กฤตเมธ โพธิ์ทอง : การพัฒนารูพรุนและการสร้างหมู่ฟังชันก์บนถ่านกัมมันต์จากไม้ไผ่โดยวิธีกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และการศึกษาโดยวิธีจำลองแบบของพฤติกรรมการเปียกของของไหลบนพื้นผิวคาร์บอนแบบระนาบ (PORE DEVELOPMENT AND SURFACE FUNCTIONAL GROUPS FORMATION DURING CO_2 ACTIVATION OF BAMBOO-BASED ACTIVATED CARBON AND THE SIMULATION STUDY FOR WETTING BEHAVIOR OF FLUIDS ON A PLANAR CARBON SUBSTRATE) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย, 238 หน้า.

คำสำคัญ : ไม้ไผ่/อุณหภูมิคาร์บอไนเซชั่น/ถ่านกัมมันต์/การกระตุ้นเชิงกายภาพ/หมู่ฟังชันก์พื้นผิว การดูดซับ/อาร์กอน/เอทิลีน/เอทานอล/แกรไฟต์/การเปลี่ยนแปลงของการเปียก

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ศึกษาการพัฒนารูพรุนและการเกิดหมู่ฟังชันก์ของถ่านกัมมันต์ระหว่างการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การเพิ่มของปริมาณหมู่ฟังชันก์ด้วยการออกซิไดส์ด้วยอากาศและพฤติกรรมการเปียกของของไหลบนพื้นผิวคาร์บอนแบบระนาบ โดยงานวิจัยแบ่งเป็นสี่ส่วน งานวิจัยส่วนแรกศึกษาการพัฒนารูพรุนและการเกิดหมู่ฟังชันก์ของถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์จากไม้ไผ่โดยการกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมได้มีสัดส่วนของรูพรุนขนาดเล็กมากกว่า 85% ส่วนสมบัติความพรุน (พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน) ของถ่านกัมมันต์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของการกระตุ้นเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 850 ถึง 950 องศาเซลเซียส ในขณะอุณหภูมิกระตุ้นที่ 950 ถึง 1000 องศาเซลเซียส สมบัติความพรุนมีค่าลดลง เนื่องจากการยุบรวมของรูพรุนขนาดเล็กที่อยู่ใกล้กัน การเพิ่มขึ้นของเวลากระตุ้นในช่วง 60 ถึง 90 นาที ทำให้สมบัติความพรุนเพิ่มมากขึ้นในลักษณะเชิงเส้น แต่เมื่อเวลาของการกระตุ้นเพิ่มจาก 90 ถึง 120 นาที สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์มีค่าลดลง นอกจากนั้นยังพบว่าอุณหภูมิคาร์บอไนเซชั่นมีผลต่อจำนวนของจุดว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชั่นในขั้นตอนการกระตุ้นอีกด้วย ในส่วนของหมู่ฟังชันก์บนถ่านกัมมันต์นั้น ทั้งหมู่กรดและหมู่เบสได้เกิดการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการกระตุ้นเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ดี ปริมาณของหมู่ฟังชันก์มีแนวโน้มลดลงเมื่อถ่านถูกกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงและใช้เวลานาน (> 950 องศาเซลเซียสและ > 90 นาที) เพราะหมู่ฟังชันก์ถูกทำลายภายใต้อุณหภูมิกระตุ้นที่สูง ข้อมูลสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์และปริมาณหมู่ฟังชันก์ได้ถูกนำมาสร้างเป็นความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติความพรุนและปริมาณหมู่ฟังชันก์ โดยเป็นฟังชันก์กับอุณหภูมิคาร์บอไนเซชั่น อุณหภูมิกระตุ้นและเวลากระตุ้นเช่นเดียวกัน

สำหรับงานในส่วนที่สอง ถ่านกัมมันต์สองตัวอย่างถูกเลือกจากงานในส่วนแรกเพื่อนำมาเพิ่มความเข้มข้นของหมู่ฟังชันก์ในถ่ามกัมมันต์โดยการออกซิไดส์ด้วยอากาศที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลาตั้งแต่ 240 ถึง 4320 นาที จากผลการทดลองพบว่าจำนวนของหมู่ฟังชันก์เพิ่มขึ้น

ตามการเพิ่มขึ้นของเวลาที่ใช้ออกซิไดส์ โดยรวมถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากชาร์ที่อุณหภูมิคาร์บอไนซ์ 400 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที มีการเรียงลำดับของปริมาณหมู่กรดที่เกิดขึ้นดังนี้ หมู่ฟีนอลิก > หมู่คาร์บอกซิลิก > หมู่แลคโทนิก สำหรับถ่านกัมมันต์ซึ่งเตรียมจากชาร์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส นาน 90 นาที มีการเรียงลำดับดังนี้ หมู่คาร์บอกซิลิก > หมู่ฟีนอลิก > และหมู่แลคโทนิก ความแตกต่างของความเข้มข้นของหมู่กรดนี้อาจเกิดจากจำนวนของจุดว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสำหรับถ่านชาร์ที่ได้จากการคาร์บอไนซ์ที่ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 90 นาทีนั้นมีมากกว่าของถ่านชาร์ที่ได้จากการคาร์บอไนซ์ที่ 400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 90 นาที

ในส่วนที่สามของการศึกษาการดูดซับของเอทิลีนบนพื้นผิวคาร์บอนแบบเรียบ โดยใช้แบบจำลองโมเลกุลของเอทิลีนแบบไม่มีประจุและแบบที่มีประจุ พบว่าแบบจำลองของโมเลกุลเอทิลีนที่มีประจุสามารถอธิบายสมดุลวัฏภาคไอและของเหลว และการดูดซับของเอทิลีนบนพื้นผิวแกรไฟต์ได้ดีกว่าแบบจำลองที่ไม่มีประจุ จากนั้นแบบจำลองโมเลกุลที่มีประจุถูกนำไปสร้างแผนภูมิแบบเปียกของเอทิลีนในวัฏภาคการดูดซับบนพื้นผิวคาร์บอนแบบระนาบ ซึ่งแผนภูมินี้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปียก และแรงดึงดูดของพื้นผิวคาร์บอน แผนภูมินี้ถูกแบ่งเป็นสามส่วนคือ สถานะไม่เปียก (Non-wetting) เปียกแบบไม่สมบูรณ์ (Incomplete wetting) และเปียกแบบสมบูรณ์ (Complete wetting) จากผลการจำลองพบว่าการเปลี่ยนแปลงการเปียกของเอทิลีนบนพื้นผิวคาร์บอนขึ้นอยู่กับตัวแปรสำคัญสามตัวคือ ค่าความร้อนการดูดซับที่ความหนาแน่นต่ำ แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของเอทิลีน และความผันผวนทางความร้อนของระบบ

สำหรับงานในส่วนที่สี่ เป็นการจำลองการดูดซับของเอทานอลบนพื้นผิวแกรไฟต์ ผลการจำลองพบว่าที่อุณหภูมิ 190 เคลวิน เอทานอลดูดซับบนพื้นผิวแกรไฟต์ได้เพียง 1:4 ชั้นของเอทานอลที่ความดันอิ่มตัว เป็นเพราะว่าหมู่ CH_3 และ CH_2 ในโมเลกุลเอทานอลเกาะติดแบบราบไปกับพื้นผิวแกรไฟต์ ในขณะที่หมู่ OH นั้นยื่นขึ้นมาจากพื้นผิวแกรไฟต์เพื่อสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างชั้นการดูดซับแรกและชั้นที่สอง จากนั้นเมื่ออุณหภูมิการดูดซับถูกเพิ่มขึ้นไปถึง 298 เคลวิน ทำให้โมเลกุลของเอทานอลสามารถหมุนตัวอย่างอิสระ ปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดการดูดซับมากกว่าสองชั้นบนพื้นผิวแกรไฟต์ที่ความดันอิ่มตัว เพราะว่าโมเลกุลของเอทานอลสามารถแบ่งปันพันธะไฮโดรเจนระหว่างชั้นที่หนึ่งและสอง และระหว่างชั้นที่สองและสาม ปรากฏการณ์การเปียกบนพื้นผิวแกรไฟต์ของเอทานอลนั้นพึ่งพาความผันผวนทางความร้อนค่อนข้างมาก เพราะแรงกระทำระหว่างเอทานอลและพื้นผิวแกรไฟต์นั้นมีค่าน้อยมาก

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา Krittamet P.

ปีการศึกษา 2564 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Chaiyot J.

KRITTAMET PHOTHONG : PORE DEVELOPMENT AND SURFACE FUNCTIONAL GROUPS FORMATION DURING CO_2 ACTIVATION OF BAMBOO-BASED ACTIVATED CARBON AND THE SIMULATION STUDY FOR WETTING BEHAVIOR OF FLUIDS ON A PLANAR CARBON SUBSTRATE. THESIS ADVISOR : PROF. CHAIYOT TANGSATHITKULCHAI, Ph.D., 238 PP.

Keywords : Bamboo/Carbonization temperature/Activated carbon/Physical activation/Surface functional groups/Adsorption/Argon/Ethylene Ethanol/Graphite/Wetting transition

This thesis aims to study the development of pore and the formation of surface functional groups during CO_2 activation, the increase in the amount of surface functional groups, and fundamental of the wetting behaviour of fluids on a planar carbon substrate. There are four parts for this thesis work. The first part is the study of pore development and formation of surface functional groups in activated carbon derived from bamboo by a two-step activation under CO_2. The obtained results indicate that the activated carbon produced from bamboo contains mostly micropore (> 85%). The porous properties of activated carbon increased with the increase of activation temperature from 850 to 950°C, but tended to decrease at higher temperatures from 950 to 1000°C. The latter effect was due possibly by the merging of neighbouring micropores at increasing char burn-off. The increase in activation time from 60 to 90 min showed an increase in the porous properties of activated carbon but the porous properties dropped when the activation time increased from 90 to 120 min. It was also found that the carbonization temperature had a definite effect on the porous properties of activated carbon by the difference in the number of active sites for CO_2 activation during the activation process. The amount of surface functional groups (acidic and basic groups) varied during carbonization and activation processes. There was a tendency for the number of surface groups to decrease at high activation temperature and long activation time (> 950°C and > 90 min). The Empirical correlations were developed to predict the change in porous properties and the number of surface functional groups as functions of carbonization temperature, activation temperature, and activation time.

For the second part, the selected activated carbon samples from the preparation part were oxidized by air at a fixed temperature of 250°C with oxidizing times varying from 240 to 4320 min. The results showed that the number of surface groups increased with the increase of oxidizing time. The concentrations of acidic groups are in the following order: phenolic > carboxylic > lactonic for the activated carbons derived from char carbonized at 400°C and 90 min. For activated carbons prepared from char carbonized at 500°C and 90 min provided the amounts of acidic groups in the following order: carboxylic > phenolic > lactonic. The difference in the distribution of surface groups could be attributed to the differing amounts and compositions of the heteroatoms on the carbon surfaces.

The third part of this thesis is concerned with the presence of ethylene in the adsorbed phase on a planar carbon substrate. Two potential models of ethylene were employed to simulate the adsorption of ethylene on a planar substrate. The model which accounts for partial charges can correctly describe the experimental data. Then, the model containing partial charges was further utilized to construct the wetting map of ethylene on a planar carbon substrate. The wetting map shows the relationship between the wetting temperature (T_w) of ethylene and the difference in substrate affinities (D^*). The obtained wetting map can be separated into three zones, non-wetting, incomplete wetting, and complete wetting.

For the final part, the adsorption of ethanol on a graphite substrate was studied by the simulation. The results showed that at 190 K, there are only 1.4 layers of ethanol in the adsorbed phase on a graphite substrate at P_0. The CH_3 and CH_2 groups of ethanol in the first layer only lie flat to the graphite surface while the OH groups point away from the graphite surface to create the hydrogen bonding between the first and the second layer. When the temperature increases to 298 K, the adsorption of ethanol beyond two layers can be observed at P_0. The thermal fluctuation allows molecules of ethanol to rotate freely, thus allowing the hydrogen bonding between OH groups in the second and the third layer to be formed. The wetting transition of ethanol relies heavily upon the thermal fluctuation.

School of Chemical Engineering
Academic Year 2021

Student's Signature Krittamet P.
Advisor's Signature Chaiyot