.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B., and Stoeckli, F. (1988). **Active Carbon**. Marcel Dekker.
- Berlier, K., and Frere, M. (1996). Adsorption of CO<sub>2</sub> on activated carbon: Simultaneous determination of integral heat and isotherm of adsorption. **J. Chem. Eng. Data** 41: 1144-1148.
- Bhatia, S. K., Tran, K., Nguyen, T. X., and Nicholson, D. (2004). High-pressure adsorption capacity and structure of CO<sub>2</sub> in carbon slit pores: Theory and simulation. **Langmuir** 20: 9612-9620.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. (1960). **Transport phenomena**. Wiley.
- Boehm, H.P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. 32: 759-769.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multi molecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60(2), 309-319.
- Buss, E. (1995). Gravimetric measurement of binary gas adsorption equilibria of methane-carbon dioxide mixture on activated carbon. **Gas. Sep. Purif.** 9(3): 189-197.
- Cao, D., Zhang, X., Chen, J., Wang, W., and Yun, Jimmy. (2003). Optimization of single-walled carbon nanotube arrays for methane storage at room temperature. **J. Phys. Chem. B** 107: 13286-13292.
- Chen, J., Wong, D. H., Tan, C., Subramanian, R., Lira, C., and Orth, M. (1997). Adsorption and Desorption of Carbon Dioxide onto and from Activated Carbon at High Pressures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. 36(7): 2808-2815.

- Cheremisinoff, P. N., and Angelo, C. M. (1980). Carbon Adsorption Applications. **Carbon Adsorption Handbook**. Ann Arbor Science Publishers, 1-54.
- Choi, B. U., Choi, D. K., Lee, Y. W., and Lee, B. W. (2003). Adsorption equilibria of methane, ethane, ethylene, nitrogen, and hydrogen onto activated carbon. **J. Chem. Eng. Data** 48: 603-607.
- Christophe, G. B. (2008). Carbon Nanotubes: A Basic Description. **Carbon Nanotubes Angels or Demons?** Pan Stanford Publishing.
- Cinke, M., Li, J., Bauschlicher, C. W., Ricca, A., and Meyyappan, M. (2003). CO<sub>2</sub> adsorption in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, 376(5-6), 761-766.
- Do, D. D. (1998). **Adsorption analysis: Equilibria and kinetics**. New Jersey: Imperial Collage Press.
- Do, D. D., and Do, H. D. (2003). Pore characterization of carbonaceous materials by DFT and GCMC simulations: A review. **Ads. Sci. and Tech.** 21(5): 389-421.
- Drage, T. C., Blackman, J. M., Pevida, C., and Snape, C.E. (2009). Evaluation of activated carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture in gasification. **Energy and Fuels** 23: 2790-2796.
- Dreisbach, F., Staudt R., and Keller, J.U. (1999). High pressure adsorption data of methane, nitrogen, carbon dioxide and their binary and ternary mixtures on activated carbon. **Adsorption** 5: 215-227.
- Fatemi, S., Vesali-Naseh, M., Cyrus, M., and Hashemi, J. (2010). Improving CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorptive selectivity of carbon nanotubes by functionalization with nitrogen-containing groups. **Chem. Eng. Re. and Des.**, In Press, Corrected Proof.
- Flessa, H., Ruser, R., Dorsch, P., Kamp, T., Jimenez, M. A., Munch, J.C., and Beese, F. (2002). Integrated evaluation of greenhouse gas emissions (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) from two farming systems in southern Germany. **Agriculture, Ecosystems and Environment** 91: 175-189.
- Franklin, R. E. (1951). Crystallite Growth in Graphitizing and Non-graphitizing Carbons. **Proceedings of the Royal Society of London** 209: 196-218.
- Frenkel, D., and Smit, B. (2002). **Understanding molecular simulation from algorithms to applications**. Academic press.
- Gavrilov, V. Y., and Zakharov, R. S. (2010). Carbon dioxide adsorption on carbon nanomaterials. **Kinetic and Catalysis** 51(4): 609-614.

- Goetz, V., Pupier, O., and Guillot, A. (2006). Carbon dioxide-methane mixture adsorption on activated carbon. **Adsorption** 12: 55-63.
- Gunter, W.D., Gentzis, T., Rottenfusser, B. A., and Richardson, R. J. H. (1997). Deep coalbed methane in Alberta, Canada: A fuel resource with the potential of zero greenhouse gas emissions. **Energy Corners. Mgmt** 38: S217-S222.
- Han, J. (2005). Structures and properties of carbon nanotubes. **Carbon Nanotubes Science and Applications**. CRC Press, 1-24.
- Harris, J. G., and Yung, K. H. (1995). Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. **J. Phys. Chem.** 99(31), 12021-12024.
- Harris, P. J. F. (2009). **Carbon nanotube science synthesis, properties and applications**. Cambridge University Press.
- He, Y. and Seaton, N. A. (2005). Monte Carlo simulation and pore size distribution analysis of the isosteric heat of adsorption of methane in activated carbon. **Langmuir** 21: 8297 – 8301.
- Heuchel, M., Davies, G. M., Buss, E., and Seaton, N. A. (1999). Adsorption of carbon dioxide and methane and their mixtures on an activated carbon: Simulation and experiment. **Langmuir** 15: 8695 – 8705.
- Himeno, S., Komatsu, T., and Fujita, S. (2005). High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons. **J. Chem. Eng. Data** 50, 369- 376.
- Huang, L., Zhang, L., Shao, Q., Lu, L., Lu, X., Jiang, S., and Shen, W. (2007). Simulations of binary mixture adsorption of carbon dioxide and methane in carbon nanotubes: Temperature, pressure and pore size effects. **J. Phys. Chem. C** 111: 11912 – 11920.
- Issa I. Salame and Teresa J. Bandosz (2000). Adsorption of water and methanol on micro- and mesoporous wood-based activated carbon. **Langmuir** 16, 5435-5440
- Johnson, J. K., Zollweg, J. A. and Gubbins, K. E. (1993). The Lennard-Jones equation of state revisited. **Molecular Physics** 78(3): 591 - 618.
- Joshua, A. R., Eric, S. S., Stefan, C. B., Thomas, L. R., and Perkins, F. K. (2006). Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors. **Nano Letters** 6(8), 1747 – 1751.

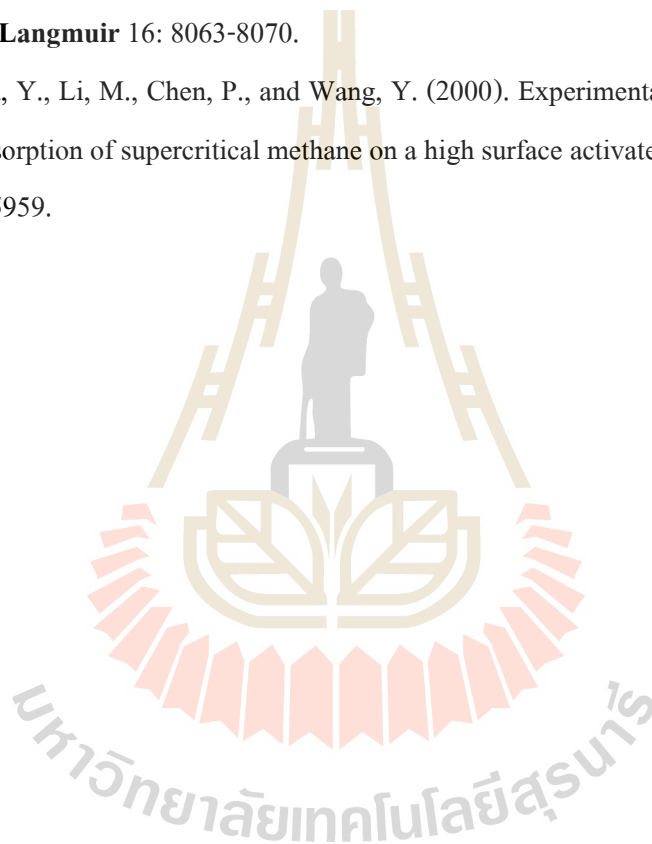


- Junpirom, S., Tangsathitkulchai, C., Tangsathitkulchai, M., and Ngernyen, Y. (2008). Water adsorption in activated carbons with different burn-offs and its analysis using a cluster model. **Korean J. Chem. Eng.** 25(4): 825-832.
- Kirk, R. E., and Othmer, D. F. (2004). **Encyclopedia of chemical technology**. New York: Chichester. Wiley 5: 493 – 527.
- Klomkliang, N. (2012). **Effects of Pore Morphology on the Adsorption of Fluid in Porous Carbons: Monte Carlo Simulation Study**. Suranaree University of Technology.
- Leon y Leon, C. and Radovic, L. (1994). **In Chemistry and Physics of Carbon**. Merceel Dekker (24), New York.
- Lithoxoos, G. P., Labropoulos, A., Peristeras, L. D., Kanellopoulos, N., Samios, J., and Economou, I. G. (2010). Adsorption of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study. **The Journal of Supercritical Fluids** 55(2),510–523.
- Maddox, M., Ulberg, D., and Gubbins, K. E. (1995). **Fluid Phase Equilibria**, 140. Elsevier: 145.
- Mantell, C. L. (1968). **Carbon and Graphite Handbook**. John Willey and Sons, Inc. New York.
- Marsh, H., and Rodriguez-Reinoso, F. (2006). **Activated carbon**. Elsevier.
- Martin, A., Loh, W. S., Rahman, K. A., Thu, K., Surayawan, B., Alhamid, M. I., Nasruddin, and Ng, K.C. (2010). Adsorption isotherms of CH<sub>4</sub> on activated carbon from Indonesian low grade coal. **J. Chem. Eng. Data**, In Press, Corrected Proof.
- Matranga, K. R., Myers, A. L., and Glandt, E. D. (1992). Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. **Chemical Engineering Science** 47(7), 1569-1579.
- McEuen, P. L. (2000). Single-wall carbon nanotubes. **Physics World** (June), 31-36
- Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M. N., and Teller, A. H. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. **J. Chem. Phys.** 21(6): 1087-1092.
- Muller, E. A., Rull, L. F., Vega, L. F., and Gubbins, K. E. (1996). Adsorption of water on activated carbons: A molecular simulation study. **J. Phys. Chem.** 100, 1189.
- Myers, A. L., Calles, J. A., and Calleja, G. (1997). Comparison of molecular simulation of adsorption with experiment. **Adsorption** 3: 107-115.
- Nicholson, D. and Parsonage, N. (1982). **Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption**. Academic Press, London.

- Ottiger, S., Pini, R., Storti, G., and Mazzotti, M. (2008). Competitive adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a dry coal. **Adsorption** 14: 539-556.
- Pini, R., Ottiger, S., Storti, G., and Mazzotti, M. (2009). Pure and competitive adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> on coal for ECBM. **Energy Procedia**, 1(1), 1705-1710.
- Rakov, E. G. (2006). Chemistry of Carbon Nanotubes. **Carbon Nanomaterials**. CRC press, 77-117.
- Rasoolzadeh, M., Fatemi, S., Gholamhosseini, M., and Moosaviyan, M. A. (2008). Study of methane storage and adsorption equilibria in multi-walled carbon nanotubes. **J. Chem. Chem. Eng.** 27(3): 127-134.
- Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R., and Neimark, A. V. (2000). Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N<sub>2</sub>, Ar and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms. **Langmuir** 16: 2311-2320.
- Ren, X., Chen, C., Nagatsu, M., and Wang, X. (2010). Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. **Chem. Eng. J.** In Press, Corrected Proof.
- Ribeiro, R. P., Sauer, T. P., Lopes, F. V., Moreira, R. F., Grande, C. A., and Rodrigues, A. E. (2008). Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in activated carbon Honeycomb Monolith. **J. Chem. Eng. Data** 53: 2311-2317.
- Rowley, R. L. (1994). **Statistical mechanics for thermophysical property calculations**. PTR Prentice-Hall, New Jersey.
- Samios, S., Stubos, A. K., Kanellopoulos, N. K., Cracknell, R. F., Papadopoulos, G. K., and Nicholson, D. (1997). Determination of micropore size distribution from Grand Canonical Monte Carlo simulations and experimental CO<sub>2</sub> isotherm data. **Langmuir** 13: 2795 – 2802.
- Shen, D., Bulow, M., Siperstein, F., Engelhard, M., and Myers, A. L. (2000). Comparison of experimental techniques for measuring isosteric heat of adsorption. **Adsorption** 6: 275 – 286.
- Shi, W., and Johnson, J. K. (2003). Gas adsorption on heterogeneous single-walled carbon nanotube bundles. **Physical review letters** 91(1): 015504-1–015504-4.
- Sircar, S. (1985). Excess properties and thermodynamics of multicomponent gas adsorption. **J. Chem. Soc., Faraday Trans. I** (81): 1527-1540.

- Sircar, S. (2005). Heat of adsorption on heterogeneous adsorbents. **Applied surface science** 252: 647 – 653.
- Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P., and Poston, J. A. (2001). Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon. **Energy and Fuels** 15: 279- 284.
- Steele, W. A. (1973). Calculations of atomic scattering from surfaces: I. An analytically soluble model for a rigid solid. **Surface Science** 38(1), 1-17.
- Swiatkowski, A. (1998). Industrial carbon adsorbents. **Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier Science B. V., 120 (1).
- Tanaka, H., El-Merroui, M., Steele, W. A., and Kaneko, K. (2002). Methane adsorption on single-walled carbon nanotube: a density functional theory model. **Chemical Physics Letters** 352(5-6), 334-341.
- Toth, J. (2002). **Adsorption theory, modeling, and analysis**. Surfactant science series (107).
- Tsuzuki, S., Uchamaru, T., Mikami, M., Tanabe, K., Sako, T., and Kuwajima, S. (1996). Molecular dynamics simulation of supercritical carbon dioxide fluid with the model potential from ab initio molecular orbital calculations. **Chemical Physics Letters** 255(4-6), 347-349.
- Van der Vaat, R., Huiskes, C., Bosch, H., and Reith, T. (2000). Single and mixed gas adsorption equilibria of carbon dioxide/methane on activated carbon. **Adsorption** 6: 311-323.
- Vishnyakov, A., Ravikovitch, P.I., and Neimark, A. V. (1999). Molecular level models for CO<sub>2</sub> sorption in nanopores. **Langmuir** 15: 8736-8742.
- Wongkoblaph, A., and Do, D. D. (2007). Adsorption of water in finite length carbon slit pore: Comparison between computer simulation and experiment. **J. Phys. Chem. B** 111: 13949-13956.
- Wongkoblaph, A., Do, D. D., and Wang, K. (2008). Adsorption of argon, nitrogen and water in carbon nanotube bundles: Computer simulation and experiment studies. **International conference on carbon**, Nagano, Japan.
- Wongkoblaph, A., Do, D. D., and Wang, K. (2009). Adsorption of polar and non-polar fluid in carbon nanotube bundles: Computer simulation and experimental studies. **Journal of Colloid and interface science** 331: 65-76.

- Wongkoblaph, A., Intomya, W., Somrup, W., Charoensuk, S., Junpirom, S., and Tangsathitkulchai, C. (2010). Pore size distribution of carbon different probe molecules. **Engineering Journal** 14(3): 45-56.
- Yang, R. T. (1997). **Gas Separation by Adsorption Processes**. Imperial College Press.
- Yoo, D. W., Rue, G. H., Hwang, Y. H., and Kim, H. K. (2002). Study of nitrogen adsorbed on single-walled carbon nanotube bundles. **J. Phys. Chem. B** 106: 3371-3374.
- Zhou, J., and Wang, W. (2000). Adsorption and diffusion of supercritical carbon dioxide in slit pores. **Langmuir** 16: 8063-8070.
- Zhou, L., Zhou, Y., Li, M., Chen, P., and Wang, Y. (2000). Experimental and modeling study of the adsorption of supercritical methane on a high surface activated carbon. **Langmuir** 16: 5955-5959.



ภาคผนวก

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

A. Wongkoblap, W. Inthomya, W. Somrup, S. Charoensuk, S. Junpirom and C. Tangsathitkulchai, **Determination of pore size distribution of activated carbon with different probe molecules: Experiment and Simulation studies**, Oral presentation in the 19<sup>th</sup> Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry (TICChE 2009) Conference, October 26-27, 2009. Kanchanaburi, Thailand.

W. Inthomya, A. Wongkoblap, S. junpirom and C. Tangsathitkulchai, **Effects of defective surface on adsorption behavior of fluid in activated carbon**, Oral presentation in the 17<sup>th</sup> Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2010). November 22-23, 2010. The Queen Sirikit National Convention Centre, Bangkok, Thailand.

W. Inthomya and A. Wongkoblap, **Monte Carlo simulation and experimental studies for CO<sub>2</sub> capture in porous carbons**, Poster presentation in the Workshop on Adsorption in Compliant Solids. June 9-11, 2011. Paris, France.

วรพจน์ อินทร์ถมยา และอดิชาต วงศ์กอบลาภ, การหาขนาดที่เหมาะสมของผิวซาร์ุดของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับแก๊สมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์โดยวิธีการจำลองทางคอมพิวเตอร์, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 25 (การนำเสนอปากเปล่า). 8-10 พฤศจิกายน 2558, พัทยา, ประเทศไทย.

## ประวัติผู้เขียน

นายวรพจน์ อินทร์ธมยา เกิดเมื่อวันที่ 18 เดือนสิงหาคม พ.ศ. 2529 ณ จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน โคราชพิทยาคม อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา เมื่อปีการศึกษา 2547 จากนั้นในปีถัดมาได้เข้าศึกษาต่อระดับปริญญาตรีและสำเร็จการศึกษาเมื่อปีการศึกษา 2551 ในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยได้เคยศึกษาปัญหาการจับตัวของผลึกน้ำตาลและการศึกษาการวัดความชื้นของผลึกน้ำตาลในกระบวนการผลิตที่บริษัทรวมเกษตรกรรมอุตสาหกรรมจำกัด หรือโรงงานน้ำตาลมิตรภูเขียว อ.ภูเขียว จ.ชัยภูมิ เมื่อครั้งออกสหกิจศึกษา และทำโครงการวิศวกรรมเคมีเกี่ยวกับการขึ้นรูปเมมเบรนจากพอลิเมอร์ผสมดินเหนียวเพื่อแยกสารผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำก่อนที่จะสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี จากนั้นได้มีโอกาสศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในกลุ่มวิจัยคาร์บอนและพลังงาน โดยสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโทในปีการศึกษา 2560 ซึ่งในระหว่างศึกษาต่อนั้นได้ทำการศึกษาสมดุลการดูดซับแก๊สในตัวดูดซับคาร์บอน ทำให้มีโอกาสได้ฝึกฝนการใช้เครื่องมือดูดซับในห้องปฏิบัติการที่มีความซับซ้อน และได้ฝึกฝนการแก้ไขปัญหาหลาย ๆ อย่างในขณะทำงานวิจัยควบคู่ไปกับการทำหน้าที่เป็นผู้ช่วยสอนในหลาย ๆ รายวิชา ทำให้ได้เรียนรู้ทั้งทักษะในการทำงานวิจัยและทักษะในด้านการเรียนการสอน อันเป็นการช่วยเปิดโลกทัศน์และมุมมองใหม่ ๆ ในการทำงานให้กับผู้วิจัยได้เป็นอย่างดี โดยผลงานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์ระหว่างที่ศึกษาได้แสดงไว้ในภาคผนวก ก