

การศึกษาการทดลองและการจำลองระดับโมเลกุลในการดูดซับแก๊ส  
คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ด้วยไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่  
สังเคราะห์จากต้นพริก



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2566

EXPERIMENTAL AND MOLECULAR SIMULATION STUDY OF  
CARBON DIOXIDE ADSORPTION IN NITROGEN AND SULFUR CO-  
DOPED BIOCHAR SYNTHESIZED FROM CHILI STEM



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering

Suranaree university of Technology

Academic Year 2023

การศึกษาการทดลองและการจำลองระดับโมเลกุลในการดูดซับแก๊ส  
คาร์บอนไดออกไซด์ด้วยถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ด้วยไนโตรเจนและซิลเฟอร์ที่  
สังเคราะห์จากต้นพริก


มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้ให้นักศึกษานี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก วันทา)

ประธานกรรมการ



(รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



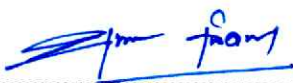
(อาจารย์ ดร.อรุณศรี นุชิตประสิทธิ์ชัย)

กรรมการ



(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร)

กรรมการ



(รองศาสตราจารย์ ดร.ยุพาพร รักษกุลพิวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รองศาสตราจารย์ ดร.พรศิริ จงกล)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

อรรรยา ดิยเวศย์: การศึกษาการทดลองและการจำลองระดับโมเลกุลในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ด้วยไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่สังเคราะห์จากต้นพริก (EXPERIMENTAL AND MOLECULAR SIMULATION STUDY OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION IN NITROGEN AND SULFUR CO-DOPED BIOCHAR SYNTHESIZED FROM CHILI STEM)

อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง, 94 หน้า.

คำสำคัญ : แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์/การดูดซับ/การเจือควบคู่ในถ่านไบโอชาร์/การจำลองระดับโมเลกุล

ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่ยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องทุกวันส่งผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศและเป็นสาเหตุหนึ่งที่ส่งผลกระทบต่อภาวะโลกร้อน ปัญหานี้กลายเป็นปัญหาระดับสากลและยังคงเป็นความท้าทายในการศึกษาและคิดค้นวิธีการลดปริมาณแก๊ส  $\text{CO}_2$  อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้น การศึกษานี้จึงศึกษาการดูดซับแก๊ส  $\text{CO}_2$  ที่อุณหภูมิ 273 K และ 298 K ในถ่านไบโอชาร์ที่สังเคราะห์จากต้นพริกซึ่งเป็นขยะชีวมวล (biowaste) ต้นพริกถูกนำมาผ่านกระบวนการคาร์บอนิเซชัน (carbonization) เพื่อผลิตถ่านไบโอชาร์ดั้งเดิม ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการปรับปรุงคุณสมบัติพื้นผิวโดยการเติมอะตอมเฮเทอโรอิม (heteroatom) เช่น ไนโตรเจน (N) และซัลเฟอร์ (S) โดยผ่านการบำบัดความร้อนร่วมกับยูเรีย (N-doped) ไทโอยูเรีย (N-S co-doped) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และอากาศ จากการศึกษาคุณสมบัติของถ่านพบว่าไม่เพียงแต่เคมีพื้นผิวเท่านั้นที่ได้รับการปรับปรุง แต่ยังส่งผลให้เกิดขั้นตอนการพัฒนารูพรุนที่เหนือชั้น (superior pore size) อีกด้วย ถ่านไบโอชาร์ที่เจือควบคู่ด้วยไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ มีความสามารถในการดูดซับแก๊ส  $\text{CO}_2$  ที่โดดเด่น แม้ว่าจะมีพื้นที่ผิวหรือปริมาตรรูพรุนที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการศึกษาอื่น ๆ ในวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องก็ตาม นอกจากนี้ ถ่านไบโอชาร์ที่ได้รับการปรับปรุง (modified biochar) ยังเผยให้เห็นจลนศาสตร์ที่รวดเร็วของการดูดซับแก๊ส  $\text{CO}_2$  และมีความคุ้มค่าในการผลิตมากกว่าถ่านไบโอชาร์ที่ไม่มีการดัดแปลง (unmodified biochar) เพื่อสนับสนุนผลการทดลองและเข้าใจคุณลักษณะของกลุ่มฟังก์ชันของเคมีพื้นผิวบนวัสดุได้ดียิ่งขึ้น งานวิจัยนี้จึงได้ทำการจำลองระดับโมเลกุลโดยใช้หลักการแกรนด์ คาโนนิคัล มอนติ คาร์โล (GCMC) เพื่อแสดงให้เห็นถึงผลกระทบของกลุ่มฟังก์ชันไนโตรเจน ซัลเฟอร์ ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุนต่อการดูดซับแก๊ส  $\text{CO}_2$  อย่างเป็นระบบ จากผลการจำลองพบว่ากลุ่มฟังก์ชันพื้นผิวเป็นปัจจัยรองที่ส่งผลกระทบต่อ การดูดซับแก๊ส  $\text{CO}_2$  ที่ช่วงความดันต่ำจนกระทั่งหมู่ฟังก์ชันเกิดการอิ่มตัวด้วยโมเลกุลของตัวดูดซับที่ความดันเท่ากับ 0.3 bar นอกจากนี้ การเพิ่มปริมาณของอะตอมซัลเฟอร์ (tuning S) สามารถช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊ส

CO<sub>2</sub> มากกว่าการปรับปริมาณอะตอมไนโตรเจน ในขณะที่ขนาดของรูพรุนเป็นปัจจัยหลักที่มีผลกระทบมากที่สุดต่อความสามารถในการดูดซับทั้งในช่วงความดันต่ำและความดันปานกลาง (สูงถึง 23 bar) ผลการจำลองแสดงให้เห็นว่าขนาดรูพรุนที่เหมาะสมที่สุดจะอยู่ในช่วง 0.66–4.0 nm ขึ้นอยู่กับความดัน ในทางกลับกันปริมาตรรูพรุนจะกลายเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการดูดซับแก๊ส CO<sub>2</sub> เมื่อความดันเพิ่มขึ้นเกิน 23 bar



สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2566

ลายมือชื่อนักศึกษา อรุณรดา พิษเวทย์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา มณฑล กษมาภักดิ์

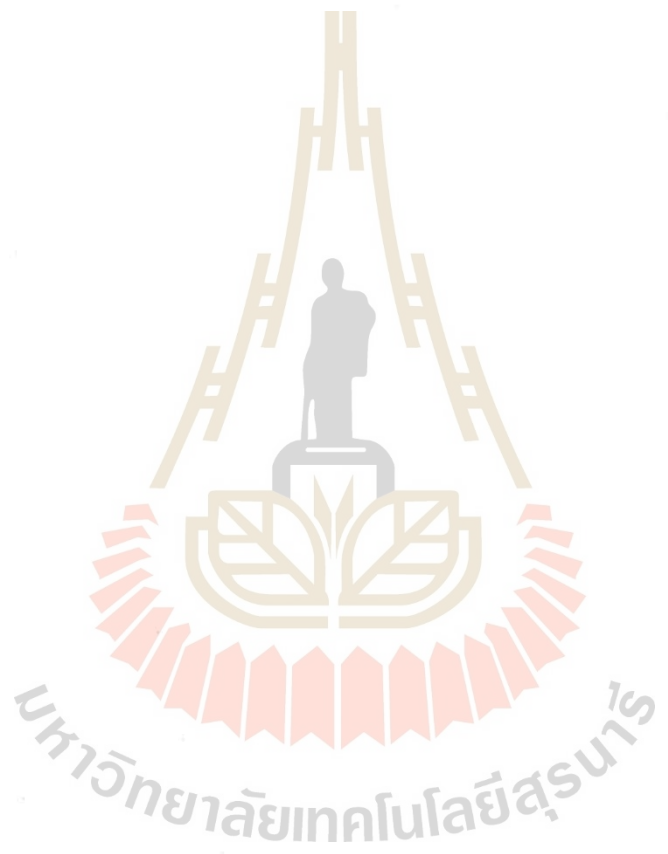
AURAWANYA TIYAWATE: EXPERIMENTAL AND MOLECULAR SIMULATION STUDY  
OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION IN NITROGEN AND SULFUR CO-DOPED  
BIOCHAR SYNTHESIZED FROM CHILI STEM

THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. NIKOM KLOMKLIANG, Ph.D., 94 PP.

Keywords : Carbon dioxide/Adsorption/Co-doped biochar/Molecular simulation

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) concentrations continue to increase every day, influencing climate change and contributing to global warming. This problem has become a global issue and continues to be a challenge to study and devise effective ways to reduce CO<sub>2</sub>. Therefore, this study investigates the adsorption of CO<sub>2</sub> at 273 K and 298 K in biochar which is synthesized from chili stems, a biowaste. Chili stem was carbonized to produce the original biochar, which is used as a starting precursor to modify the surface properties by adding heteroatoms such as nitrogen (N) and sulfur (S) via heat treatment together with urea (N-doped), thiourea (N-S co-doped), carbon dioxide, and air activations. We found that not only the surface chemistry was enhanced but also the superior pore size was improved. The N-S co-doped biochar exhibited outstanding CO<sub>2</sub> adsorption capacity, even though it had a lower surface area or pore volume compared to other studies in literature. In addition, the modified biochar revealed fast kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption and was more cost-effective for production than its unmodified biochar. To support the experimental results and better understand the characteristics of the functional groups on the material surface. We have used a grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation to systematically demonstrate the effects of N and S functional groups, pore size, and pore volume on CO<sub>2</sub> adsorption. According to the simulation results, surface functional group is the minor factor in the ability to adsorb CO<sub>2</sub> at low pressures until it is saturated with adsorbate molecules at 0.3 bar. By increasing the amount of S atoms (tuning S), CO<sub>2</sub> adsorbed amount increased rather than N tuning. While the pore size is the main factor that has the greatest impact on the adsorption capacity in both low and medium pressure ranges (up to 23 bar). The simulation results show that the optimum pore sizes are found in the range of 0.66–4.0 nm depending on the pressure. On the other hand, pore volume becomes the main

factor when the pressure is over 23 bar.



School of Chemical Engineering  
Academic Year 2023

Student's Signature Aurawong Tiyawate  
Advisor's Signature Nikom Kamkliang

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ได้ประสบความสำเร็จอย่างดีเยี่ยม เนื่องจากได้รับการให้คำปรึกษา แนะนำ และความช่วยเหลือที่ดีทั้งด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัย ขอขอบคุณผู้ที่เกี่ยวข้องทั้งบุคคล และกลุ่มบุคคลต่าง ๆ ซึ่งได้แก่ :

-รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ประจำ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ให้โอกาสทางศึกษา แนวคิด ความช่วยเหลือทุกด้าน และกำลังใจตลอดทั้งระยะเวลาการศึกษา รวมถึงคำแนะนำในการเขียนและช่วย ตรวจสอบและแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

-รองศาสตราจารย์ ดร.เล็ก วันทา หัวหน้าสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี และอาจารย์ประจำ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ คำแนะนำ คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางการเขียนวิทยานิพนธ์

-อาจารย์ ดร.อรุณศรี นุชิตประสิทธิ์ชัย อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีสุรนารี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางการ เขียนวิทยานิพนธ์

-ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภูมิวัต ผดุงบุตร อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยมหิดล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ คำปรึกษา และชี้แนะแนว ทางการเขียนวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณภาคีโครงสร้างพื้นฐานระดับชาติด้าน e-Science ที่ได้ให้ใช้โครงสร้างพื้นฐาน ทางด้านการคำนวณสมรรถนะสูง รวมถึง ระบบคอมพิวเตอร์ ระบบจัดเก็บข้อมูล เครือข่าย คอมพิวเตอร์ และฐานข้อมูล ในการสนับสนุนวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้ เอื้อเพื่อสถานที่ เครื่องมือ และวัสดุอุปกรณ์ต่าง ๆ รวมถึงบุคลากรทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือใน การใช้อุปกรณ์ และ เครื่องมือต่าง ๆ ในการทำวิจัยครั้งนี้



# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ .....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฌ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย .....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	6
<b>2 ปรัชญาวรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง</b> .....	<b>7</b>
2.1 บทบาทของพริกในประเทศไทย .....	7
2.2 วัสดุดูดซับ.....	8
2.3 กระบวนการดูดซับ .....	14
2.4 กระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ .....	15
2.5 การศึกษาปรากฏการณ์ถ่ายโอนมวลสารของการดูดซับ.....	18
2.6 การจำลองโดยใช้หลักการแกรนด์คานอนิคัล มอนติ คาร์โล (GCMC).....	20
<b>3 วิธีดำเนินการวิจัย</b> .....	<b>25</b>
3.1 บทนำ .....	25
3.2 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง .....	25
3.2.1 อุปกรณ์การทดลอง.....	25

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2.2	การสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์ .....	26
3.2.3	การปรับปรุงคุณภาพถ่านไบโอชาร์ .....	26
3.2.4	การวิเคราะห์คุณสมบัติถ่าน .....	30
3.2.5	การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ .....	36
3.3	ขั้นตอนการจำลองโดยใช้หลักการ GCMC .....	37
<b>4</b>	<b>ผลการวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปรายผล .....</b>	<b>43</b>
4.1	คุณสมบัติทั่วไปของถ่าน .....	43
4.2	คุณสมบัติความเป็นรูพรุนของถ่าน .....	45
4.3	คุณสมบัติเคมีพื้นผิวของถ่าน .....	49
4.4	การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ .....	53
4.5	การศึกษาวงจรถ่านในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ .....	59
4.6	จลนพลศาสตร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ .....	60
4.7	ผลการจำลองด้วยแบบจำลอง GCMC .....	62
<b>5</b>	<b>สรุปและข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>69</b>
5.1	สรุปผลการทดลอง .....	60
5.2	สรุปผลการจำลองด้วยหลักการ GCMC .....	70
5.3	ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป .....	70
	รายการอ้างอิง .....	71
	ภาคผนวก .....	81
	ภาคผนวก ก .....	81
	ภาคผนวก ข .....	92
	ประวัติผู้เขียน .....	94

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเจือไนโตรเจน.....	11
2.2	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซิลเฟอร์.....	13
2.3	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	16
2.4	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้แบบจำลอง GCMC.....	17
3.1	พารามิเตอร์ของโมเลกุลคาร์บอนไดออกไซด์.....	37
3.2	พารามิเตอร์ของโมเลกุลในแผ่นหุ้มฟังก์ชันแกรฟีน.....	38
4.1	องค์ประกอบธาตุร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%)..... ของถ่านไบโอชาร์ และถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจน (Char และ Char-U)	43
4.2	องค์ประกอบธาตุร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%)..... ของถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ไนโตรเจน-ซิลเฟอร์ (NS1 NS3 NSC1 และ NSC2)	44
4.3	ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในงานวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (1 bar).....	55
4.4	ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลแรกเริ่มของถ่านทั้งหมด.....	61
4.5	กระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนแผ่นแกรฟีนที่มีหุ้มฟังก์ชัน..... ในรูพรุนขนาด 1 nm ที่อุณหภูมิ 273 K (ความดัน =1 bar)	66

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	พื้นที่ปลูกพริกในจังหวัดมหาสารคามที่ใช้ในงานวิจัย.....	7
2.2	มุมมองการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนของแกรไฟต์ (GRAPHITE).....	8
2.3	การวางตัวของหมู่ฟังก์ชันที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวคาร์บอน.....	10
2.4	การวางตัวของหมู่ฟังก์ชันที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวคาร์บอน .....	12
2.5	องค์ประกอบของกระบวนการดูดซับ.....	14
2.6	แผนภาพพลังงานที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลมีระยะห่างต่าง ๆ.....	18
2.7	การเคลื่อนที่ของโมเลกุลในกระบวนการดูดซับ .....	19
2.8	แผนภาพการถ่ายโอนมวลสารผ่านวัสดุดูดซับที่มีสัณฐานแบบแผ่น (SLAB SHAPE).....	19
2.9	แผนภาพระบบ 2 VOLUME MEASUREMENT (2V SYSTEM).....	21
2.10	แผนภาพการประยุกต์ใช้ระบบ 2V SYSTEM ในการออกแบบการจำลอง.....	21
2.11	แผนภาพการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในรูพรุน.....	22
3.1	การเตรียมวัสดุดิบตั้งต้น (ต้นพริก).....	26
3.2	ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านไปโอซาร์.....	27
3.3	แผนภาพการสังเคราะห์ถ่านไปโอซาร์.....	27
3.4	ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านไปโอซาร์เจือไนโตรเจนโดยใช้ยูเรีย.....	28
3.5	ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านไปโอซาร์เจือควบคูนไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน โดยใช้ไทโอยูเรีย	29
3.6	ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านไปโอซาร์เจือควบคูนไนโตรเจน-ซัลเฟอร์..... ภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ไทโอยูเรีย	30
3.7	ขั้นตอนการวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคบีอีที .....	31
3.8	เครื่องมือ Micromeritic ASAP 2020 plus .....	32
3.9	(a) แผนภาพการทำงานของเครื่องมือ FTIR .....	33
	(b) เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR รุ่น TENSOR 27	
3.10	(a) แผนภาพการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ.....	34
	(b) เครื่องมือวิเคราะห์ LECO CHN/S 628 series	

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.11	แผนภาพการทำงานการวิเคราะห์คุณสมบัติเคมีของพื้นผิววัสดุด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS)..... 35
3.12	แผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ..... 35
3.13	ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ..... 36
3.14	(a) atomistic solid model ..... 38 (b) functionalized graphene model
3.15	แผนภาพการทำงานด้วยหลักการ GCMC..... 40
3.16	ตัวอย่างไฟล์สำหรับการจำลอง GCMC ..... 40
3.17	ตัวอย่างการเตรียมการส่งการจำลองผ่านโปรแกรม Win SCP ..... 41
3.18	ตัวอย่างการใช้คำสั่งในโปรแกรม PuTTY เพื่อเริ่มการจำลอง..... 42
3.19	ตัวอย่างไฟล์ผลลัพธ์ที่ได้จากการจำลอง..... 42
4.1	ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K..... 45
4.2	การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของวัสดุดูดซับ ..... 46
4.3	ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของวัสดุดูดซับ ..... 47 (a) Char (b) Char-U (c) NS1 (d) NS3 (e) NSC1 และ (f) NSC2
4.4	หมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างถ่านทั้งหมดด้วยเทคนิค FT-IR ..... 49
4.5	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่วิเคราะห์ด้วยสเปกตรัมของ N 1s (a) Char (b) Char-U (c) NS1 (d) NS3 (e) NSC1 (f) NSC2
4.6	ชนิดหมู่ฟังก์ชันของไนโตรเจนบนพื้นผิวของถ่านทุกชนิด..... 51
4.7	ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่วิเคราะห์ด้วยสเปกตรัมของ S 2p ..... 52 (a) Char (b) Char-U (c) NS1 (d) NS3 (e) NSC1 (f) NSC2
4.8	ชนิดหมู่ฟังก์ชันของซัลเฟอร์บนพื้นผิวของถ่านทุกชนิด..... 53
4.9	ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งแบบเชิงเส้นและลอกการิทึม..... 54 (a) อุณหภูมิ 273 K (b) อุณหภูมิ 298 K
4.10	การเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ..... 56 กับการดูดซับบนวัสดุดูดซับของงานวิจัยอื่นๆ ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K
4.11	ขั้นตอนกระบวนการดูดซับที่เพิ่มขึ้นตามความดัน ..... 57
4.12	ความร้อนของการดูดซับ (isosteric heat)..... 58

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13	วัฏจักรของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนถ่าน NSC2 ที่อุณหภูมิ 298 K..... 59
4.14	ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์..... 61 ของถ่านทั้งหมดที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K
4.15	(a) ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนแบบจำลอง..... 62 วัสดุแกรไฟต์เทอมอลคาร์บอนแบล็ค (b) ความร้อนของการดูดซับ ที่อุณหภูมิ 193 K
4.16	ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกัน ..... 63 ในรูพรุนขนาด 1 nm ที่อุณหภูมิ (a) 273 K (b) 298 K
4.17	ความร้อนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกัน ..... 65 ในรูพรุนขนาด 1 nm ที่อุณหภูมิ (a) 273 K (b) 298 K
4.18	ความหนาแน่นเฉพาะที่ (local density) ในทิศทางแกน z..... 65 ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนขนาด 1 nm ที่อุณหภูมิ 273 K
4.19	(a) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์..... 66 กับขนาดของรูพรุนและปริมาตรรูพรุน (b) ขนาดรูพรุนที่เหมาะสม VS ความดัน ที่อุณหภูมิ 273 K (โมเดล B)
4.20	การเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ระหว่างโมเดล B..... 67 รูพรุนขนาด 0.75 nm และโมเดล C รูพรุนขนาด 0.80 nm ทั้งรูปแบบเชิงเส้น และแบบลอการิทึม ที่อุณหภูมิ (a) 273 K (b) 298 K
4.21	ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในโมเดล B..... 68 ที่รูพรุนขนาดต่าง ๆ (273 K)

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นหนึ่งในแก๊สเรือนกระจกที่เป็นปัจจัยสำคัญของปัญหาภาวะโลกร้อน การเปลี่ยนแปลงของสภาพภูมิอากาศ และการสลายตัวของชั้นโอโซน ปัญหาเหล่านี้มีผลกระทบโดยตรงต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม การวิวัฒนาการของโลกและการพัฒนาของอุตสาหกรรมที่ก้าวไปข้างหน้าส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นตามไปด้วยเช่นเดียวกัน แหล่งพลังงานหลักที่ตอบสนองความต้องการที่เพิ่มขึ้นนี้ คือ พลังงานจากซากพืชและซากสัตว์ที่ทับถมกันภายใต้ชั้นผิวโลก หรือเรียกว่าฟอสซิลทั้งในรูปแบบน้ำมัน แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน พลังงานเหล่านี้มีสสารคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักซึ่งเป็นแหล่งให้พลังงานหลักที่ช่วยขับเคลื่อนการดำรงชีวิตของมนุษย์มาอย่างยาวนาน เช่น พลังงานไฟฟ้าที่ใช้ภายในบ้านเรือน พลังงานที่ใช้สำหรับยานพาหนะ แต่กลับกันนั้นยังเป็นแหล่งของการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้มีปริมาณเพิ่มขึ้นในชั้นบรรยากาศและยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเช่นเดียวกัน (Albo, 2010, Heydari-Gorji, 2011, Pan, 2012, Suganthi, 2012, Yu, 2012, Shafeeyan, 2015, Agency, 2023) เทคโนโลยีการดูดซับ (adsorption) ถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการลดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยหลักการที่เข้าใจง่ายและมีการสูญเสียพลังงานที่ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ๆ เช่น การดูดซึมโดยใช้สารละลายเอมีน (absorption by amine scrubbing) การแยกเมมเบรน (membrane separation) และวิธีการแช่แข็ง (cryogenic) ทำให้มีการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อย่างต่อเนื่องด้วยวัสดุดูดซับ (adsorbent) ที่แตกต่างกันออกไป เช่น ถ่านกัมมันต์ (ACs) โมเลกุลตาข่าย (molecular sieves) วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal organic frameworks : MOFs) วัสดุรูพรุนพอลิเมอร์ โดยวัสดุที่กล่าวไปข้างต้นเป็นวัสดุที่มีรูพรุนทั้งสิ้น (porous material) (Houshmand, 2013, Yang, 2016, Serafin, 2021) ถ่านกัมมันต์เป็นตัวเลือกตัวดูดซับที่ดี เนื่องจากมีราคาถูก ส่งเคราะห์ได้ง่าย สามารถสังเคราะห์จากวัสดุชีวมวลที่เหลือทิ้งได้ และยังมีคุณสมบัติอื่น ๆ เช่น โครงสร้างที่เสถียร ทนต่อความร้อนและความชื้นได้ดี มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่สูง แต่ไม่เพียงคุณสมบัติทางกายภาพเท่านั้นที่สำคัญต่อการดูดซับ คุณสมบัติทางเคมี เช่น หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับก็สำคัญเช่นกัน (Pevida, 2008, Wahby, 2010, Bezerra, 2011, Plaza, 2011, Balsamo, 2013, Bai, 2015, Yang, 2016) ด้วยคุณสมบัติข้างต้นที่เป็นแนวทางให้งานวิจัยนี้มีความสนใจในการ

เลือกใช้ถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์จากต้นพริกซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรที่มีอยู่มากในประเทศไทยเป็นตัวดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Balsamo, 2014, Sánchez-Sánchez, 2014, Bolotov, 2018, Saha, 2019, Dilokekunakul, 2020, Raganati, 2021, Buckingham, 2022, Gunawardene, 2022, Maneewong, 2022) การเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยการเพิ่มอะตอมวิวิธพันธ์ (heteroatom) เช่น ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ได้กลายเป็นกลยุทธ์ที่ได้รับความนิยมอย่างมาก อีกทั้งการเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ลงในวัสดุดูดซับยังได้รับความนิยมจากความสามารถในการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่เป็นเอกลักษณ์ลงในโครงสร้างคาร์บอน (Saha, 2017, Sun, 2017, Ma, 2022) เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นกรดแก๊ส (acidic gas) ที่มี quadrupole moment ซึ่งสามารถสร้างแรงดึงดูดกับอะตอมที่เป็นมีความเป็นเบส และมีความสามารถเป็นขั้วได้ (polarizability) เช่น ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ (Graham, 1989, Chen, 2014, Sethia, 2015, Abdulrasheed, 2018, Dilokekunakul, 2020) หมู่ฟังก์ชันที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบนั้นสามารถสร้างตำแหน่งพื้นฐานของลูอิสที่สร้างปฏิกริยาระหว่างกรด-เบสที่แข็งแรง ในขณะที่เดียวกันก็สามารถสร้างแรงดึงดูดควอดราโพล (quadrupole) กับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ด้วย ในส่วนของหมู่ฟังก์ชันที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบนั้นสามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับผ่านประจุลบที่สูง (high negative charge) ของออกซิเจนในกลุ่มฟังก์ชันซัลเฟอร์ที่ถูกออกซิไดซ์ (oxidized sulfur functional group) และสามารถสร้างพันธะกับโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ได้อีกด้วย กลยุทธ์การเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์คู่นี้แสดงให้เห็นถึงศักยภาพที่สำคัญในการยกระดับประสิทธิภาพการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวัสดุดูดซับคาร์บอนได้เป็นอย่างดี (Seema, 2014, Shi, 2021, Cui, 2023) ก๊าซแอมโมเนีย เมลามีน และยูเรียเป็นแหล่งไนโตรเจนทั่วไปที่สามารถนำไปใช้ในการเจือลงในวัสดุคาร์บอนได้ อย่างไรก็ตาม การจัดการก๊าซแอมโมเนียระหว่างการใช้งานอาจทำได้ยากกว่าและอาจต้องใช้อุปกรณ์พิเศษที่มีราคาสูง ยูเรีย (urea :  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) นั้นเป็นสารเคมีที่ประกอบด้วยไนโตรเจน ซึ่งสามารถสลายตัวเพื่อปล่อยไนโตรเจนได้ง่ายและสามารถควบคุมการทำงานได้หลายช่วง อุณหภูมิ (Han, 2019, Al-Hajri, 2022) ไทโอยูเรีย (thiourea :  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ) ก็มีลักษณะการทำงานที่คล้ายกับยูเรีย คือ เป็นสารเคมีในรูปแบบของแข็งซึ่งมีทั้งอะตอมของไนโตรเจนและซัลเฟอร์อยู่ในโครงสร้าง อีกทั้งยังมีราคาถูก และสามารถเพิ่มไนโตรเจนและซัลเฟอร์ลงบนพื้นผิวคาร์บอนได้เมื่อสลายตัว (Ma, 2022, Shao, 2022, Cui, 2023) อย่างไรก็ตาม ปริมาณของไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ที่สูงนั้นไม่ได้ยืนยันความสามารถการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงขึ้น เพราะยังคงมีปัจจัยอื่นอีกเช่นกันที่ส่งผลต่อปริมาณการดูดซับ เช่น วิธีการการเติมหมู่ฟังก์ชัน (immobilization) ชนิดของหมู่ไนโตรเจนและซัลเฟอร์ และการวางตัวของหมู่ฟังก์ชัน (configuration) บนพื้นผิวคาร์บอนด้วย นอกจากนี้ การวิจัยก่อนหน้านี้รายงานว่ากลุ่มฟังก์ชันบนพื้นผิววัสดุดูดซับมีความสำคัญต่อการดูดซับ



แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เฉพาะช่วงความดันต่ำ (low pressure) และเมื่อความดันเพิ่มขึ้นอีก กลุ่มฟังก์ชันบนพื้นผิววัสดุดูดซับจะถูกปกคลุมไปด้วยโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเกิดการอิ่มตัว (saturated) ส่งผลให้อัณฐานวิทยาของรูพรุน (pore morphology) และโครงข่าย (topology) กลายเป็นปัจจัยสำคัญในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Song, 2014, Li, 2015, Dilokekunakul, 2020) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง กับรูพรุนขนาดเล็ก (narrow micropore) ( $< 1$  nm) เป็นที่ทราบกันดีว่าช่วยเพิ่มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เนื่องจากทำให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นและระยะห่างระหว่างผนังของรูพรุนที่แคบ (confinement effects) ส่งผลให้ทำให้สามารถสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับพื้นผิวคาร์บอนได้เป็นอย่างดี (Dilokekunakul, 2020, Cui, 2022, Cao, 2023) ไม่เพียงแต่ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นตัวบ่งชี้ถึงข้อดีของวัสดุดูดซับเท่านั้น แต่ยังรวมถึงอัตราการดูดซับ (rate of adsorption) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสาร (mass diffusivity) ยังมีความสำคัญต่อการตัดสินใจเลือกใช้วัสดุดูดซับแต่ละชนิดอีกด้วย (Maneewong, 2022, Khoshraftar, 2023)

อย่างไรก็ตาม การศึกษาเชิงการทดลองเพียงอย่างเดียวนั้นไม่เพียงพอที่จะอธิบายและจำแนกผลกระทบแต่ละชนิดต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เช่น ผลกระทบจากการเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ ผลกระทบจากความกว้างของรูพรุน และปริมาตรของรูพรุนออกจากกันได้อย่างชัดเจน ดังนั้น งานวิจัยจำนวนมากจึงให้ความสนใจกับศึกษาผลกระทบต่าง ๆ ด้วยการจำลอง GCMC และพลศาสตร์โมเลกุล (molecular dynamics : MD) มากยิ่งขึ้น การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนของกราฟิต์ด้วยการจำลอง GCMC ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (density functional theory : DFT) และการจำลอง MD รายงานว่าปริมาณของ N และ S สามารถเพิ่มประสิทธิภาพและปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ (Dang, 2017, Li, 2017) นอกจากนี้ ขนาดของรูพรุนยังส่งผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยให้ผลลัพธ์ที่แตกต่างกันในช่วงความดันที่แตกต่างกันออกไป (Chen, 2021) จากการศึกษาผลกระทบจากขนาดของรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิววัสดุนั้นต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าผลกระทบจากขนาดของรูพรุนเป็นผลกระทบหลัก (major effect) ในขณะที่ผลของหมู่ฟังก์ชันนั้นเป็นผลกระทบรอง (minor effect) ต่อกระบวนการดูดซับในสถานะเฉพาะ (Dilokekunakul, 2020) อย่างไรก็ตาม ตามความรู้ที่ดีที่สุดของเรานั้นยังไม่มีการศึกษาที่รายงานความสัมพันธ์ระหว่างขนาดรูพรุนที่เหมาะสมที่สุด (optimum pore width) กับความดันสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนกราฟิต์ (graphitic pore)

ความเป็นไปได้เหล่านี้ผลักดันความพยายามของการศึกษาครั้งนี้ในการสังเคราะห์วัสดุดูดซับจาก "ต้นพริก" ซึ่งเป็นวัสดุชีวมวลเหลือทิ้งทางการเกษตรซึ่งมีอยู่อย่างมากในประเทศไทย และนำมาทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ที่ความดัน 1 bar เพื่อการดูดซับ

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อย่างมีประสิทธิภาพ กระบวนการกระตุ้นทางเคมีด้วยการเจือไนโตรเจนและการเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์โดยใช้สารยูเรียและไทโอยูเรียควบคู่กับการบำบัดด้วยความร้อนและการกระตุ้นทางกายภาพเพื่อปรับเปลี่ยนคุณสมบัติพื้นผิวและพัฒนาความเป็นรูพรุนของถ่านไบโอชาร์ดั้งเดิมที่สังเคราะห์จากต้นพริก นอกจากนี้เรายังรวมแนวทางการจำลอง GCMC ในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายในรูพรุนแบบร่อง (slit pore) ภายใต้เงื่อนไขการดูดซับเดียวกันกับการทดลองเพื่ออธิบายกลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์รูและเพื่อศึกษาผลกระทบจากขนาดรูพรุน ปริมาตรรูพรุน หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว และการกระจายความร้อนอย่างเป็นระบบ และนำผลที่ได้จากการจำลองมาเปรียบเทียบและอธิบายผลที่เกิดขึ้นในการทดลอง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จัดทำการศึกษาสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์จากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรเพื่อทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่มากในชั้นบรรยากาศและส่งผลกระทบต่อปัญหาภาวะโลกร้อนอย่างที่กำลังในข้างต้น โดยแบ่งจุดประสงค์ย่อยได้ดังนี้

- 1) เพื่อสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์จากต้นพริกที่เป็นวัสดุชีวมวลที่เหลือทิ้งทางการเกษตรภายในประเทศไทย
- 2) เพื่อปรับปรุงคุณภาพพื้นผิวถ่านไบโอชาร์ที่ผลิตได้ด้วยการเจือไนโตรเจน และการเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์
- 3) เพื่อศึกษาความสามารถของถ่านไบโอชาร์ที่สังเคราะห์ต่อไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
- 4) ศึกษาอิทธิพลของขนาดความกว้างของรูพรุนของไบโอชาร์ และชนิดของหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนถ่านไบโอชาร์โดยใช้แบบจำลอง GCMC

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

เนื่องด้วยการทดลองมีข้อจำกัดบางส่วนที่ไม่สามารถจำแนกผลกระทบของคุณสมบัติต่าง ๆ ของถ่านไบโอชาร์ต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ดังนั้นการศึกษาโดยใช้แบบจำลองระดับโมเลกุลด้วยหลักการ GCMC นั้นสามารถทำให้เข้าใจกลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระดับโมเลกุลได้ดียิ่งขึ้น โดยสามารถใช้ศึกษาผลกระทบของขนาดของรูพรุน และผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวคาร์บอนได้อย่างเป็นระบบ ซึ่งไม่สามารถอธิบายได้ด้วยการทดลอง ดังนั้นการวิจัยถูกแบ่งการดำเนินการออกเป็น 3 ส่วน คือ 1) การสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์และการปรับปรุงคุณภาพของถ่านไบโอชาร์ 2) การศึกษาไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ 3) การจำลอง GCMC

### 1.3.1 การสังเคราะห์และการปรับปรุงคุณภาพของถ่านไบโอชาร์

นำต้นพริกจากจังหวัดมหาสารคามที่ตากแห้งแล้ว และทำให้มีขนาดในช่วง 20-30 mesh มาทำการคาร์บอนในเซชันที่อุณหภูมิ 873 K ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 hr เพื่อให้ได้ถ่านไบโอชาร์ดั้งเดิม (original biochar) โดยในงานวิจัยนี้จะเรียกว่า Char และเพื่อศึกษาคุณสมบัติของไนโตรเจนและซัลเฟอร์บนพื้นผิวคาร์บอน ถ่าน Char ถูกนำมาผสมกับยูเรียแบบแห้งในอัตราส่วน 1 : 1 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 623 K ภายใต้การไหลของอากาศเป็นเวลา 1 hr เพื่อทำการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีไนโตรเจนบนพื้นผิวของถ่านไบโอชาร์หรือเรียกว่าการเจือไนโตรเจน อีกทั้งงานวิจัยนี้ยังสนใจในการปรับปรุงคุณภาพถ่านไบโอชาร์ โดยการเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์พร้อมกันในครั้งเดียว โดยเริ่มจากการนำถ่าน Char มาผสมกับไทโอยูเรียแบบแห้งที่อัตราส่วน 1 : 1 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการกระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 1123 K เป็นเวลา 1 ถึง 3 hr และหลังจากนั้นทำการบำบัดด้วยความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 573 K ภายใต้การไหลของอากาศเป็นเวลา 1 hr โดยตัวอย่างที่กระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนในงานวิจัยนี้จะเรียกว่า NS<sub>x</sub> และตัวอย่างที่กระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในงานวิจัยนี้จะเรียกว่า NSC<sub>x</sub> โดยที่ x หมายถึง ระยะเวลาการกระตุ้นในหน่วยชั่วโมง

### 1.3.2 การศึกษาไอโซเทอมและจลนพลศาสตร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ถ่านทั้งหมดในงานวิจัยนี้ถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติทั้งทางกายภาพ และทางเคมี เพื่อใช้ในการอธิบายผลกระทบที่เกิดขึ้นต่อไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคบีอีที (BET surface and pore analyzer) เครื่องมือวิเคราะห์ชนิดและปริมาณสารโดยใช้แสงอินฟราเรด (Fourier-transform infrared spectroscopy : FTIR) เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (Element analyzer) เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติเคมีของวัสดุ (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) และเครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope : FESEM) การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 1 bar อุณหภูมิ 273 และ 298 K ใช้เครื่องมือ micromeritics ASAP 2020 plus เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของถ่านต่อไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยก่อนการดูดซับถ่านจะถูกคายแก๊ส (degas) ที่อุณหภูมิ 573 K เป็นเวลา 6 hr ก่อนการดูดซับเสมอ และเพื่อทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว (Homogeneous solid model) ผ่านวัสดุดูดซับที่มีสัณฐานแบบแผ่น (slab shape) ถูกนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล (mass diffusivity) ทั้งสองอุณหภูมิที่ทำการทดลอง

### 1.3.3 การจำลอง GCMC

การจำลองในงานวิจัยนี้ใช้หลักการ GCMC เพื่ออธิบายกลไกการดูดซับในระดับ

โมเลกุลและจำแนกผลกระทบต่างๆที่มีผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ มีการออกแบบความกว้างของรูพรุนให้มีขนาดระหว่าง 0.56 ถึง 5.00 nm เพื่อให้ครอบคลุมขนาดของรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) และรูพรุนขนาดปานกลาง (mesopore) ซึ่งใช้ศึกษาผลกระทบจากขนาดของรูพรุน และเพื่อศึกษาบทบาทของไนโตรเจนและซิลเฟอร์จึงมีการออกแบบพื้นผิวของรูพรุนเป็น 5 แบบคือ (1) Model A (N3) : พื้นผิวแกรฟีนที่มี N เป็นองค์ประกอบเท่านั้น (2) Model B (N2S1) : พื้นผิวแกรฟีนที่มี N 2 อะตอม และ S 1 อะตอม เป็นองค์ประกอบ (3) Model C (N1S2) : พื้นผิวแกรฟีนที่มี N 1 อะตอมและ S 2 อะตอม เป็นองค์ประกอบ (4) Model D (S3) : พื้นผิวแกรฟีนที่มี S เป็นองค์ประกอบเท่านั้น และ (5) แกรฟีนแบบไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (perfect) โดยการจำลองจะเกิดขึ้นบนแบบจำลองรูพรุนแบบร่อง (slit pore) ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ที่ความดัน 1 bar เช่นเดียวกันกับการทดลอง

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา

- 1) เพื่อช่วยลดขยะและเพิ่มมูลค่าให้กับวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรโดยการนำมาผลิตเป็นวัสดุดูดซับสำหรับการกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
- 2) สามารถนำไปต่อยอดเพื่อผลิตนวัตกรรมที่สามารถช่วยกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- 3) สามารถช่วยให้เข้าใจบทบาทของ N และ S อะตอมต่อการพัฒนาคุณสมบัติทางกายภาพ คุณสมบัติทางเคมีของวัสดุดูดซับ และผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากยิ่งขึ้น
- 4) ผลการจำลอง GCMC นี้จะสามารถนำไปใช้อธิบายกลไกการดูดซับจากผลการทดลองที่เกิดขึ้น และทำให้สามารถจำแนกผลกระทบแต่ละชนิดที่การทดลองไม่สามารถอธิบายได้ให้เข้าใจได้ดีมากยิ่งขึ้น

## บทที่ 2

### ปรัทัศน์วรรณกรรมและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 บทบาทพริกในประเทศไทย

พริกเป็นวัตถุดิบที่คนไทยนิยมใช้เป็นเครื่องปรุงเพื่อรสชาติของอาหาร และถูกจัดว่าเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย ซึ่งนอกจากจะใช้ในการปรุงรสอาหารแล้ว ยังสามารถนำมาแปรรูปในอุตสาหกรรมอาหาร เช่น ผงพริกแห้ง ซอสพริก และน้ำพริกเป็นต้น และใช้ในอุตสาหกรรมยาได้อีกด้วย เนื่องจากพริกมีสารแคโรทีนอยด์ (carotenoid) วิตามินเอ วิตามินซี ไขมัน และโปรตีน ซึ่งสามารถเป็นสินค้าส่งออกที่สร้างรายได้มูลค่าหลายพันล้านบาทต่อปี (รศ.ดร.สุชีลา เตชะวงเสถียร, 2558)

ประเทศไทยมีพื้นที่การปลูกพริกทั้งสิ้น 149,000 ไร่ คิดเป็นร้อยละ 11 ของพื้นที่ปลูกพืชผักทั้งประเทศ ซึ่งเป็นพืชเศรษฐกิจอันดับสองรองจากการปลูกกระเทียม พริกที่ถูกนำมาใช้ในการดำเนินงานวิจัยนี้คือ พริก จากจังหวัดมหาสารคามดังแสดงในรูปที่ 2.1 จังหวัดมหาสารคามมีพื้นที่ราบลุ่ม มีแหล่งน้ำจำนวนมาก เหมาะสำหรับการปลูกพริกและสามารถผลิตพริกได้ตลอดทั้งปี (นภาพร เวชกามา, 2559, กรมวิชาการเกษตร, 2563)

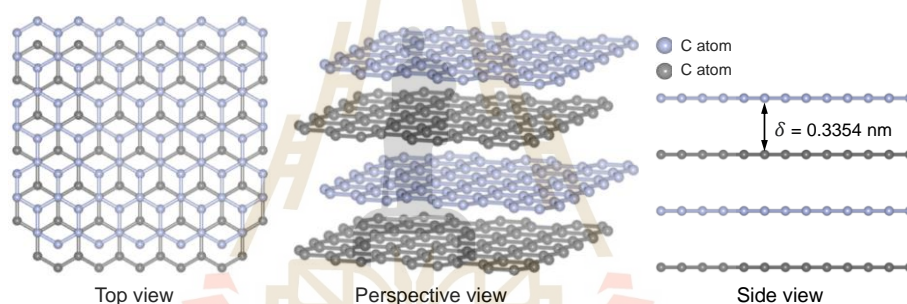


รูปที่ 2.1 พื้นที่ปลูกพริกจากจังหวัดมหาสารคามที่ใช้ในงานวิจัย

## 2.2 วัสดุดูดซับ (Adsorbent)

วัสดุดูดซับเป็นองค์ประกอบที่สำคัญสำหรับกระบวนการดูดซับอย่างมาก โดยมีการศึกษาและพัฒนาวัสดุดูดซับอย่างแพร่หลายและต่อเนื่องตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ตัวอย่างวัสดุดูดซับที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลท์ (Zeolite) ซิลิกา (Silica) วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Framework : MOFs) เป็นต้น วัสดุดูดซับที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบอาจเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ทำให้สามารถดูดซับแก๊สหรือสารต่างๆ จากสถานะเหลวหรือก๊าซ ซึ่งคาร์บอนเป็นองค์ประกอบที่สามารถเกิดปฏิกิริยาดูดซับได้ ตัวอย่างหนึ่งคือ "ถ่านกัมมันต์" หรือคาร์บอนที่ได้รับการกระตุ้นให้มีพื้นผิวที่มีพื้นที่ผิวมากเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สและสารต่างๆ (Choi, 2009, Hastürk, 2019, Sabzehmeidani, 2021)

### 2.2.1 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)



รูปที่ 2.2 มุมมองการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนของแกรไฟต์ (graphite)

ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) มีลักษณะอสัณฐานที่ไม่เป็นระเบียบ (amorphous) ที่ประกอบด้วยวงหกเหลี่ยมด้านเท่า (hexagonal) ของอะตอมคาร์บอนซ้อนเหลื่อมกันในแนวระนาบที่มีทิศทางไม่แน่นอน และเรียงตัวซ้อนกันประมาณ 3-30 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งอะตอมของคาร์บอนแต่ละชั้นจะยึดติดด้วยพันธะโควาเลนต์ โครงสร้างรูพรุนในถ่านกัมมันต์จะประกอบไปด้วยรูพรุน 3 ชนิด (Zdravkov, 2007, Yahya, 2018) ได้แก่

1) รูพรุนขนาดเล็ก (Micropores) รัศมีของรูพรุนขนาดเล็กมีค่าน้อยกว่า 2 nm และมีพื้นที่ผิวจำเพาะอย่างน้อยที่สุด 95 เปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมด พลังงานในการดูดซับของรูพรุนขนาดเล็กมีมากกว่ารูพรุนในขนาดกลาง หรือพื้นที่ผิวที่ไม่มีรูพรุน ดังนั้นรูพรุนขนาดเล็กจึงมีความสำคัญในการดูดซับ

2) รูพรุนขนาดกลาง (Mesopore pores) ขนาดของรูพรุนขนาดกลางที่พบในถ่านกัมมันต์ ซึ่งรัศมีของรูพรุนขนาดกลางมีค่าอยู่ในช่วง 2-50 nm และมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 5

เปอร์เซ็นต์ของพื้นที่ผิวจำเพาะทั้งหมด

3) รูพรุนขนาดใหญ่ (Macropores) ขนาดของรูพรุนขนาดใหญ่ที่พบในถ่านกัมมันต์มีรัศมีมากกว่า 50 nm และพื้นที่ผิวจำเพาะของรูพรุนขนาดใหญ่มีค่าน้อยกว่า  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  เมื่อเปรียบเทียบกับรูพรุนประเภทอื่นแล้ว รูพรุนขนาดใหญ่มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยมาก ดังนั้นรูพรุนประเภทนี้จึงมีความสำคัญน้อยที่สุดต่อการดูดซับ เพียงแต่ทำหน้าที่เป็นทางส่งผ่านอนุภาคเข้าไปในรูพรุนที่เล็กกว่า

## 2.2.2 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์

การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์สามารถสามารถเริ่มจากวัตถุดิบที่เป็นถ่านอยู่ก่อนแล้วหรือเริ่มจากวัตถุดิบอินทรีย์ เช่นกะลามะพร้าว เมล็ดผลไม้ ไม้ หรือวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรต่าง ๆ โดยนำวัตถุดิบมาล้างทำความสะอาด และนำมาคัดขนาดด้วยการตัดหรือบดให้มีขนาดเท่ากันก่อนการคาร์บอนในเซชัน หลังจากคัดขนาดวัตถุดิบเรียบร้อยแล้ว วัตถุดิบจะถูกนำมาตากหรืออบให้แห้ง (Dehydration) เพื่อทำการระเหยน้ำออกจากวัตถุดิบ การคาร์บอนในเซชันเป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดในการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ เนื่องจากขั้นตอนนี้จะเริ่มสร้างโครงสร้างของรูพรุนขึ้นมา ธาตุ สารระเหย และองค์ประกอบต่าง ๆ ที่ไม่ใช่อะตอมคาร์บอน เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน และน้ำจะถูกกำจัดออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบในรูปแบบของแก๊สและน้ำมันาร์ การเพิ่มประสิทธิภาพหรือการพัฒนาการเป็นรูพรุนของถ่านกัมมันต์ สามารถแบ่งแบ่งได้เป็นสองวิธีหลัก ๆ คือ การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นทางกายภาพ (Physical activation) และการสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีการกระตุ้นทางเคมี (Chemical activation) (Danish, 2018, González-García, 2018, Heidarinejad, 2020)

### 2.2.2.1 การกระตุ้นทางกายภาพ

เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยที่ผิวคาร์บอนเกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น การจัดเรียงตัวใหม่เป็นต้น ซึ่งจะเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านให้สูงขึ้น นิยมใช้แก๊ส ออกซิไดซ์ต่าง ๆ เช่น ไอน้ำอิ่มตัวยิ่งยวด (Steam) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) เป็นต้น ร่วมกับการใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียว ซึ่งแก๊สพวกนี้จะไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่เหลืออยู่และคาร์บอนอะตอมในถ่านและเผาไหม้ไปกับบางส่วนของเม็ดถ่าน ทำให้คาร์บอนอะตอมหลุดออกไปส่งผลให้เกิดรูพรุนด้วยกลไกที่ต่าง ๆ กัน ทำให้อุณหภูมิที่เล็กใหญ่ขึ้น และมีการสร้างรูพรุนใหม่ ทำให้ถ่านมีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวที่มีอิเล็คตรอนอิสระมากขึ้น จึงส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น แต่วิธีการนี้ใช้อุณหภูมิในการกระตุ้นสูงกว่าการกระตุ้นแบบเคมี จึงทำให้เกิดการสูญเสียพลังงานมาก (Danish, 2018, Gayathiri, 2022)

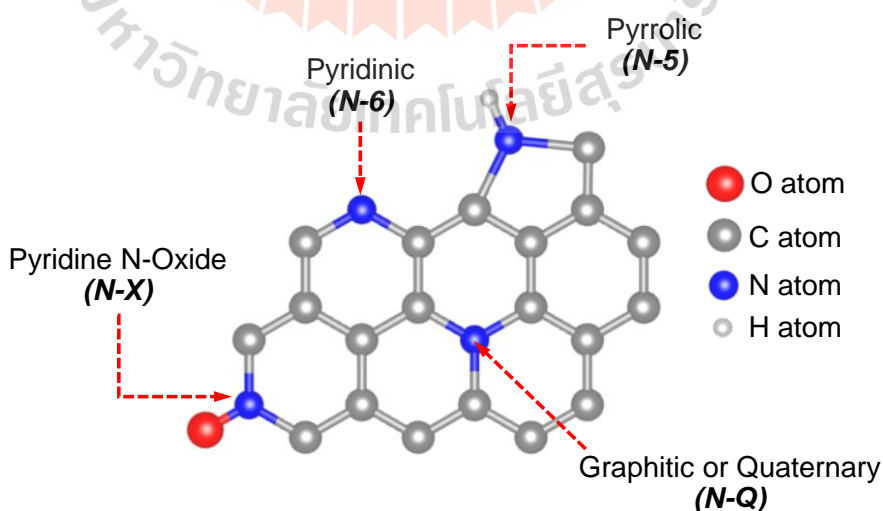
### 2.2.2.2 การกระตุ้นทางเคมี

การกระตุ้นทางเคมีมีจุดประสงค์เพื่อให้สารเคมีเข้าไปพัฒนาความเป็นรูพรุนของวัสดุดูดซับและเพิ่มปรับปรุงคุณสมบัติพื้นที่ผิวให้ดีขึ้น วิธีการกระตุ้นทางเคมีเป็นการคาร์บอน

ในซัฟต์กูดิบบที่ผสมกับสารเคมีที่ใช้เป็นสารกระตุ้น (Activation agent) โดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสารเคมีที่นำมาใช้เป็นสารกระตุ้นโดยทั่วไปเป็นสารประเภทอัลคาไลน์ โลหะอัลคาไลน์ สารประกอบคาร์บอเนต สารประเภทเบสและกรดบางชนิด เช่น ซิงค์คลอไรด์ ( $ZnCl_2$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โพแทสเซียมคาร์บอเนต ( $K_2CO_3$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และกรดฟอสฟอริก ( $H_3PO_4$ ) เป็นต้น (Gao, 2020, Lobato-Peralta, 2021)

### 2.2.3 การเจือไนโตรเจน

การเจือไนโตรเจนบนถ่านกัมมันต์เป็นกระบวนการกระตุ้นทางเคมีที่ใช้เพื่อเพิ่มปริมาณไนโตรเจน (Nitrogen) บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์แสดงข้อมูลดังตารางที่ 2.1 เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊ส เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นแก๊สที่มีความเป็นขั้วทางไฟฟ้า (Quadrupole moment) จึงทำให้ที่ความดันต่ำโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกิดแรงดึงดูดกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของตัวดูดซับ อีกทั้งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีฤทธิ์เป็นกรด (acidic gas) ซึ่งแก๊สประเภทนี้สามารถถูกดูดซับได้ดีบนพื้นผิวที่มีหมู่ฟังก์ชันแบบเบส เช่น หมู่ฟังก์ชันที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ โดยหลายงานวิจัยพบว่าอะตอมไนโตรเจนเข้าไปอยู่บนพื้นผิวของถ่านได้ในรูปของ หมู่ pyridinic pyrrolic graphitic หรือ quaternary ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (Saha, 2019) ซึ่งการเจือไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์สามารถทำได้ 2 วิธีการหลักๆ คือ 1) การเคลือบฝัง (impregnation) 2) การถ่ายโอนหรือต่อกิ่ง (Grafting) เป็นการนำสารละลายที่มีหมู่เอมีน เช่น แอมโมเนีย ยูเรีย เป็นต้น มาเจือลงในถ่านกัมมันต์เพื่อให้หมู่เอมีนในสารเคมีเกิดพันธะใหม่กับฐานในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา (Deng, 2016, Dilokekunakul, 2020, Kasera, 2022) โดยงานวิจัยนี้เลือกการถ่ายโอนอะตอมไนโตรเจนจากยูเรียโดยใช้ความร้อนควบคู่ไปด้วย ซึ่งการอธิบายวิธีการจะเสนอในบทถัดไป



รูปที่ 2.3 การวางตัวของหมู่ฟังก์ชันที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวคาร์บอน



ตารางที่ 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเจือไนโตรเจน

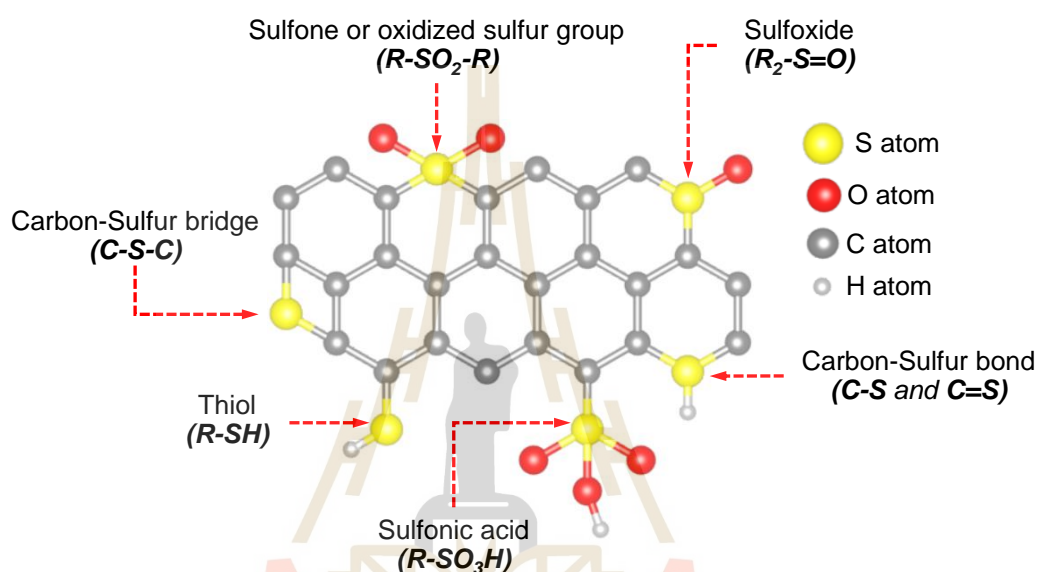
วัตถุดิบตั้งต้น	วิธีการเตรียม	$S_{\text{BET}}^{(1)}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	% (C/O/N) <sup>(2)</sup>	อ้างอิง
Macadamia nutshell	Melamine treatment และกระตุ้นด้วย KOH	1604	79.58/12.63/2.62	(Bai, 2023)
Walnut shell	กระตุ้นด้วยความร้อนที่ 1073 K ด้วย KOH ( $\text{N}_2$ flow)	1868	91.88/6.16/0.98	(Serafin, 2023)
AC coal-based	Urea solution และทำการกระตุ้นที่ 1073 K ( $\text{N}_2$ flow)	680.64	89.01/5.25/5.74	(Zhan, 2022)
Pine sawdust	กระตุ้นด้วยความร้อนและแอมโมเนียที่ 1173 K	1195	84.68/5.94/6.60	(Ruan, 2022)
Rice husk	ใช้ Chitosan และกระตุ้นด้วย KOH ที่ 873 K	1496	81.92/9.47/8.61	(He, 2021)
Chitosan	Urea + KOH activation ที่ 1073 K ( $\text{N}_2$ flow)	1014	70.00/-/5.00	(Rehman, 2020)
Digestate solids	Urea treatment 873 K	6.89	53.59/8.99/35.91	(Qiao, 2020)
Peanut shell	$\text{NH}_3$ hydrothermal treatment ที่ 473 K และกระตุ้นด้วย $\text{ZnCl}_2$ ที่ 1073 K ( $\text{N}_2$ flow)	2015	81.65/9.67/2.47	(Jiang, 2020)
Bamboo	Urea heating และกระตุ้นด้วย KOH ที่ 923 K ( $\text{N}_2$ flow)	532	65.12/29.88/3.87	(Dilokekunakul, 2020)

(1) พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุในหน่วย  $\text{m}^2/\text{g}$

(2) ร้อยละองค์ประกอบธาตุภายในวัสดุดูดซับที่ประกอบด้วย คาร์บอน ออกซิเจน และไนโตรเจนตามลำดับ

## 2.2.4 การเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ (N, S co-doped)

การเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ลงในถ่านกัมมันต์เป็นการเพิ่มองค์ประกอบไนโตรเจนและซัลเฟอร์ลงในพื้นผิวของถ่านกัมมันต์พร้อมกันต่อการทำการกระตุ้น 1 ครั้ง ซึ่งเป็นวิธีที่คล้ายคลึงกับการเจือไนโตรเจนลงในถ่านกัมมันต์ โดยตัวอย่างการเจือควบคู่ด้วยไนโตรเจนและซัลเฟอร์แสดงดังตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.4 การวางตัวของหมู่ฟังก์ชันที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวคาร์บอน

นอกเหนือจากคุณสมบัติของไนโตรเจนที่กล่าวไปข้างต้น การเพิ่มซัลเฟอร์ลงในถ่านกัมมันต์สามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับแก๊สและสามารถเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น เนื่องจากอะตอมของซัลเฟอร์มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของคาร์บอนอย่างมาก เมื่อมีการเพิ่มซัลเฟอร์ลงในวัสดุอาจมีผลต่อโครงสร้างเคมีของวัสดุ ทำให้เกิดโอกาสในการเปลี่ยนแปลงความสมดุลในพลังงานและการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโครงสร้างได้ นอกจากนี้มีการศึกษาความเป็นไปได้ของหมู่ฟังก์ชันที่มีซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบที่เกิดขึ้นบนแผ่นแกรไฟิน โดยมีหมู่ฟังก์ชันดังนี้ พันธะสะพานคาร์บอน-ซัลเฟอร์ (carbon-sulfur bridge :  $C-S-C$ ) พันธะคาร์บอน-ซัลเฟอร์ (carbon-sulfur bond :  $C-S$  และ  $C=S$ ) กรดซัลโฟนิก (sulfonic acid :  $R-SO_3H$ ) ซัลฟอกไซด์ (sulfoxide :  $R_2-S=O$ ) หมู่ออกซิไดซ์ซัลเฟอร์ (sulfone : oxidized sulfur :  $R-SO_2-R$ ) และไทออล (thiol :  $R-SH$ ) โดยแสดงการวางตัวบนแกรไฟิน (Saha, 2019) ได้ดังรูปที่ 2.4 โดยสามารถตรวจพบหมู่ซัลเฟอร์ได้ด้วยการใช้เครื่องมือ XPS และ FTIR

ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์

วัตถุดิบตั้งต้น	วิธีการเตรียม	$S_{BET}^{(1)}$ ( $m^2/g$ )	% $(C/N/S)^{(2)}$	อ้างอิง
Walnut shell	กระตุ้นด้วย KOH ที่ 1073 K และกระตุ้นด้วย thiourea ที่ 1073 K ( $N_2$ flow)	1059	66.82/2.20/2.63	(Cao, 2023)
Bamboo pulp fiber	ใช้สารละลาย NaOH Thiourea และ melamine phosphate 5% ที่ 1073 K ( $N_2$ flow)	1798	78.50/6.38/4.54	(Yang, 2023)
Hazelnut shell	Thiourea กระตุ้นที่ 773 K ( $N_2$ flow)	2	83.06/6.29/2.36	(Ma, 2022)
Glucose	Thiourea + $KHCO_3$ กระตุ้นที่ 1073 K ( $N_2$ flow)	2581	-/4.80/4.5	(Cui, 2022)
Amino acid	กระตุ้นด้วย Thiourea ที่ 773 K ( $N_2$ flow) และ กระตุ้นด้วย KOH ที่ 823 K ( $N_2$ flow)	1213	71.36/14.59/1.21	(Shao, 2022)
Water chestnut	Thiourea กระตุ้นที่ 773 K ( $N_2$ flow)	5	83.38/6.70/2.22	(Ma, 2022)
Corn starch	Thiourea + KOH กระตุ้นที่ 1073 K ( $N_2$ flow)	1795	80.50/0.90/1.50	(Nazir, 2021)
Bamboo fiber	Thiourea+KOH+ $K_3Fe(CN)_6$ กระตุ้นที่ 1073 K (Ar flow)	2561	88.50/3.20/2.20	(Ji, 2020)
Peanut shell	Char + thiourea กระตุ้นที่ 723 K (Air flow)	8.51	57.25/4.85/5.79	(Guo, 2020)

ตารางที่ 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเจอควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ (ต่อ)

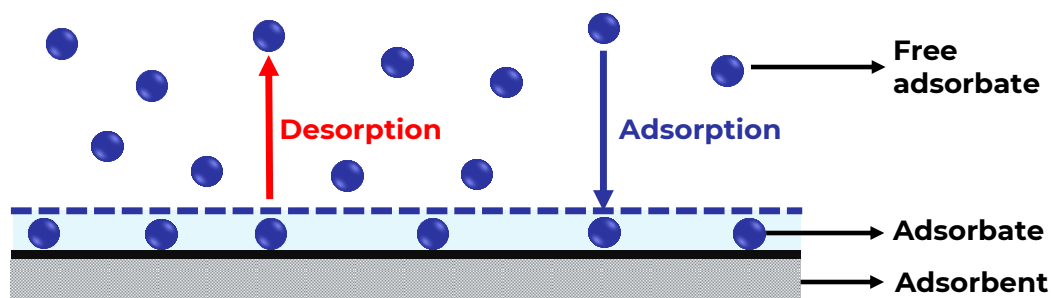
วัตถุดิบตั้งต้น	วิธีการเตรียม	$S_{\text{BET}}^{(1)}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\%(\text{C}/\text{N}/\text{S})^{(2)}$	อ้างอิง
Willow catkin	Thiourea กระตุ้นที่ 1123 K (Ar flow) และกระตุ้นด้วยความร้อนที่ 573 K (Air flow)	1533	80.56/4.62/2.56	(Li, 2016)

(1) พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุในหน่วย  $\text{m}^2/\text{g}$

(2) ร้อยละองค์ประกอบธาตุภายในวัสดุดูดซับที่ประกอบด้วย คาร์บอน ออกซิเจน และไนโตรเจน ตามลำดับ

### 2.3 กระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับอาศัยหลักการของการเคลื่อนย้ายมวลสารเพื่อแยกสารออกจากกัน โดยเกิดจากสสารไม่ว่าจะเป็นในรูปแบบของของเหลวหรือแก๊สถูกดูดซับ (adsorbate) ย้ายมาจับเกาะติดสะสมบนพื้นผิววัสดุดูดซับที่เป็นของแข็ง (adsorbent) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยสสารที่มีพลังงานอิสระที่ผิวต่ำ (surface free energy) จะถูกดูดซับลงบนพื้นผิวตัวดูดซับ แต่สสารที่มีพลังงานอิสระที่พื้นผิวสูงจะไม่ถูกดูดซับ ประสิทธิภาพการดูดซับขึ้นอยู่กับชนิดและธรรมชาติของตัวดูดซับ สารที่ถูกดูดซับ หมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่พื้นผิวของตัวดูดซับ โครงสร้างและพื้นผิวของตัวดูดซับ สภาวะการสังเคราะห์ตัวดูดซับและสภาวะการดูดซับ เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้น พลังงานที่เกิดขึ้นในกระบวนการดูดซับ เป็นต้น



รูปที่ 2.5 องค์ประกอบกระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับแบ่งออกเป็นสองประเภท คือกระบวนการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) และกระบวนการดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) ปัจจัยสำคัญที่บ่งบอกชนิดของการดูดซับ คือการพิจารณาแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับตัวดูดซับ โดยการดูดซับทางกายภาพแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้นคือแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) และการดูดซับทางเคมีแรงยึดเหนี่ยวที่เกิดขึ้น คือแรงยึดเหนี่ยวที่ทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับตัวดูดซับ (ผศ.ดร.นิคม กลมเกลี้ยง, 2561)

### 2.3.1 กระบวนการดูดซับทางกายภาพ

การดูดซับทางกายภาพนี้อาศัยคุณสมบัติของแรงระหว่างพื้นผิวของตัวดูดซับกับโมเลกุลที่ถูกดูดซับ แรงดึงดูดคือ แรงกระจาย (London dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatic force) รวมกันเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ การดูดซับประเภทนี้มีการคายพลังงานความร้อนที่ต่ำจึงเกิดกระบวนการผันกลับได้ง่ายซึ่งเป็นประโยชน์ในการฟื้นฟูสภาพตัวดูดซับ ไม่เปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีของตัวดูดซับ และสามารถเกิดการดูดซับแบบหลายชั้นได้ (multilayer) เนื่องจากโมเลกุลสารที่ถูกดูดซับสามารถเกาะอยู่โดยรอบของตัวดูดซับได้หลายชั้น

### 2.3.2 กระบวนการดูดซับทางเคมี

การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นโดยสารที่ถูกตัวดูดซับทำปฏิกิริยากับตัวถูกดูดซับ มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนและการสร้างพันธะเคมีระหว่างสารที่ถูกดูดซับและพื้นผิวตัวดูดซับทำให้เกิดสารประกอบทางเคมีขึ้น ทำให้โมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่สามารถเคลื่อนที่ไปมาบนพื้นผิวตัวดูดซับได้ ทำให้กระบวนการนี้เป็นปฏิกิริยาแบบไม่ย้อนกลับ ทำให้เกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer)

## 2.4 กระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ในปัจจุบันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังคงถูกปลดปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรม การจราจร การขนส่ง และกิจกรรมในชีวิตประจำวันของมนุษย์ ซึ่งทำให้เพิ่มปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ ก่อให้เกิดภาวะเรือนกระจกที่ส่งผลให้เกิดปัญหาภาวะโลกร้อนและสภาพภูมิอากาศเปลี่ยนแปลง

ในระยะเวลาที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการดูดซับและกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายในชั้นบรรยากาศด้วยวัสดุดูดซับหลากหลายชนิด โดยปริมาณการดูดซับที่แสดงดัง ตารางที่ 2.3 เป็นการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K และเมื่อเปรียบเทียบค่าของพื้นที่ผิวจำเพาะและค่าปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าปริมาณที่ถูกดูดซับสูงสุดคือ 6.13 mmol/g บนพื้นที่ผิวจำเพาะ 1747 m<sup>2</sup>/g ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะนี้ไม่ใช่พื้นที่ผิวสูงสุดที่สามารถสังเคราะห์ได้ ดังนั้นอาจแสดงได้ว่าพื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งเป็นคุณสมบัติทางกายภาพอาจไม่ใช่ปัจจัยเดียวที่มีผลกระทบต่อ การดูดซับ หากแต่คุณสมบัติทางเคมี เช่น หมู่ฟังก์ชันอาจเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์และจากการศึกษางานวิจัยที่มีการใช้แบบจำลอง GCMC ในการทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังแสดงในตารางที่ 2.4 พบว่าในการออกแบบรูพรุนให้มีลักษณะเดียวกันคือรูพรุนแบบร่อง (slit pore) แต่ยังมีปัจจัยอื่นอีกหลายชนิด เช่น ความกว้างของรูพรุน ลักษณะพื้นผิวของวัสดุดูดซับ อุณหภูมิในการดูดซับ และความดัน (loading) มีผลกระทบต่อปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นจึงแสดงได้ว่าการจำแนกผลกระทบโดยการใช้แบบจำลองเข้าช่วย อาจช่วยให้เข้าใจกลไกการดูดซับในระดับโมเลกุลและเข้าใจผลกระทบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในกระบวนการดูดซับได้ดียิ่งขึ้น

ตารางที่ 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

วัสดุตั้งต้น	$S_{\text{BET}}^{(1)}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	%N <sup>(2)</sup>	%S <sup>(3)</sup>	CO <sub>2</sub> capacity (mmol/g)		อ้างอิง
				273 K	298 K	
Bamboo	532	3.87	-	3.43	3.05	(Dilokekunakul, 2020)
Rice husk	1496	8.61	-	5.83	3.68	(He, 2021)
Loblolly's pine	2820	2.36	-	-	2.16	(Sultana, 2023)
White wood	1400	1.21	0.01	-	1.80	(Shahkarami, 2015)
Chitosan	1645	4.49	6.70	2.70	1.50	(Shi, 2021)
	1101	2.54	1.63	2.60	1.50	
Corn starch	1795	0.90	1.50	5.87	4.02	(Nazir, 2021)
	1747	3.70	1.90	6.13	4.28	
	1319	2.10	1.60	5.83	3.96	
Amino acid	1213	14.59	1.21	4.81	3.54	(Shao, 2022)
	2441	6.05	0.42	2.94	4.86	
Hazel nut shell	2	6.29	2.36	1.93	1.53	(Ma, 2022)
	2181	0.87	0.11	5.57	3.46	
Walnut shell	1059	2.20	2.63	5.11	3.25	(Cao, 2023)
Glucose	2348	8.3	5.6	4.10	2.30	(Cui, 2022)
	2581	4.8	4.5	3.70	2.10	

ตารางที่ 2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (ต่อ)

วัสดุตั้งต้น	$S_{\text{BET}}^{(1)}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	%N <sup>(2)</sup>	%S <sup>(3)</sup>	CO <sub>2</sub> capacity (mmol/g)		อ้างอิง
				273 K	298 K	
Water chestnut	5	6.70	2.22	1.84	1.05	(Ma, 2022)

(1) พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุในหน่วย  $\text{m}^2/\text{g}$

(2) ร้อยละองค์ประกอบธาตุโดยน้ำหนักของไนโตรเจน

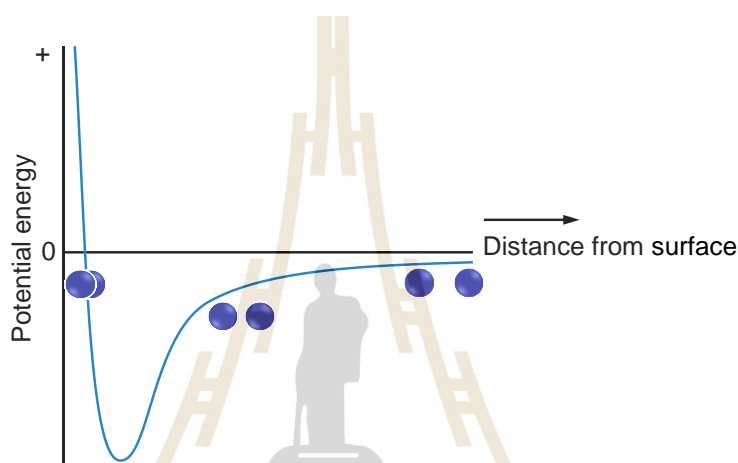
(3) ร้อยละองค์ประกอบธาตุโดยน้ำหนักของซัลเฟอร์

ตารางที่ 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการจำลองโดยใช้แบบจำลอง GCMC ในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

โมเดล	ผลกระทบที่ศึกษา	ผลการจำลอง	อ้างอิง
Graphitic slit pore	ขนาดของรูพรุน (0.8-5.0 nm) และ หมู่ฟังก์ชัน M (M แสดงถึงอะตอม N P S และ O)	ในช่วงความดันต่ำหมู่ฟังก์ชันมีบทบาทสำคัญในการช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊ส CO <sub>2</sub> และยังคงมีหน้าที่สำคัญในช่วงความดันสูงควบคู่กับขนาดรูพรุนที่มากกว่า 1.0 nm และหมู่ฟังก์ชัน P ให้ผลการดูดซับ CO <sub>2</sub> ที่สูงที่สุด	(Chen 2021)
Graphitic slit pore	ขนาดรูของพรุน (0.7-1.5 nm)	ขนาดของรูพรุนที่ใหญ่ขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นของการดูดซับลดลง	(Dilokekunakul 2020)
Graphitic slit pore	หมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน	ไนโตรเจนสามารถช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊ส CO <sub>2</sub> แบบส่วนเกินได้	
Graphitic slit pore	หมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน-ซัลเฟอร์	การปรับเพิ่มสัดส่วน S ต่อ N สามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับแก๊ส CO <sub>2</sub> ได้ และหากเพิ่ม S เพียงอย่างเดียวสามารถให้ผลการดูดซับได้ดียิ่งกว่าการปรับสัดส่วน S ต่อ N	(Li 2017)

## 2.5 การศึกษาปรากฏการณ์การถ่ายโอนมวลสารของการดูดซับ

นอกจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับกับพื้นที่ผิวของของแข็งหรือตัวดูดซับแล้ว ยังมีแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับด้วยกันเองอีกด้วย การที่โมเลกุลจะถูกดูดซับบนผิวของแข็ง ตำแหน่งและระยะห่างของโมเลกุลต่าง ๆ ที่ถูกดูดซับจะต้องมีความเหมาะสม หากโมเลกุลอยู่ใกล้กันจะเกิดการผลักกัน ทำให้เกิดพลังงานที่สูง โดยตำแหน่งที่มีความเสถียรจะมีพลังงานต่ำที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนภาพพลังงานที่เกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลมีระยะห่างต่าง ๆ

### 2.5.1 การเคลื่อนที่ของการดูดซับ

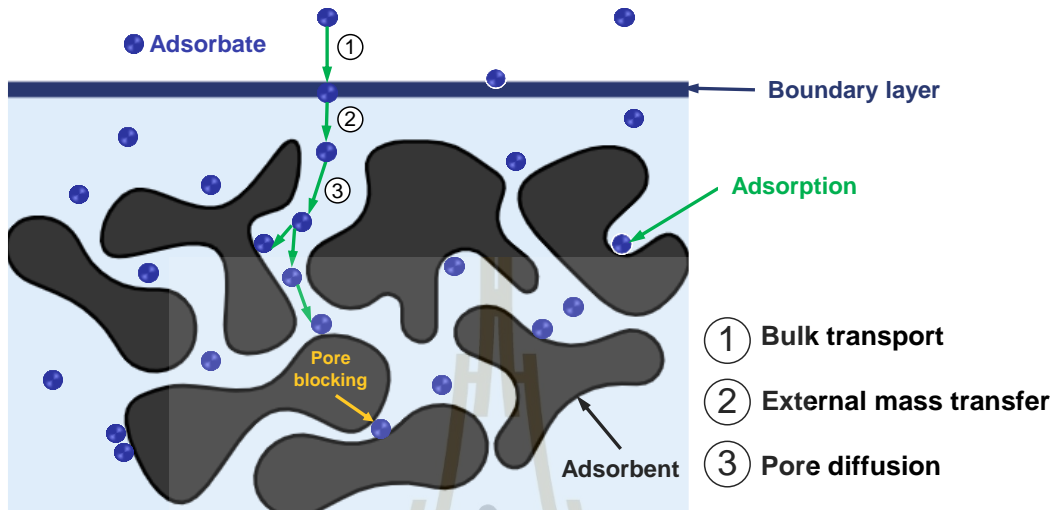
การศึกษากลไกการดูดซับและความสามารถในการถ่ายโอนมวลสารระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับพื้นผิวของวัสดุดูดซับจำเป็นต้องศึกษาโดยใช้หลักการปรากฏการณ์ถ่ายโอนมวลสาร (Transport phenomena) หรืออาจเรียกได้ว่าจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ ซึ่งกระบวนการดูดซับคือการที่โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับเคลื่อนที่เข้าไปในบริเวณของตัวดูดซับ โดยสามารถแบ่งออกได้เป็นสามขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งเกี่ยวข้องกับอัตราการเคลื่อนย้ายของโมเลกุล โดยอัตราการดูดซับถูกกำหนดโดยขั้นตอนที่เกิดขึ้นช้าที่สุด

ขั้นตอนที่ 1 การเคลื่อนย้ายที่ bulk phase (Bulk transport) เกิดขึ้นโดยสารที่ถูกดูดซับในของเหลวหรือแก๊สเคลื่อนที่เข้าไปในชั้นฟิล์มบาง ๆ ของของเหลวหรือแก๊สที่ห่อหุ้มตัวดูดซับอยู่ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่เกิดเร็วที่สุด

ขั้นตอนที่ 2 การเคลื่อนย้ายภายนอก (External mass transfer) โมเลกุลที่อยู่ในบริเวณชั้นฟิล์มในขั้นตอนที่ 1 เคลื่อนที่เข้าสู่พื้นบริเวณผิวภายในของตัวดูดซับโดยการแพร่ผ่านชั้นฟิล์ม อาจเรียกได้ว่าเป็นการแพร่ภายนอก (External of film diffusion)

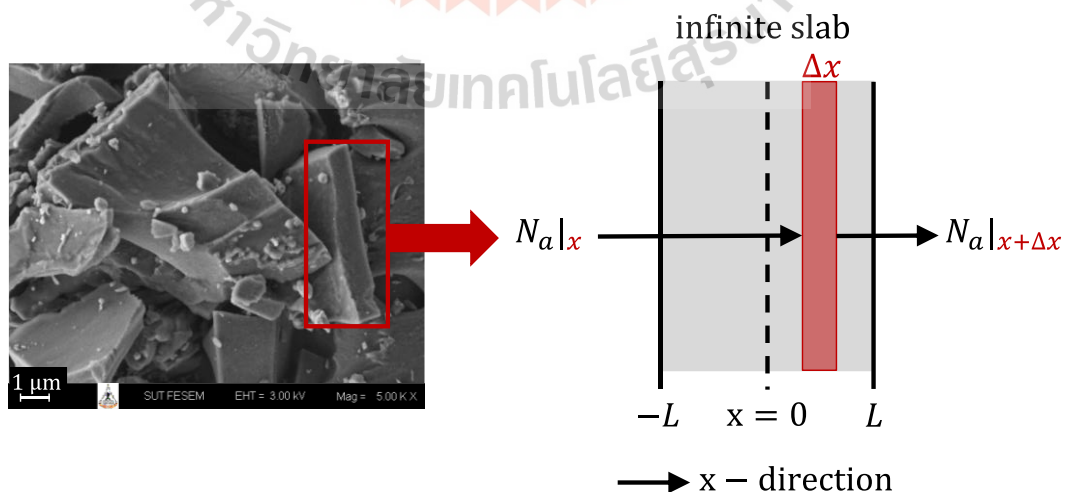


ขั้นตอนที่ 3 การเคลื่อนย้ายเข้าสู่รูพรุน (Interparticle/pore diffusion) เป็นการดูดซับที่สสารที่ถูกดูดซับเข้าไปอยู่ในพื้นผิวของรูพรุน เกิดเป็นการดูดซับภายในชั้น



รูปที่ 2.7 การเคลื่อนที่ของโมเลกุลในกระบวนการดูดซับ

ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการศึกษาปรากฏการณ์การถ่ายโอนมวลสารของการดูดซับแก๊สด้วยถ่ายกัมมันต์ จะอธิบายถึงลักษณะการดูดซับของวัสดุดูดซับที่เป็นทรงกลมซึ่งใช้กันอย่างแพร่หลายสามารถเข้าใจได้ง่ายและเป็นรูปทรงที่คล้ายกับวัสดุดูดซับจริง หรือถ่ายกัมมันต์ที่สังเคราะห์จากวัสดุเนื้อแข็ง เช่น กะลามะพร้าว เปลือกถั่วชนิดแข็ง เป็นต้น แต่สำหรับไม้เนื้ออ่อนบางชนิด เช่นต้นพริก หรือพืชที่มีโครงสร้างเป็นเส้นใย เช่นฟางข้าว ชังข้าวโพด เมื่อทำการเผาเป็นถ่ายกัมมันต์ จะให้รูปทรงที่เป็นแผ่น (Slab) มากกว่า



รูปที่ 2.8 แผนภาพการถ่ายโอนมวลสารผ่านวัสดุดูดซับที่มีอิฐฐานแบบแผ่น (slab shape)

ดังนั้นการศึกษาปรากฏการณ์การถ่ายโอนมวลสารในงานวิจัยนี้ จึงทำการเขียนสมการการแพร่ภายในรูพรุนของของแข็งที่เป็นเนื้อเดียว (Homogeneous solid model) ผ่านวัสดุคูดซ์ที่มีือสัณฐานแบบแผ่น (slab shape) ดังแสดงในสมการที่ (1) โดยมีหลักการการถ่ายโอนมวลสารดังแสดงในรูปที่ 2.8 เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสาร (mass diffusivity) (รายละเอียดการคำนวณการสร้างสมการแสดงในภาคผนวก ก)

$$\frac{q_t - q_0}{q_e - q_0} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(n+\frac{\pi}{2})^2 t D_s / L^2}}{(n+\frac{\pi}{2})^2} \quad (1)$$

โดย	$q_t$	คือ ปริมาณการคูดซ์ที่เวลาใดๆ
	$q_e$	คือ ปริมาณการคูดซ์ที่สภาวะสมดุล
	$D_s$	คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของการแพร่เข้าสู่รูพรุน (external mass transfer)
	$L$	คือ ความหนาของวัสดุคูดซ์

## 2.6 การจำลองโดยใช้หลักการแกรนด์คาโนนิคัล มอนติ คาร์โล

หลักการ GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) เป็นเทคนิคในการจำลองและศึกษาพฤติกรรมของโมเลกุลหรืออนุภาคของของไหล (Fluid) ที่อยู่ในระบบกับของแข็งหรือพื้นผิวของของแข็ง (Solid surface) โดยอาศัยหลักการของกลศาสตร์สถิติ (Statistical Mechanics) และการใช้เทคนิคการสุ่มแบบมอนติ คาร์โล (Monte Carlo)

### 2.6.1 การออกแบบการจำลอง

การจำลองนี้ได้อาศัยหลักการของ 2 volume system measurement ดังแสดงในรูปที่ 2.9 และ 2.10 โดยหลักการนี้เริ่มโดยป้อนไนโตรเจนถึงปริมาตรที่ 1 จำนวนหนึ่งแล้วรอนระบบในถึงปริมาตรที่ 1 เสถียร จากนั้นทำการเปิดวาล์วเพื่อให้แก๊สในถึงที่ 1 เคลื่อนที่สู่ถึงปริมาตรที่ 2 โดยในถึงนี้ได้ทำการบรรจุวัสดุคูดซ์ไว้จากนั้นรอนระบบเสถียร ทำให้เราสามารถรู้ปริมาณของแก๊สที่ถูกคูดซ์บนวัสดุคูดซ์ได้โดยการอ่านค่าความดันของแก๊สก่อนและหลังเปิดวาล์ว (Lu, 1995)

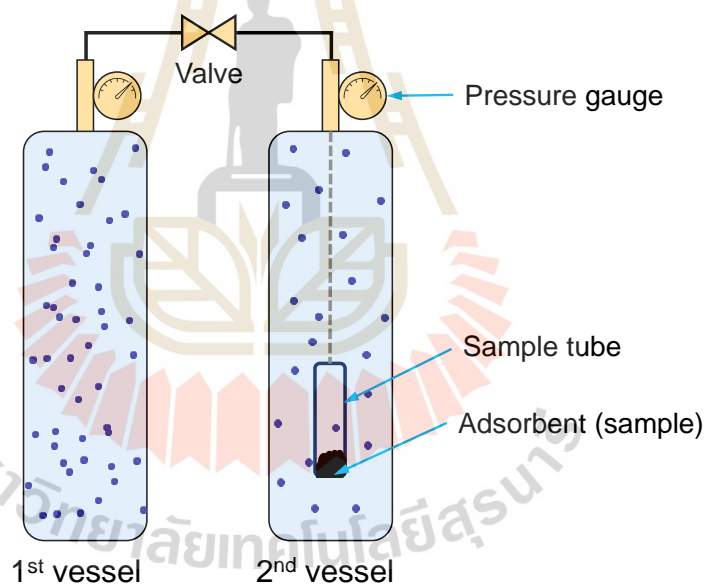
โดยการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเมื่อนำมาจำลองสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งหมด 4 การเคลื่อนที่คือ การเคลื่อนที่เข้าภายในรูพรุน (insertion) การย้ายออกจากรูพรุน (deletion) การเปลี่ยนที่ของโมเลกุลภายในรูพรุน (displacement) และการหมุนภายในรูพรุน (rotation) แสดงในรูปที่ 2.11 การเคลื่อนที่และชนิดของการเคลื่อนที่ที่เกิดขึ้นโดยใช้หลักการความน่าจะเป็นในทางสถิติศาสตร์เป็นตัวกำหนดหรือตัวเลือกโมเลกุลในการเคลื่อนที่และชนิดของการเคลื่อนที่ โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2) ถึง สมการที่ (4)

$$\text{Insertion move : } P = \min \left\{ 1, \frac{z_i V}{N_{i+1}} \exp[-\beta(U_n - U_0)] \right\} \quad (2)$$

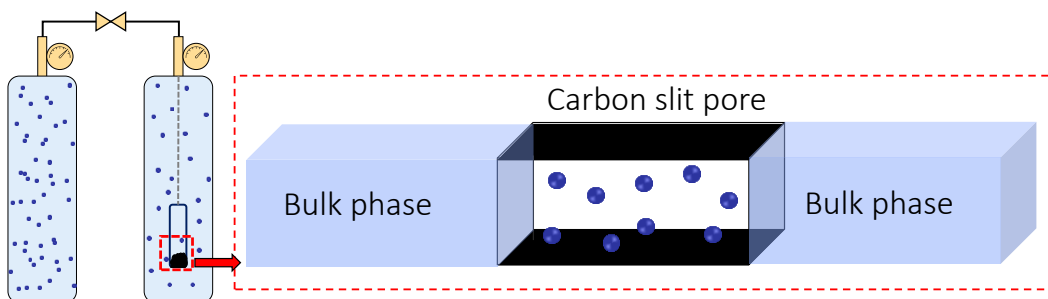
$$\text{Deletion move : } P = \min \left\{ 1, \frac{N_i}{z_i V} \exp[-\beta(U_n - U_o)] \right\} \quad (3)$$

$$\text{Displacement move : } P = \min \{ 1, \exp[-\beta(U_n - U_o)] \} \quad (4)$$

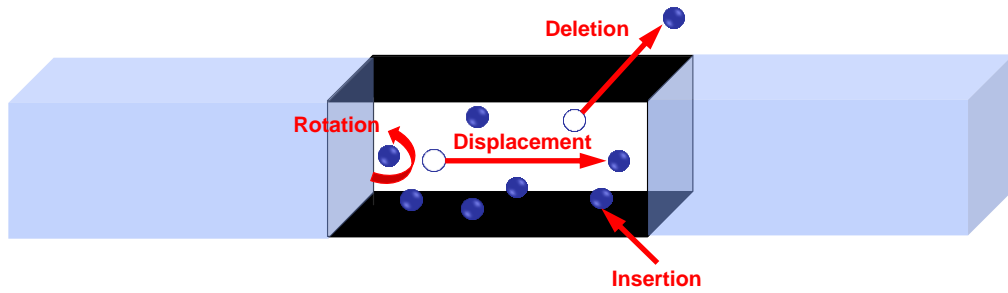
โดย  $i$  และ  $j$  คือ การบ่งบอกถึงสององค์ประกอบในการเกิดแรงดึงดูดระหว่างสองโมเลกุล  
 $N$  คือ จำนวนโมเลกุลในระบบก่อนเกิดการเคลื่อนย้าย  
 $V$  คือ ปริมาตรของกล่องจำลอง  
 $\beta$  คือ  $1/(k_B T)$  เมื่อ  $k_B$  คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann (Boltzmann constant) และ  $T$  คือ อุณหภูมิ  
 $U_o$  คือ พลังงานรวม (Energy of configuration) ก่อนการเคลื่อนที่  
 $U_n$  คือ พลังงานรวม (Energy of configuration) หลังการเคลื่อนที่  
 $z_i$  คือ absolute activity



รูปที่ 2.9 แผนภาพระบบ 2 volume measurement (2V system)



รูปที่ 2.10 แผนภาพการประยุกต์ใช้ระบบ 2V system ในการออกแบบการจำลอง



รูปที่ 2.11 แผนภาพการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในรูพรุน

โดยในการจำลองสามารถหาประมาณการดูดซับในรูพรุนได้ทั้งแบบสมบูรณ์ (absolute :  $\rho_{\text{ABS}}$ ) และแบบส่วนเกิน (excess :  $\rho_{\text{EXC}}$ ) และหาค่าการดูดซับบนพื้นผิวส่วนเกิน (average surface excess :  $\Gamma_{\text{av}}$ ) ได้จากสมการที่ (5) ถึงสมการที่ (7)

$$\rho_{\text{pore}}^{\text{ABS}} = \frac{\langle N \rangle}{V_{\text{acc}}} \quad (5)$$

$$\rho_{\text{pore}}^{\text{EXC}} = \frac{\langle N \rangle - \rho_{\text{b}} V_{\text{acc}}}{V_{\text{acc}}} \quad (6)$$

$$\Gamma_{\text{av}} = \frac{\langle N \rangle - \rho_{\text{b}} V_{\text{acc}}}{2\text{Area}} \quad (7)$$

โดยที่  $\langle N \rangle$  คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกดูดซับในรูพรุน

$\rho_{\text{bulk}}$  คือ ความหนาแน่นของโมเลกุลที่ bulk phase

$V_{\text{acc}}$  คือ ปริมาตรรูพรุนจริง (accessible pore volume)

## 2.6.2 การคำนวณค่าพลังงานในระบบ

การคำนวณพลังงานในระบบการจำลองด้วยหลักการ GCMC จะแบ่งการคำนวณพลังงานเป็นสองส่วนดังนี้

### 2.6.2.1 พลังงานระหว่างโมเลกุล-โมเลกุลของของไหลภายในระบบ (Fluid-Fluid potential model)

การคำนวณพลังงานแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล-โมเลกุลของของไหลภายในระบบจะถูกคำนวณด้วยโมเดลพลังงานของ Lennard-Jones 12-6 (LJ-12-6) และสมการพลังงานของ Coulombic potential energy โดยพิจารณาระยะห่างที่จุดศูนย์กลางของโมเลกุลระหว่างสองโมเลกุลที่ถูกพิจารณา (Klomkliang, 2012, Klomkliang, 2021) สมการพลังงานของ Lennard Jones 12-6 แสดงในสมการที่ (8)

$$U_{ij}^{(a,b)} = \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M 4\varepsilon_{ij}^{(a,b)} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}^{(a,b)}}{r_{ij}^{(a,b)}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}^{(a,b)}}{r_{ij}^{(a,b)}} \right)^6 \right] \quad (8)$$

โดยที่  $U_{i,j}^{(a,b)}$  คือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของไหล  $i$  และโมเลกุลของไหล  $j$  ที่มีระยะห่าง  $r$   
 $r_{i,j}^{(a,b)}$  คือ ระยะห่างระหว่างตำแหน่ง LJ ของโมเลกุล  $i$   
 $\sigma_{i,j}^{(a,b)}$  คือ พารามิเตอร์เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุล (the cross-collision diameter)  
 $\epsilon_{i,j}^{(a,b)}$  คือ พลังงานแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล-โมเลกุล (the cross well-depth of the interaction energy)

ซึ่งค่าของ  $\sigma_{i,j}^{(a,b)}$  และ  $\epsilon_{i,j}^{(a,b)}$  สามารถคำนวณได้จาก Lorentz-Berthelot mixing rules เมื่อ

$$\sigma_{i,j}^{(a,b)} = \left( \sigma_{i,j}^{(a,a)} + \sigma_{i,j}^{(b,b)} \right) / 2 \quad \text{และ} \quad \epsilon_{i,j}^{(a,b)} = \left( \epsilon_{i,j}^{(a,a)} \epsilon_{i,j}^{(b,b)} \right)^{1/2}$$

ค่าพลังงานศักย์ไฟฟ้าระหว่างประจุของโมเลกุล :  $U_{q:i,j}^{(\alpha,\beta)}$  สามารถคำนวณได้จากสมการ coulombic potential energy ดังแสดงในสมการที่ (9)

$$U_{q:i,j}^{(\alpha,\beta)} = \sum_{\alpha=1}^{M_q} \sum_{\beta=1}^{M_q} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i^\alpha q_j^\beta}{r_{i,j}^{(\alpha,\beta)}} \quad (9)$$

โดยที่  $M_q$  คือ จำนวนของประจุในโมเลกุลนั้น  
 $\epsilon_0$  คือ ค่า Permittivity ของสุญญากาศ ( $8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J}\cdot\text{m})$ )  
 $r_{i,j}^{(\alpha,\beta)}$  คือ ระยะห่างระหว่างประจุ ประจุของโมเลกุล  $\alpha$  และ  $\beta$  ของโมเลกุล  $i$  และ  $j$  ตามลำดับ  
 $q_i^\alpha$  คือ ค่าของประจุ  $\alpha$  ของโมเลกุล  $i$   
 $q_j^\beta$  คือ ค่าของประจุ  $\beta$  ของโมเลกุล  $j$

### 2.6.2.2 พลังงานความร้อนของการดูดซับภายในระบบ (isosteric heat)

ความร้อนของการดูดซับรวม (total isosteric heat) ภายในระบบเป็นผลรวมการกระจายตัวของความร้อนระหว่าง แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของไหล (F-F) แรงดึงดูดระหว่างของไหลกับแผ่นแกรฟีน (F-Gr) และแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของไหลกับหมู่ฟังก์ชัน (F-Fn) ซึ่งนับเป็นโมเลกุลของไหลเช่นเดียวกัน ดังนั้นผลรวมของความร้อนของการดูดซับสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (10)

$$q_{\text{iso}} = q_{\text{F-F}} + q_{\text{F-Fn}} + q_{\text{F-Gr}} + k_B T \quad (10)$$

เมื่อความร้อนของการดูดซับแต่ละชนิดคำนวณโดยใช้ทฤษฎีความผันผวน (fluctuation theory) ดังแสดงในสมการที่ (11) (David Nicholson, 1982)

$$q_{\text{A-B}} = \frac{\langle U_{\text{A-B}} \rangle (N) - \langle U_{\text{A-BN}} \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle} \quad (11)$$

โดยที่  $U_{A-B}$  คือ ค่าพลังงานการในระบบระหว่างชนิด A และ B (entities)

นอกจากนี้ ในการศึกษาที่มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นจากพื้นผิว (density from the surface) และการกระจายความหนาแน่นเฉพาะที่ (local density) ของจุดศูนย์กลางมวลของโมเลกุลตามแนวแกน Z (Z-axis) ซึ่งคำนวณโดยใช้สมการที่ (12)

$$\rho(z) = \frac{\langle \Delta N_{z+\Delta z} \rangle}{L_x L_y \Delta z} \quad (12)$$

โดยที่  $\langle \Delta N_{z+\Delta z} \rangle$  คือ จำนวนโมเลกุลเฉลี่ยในพื้นที่  $z$  และ  $z+\Delta z$



## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 บทนำ

การสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์จากต้นพริกเป็นการศึกษาที่มีเป้าหมายเพื่อให้ได้ถ่านจากวัสดุชีวมวลที่เหลือทิ้งจากการทำการเกษตร โดยการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์นี้มุ่งเน้นการนำถ่านที่ได้มาใช้ในการกระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ การวิจัยนี้ถูกแบ่งเป็นสองส่วนหลัก คือการทดลองและการจำลองโดยใช้หลักการจำลอง GCMC เนื่องจากการทดลองมีข้อจำกัดในการจำแนกผลกระทบทางกายภาพและเคมีของถ่านไบโอชาร์ที่ส่งผลกระทบต่อปริมาณการดูดซับ อย่างไรก็ตาม เนื่องจากข้อจำกัดของการทดลอง ผู้วิจัยจึงผนวกการจำลองเข้ามาเพื่อให้สามารถจำแนกผลกระทบที่เกิดขึ้นจากถ่านไบโอชาร์ที่สังเคราะห์ได้อย่างชัดเจนและเป็นระบบ

#### 3.2 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

ต้นพริกจาก ตำบลสันป่าตอง อำเภอนาเชือก จังหวัดมหาสารคาม ประเทศไทย ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์เพื่อใช้ในการดำเนินการวิจัย โดยมีอุปกรณ์และวิธีดำเนินการดังนี้

##### 3.2.1 อุปกรณ์การทดลอง

###### ส่วนอุปกรณ์

- 1) กรรไกรตัดกิ่ง
- 2) ตะแกรงคัดขนาด
- 3) เดซิเคเตอร์
- 4) ถ้วยเซรามิกทรงเรือ
- 5) เตาอบลมร้อน
- 6) เตาเผาชนิดท่อแบบแนวนอน
- 7) ปีกเกอร์
- 8) ซ้อนตักสาร

###### ส่วนสารเคมี

- 1) แก๊สไนโตรเจนเกรดอุตสาหกรรม 99.99%
- 2) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เกรดอุตสาหกรรม 99.5%
- 3) อากาศ (Air zero 21%O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> balance mixed gas)

- 4) ยูเรีย ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )
- 5) ไทโอยูเรีย ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )
- 6) น้ำปราศจากไอออน

#### เครื่องมือวิเคราะห์

- 1) เครื่องมือวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิค BET
- 2) เครื่องมือวิเคราะห์ชนิดและปริมาณสารโดยใช้แสงอินฟราเรด
- 3) เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ
- 4) เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติเคมีของวัสดุ XPS
- 5) เครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 3.2.2 การสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์

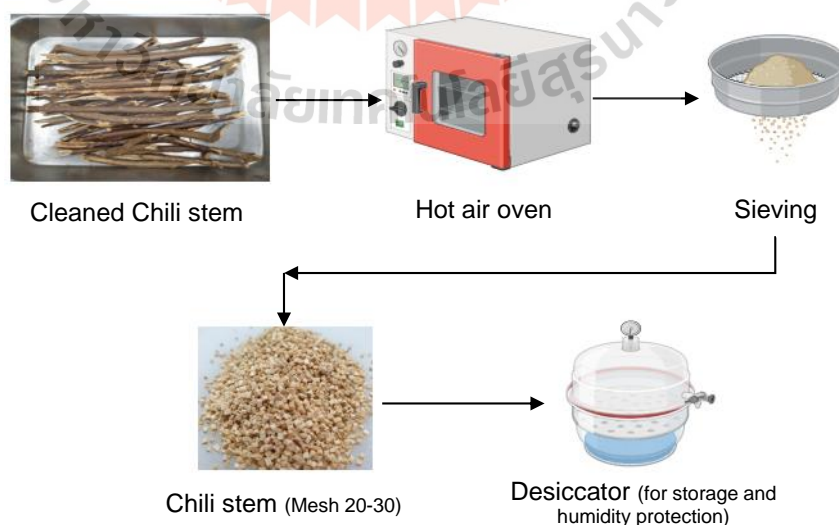
แผนภาพการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์จากต้นพริกแสดงดังรูปที่ 3.1 3.2 และ 3.3 โดยมีรายละเอียดการเตรียมดังนี้

1) นำต้นพริกล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อนำเศษดินและสิ่งเจือปนอื่น ๆ ออกจากต้นพริก

2) นำต้นพริกที่ล้างสะอาดแล้วเข้าอบในตู้อบเพื่อระเหยน้ำและความชื้นที่อุณหภูมิ 378 K เป็นเวลา 24 hr

3) ตัดต้นพริกที่อบแห้งแล้วให้มีขนาด mesh 20-30

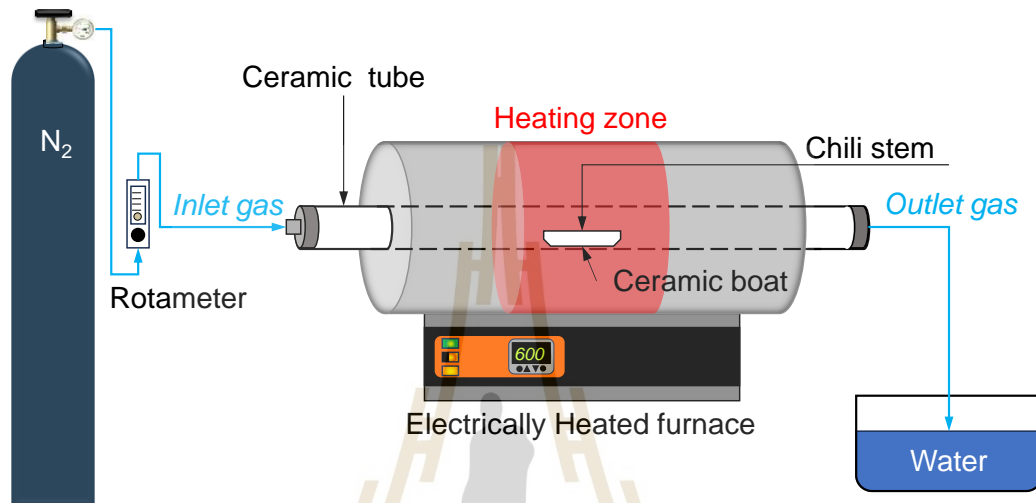
4) เก็บต้นพริกที่ได้ขนาดแล้วไว้ในโถลดความชื้น/เดซิเคเตอร์ เพื่อลดอัตราความชื้นที่จะเกิดขึ้นในเนื้อไม้



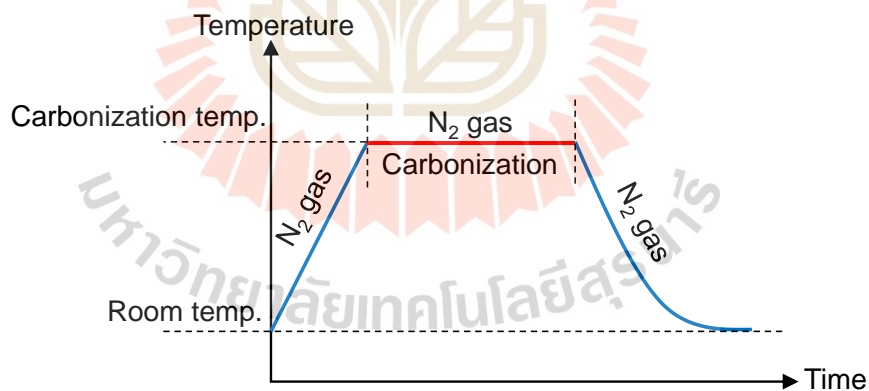
รูปที่ 3.1 การเตรียมวัตถุดิบตั้งต้น (ต้นพริก)



5) นำต้นพริกพริกใส่ลงในถ้วยเซรามิกจากนั้นนำมาวางในเตาเผาแบบท่อแนวนอน ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน 99.99% ที่อัตรา 100 cc/min ที่อุณหภูมิ 873 K เป็นเวลา 1 hr โดยใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 5 K/min ผลิตภัณฑ์จากการสังเคราะห์ครั้งนี้คือถ่านไบโอชาร์และตั้งชื่อให้ตัวอย่างชนิดนี้ว่า *Char*



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์



รูปที่ 3.3 แผนภาพการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์

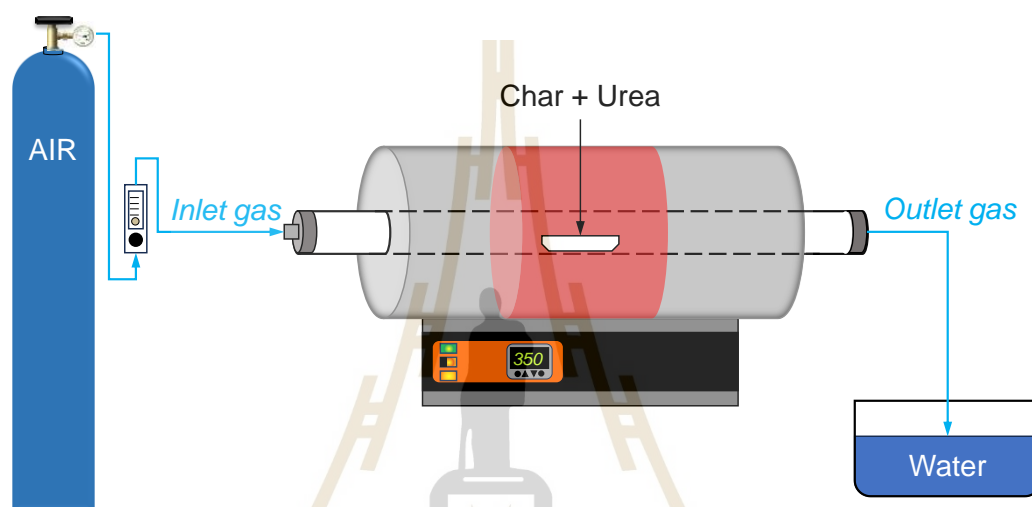
### 3.2.3 การปรับปรุงคุณภาพถ่านไบโอชาร์

#### 3.2.3.1 การเจือไนโตรเจนในถ่านไบโอชาร์

แผนภาพการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจนโดยใช้ยูเรีย แสดงดังรูปที่ 3.4 โดยมีรายละเอียดการเตรียมดังนี้

1) นำถ่าน Char ผสมกับยูเรียในอัตราส่วน 1 : 1 โดยน้ำหนัก โดยทำการผสมแบบแห้ง

2) นำถ่านไบโอชาร์ที่ผสมกับยูเรียเรียบร้อยแล้วใส่ในถ้วยเซรามิกก่อนนำเข้าวางในเตาเผาแบบท่อแนวอนภายใต้การไหลของอากาศ ที่อัตรา 100 cc/min ที่อุณหภูมิ 623 K เป็นเวลา 1 hr โดยใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 5 K/min โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนนี้ในงานวิจัยเรียกว่า Char-U



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจนโดยใช้ยูเรีย

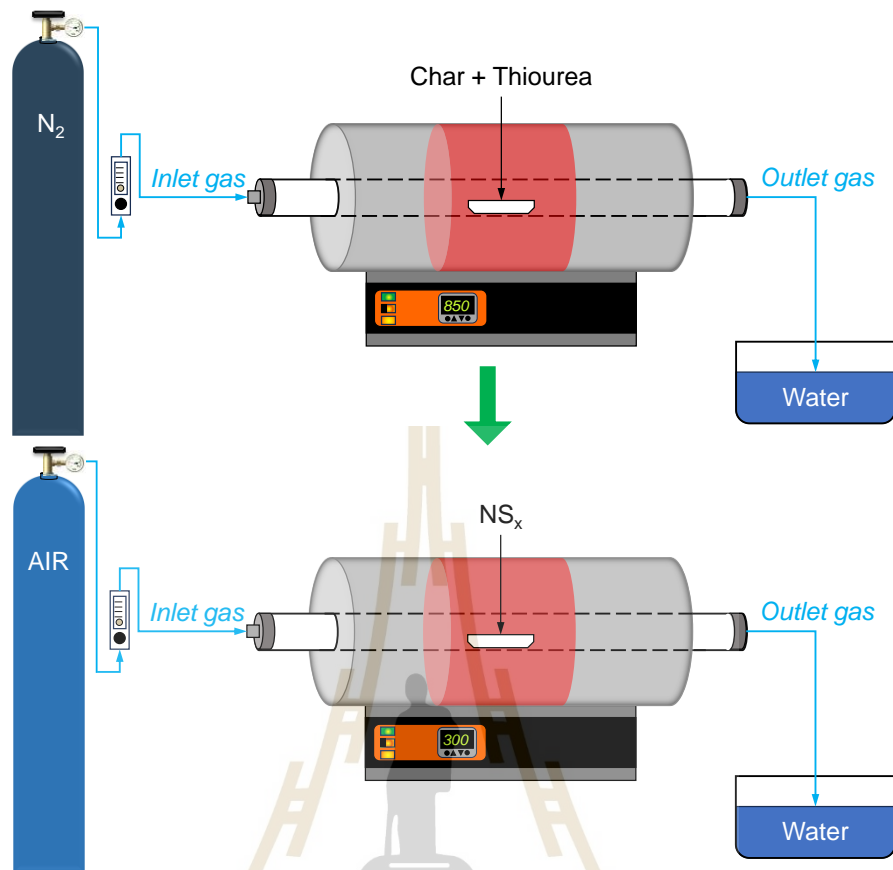
### 3.2.3.2 การเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ในถ่านไบโอชาร์ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน

แผนภาพการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์โดยใช้ไทโอยูเรียภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนแสดงดังรูปที่ 3.5 โดยมีรายละเอียดการเตรียมดังนี้

1) นำถ่าน char ผสมกับไทโอยูเรียในอัตราส่วน 1 : 1 โดยน้ำหนัก โดยทำการผสมแบบแห้ง

2) นำส่วนผสมใส่ในถ้วยเซรามิกก่อนนำเข้าวางในเตาเผาแบบท่อแนวอนเพื่อทำการกระตุ้นภายใต้การไหลของไนโตรเจน ที่อัตรา 100 cc/min ที่อุณหภูมิ 1123 K เป็นเวลา 1 hr และ 3 hr โดยใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 5 K/min

3) ถ่านในข้อ 2 ถูกนำมาบำบัดความร้อนควบคู่กับอากาศที่อัตรา 100 cc/min ที่อุณหภูมิ 573 K โดยใช้อัตราการให้ความร้อนอยู่ที่ 5 K/min เป็นเวลา 1 hr โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนนี้ในงานวิจัยเรียกว่า NS<sub>x</sub> โดยที่ x คือเวลาที่ใช้ในการทำกระตุ้น

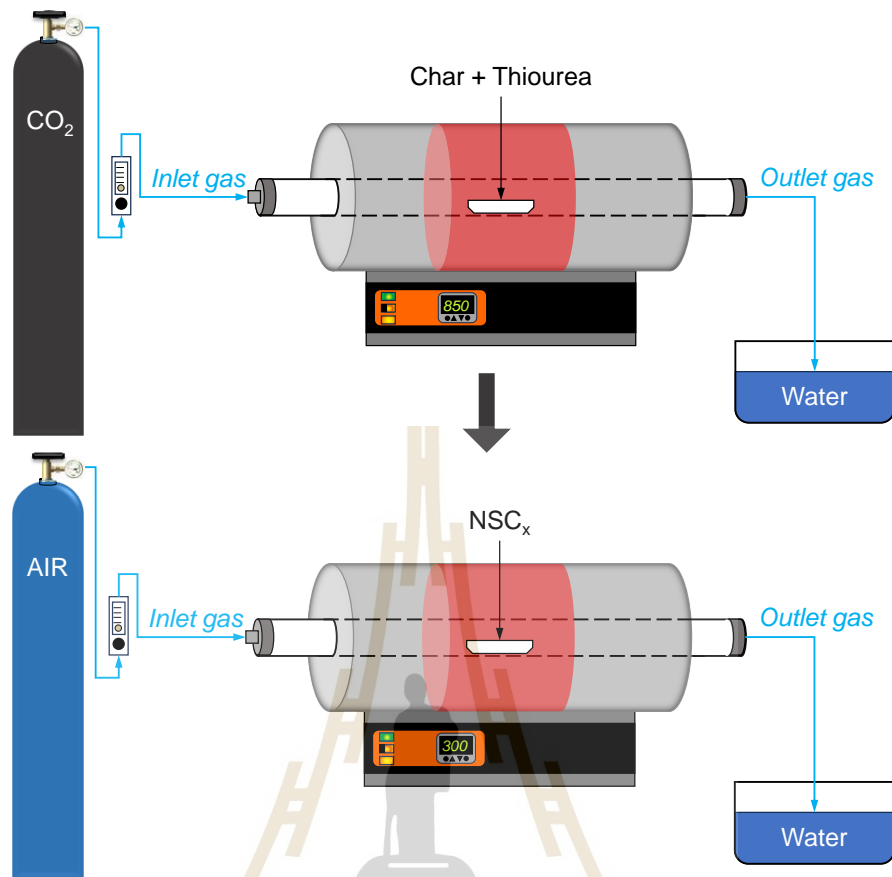


รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจน โดยใช้ไทโอยูเรีย

### 3.2.3.3 การเจือไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ในถ่านไบโอชาร์ภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

แผนภาพการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์โดยใช้ไทโอยูเรียภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงดังรูปที่ 3.6 โดยมีรายละเอียดการเตรียมดังนี้

- 1) นำถ่าน char ผสมกับไทโอยูเรียในอัตราส่วน 1 : 1 โดยน้ำหนัก โดยทำการผสมแบบแห้ง
- 2) นำส่วนผสมใส่ในถ้วยเซรามิกก่อนนำเข้าวางในเตาเผาแบบท่อแนวนอนเพื่อทำการกระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อัตรา 100 cc/min ที่อุณหภูมิ 1123 K เป็นเวลา 1 hr และ 2 hr โดยใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 5 K/min
- 3) ถ่านในข้อ 2 ถูกนำมาบำบัดด้วยความร้อนภายใต้การไหลของอากาศที่อัตรา 100 cc/min ที่อุณหภูมิ 573 K โดยใช้อัตราการให้ความร้อนอยู่ที่ 5 K/min เป็นเวลา 1 hr โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนนี้ในงานวิจัยเรียกว่า NSC<sub>x</sub> โดยที่ x คือเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น



รูปที่ 3.6 การเจือไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ในถ่านไบโอชาร์ภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารเคมีไทโอยูเรีย

### 3.2.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติถ่าน

1) เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคบีอีที (BET) Brunauer-Emmett-Teller Method หรือ เทคนิคบีอีที (BET) เป็นเทคนิคในการใช้วิเคราะห์พื้นที่ผิว ขนาดของรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุน

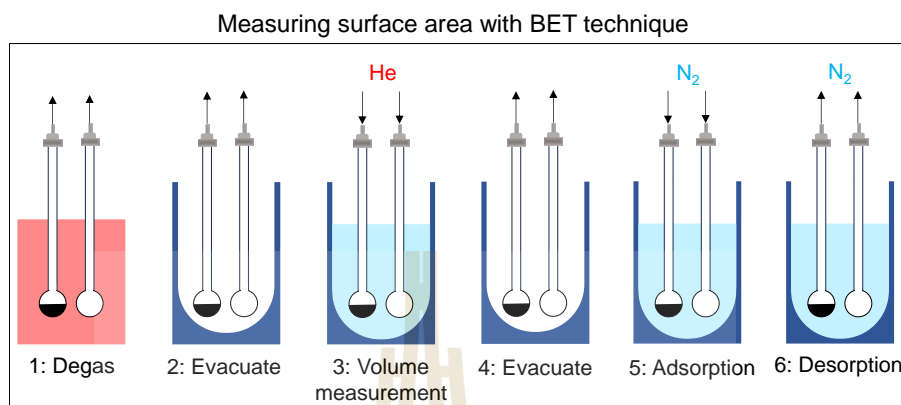
โดยใช้หลักการการดูดซับระหว่างของแข็งและแก๊สไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับ โดยมีหลักการการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.7 และมีรายละเอียดดังนี้

#### ขั้นตอนที่ 1 การไล่แก๊สออกจากตัวอย่าง (Degas)

ก่อนที่จะมีวิเคราะห์หรือกำหนดไอโซเทอมด้วยเทคนิคบีอีที ตัวอย่างจะต้องถูกจำกัดแก๊สหรือไล่แก๊สออกจากตัวอย่างก่อน (degassed) โดยทั่วไปจะทำระบบสุญญากาศ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ขึ้นอยู่กับความเสถียรและคงทนของตัวอย่างนั้น ๆ และต้องทำการชั่งน้ำหนักของตัวอย่างก่อนทำการ degas และชั่งน้ำหนักหลังการ degas เมื่ออุณหภูมิลดลงแล้ว

#### ขั้นตอนที่ 2 การทำสุญญากาศ (Evacuate)

ก่อนทำการวิเคราะห์หลังจากทำการไล่แก๊สออกจากตัวอย่างแล้ว ตัวอย่างและหลอดทดลองจะถูกทำให้อยู่ในสถานะสุญญากาศเพื่อเตรียมทำการวิเคราะห์



รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุด้วยเทคนิคบีอีที

#### ขั้นตอนที่ 2 การทำสุญญากาศ (Evacuate)

ก่อนทำการวิเคราะห์หลังจากทำการไล่แก๊สออกจากตัวอย่างแล้ว ตัวอย่างและหลอดทดลองจะถูกทำให้อยู่ในสถานะสุญญากาศเพื่อเตรียมทำการวิเคราะห์

#### ขั้นตอนที่ 3 การหาปริมาตรช่องว่าง (Dead volume measurement)

ในเทคนิคบีอีทีนิยมใช้แก๊สเฉื่อย เช่นฮีเลียม (He) ในการวัดปริมาตรช่องว่างทั้งหมดในระบบ ซึ่งปริมาตรนี้จะถูกใช้ในการหาปริมาณการดูดซับของตัวอย่างสามารถทำได้

#### ขั้นตอนที่ 4 การทำสุญญากาศ (Evacuate)

ระบบจะเป็นสุญญากาศอีกครั้งหลังจากการวัดปริมาตรช่องว่างโดยไล่แก๊สที่ใช้วัดปริมาตรออกจากระบบ

#### ขั้นตอนที่ 5 การดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน (Adsorption)

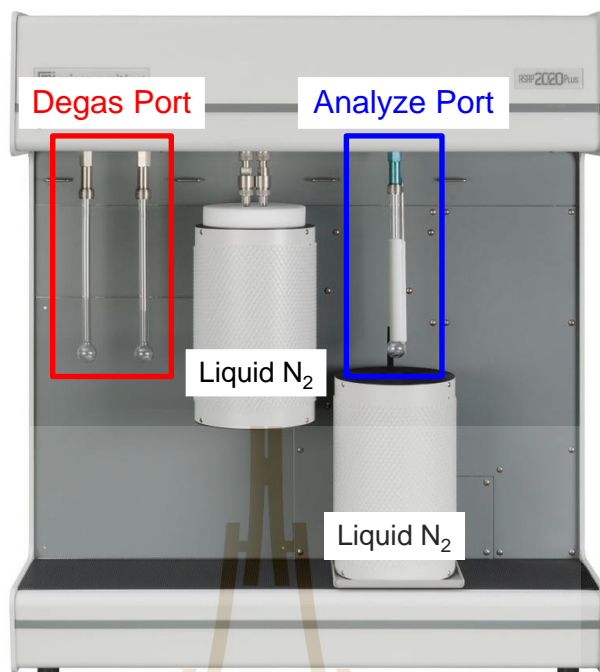
แก๊สไนโตรเจนถูกป้อนเข้าไปในหลอดทดลองที่บรรจุวัสดุดูดซับ จากนั้นแก๊สจะวางตัวหรือถูกดูดซับบนพื้นผิวของวัสดุดูดซับทำให้พื้นที่ว่างค่อยๆลดลง และปริมาณการดูดซับจะคงที่เมื่อระบบเข้าสู่สมดุล จนได้ไอโซเทอมของการดูดซับในช่วงความดันสัมพัทธ์ที่เลือก

#### ขั้นตอนที่ 6 การคายซับ (Desorption)

ขั้นตอนการคายซับกระทำโดยระบบเป็นสุญญากาศเพื่อคายแก๊สไนโตรเจนออกจากพื้นผิวดูดซับจนได้ไอโซเทอมของการคายซับ

โดยเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวและรูพรุนของวัสดุ Micromeritic ASAP

2020 plus แสดงดังรูปที่ 3.8



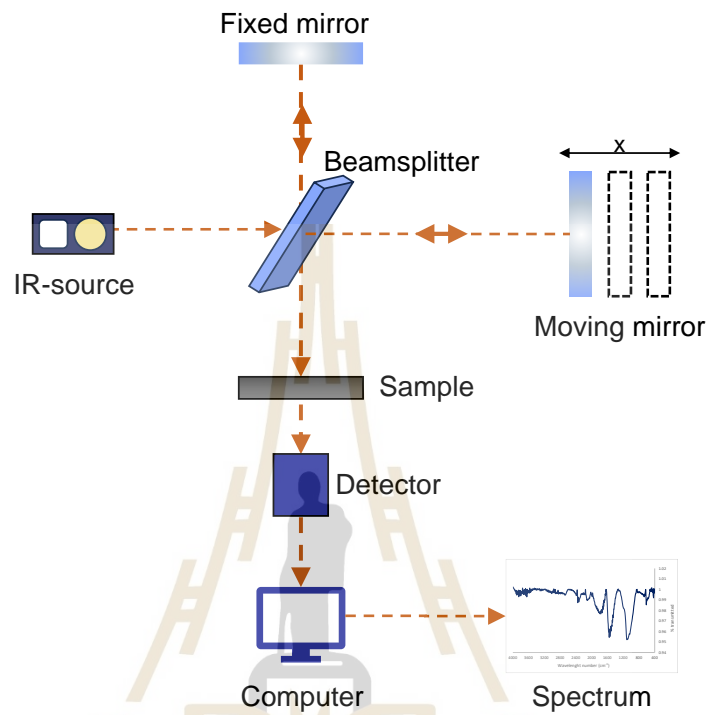
รูปที่ 3.8 เครื่องมือ Micromeritics ASAP 2020 plus

ที่มา : <https://www.micromeritics.com/asap-2020-plus>

2) เครื่องมือวิเคราะห์ชนิดและปริมาณสารโดยใช้แสงอินฟราเรด (FTIR) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาการ เพื่อจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ พันธะเคมี และหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล นิยมใช้วิเคราะห์สารจำพวกสารอินทรีย์ โดยการวัดค่าดูดกลืนแสงแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง คือ Far IR ( $200-10\text{ cm}^{-1}$ ) Mid IR ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) และช่วง near IR ( $12800-4000\text{ cm}^{-1}$ ) เมื่อแสงอินฟราเรด ที่ความยาวต่าง ๆ ผ่านสาร พันธะเคมีในโมเลกุลของสารจะดูดพลังงานที่ความยาวคลื่นนั้น ๆ ซึ่งจะ ใช้คอมพิวเตอร์ในการประมวลผลออกมาตั้งแสดงในรูปที่ 3.9 (a) ทำให้ทราบถึงพันธะเคมีต่าง ๆ ใน สารที่ใช้ทดลองได้ เนื่องจากสารแต่ละชนิดมีสเปกตรัมที่ต่างกัน สามารถใช้เทียบกับข้อมูลพื้นฐาน เดิมที่มีอยู่ก่อนเพื่อใช้ในการพิสูจน์และบ่งชี้ชนิดสารต่าง ๆ ได้ โดยในการทดลองนี้ใช้เครื่องมือ FTIR รุ่น Tensor27 ตั้งแสดงในรูป 3.9 (b) โดยใช้ช่วง Mid IR ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) ในการบ่งชี้พันธะเคมีหรือ หมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของตัวอย่างโดยใช้เวลาการสแกนอยู่ที่ 64 ครั้ง

3) เครื่องวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (CHN/O/S) เครื่องมือวิเคราะห์หาองค์ประกอบ เป็นเครื่องมือที่ใช้หาปริมาณ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ โดยสารตัวอย่าง จะถูกเผาไหม้ด้วยแก๊สออกซิเจน แก๊สที่เกิดขึ้นจากการเผาจะถูกวัดด้วยเครื่อง Thermal conductivity detector (TCD) และจะถูกรายงานร้อยละขององค์ประกอบออกมาผ่านโปรแกรมทาง คอมพิวเตอร์ โดยทั่วไปเครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุจะทำงานได้ 3 โหมด คือ โหมด CHN โหมด O และโหมด S โดยโหมด CHN และโหมด S จะใช้แก๊สออกซิเจนในการเผาไหม้ตัวอย่าง และ

โหมด O จะใช้แก๊สฮีเลียมในการเผาตัวอย่างซึ่งเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ห้องค์ประกอบธาตุสำหรับงานวิจัยนี้คือ LECO รุ่น CHN 628 และ S 628 series ดังแสดงในรูปที่ 3.10 (a) และ 3.10 (b)



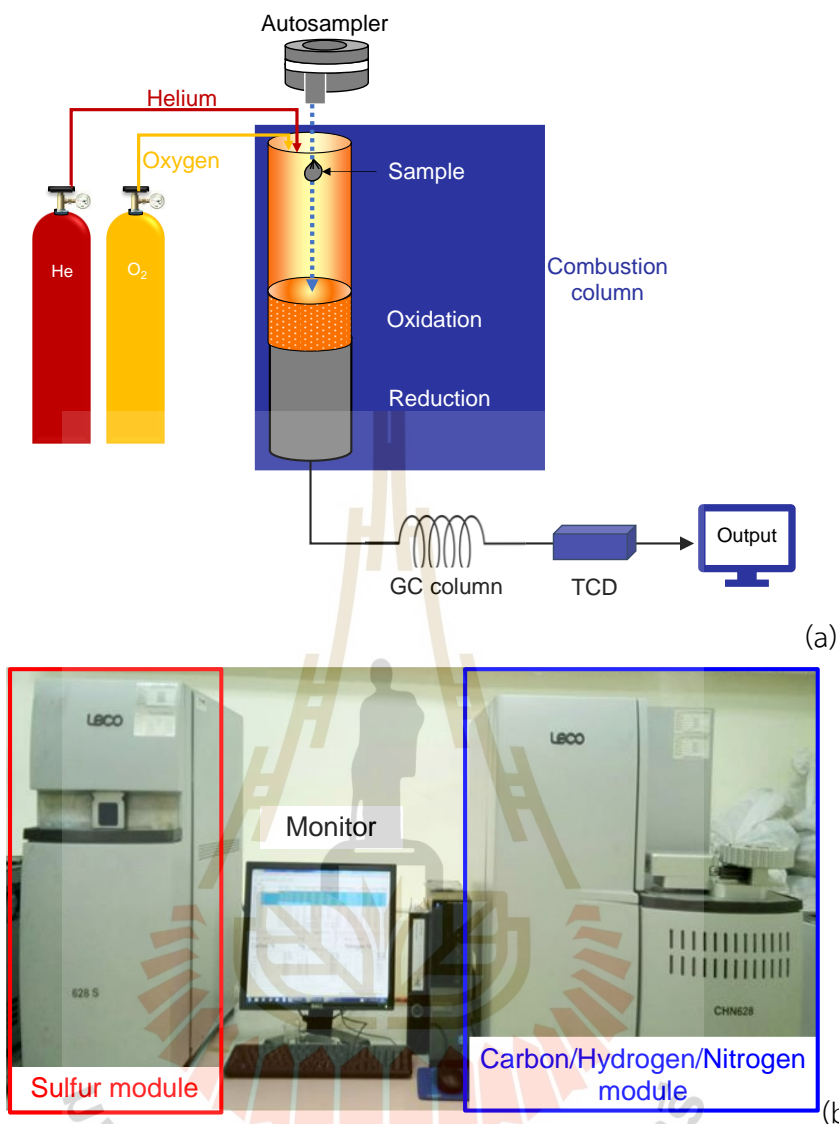
(a)



(b)

รูปที่ 3.9 (a) แผนภาพการทำงานของเครื่องมือ FTIR (b) เครื่องมือวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR รุ่น Tensor27

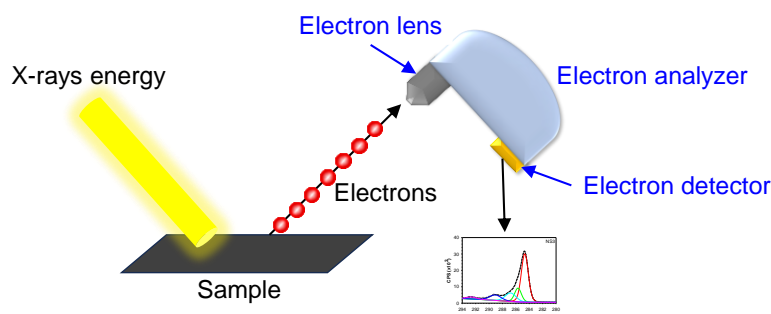
ที่มา : (b) <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers.html>



รูปที่ 3.10 (a) แผนภาพการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (b) เครื่องมือวิเคราะห์ LECO CHN/S 628 series

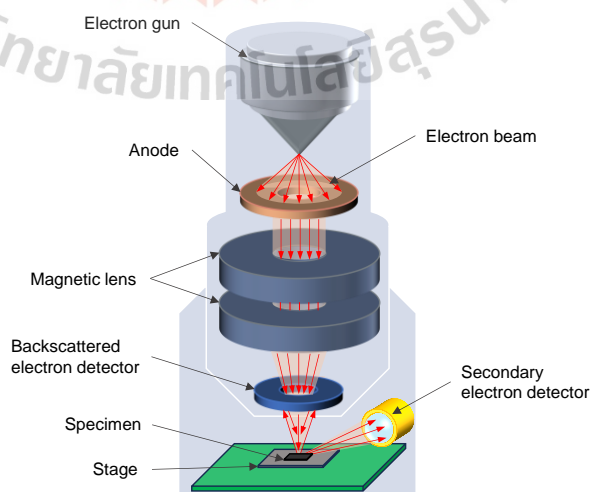
4) เครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติเคมีของวัสดุ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติเคมีของวัสดุโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีโฟโตอิเล็กตรอนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron spectroscopy : XPS) เป็นเทคนิคที่ใช้ที่วิเคราะห์ธาตุและองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของวัสดุ เมื่อลำแสงโฟตอน (photon) เข้าไปในอะตอมของโมเลกุลสาร อะตอมจะดูดกลืนพลังงานจนทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา ซึ่งอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจะมีพลังงานจลน์ โดยเทคนิค XPS จะวัดค่าพลังงานจลน์นี้ ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ซึ่งค่าดังกล่าวเป็นค่าพลังงานเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุ ทำให้สามารถบ่งชี้ชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้ โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือ XPS Kratos Axis Ultra DLD ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง





รูปที่ 3.11 แผนภาพการทำงานการวิเคราะห์คุณสมบัติเคมีของพื้นผิววัสดุด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS)

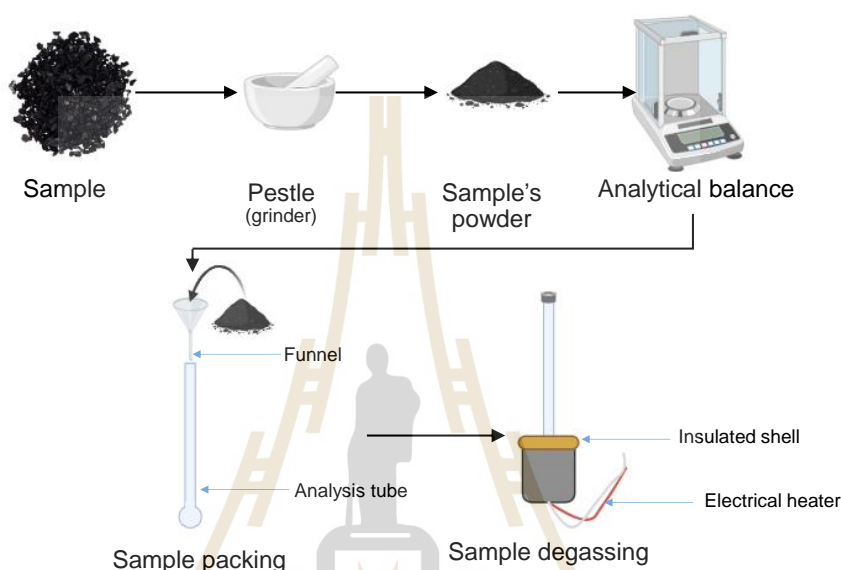
5) เครื่องมือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูง เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีสมรรถนะสูง ชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการสังเกตลักษณะพื้นผิว โครงสร้างองค์ประกอบพื้นผิว และคุณสมบัติอื่น ๆ เช่น คุณสมบัติการนำไฟฟ้าของตัวอย่าง โดยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่ถูกปล่อยจากแหล่งกำเนิด (Electron gun) จะกราดไปบนพื้นผิวของตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนกระทบกับพื้นผิวตัวอย่างและวิเคราะห์คุณสมบัติข้างต้นออกมา โดยมีหลักการทำงานอย่างง่ายดังแสดงในรูปที่ 3.12 โดยอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิด (Electron gun) เคลื่อนที่ผ่านเลนส์รวมแสง (Condenser lens) กลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งจะนี้จะผ่านเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ทำให้ลำอิเล็กตรอนกราดลงบนพื้นผิวของตัวอย่าง เกิดเป็นลำอิเล็กตรอนใหม่ หรือลำอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งสัญญาณนี้จะถูกเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณภาพบนจอรับภาพ โดยเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ AURIGA FE-SEM



รูปที่ 3.12 แผนภาพการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 3.2.5 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ถ่านที่สังเคราะห์ขึ้นมาภายในงานวิจัยนี้ถูกนำมาดำเนินการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์พื้นผิวและความพรุนของวัสดุ Micromeritics รุ่น ASAP 2020 plus โดยทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ที่ความดันสัมพัทธ์ 0-0.3



รูปที่ 3.13 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงในรูปที่ 3.13 โดยตัวอย่างจะต้องอยู่ในรูปแบบผงถูกรวมบรรจุลงในหลอดวิเคราะห์ด้วยน้ำหนักที่เหมาะสม จากนั้นจะทำการคายแก๊ส (degas) ที่อุณหภูมิ 573 K เป็นเวลา 6 hr เพื่อทำความสะอาดรูพรุนของตัวอย่างก่อนการวิเคราะห์ และความร้อนของการดูดซับในงานวิจัยถูกคำนวณโดยใช้สมการ Clapeyron-Clausius ดังแสดงในสมการที่ (13)

$$Q_{st} = -R \left[ \frac{\Delta \ln P}{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)} \right]_n \quad (13)$$

เมื่อ  $Q_{st}$  คือ ความร้อนการดูดซับที่ปริมาณการดูดซับ  $n$  ต่าง ๆ  
 $T$  คือ อุณหภูมิ  
 $P$  คือ ความดัน  
 $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

### 3.3 ขั้นตอนการจำลองโดยใช้แบบจำลอง GCMC

ในการจำลองโดยใช้แบบจำลองแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โล (GCMC) เพื่อทำการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้น จะออกแบบกล่องจำลองให้มีขนาดกล่อง  $L_x = 10 \text{ nm}$   $L_y = 10 \text{ nm}$  ดังแสดงในรูปที่ 3.14 (a) โดยงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาอิทธิพลของความกว้างรูพรุนต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยจะทำการปรับค่าความกว้างของรูพรุนหรือค่า  $z$  ให้อยู่ในช่วง  $0.56\text{-}5.00 \text{ nm}$  เพื่อให้ครอบคลุมขนาดของรูพรุนในช่องมีโซพอร์และไมโครพอร์ โดยค่าพารามิเตอร์ของโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ในการจำลองนี้แสดงดังตารางที่ 3.1

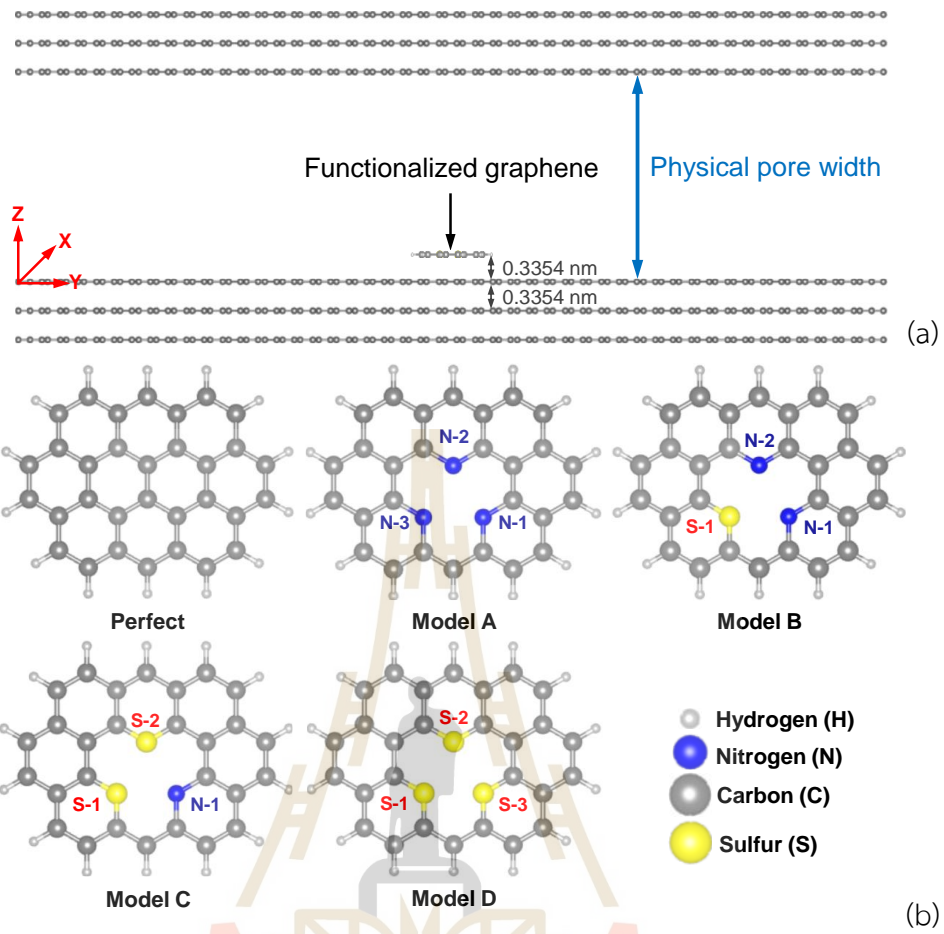
ตารางที่ 3.1 พารามิเตอร์ของโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

โมเลกุล	Site-site	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k_B \text{ (K)}$	$q(e)$	อ้างอิง
CO <sub>2</sub>	C	2.789	29.66	+0.576	(Potoff, 2001)
	O	3.011	82.96	-0.288	

ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบพื้นผิวของรูพรุนให้มีคุณสมบัติทางเคมีโดยการใส่หมู่ฟังก์ชันเข้าไป โดยแบ่งแบบจำลองหมู่ฟังก์ชันออกเป็น 5 แบบคือ

- 1) Model A (N3) : พื้นผิวแกรฟีนที่มีไนโตรเจน (N) เป็นองค์ประกอบเท่านั้น
- 2) Model B (N2S1) : พื้นผิวแกรฟีนที่มีไนโตรเจน (N) และซัลเฟอร์ (S) เป็นองค์ประกอบ โดยมีปริมาณของไนโตรเจนมากกว่าซัลเฟอร์
- 3) Model C (N1S2) : พื้นผิวแกรฟีนที่มีไนโตรเจน (N) และซัลเฟอร์ (S) เป็นองค์ประกอบ โดยมีปริมาณของไนโตรเจนน้อยกว่าซัลเฟอร์
- 4) Model D (S3) : พื้นผิวแกรฟีนที่มีซัลเฟอร์ (S) เป็นองค์ประกอบเท่านั้น
- 5) แกรฟีนแบบไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (perfect)

ตัวแทนหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ถูกเลือกเพื่อเป็นตัวแทนในการศึกษาและเป็นหมู่ฟังก์ชันในถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจน ถ่านไบโอชาร์เจือควบคูไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ และเพื่อศึกษาการปรับองค์ประกอบของซัลเฟอร์ (Tuning sulfur) ซึ่งตัวแทนหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้เป็นหมู่ที่มีความซับซ้อนไม่มาก และสามารถทำให้เข้าใจผลกระทบของซัลเฟอร์ได้โดยง่าย พร้อมทั้งตัวแปรที่ใช้ในการจำลองแสดงในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.14 (a) atomistic solid model และ (b) functionalized graphene model

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ของโมเลกุลในแผ่นหมุดฟังก์ชันแกรฟีน

Fluid/Solid/Fn	Site	$\sigma$ (nm)	$\epsilon/k_B$ (K)	q (e)	อ้างอิง
Graphene layer	C	0.34	28	-	(Steele, 1973)
	H	0.131	30	-	
Model A (3N)	N-1	0.3296	60.39	-0.179	(Lee, 2019)
	N-2			-0.174	
	N-3			-0.174	
Model B (2N1S)	N-1	0.3296	60.39	-0.342	
	N-2			-0.339	
	S-1	0.3590	173.10	+0.475	
Model C (1N2S)	N-1	0.3296	60.39	-0.401	

ตารางที่ 3.2 พารามิเตอร์ของโมเลกุลในแผ่นหมูฟังก์ชันแกรฟีน (ต่อ)

Fluid/Solid/Fn	Site	$\sigma$ (nm)	$\epsilon/k_B$ (K)	q (e)	อ้างอิง
Model C (1N2S)	S-1	0.3590	173.10	+0.375	(Lee, 2019)
	S-2	0.3590	173.10	+0.373	
Model D (3S)	S-1	0.3590	173.10	+0.301	
	S-2			+0.298	
	S-3			+0.307	

ซึ่งวิธีการดำเนินการจำลองด้วยหลักการ GCMC (Klomklang, 2021) สามารถแบ่งออกได้เป็น 7 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.15 และมีรายละเอียดแต่ละขั้นตอนดังต่อไปนี้

1) กำหนดรูปร่างของระบบ (input) : เริ่มต้นโดยกำหนดรูปร่างของระบบที่ต้องการศึกษา ด้วยการกำหนดค่าศักย์เคมี (chemical potential :  $\mu$ ) กำหนดปริมาตร (volume : V) และกำหนดค่าของอุณหภูมิ (Temperature : T) โดยค่าศักย์เคมีสามารถคำนวณได้จากความดันที่ถูกใส่เข้า ในช่วง  $1 \times 10^{-6}$  ถึง  $10^2$  bar ไปโดยใช้สมการสถานะ (Equation of State : EOS)

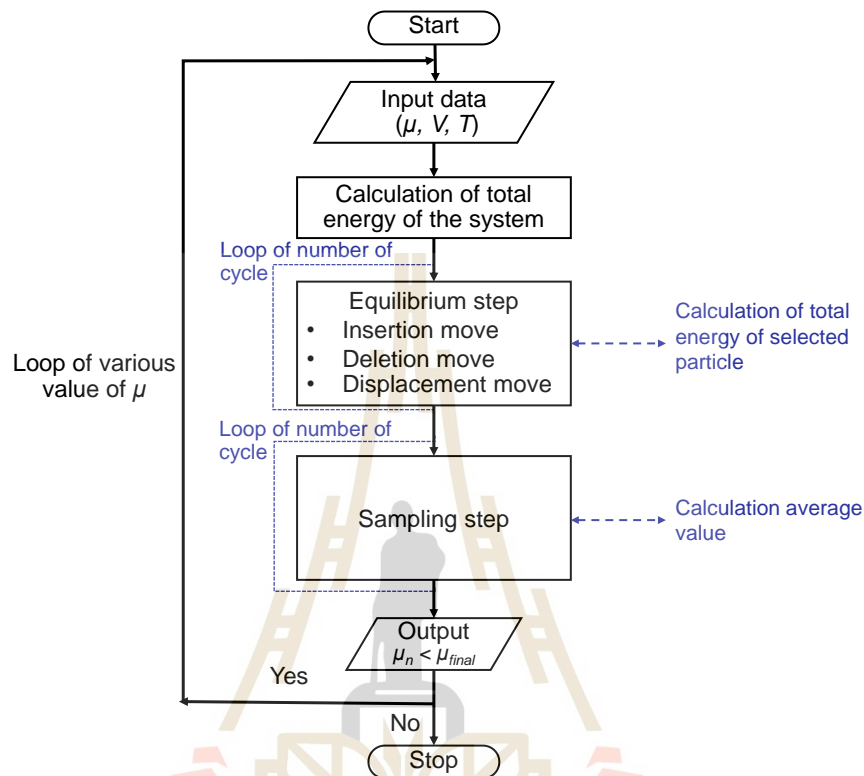
2) การคำนวณพลังงานในระบบ : หลังจากการใส่ข้อมูลต่าง ๆ ในระบบแล้วพลังงานในระบบจะถูกคำนวณโดยใช้สมการที่ (8) และสมการที่ (9)

3) สุ่มตำแหน่ง (Equilibrium step) : ในขั้นตอนนี้ต้องสุ่มโมเลกุลที่จะถูกเคลื่อนที่ภายในระบบและสุ่มชนิดการเคลื่อนที่สำหรับโมเลกุลภายในระบบที่จะถูกเคลื่อนที่ ซึ่งการเคลื่อนที่ภายในระบบจะมีอยู่ 4 ชนิดด้วยกัน ไม่ว่าจะเป็นการเพิ่ม (insertion) หรือเอาออก (deletion) หรือเปลี่ยนหมุน (rotation) หรือการแทนที่ (displacement) ซึ่งการสุ่มตำแหน่งจะใช้หลักการวิธีการทำซ้ำของ Monte Carlo ด้วยจำนวนการทำซ้ำ (number of cycle) ที่เพียงพอ โดยงานวิจัยนี้ใช้จำนวนการทำซ้ำเท่ากับ 30000 หลังจากมีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลจะมีการคำนวณพลังงานที่เกิดขึ้นภายในระบบเมื่อโมเลกุลเคลื่อนที่ เพื่อตรวจสอบว่าโมเลกุลที่เคลื่อนที่นั้นทำให้ระบบเสถียรกว่าตำแหน่งเดิมหรือไม่ ซึ่งการคำนวณค่า Boltzmann factor จะตรวจสอบความน่าจะเป็นที่ระบบจะยอมรับการเคลื่อนที่นั้นหรือไม่ หากการเคลื่อนที่นั้นทำให้พลังงานรวมของระบบลดลง หรือทำให้ระบบเสถียรน้อยลงจำเป็นต้องทำการสุ่มโมเลกุล และตำแหน่งใหม่อีกครั้ง

4) การคำนวณค่าเฉลี่ย (sampling step) : หลังจากขั้นตอนการสุ่มตำแหน่งจะมีการคำนวณค่าเฉลี่ยต่าง ๆ เช่น ปริมาณการดูดซับ ความร้อนของการดูดซับ ค่าความหนาแน่นของการดูดซับ และตำแหน่ง x y z ของโมเลกุล เป็นต้น

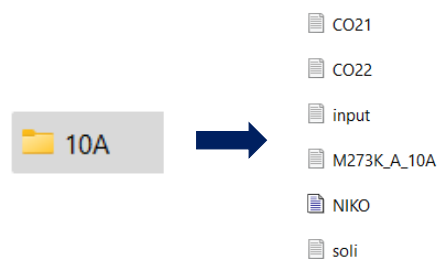
5) กระบวนการทำซ้ำ : ค่าผลลัพธ์จากการคำนวณค่าเฉลี่ยจะถูกใช้เป็นตัวตั้งต้น

สำหรับการทำซ้ำในขั้นตอนที่ 2 ถึง 4 เพื่อให้ระบบเข้าสู่สถานะที่มีพลังงานต่ำสุดหรือเสถียรที่สุดและทำซ้ำจนระบบการจำลองเข้าสู่สภาวะสมดุล



รูปที่ 3.15 แผนภาพการทำงานด้วยหลักการ GCMC

ก่อนการดำเนินการจำลองทุกครั้งผู้วิจัยจำเป็นต้องเตรียมไฟล์สำหรับการจำลอง ดังรูปที่ 3.16 ประกอบไปด้วย ไฟล์โมเลกุลที่จะถูกดูดซับ ไฟล์คำสั่ง ไฟล์ข้อมูลสภาวะการจำลองที่ต้องการ และไฟล์หม่ฟังก์ชัน ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.16 ตัวอย่างไฟล์สำหรับการจำลอง GCMC

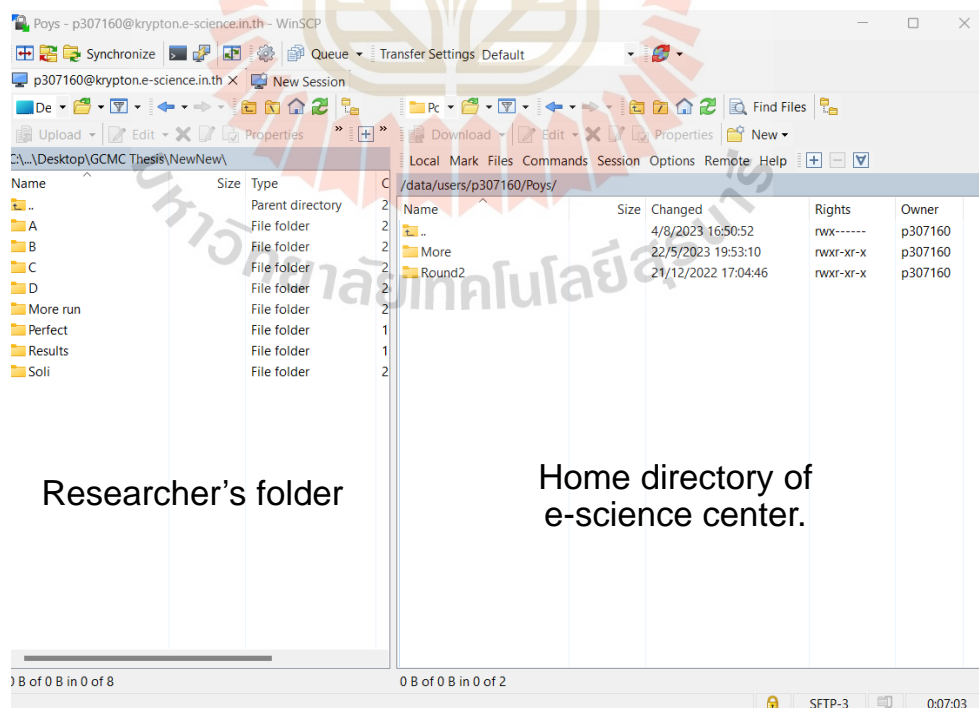
1) CO2.txt คือ ไฟล์โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ประกอบด้วยค่า พารามิเตอร์ เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุล ( $\sigma$ ) พลังงานแรงดึงดูด ( $\epsilon$ ) ค่าประจุ ( $q$ ) และตำแหน่งพิกัด  $x y z$  ของแต่ละอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

2) NIKO.f90 คือ ไฟล์ที่มีคำสั่งซึ่งสร้างขึ้นด้วยภาษา Fortran ใช้ในการทำนายไอโซเทอม การดูดซับ ค่าความร้อนของการดูดซับ และค่าความหนาแน่นของการดูดซับ เป็นต้น โดยอาศัยหลักการการทำซ้ำตาม GCMC

3) input.txt คือ ไฟล์ที่ประกอบไปด้วยข้อมูลที่ใช้ระบุสถานะการจำลอง ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ขนาดความยาว และขนาดความกว้างของรูพรุน ( $L_x L_y$  และ  $L_z$ ) และจำนวนการทำซ้ำ (number of cycle)

4) Soli.txt คือ ไฟล์ที่ระบุค่า  $\sigma \epsilon q$  และตำแหน่งพิกัด  $x y z$  ของอะตอมที่อยู่ในโครงสร้างของแผ่นหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการดูดซับ

หลังจากเตรียมไฟล์สำหรับการดำเนินการจำลองเรียบร้อยแล้ว ไฟล์ทั้งหมดจะต้องถูกรวมอยู่ในโฟลเดอร์ด้วยกัน โดยทำการสร้างโฟลเดอร์ 1 โฟลเดอร์สำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิหนึ่งและบนแผ่นแกรฟีนหมู่ฟังก์ชันชนิดหนึ่ง ซึ่งโฟลเดอร์ที่สร้างขึ้นจำถูกนำไปวางใน home directory ของโปรแกรม Win SCP ดังแสดงในรูปที่ 3.17 ซึ่งเป็นตัวกลางในการถ่ายโอนข้อมูลจากคอมพิวเตอร์ของผู้ทำวิจัยสู่ซูเปอร์คอมพิวเตอร์ ณ ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ



รูปที่ 3.17 ตัวอย่างการเตรียมการส่งการจำลองผ่านโปรแกรม Win SCP

เมื่อถ่ายโอนข้อมูลสู่ซูเปอร์คอมพิวเตอร์เรียบร้อยแล้ว ผู้วิจัยจะต้องทำการสั่งการดำเนินการจำลองผ่านคอมพิวเตอร์ของตนเองโดยใช้โปรแกรม PuTTY โดยตัวอย่างคำสั่งแสดงดังรูปที่ 3.18 โดยเมื่อการจำลองเริ่มขึ้นข้อมูลจะถูกแสดงในรูปแบบไฟล์ต่างๆ ได้แก่ localdens.txt output.txt plot.txt plotComp.txt และ position.txt ดังแสดงในรูปที่ 3.19 ซึ่งค่าเหล่านี้จะถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาผลของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการจำลองตามหลักการ GCMC

```
[p307160@krypton ~]$ cd Poys
[p307160@krypton Poys]$ cd 10A
[p307160@krypton 10A]$ ifort -O3 -o run_program NIKO.f90
[p307160@krypton 10A]$ qsub M273K_A_10A.job
113624.krypton.e-science.in.th
[p307160@krypton 10A]$ cd
[p307160@krypton ~]$
```

รูปที่ 3.18 ตัวอย่างการใช้คำสั่งในโปรแกรม PuTTY เพื่อเริ่มการจำลอง

CO21	15/12/2565 0:20	Text Document	1 KB
CO22	15/12/2565 0:20	Text Document	1 KB
error	21/12/2565 17:42	File	0 KB
input	21/12/2565 16:32	Text Document	1 KB
localdens	22/12/2565 10:28	Text Document	164 KB
M273K_A_10A	21/12/2565 16:32	JOB File	1 KB
NIKO	21/12/2564 16:22	Fortran Source	187 KB
output	21/12/2565 17:42	File	3 KB
output	21/12/2565 17:42	Text Document	1 KB
plot	22/12/2565 10:28	Text Document	7 KB
plotComp	22/12/2565 10:28	Text Document	12 KB
position	22/12/2565 10:28	Text Document	6,500 KB
run_program	21/12/2565 17:32	File	1,143 KB
solli	21/12/2565 15:50	Text Document	2 KB

รูปที่ 3.19 ตัวอย่างไฟล์ผลลัพธ์ที่ได้จากการจำลอง



## บทที่ 4

### ผลการวิเคราะห์ข้อมูลและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ นำต้นพริกที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรในประเทศไทยมาสังเคราะห์เป็นถ่านไบโอชาร์และนำมาปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยการบำบัดด้วยความร้อนควบคู่กับ ยูเรีย ไทโอยูเรีย แก๊สไนโตรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และอากาศ เพื่อผลิตถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจน และถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ เพื่อนำมาใช้ในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ด้วยเครื่อง Micromeritics ASAP 2020 plus เพื่อทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน ผลของหมู่ฟังก์ชัน อุณหภูมิ และความดัน รวมทั้งศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย ทั้งนี้เพื่ออธิบายผลกระทบและจำแนกผลกระทบแต่ละชนิดที่เกิดขึ้นอย่างเป็นระบบ งานวิจัยนี้ได้ทำศึกษากลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุลโดยใช้หลักการ GCMC โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ประเด็นหลัก ๆ ได้แก่ ผลกระทบของความดันและอุณหภูมิ ผลกระทบจากขนาดรูพรุน และผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ โดยผลการทดลองและการจำลองจะอภิปรายดังนี้

#### 4.1 คุณสมบัติทั่วไปของถ่าน

##### 4.1.1 ถ่านไบโอชาร์และถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจน

ถ่านไบโอชาร์และถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจน (Char และ Char-U) ถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ CHN/S เพื่อหาองค์ประกอบธาตุ ได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ โดยองค์ประกอบธาตุทั้งสองตัวอย่างถูกจัดแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบธาตุร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%) ของถ่านไบโอชาร์และถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจน (Char และ Char-U)

ตัวอย่าง	องค์ประกอบธาตุ (wt.%)				
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน	ซัลเฟอร์
Char	89.20	3.23	0.66	6.93	0.00
Char-U	79.58	2.07	8.74	9.62	0.00

จากผลการวิเคราะห์พบว่าตัวอย่าง Char มีองค์ประกอบธาตุ คาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ร้อยละ 89.20 3.23 0.66 6.93 และ 0.00 โดยน้ำหนักตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง Char-U พบว่าเมื่อมีการคาร์บอนิเซชันมากขึ้น องค์ประกอบของ คาร์บอนจะลดลง เนื่องจากการแทนที่ของออกซิเจนที่ทำให้คาร์บอนหลุดออกจากโครงสร้างและสร้าง พันธกับออกซิเจนเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ซึ่งเป็นผลผลิตจากการเผาไหม้ Char-U มีองค์ประกอบธาตุไนโตรเจนเพิ่มขึ้นอยู่ที่ร้อยละ 8.74 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ว่ายูเรีย สามารถเพิ่มองค์ประกอบไนโตรเจนให้ลงบนถ่านชาร์ดั้งเดิมให้มีปริมาณเพิ่มขึ้นได้ เพราะยูเรียเป็น สารเคมีที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ เมื่อนำมาผสมกับถ่านชาร์ดั้งเดิมและทำการคาร์บอนิเซชันจะ ทำให้ไนโตรเจนจากยูเรียมาเกาะติด (grafting) บนพื้นผิวของถ่านชาร์ดั้งเดิม แต่ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ลดลงจาก 20.41 เป็น 6.87 m<sup>2</sup>/g เนื่องจากตัวอย่าง Char-U ที่สังเคราะห์ด้วยการนำถ่านชาร์ดั้งเดิม มาผสมกับยูเรียในอัตราส่วน 1 : 1 และถูกเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 623 K เป็นเวลา 1 hr ซึ่งเป็น อุณหภูมิที่ทำให้ยูเรียสามารถแตกตัวได้ แต่อาจไม่สามารถทำให้ยูเรียสามารถแตกตัวได้หมดอย่าง สมบูรณ์ ทำให้ยูเรียบางส่วนไม่ได้ทำปฏิกิริยากับถ่านชาร์และเข้าไปอุดตันในโครงสร้างรูพรุนของถ่าน เป็นสาเหตุให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

#### 4.1.2 ถ่านไบโอชาร์เจือควคูไนโตรเจน-ซัลเฟอร์

ไทโอยูเรียเป็นสารเคมีที่ถูกใช้เป็นแหล่งไนโตรเจน-ซัลเฟอร์เพื่อผลิตถ่านไบโอชาร์ เจือควคูไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ โดยถ่านไบโอชาร์ดั้งเดิมถูกนำมาผสมกับไทโอยูเรียในอัตราส่วน 1 : 1 และถูกนำมาคาร์บอนิเซชันภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 1123 K ในระยะเวลาการคาร์บอนิเซชันที่แตกต่างกันตามขั้นตอนการสังเคราะห์ที่แสดงในรูปที่ 3.5 และ 3.6 โดยผลขององค์ประกอบธาตุถูกรวบรวมไว้ในตารางที่ 4.2

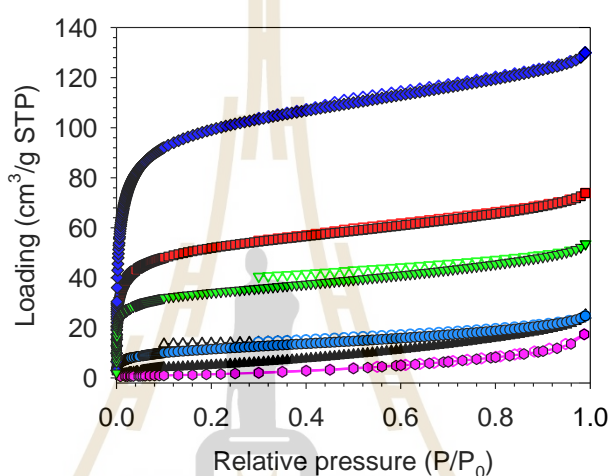
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบธาตุร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%) ของถ่านไบโอชาร์เจือควคูไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ (NS1 NS3 NSC1 และ NSC2)

วัสดุทดสอบ	องค์ประกอบธาตุ (wt.%)				
	คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน	ออกซิเจน	ซัลเฟอร์
NS1	81.37	0.52	5.24	10.74	2.13
NS2	82.32	0.02	5.04	10.25	2.36
NSC1	77.98	0.54	4.66	13.41	3.41
NSC2	77.52	0.52	4.76	13.70	3.51

จากการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าไทโอยูเรียเป็นสารเคมีที่สามารถเพิ่มองค์ประกอบไนโตรเจนและซัลเฟอร์ลงในถ่านไบโอชาร์ดั้งเดิมได้ภายในการกระตุ้นเพียงครั้งเดียว และสามารถช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวจำเพาะและพัฒนาความเป็นรูพรุนของถ่านให้มากขึ้น โดยจะอธิบายผลเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 4.2

## 4.2 คุณสมบัติความเป็นรูพรุนของถ่าน

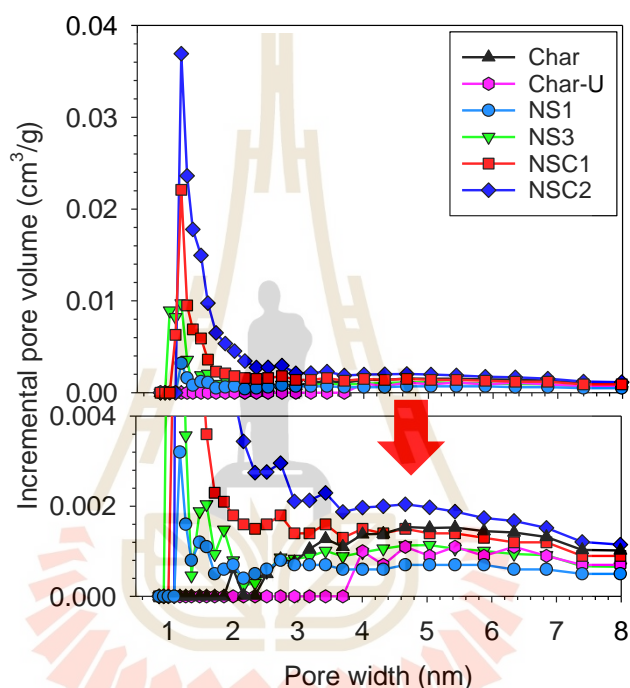
### 4.2.1 พื้นที่ผิวจำเพาะของถ่าน



รูปที่ 4.1 ไอโซเทอมการดูดซับและคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K

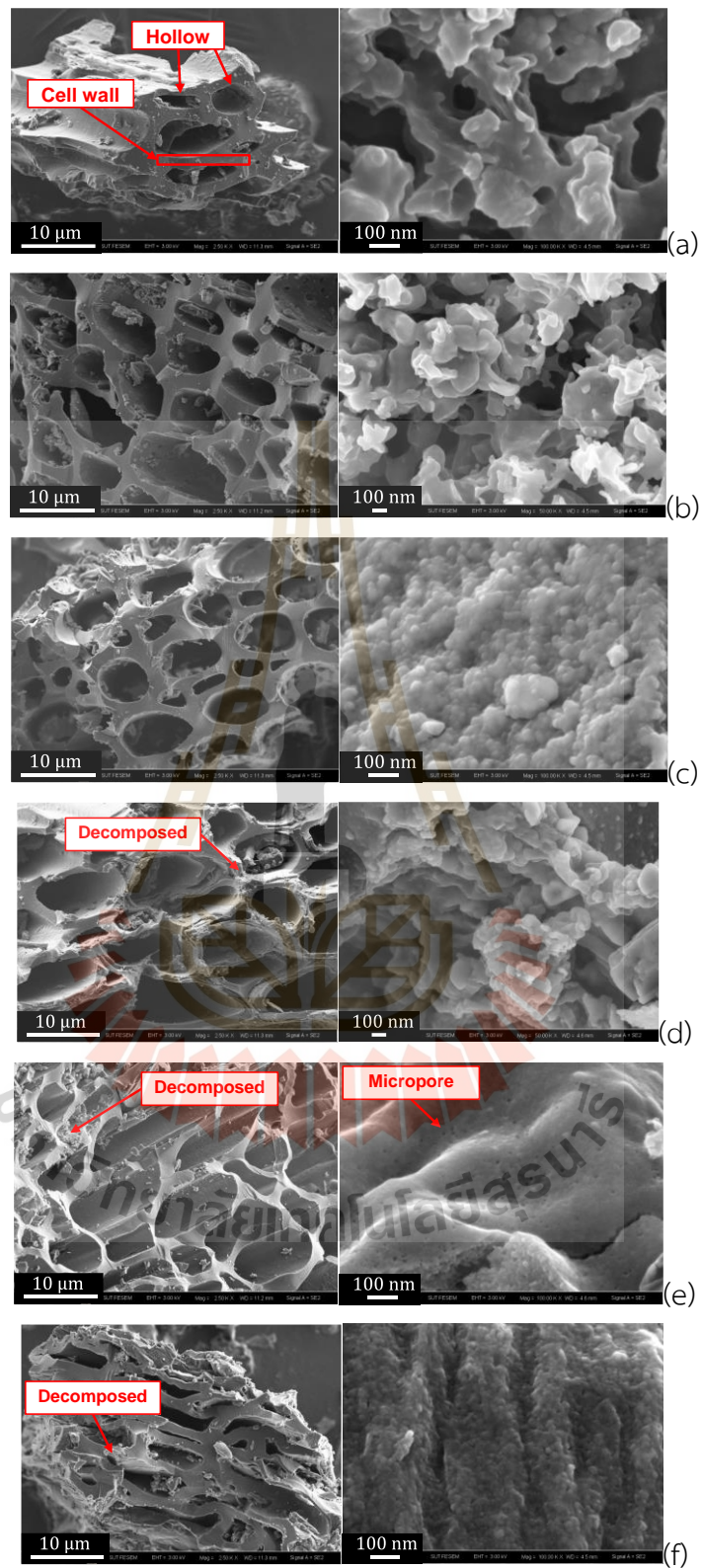
พื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับที่สังเคราะห์ขึ้นถูกวิเคราะห์ด้วยการดูดซับและคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ด้วยเครื่องมือ micromeritic ASAP 2020 plus รูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific BET surface area) สูงที่สุดคือ NSC2 โดยมีค่าเท่ากับ  $381.44 \text{ m}^2/\text{g}$  ในขณะที่ตัวอย่าง Char Char-U NS1 NS3 และ NSC1 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 20.41 6.87 43.13 128.67 และ  $195.83 \text{ m}^2/\text{g}$  ตามลำดับ ซึ่งลักษณะไอโซเทอมในงานวิจัยนี้ถูกจำแนกประเภทตาม IUPAC โดยตัวอย่าง Char และ Char-U แสดงลักษณะไอโซเทอมแบบที่ 2 (type II) เป็นลักษณะที่บ่งชี้ว่าวัสดุมีความเป็นรูพรุนต่ำ หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่เป็นหลัก (Macropore) และเป็นข้อบ่งชี้ว่าวัสดุสามารถเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) ได้ และสามารถเกิดการดูดซับแบบหลายชั้น (multi-layers) ได้เช่นกันเมื่อความดันสูงขึ้น ในขณะที่ตัวอย่าง NS1 NS3 NSC1 และ NSC2 แสดงลักษณะไอโซเทอมแบบที่ 1 (type I) เป็นข้อบ่งชี้ว่าวัสดุดูดซับเหล่านี้ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็ก (micropore: น้อยกว่า 2 nm) จำนวนมาก และรูพรุนจะมีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลตัวถูกดูดซับไม่มาก (ขนาดโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนเท่ากับ  $0.364 \text{ nm}$ ) ในช่วงความดัน

สัมพัทธ์ต่อการดูดซับเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) และปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเริ่มคงที่ (หรือเกิดการดูดซับเพียงเล็กน้อย) เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น ผลของไอโซเทอมนี้สอดคล้องกับการกระจายตัวของขนาดรูพรุนดังรูปที่ 4.2 ที่ถูกวิเคราะห์ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (density functional theory (DFT in slit-pore model)) แสดงถึงจำนวนรูพรุนขนาดเล็กปริมาณมากในตัวอย่าง NS1 NS3 NSC1 และ NSC2 ในขณะที่ Char และ Char-U มีปริมาณรูพรุนขนาดเล็กที่น้อยกว่าอย่างชัดเจน



รูปที่ 4.2 การกระจายตัวของขนาดรูพรุนของวัสดุดูดซับ

การวิเคราะห์วัสดุดูดซับได้ถูกดำเนินการโดยใช้เครื่องมือ FE-SEM เพื่อสำรวจโครงสร้างและลักษณะเพิ่มเติมบนพื้นผิว ซึ่งผลลัพธ์ที่ได้นำเสนอในรูปที่ 4.3 (a) – 4.3 (f) แสดงให้เห็นถึงกระบวนการสร้างโครงสร้างคาร์บอนซึ่งเป็นหลักฐานทางวิทยาศาสตร์ที่มีความสำคัญต่องานวิจัยนี้ นั้นแสดงถึงการทำลายโครงสร้างของต้นพริกในกระบวนการคาร์บอนิเซชัน ซึ่งมีความสามารถในการผลิตวัสดุดูดซับแบบคาร์บอนได้ พื้นผิวของถ่าน มีความเป็นโพรงและรูพรุน อย่างไรก็ตาม ตัวอย่างที่ถูกกระตุ้นด้วยเคมีมีโครงสร้างบางส่วนที่ถูกพัฒนาให้มีความเป็นรูพรุนมากขึ้น นอกจากนี้ การแสดงถึงการอุดตันของรูพรุน (pore blocking) บางส่วนถูกตรวจพบเช่นกัน ในขณะที่ถ่านที่ถูกกระตุ้นด้วยไทโอยูเรียมีลักษณะที่ขรุขระซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของรูพรุนขนาดเล็ก จำเป็นต้องใช้กำลังขยายเพิ่มเติมเพื่อเห็นส่วนนี้อย่างชัดเจน



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของวัสดุดูดซับ (a) Char (b) Char-U (c) NS1 (d) NS3 (e) NSC1 และ (f) NSC2

#### 4.2.2 ผลกระทบของเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น

การเตรียมถ่านไบโอชาร์เจือด้วยไนโตรเจนและเจือควบคู่ด้วยไนโตรเจน-ซัลเฟอร์นั้นเป็นขั้นตอนที่สำคัญในการพัฒนาความเป็นรูปพรุนและพัฒนาประสิทธิภาพให้กับวัสดุดูดซับ จากการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีของตัวอย่างถ่านทั้งหมด พบว่าสารเคมียูเรีย และไทโอยูเรียสามารถใช้เป็นแหล่งในการเพิ่มองค์ประกอบไนโตรเจนและซัลเฟอร์ได้ ซึ่งเป็นองค์ประกอบธาตุที่ผู้วิจัยสนใจศึกษาผลกระทบของถ่านไบโอชาร์ ถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจน และถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยในกลุ่มตัวอย่างแรก NS1 และ NS3 ที่ถูกกระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนระยะเวลา 1 hr และ 3 hr มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 43.13 และ 128.67 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ ส่วนกลุ่มตัวอย่างที่สอง NSC1 และ NSC2 ที่ถูกกระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ระยะเวลา 1 hr และ 2 hr มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 195.83 และ 381.44 m<sup>2</sup>/g ตามลำดับ จากผลการทดลองเบื้องต้นพบว่าการเจือไนโตรเจนลงในถ่านไบโอชาร์ด้วยการใช้ยูเรียนั้นให้พื้นที่ผิวที่น้อยลงจากวัสดุตั้งต้นอย่างถ่านไบโอชาร์ดั้งเดิมเนื่องจากการเจือแบบตอกลงบนพื้นผิวของวัสดุตั้งเดิมทำให้มีบางส่วนของยูเรียที่ย่อยสลายไม่หมดและอุดตันอยู่ภายในรูปพรุนแม้ว่าอุณหภูมิจะสูงเพียงพอแล้วก็ตาม แต่ผลของถ่านที่เจือควบคู่ด้วยไนโตรเจน-ซัลเฟอร์นั้นมีพื้นที่ผิวที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุตั้งต้นและถ่านไบโอชาร์ที่เจือด้วยไนโตรเจน ผู้วิจัยจึงหวังผลการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุดูดซับด้วยการเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ และพัฒนาคุณสมบัติของถ่านชนิดนี้ให้มากขึ้นด้วยการเพิ่มระยะเวลาการกระตุ้นให้มากขึ้น ผลการทดลองพบว่าตัวอย่าง NS3 ที่ทำการกระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 3 hr มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวอย่าง NS1 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเดียวกันแต่ใช้เวลากระตุ้นเพียง 1 hr เช่นเดียวกันกับตัวอย่าง NSC2 ที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่า NSC1 ด้วยการใช้เวลากระตุ้น 2 hr ภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มเวลาการกระตุ้นนั้นมีโอกาสทำให้เกิดการย่อยสลายขององค์ประกอบที่ระเหยง่าย (volatile organic compound) ในโครงสร้างของถ่านมากขึ้น ซึ่งทำให้ถ่านมีพื้นที่ผิวที่เป็นไปได้มากขึ้น อีกทั้งยังทำให้ถ่านมีความเป็นรูปพรุนมากขึ้นเนื่องจากเวลากระตุ้นที่ยาวนานขึ้นทำให้โครงสร้างหลักของถ่านเกิดการสลายเป็นรูปพรุนขนาดเล็กมากขึ้น แต่ก็ทำให้โครงสร้างของถ่านมีความเสถียรมากขึ้นไปด้วยและทำให้มีความทนทานต่อการใช้งานมากขึ้น

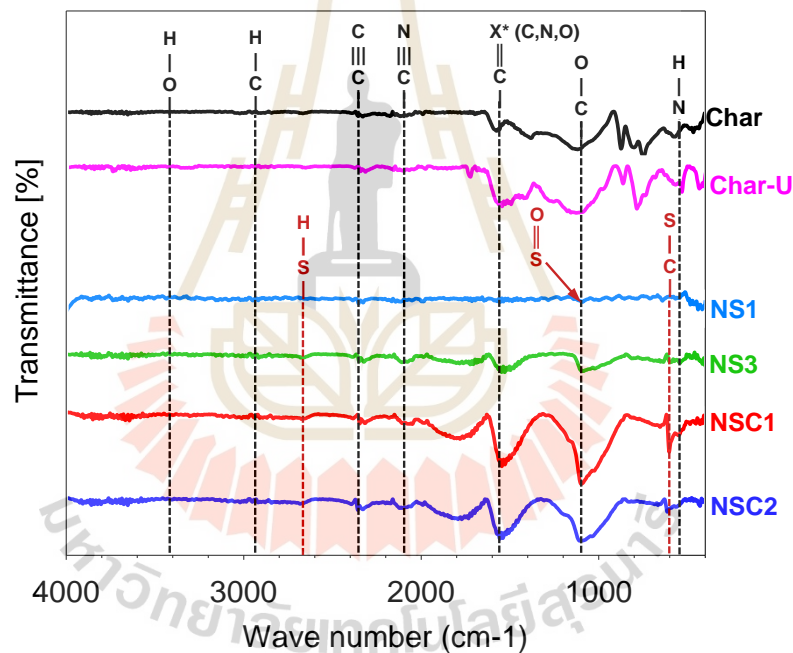
#### 4.2.3 ผลกระทบของแก๊สที่ใช้ในการกระตุ้น

ในกระบวนการพัฒนาความเป็นรูปพรุนของถ่านกัมมันต์ การใช้แก๊สไนโตรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวกระตุ้นมีความสำคัญเนื่องจากสามารถส่งผลต่อคุณสมบัติของถ่านได้โดยตรง การกระตุ้นด้วยแก๊สเหล่านี้สามารถมีผลกระทบทั้งในด้านความเป็นรูปพรุนและความสามารถในการดูดซับ โดยการเข้าไปเปิดโครงสร้างของถ่านทำให้เกิดรูปพรุนมากขึ้นและอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีพื้นผิวของถ่านได้ด้วย ซึ่งผลลัพธ์จากการทดลองได้แสดงให้เห็นถึงข้อได้เปรียบที่

น่าสนใจของการใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการ โดยจากทดลองพบว่ากลุ่มตัวอย่างที่ถูกกระตุ้นด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่มากกว่ากลุ่มตัวอย่างที่ถูกกระตุ้นด้วยแก๊สไนโตรเจน เนื่องจากขนาดโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์มีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าและมีความสามารถในการกระตุ้นการสลายหรือออกซิไดซ์สารอินทรีย์ในโครงสร้างของถ่านได้ดีกว่าไนโตรเจน ทำให้สามารถในการเข้าไปพัฒนาพร้อมทั้งทำลายโครงสร้างรูพรุนเดิมได้มากขึ้น ทำให้มีปริมาณรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะที่มากขึ้น

### 4.3 คุณสมบัติเคมีพื้นผิวของถ่าน

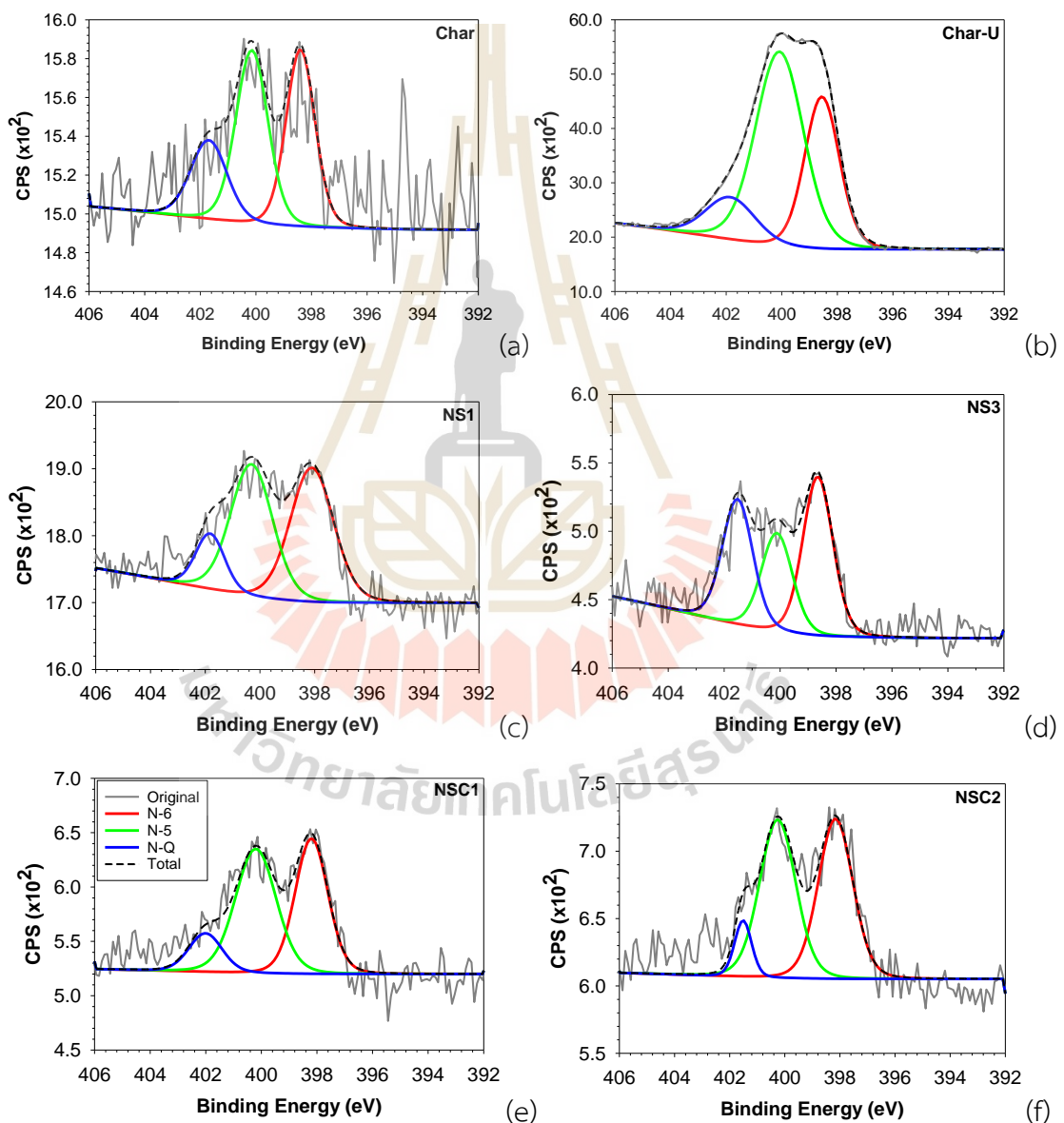
นอกจากนี้ผลของการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุยังถูกยืนยันด้วยการนำตัวอย่างวัสดุดูดซับมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดบนพื้นผิวของถ่านด้วยเครื่องมือ FTIR tensor 27 ดังแสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 หมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างถ่านทั้งหมดด้วยเทคนิค FTIR

ผลการทดสอบสเปกตรัมด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าตัวอย่างแสดงความยาวคลื่นการดูดซับดังนี้  $\approx 3494.87$   $2950.96$   $2356.91$   $2133.18$   $1585.42$   $1114.81$  และ  $545.83$   $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชันดังนี้ -OH C-H C≡C C≡N C=X\* (โดยที่ X\* คือ C N และ O) C-O และ N-H ตามลำดับ ในขณะที่หมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์แสดงสเปกตรัมการดูดซับในช่วงความยาวคลื่น  $\approx 617.19$   $1114.81$  และ  $2630$   $\text{cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชัน C-S S=O (อยู่ในเครื่องของหมู่ฟังก์ชันกรดซัลโฟนิก) และ S-H ตามลำดับ ชนิดของอะตอมไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่แทรกอยู่บนพื้นผิวของถ่าน ถูกระบุชนิดด้วย

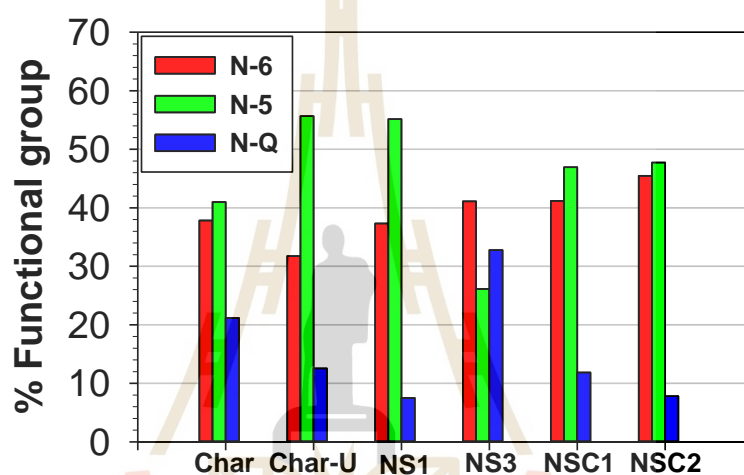
เทคนิคโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปีด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS) เพื่อวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนชั้นในสุด (core electron) ผลการวิเคราะห์ของตัวอย่างถ่านทั้งหมดด้วยสเปกตรัมของ N 1s แสดงในรูปที่ 4.5 (a) – (f) พบว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนแสดงความเข้มที่ระดับพลังงาน 398.4 400.2 และ 401.7 eV ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสเปกตรัม N 1s ที่แสดงถึงการสร้างพันธะของไนโตรเจนที่แทรกตัวอยู่บนพื้นผิวของถ่านในรูปแบบ pyridinic (N-6) pyrrolic (N-5) และ graphitic nitrogen (N-Q) ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่วิเคราะห์ด้วยสเปกตรัมของ N 1s (a) Char (b) Char-U (c) NS1 (d) NS3 (e) NSC1 (f) NSC2



เมื่อพิจารณาปริมาณความเข้มข้นของระดับพลังงานด้วยวิเคราะห์การหาพื้นที่ใต้กราฟของทุกตัวอย่างถูกแสดงในรูปแบบกราฟแท่งดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าในถ่านทุกชนิดแสดงพีคระดับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่สูงที่สุด คือ หมู่ไนโตรเจนชนิด N-5 รองลงมาที่ N-6 และ N-Q ซึ่งเป็นข้อยกเว้นสำหรับตัวอย่าง NS3 ซึ่งพบไนโตรเจนชนิด N-6 เป็นส่วนใหญ่ ลำดับถัดไปคือ N-Q และ N-5 ตามลำดับ ซึ่งที่ตัวอย่างถ่านส่วนใหญ่มีปริมาณหมู่ไนโตรเจน N-5 ที่สูงมีสาเหตุมาจากหมู่ N-5 มีขนาดเล็กและโครงสร้างทางอุณหภูมิมิพิลาศาสตร์มากกว่า จึงทำให้ N-5 สามารถจัดเรียงอะตอมบนพื้นผิวของถ่านได้ดีกว่าและเสถียรมากกว่า N-6 และ N-Q

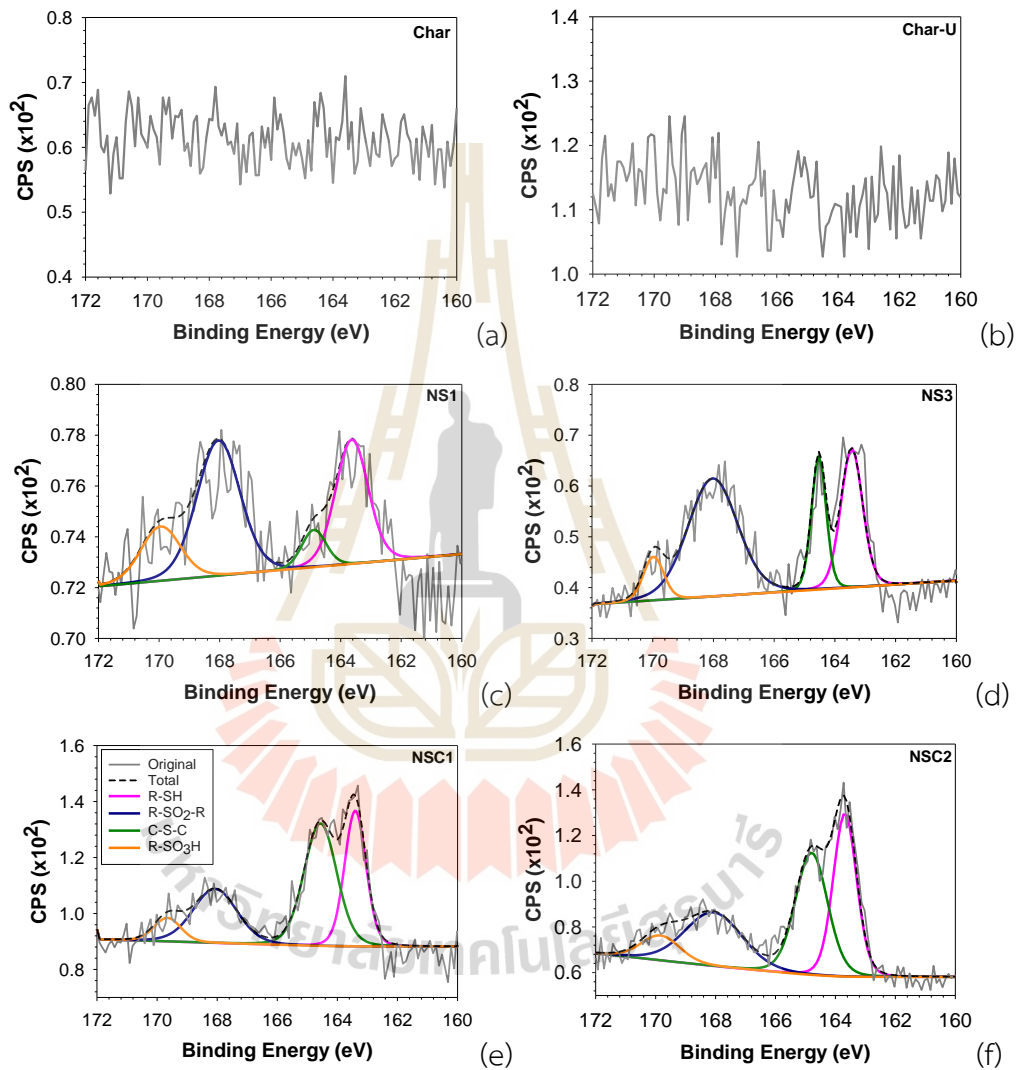


รูปที่ 4.6 ชนิดหมู่ฟังก์ชันของไนโตรเจนบนพื้นผิวของถ่านทุกชนิด

รูปที่ 4.7 (a) – (f) แสดงสเปกตรัมของ S 2p ของตัวอย่างทุกชนิด พบว่าตัวอย่าง Char และ Char-U มีปริมาณซัลเฟอร์น้อยมาก หรืออาจไม่มีอะตอมของซัลเฟอร์เลยจึงไม่สามารถวิเคราะห์ได้ในขณะที่ตัวอย่างที่เหลือแสดงค่าพลังงานยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนเกิดพีคที่ระดับพลังงานประมาณ 163.5 164.6 168 และ 169.8 eV ซึ่งเป็นลักษณะของการสร้างพันธะ R-SH (thiophene configuration) C-S-C (carbon-sulfur-carbon) R-SO<sub>2</sub>-R (sulfones) และ R-SO<sub>3</sub>-H (sulfonic acids) ตามลำดับ ปริมาณหมู่ซัลเฟอร์ที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวอย่างของถ่านด้วยการคำนวณพื้นที่ใต้กราฟ รูปที่ 4.7 (a) – (f) แสดงในรูปที่ 4.8

ชนิดหมู่ซัลเฟอร์ที่แทรกอยู่บนพื้นผิวของถ่านทั้ง 4 ชนิดที่กล่าวไปข้างต้นแสดงความเข้มข้นของระดับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวที่แตกต่างกันออกไปของแต่ละตัวอย่าง โดยกลุ่มแรกถ่านไปโอซาร์เจือไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ที่ถูกกระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนมีผลการวิเคราะห์ ดังนี้ ตัวอย่าง NS1 มีปริมาณหมู่ซัลเฟอร์ R-SO<sub>2</sub>-R มากกว่า R-SH R-SO<sub>3</sub>-H และ C-S-C ตามลำดับ ในขณะที่ NS3 ให้ผลลัพธ์ปริมาณหมู่ซัลเฟอร์ที่แตกต่างกันออกไป R-SO<sub>2</sub>-R ถูกพบเป็นส่วนใหญ่ รองลงมาคือ R-SH

C-S-C และ R-SO<sub>3</sub>-H ตามลำดับ ทั้งนี้ปริมาณหมู่ซัลเฟอร์ในตัวอย่าง NSC1 และ NSC2 ซึ่งเป็นถ่านไบโอชาร์เจือควอคูโนโตรเจน-ซัลเฟอร์ที่ถูกกระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ผลลัพธ์สอดคล้องไปในทิศทางเดียวกัน โดยพื้นที่ใต้กราฟของพีคที่มีค่ามากที่สุดเกิดที่ความเข้มข้นระดับพลังงานของหมู่ C-S-C ตามด้วย R-SH R-SO<sub>2</sub>-R และ R-SO<sub>3</sub>-H ตามลำดับ

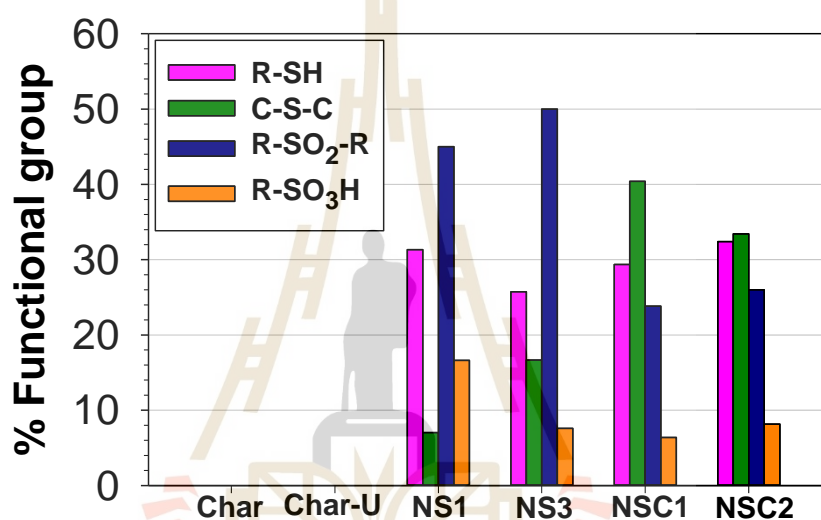


รูปที่ 4.7 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่วิเคราะห์ด้วยสเปกตรัมของ S 2p ของตัวอย่าง (a) Char (b) Char-U (c) NS1 (d) NS3 (e) NSC1 (f) NSC2

หมู่ R-SH เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นเบส เนื่องจากอะตอมซัลเฟอร์ในหมู่ R-SH มีอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (lone paired electron) ซึ่งทำให้หมู่ R-SH สามารถทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอฟิล (nucleophiles) และเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเบสที่ดี เช่นเดียวกับกับหมู่ C-S-C แต่มีความเป็นเบสที่น้อย

กว่า เนื่องจากการสร้างพันธะของซัลเฟอร์ในหมู่ C-S-C นั้นทำให้หมู่ฟังก์ชันมีแนวโน้มในการสูญเสียอิเล็กตรอน และมีความเป็นขั้วน้อยกว่าเมื่อเทียบกับหมู่ R-SH แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้างของหมู่ C-S-C นั้นมีความเสถียรมากกว่า

นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชัน R-SH และ C-S-C ยังมีความเป็นเบสที่สูงเมื่อเทียบกับหมู่ R-SO<sub>2</sub>-R และ R-SO<sub>3</sub>-H เพราะการสร้างพันธะระหว่างออกซิเจนและซัลเฟอร์ในหมู่ฟังก์ชันทำให้ความสามารถในการสูญเสียอิเล็กตรอนของซัลเฟอร์ลดลง อีกทั้งการสร้างพันธะของออกซิเจนหลายอะตอมใน R-SO<sub>3</sub>-H ยังทำให้ลดความเป็นเบสของหมู่ฟังก์ชันนี้



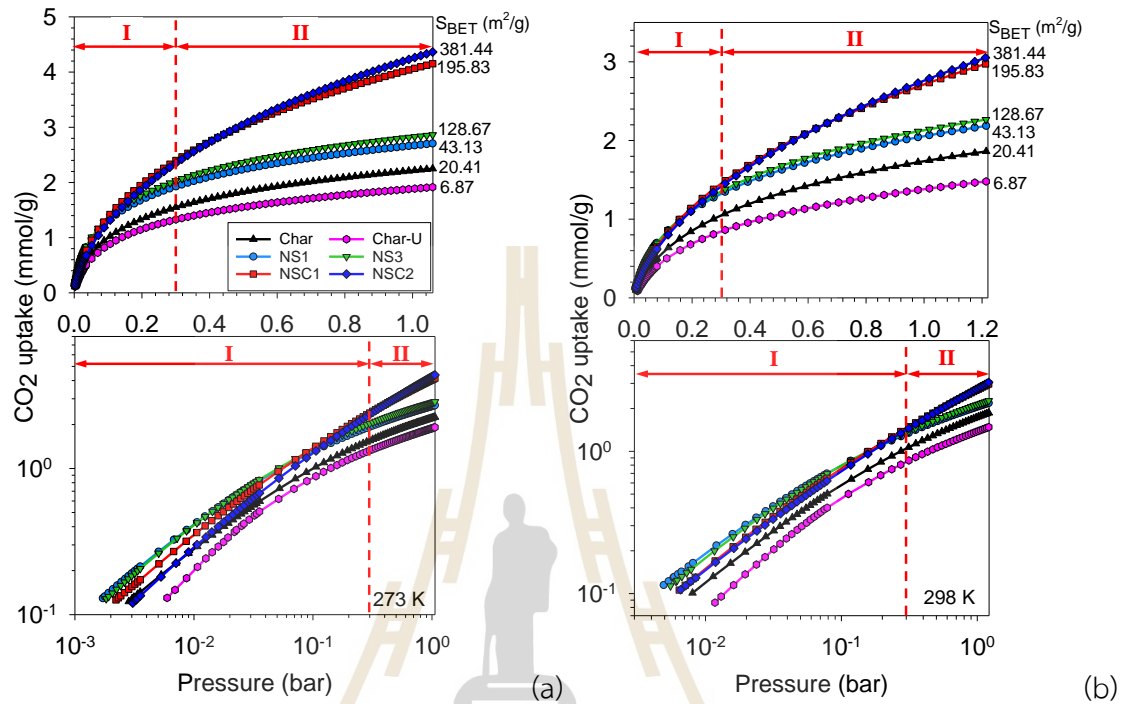
รูปที่ 4.8 ชนิดหมู่ฟังก์ชันของซัลเฟอร์บนพื้นผิวของถ่านทุกชนิด

#### 4.4 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

##### 4.4.1 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

รูปที่ 4.9 (a) และ 4.9 (b) แสดงไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ที่ช่วงความดัน 0 ถึงประมาณ 1 bar บนทั้งสเกลเชิงเส้นและลอการิทึม พบว่าถ่านไบโอชาร์เจือควบคูโนโตรเจน-ซัลเฟอร์ NSC2 มีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดอยู่ที่ 4.36 และ 3.05 mmol/g ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ตามลำดับ โดยปริมาณการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 K มีค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิ 298 K เนื่องจากพลังงานจลน์ (kinetic energy) หรือพลังงานการเคลื่อนที่ของโมเลกุลตัวถูกดูดซับ (energy of motion) แปรผันตรงกับอุณหภูมิ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าพลังงานเหล่านี้จะสูงขึ้นด้วย ส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและโมเลกุล (Fluid-Fluid interaction) และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลและพื้นที่ผิวรูพรุน

(Fluid-Solid interaction) มีค่าน้อยทำให้โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เคลื่อนที่ภายในรูพรุนของวัสดุดูดซับได้อย่างอิสระมากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ปริมาณการดูดซับจึงลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 4.9 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งแบบเชิงเส้นและลอการิทึม (a) อุณหภูมิ 273 K และ (b) อุณหภูมิ 298 K

ตารางที่ 4.3 ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในงานวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (1 bar)

ตัวอย่าง	$S_{BET}^{(1)}$ ( $m^2/g$ )	$V_t$ ( $cm^3/g$ )	% (C/N/S) <sup>(2)</sup>	CO <sub>2</sub> capacity (mmol/g)		อ้างอิง
				298 K	273 K	
Char	20.41	0.039	89.20/0.66/0.00	1.86	2.25	งานวิจัยนี้
Char-U	6.87	0.027	79.58/8.74/0.00	1.48	1.91	
NS1	43.13	0.038	81.37/5.24/2.13	2.18	2.70	
NS3	128.67	0.083	82.32/5.04/2.36	2.26	2.86	
NSC1	195.83	0.114	77.98/4.66/3.41	2.97	4.15	
NSC2	381.44	0.201	77.52/4.76/3.51	3.02	4.36	

ตารางที่ 4.3 ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในงานวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (1 bar) (ต่อ)

ตัวอย่าง	$S_{\text{BET}}^{(1)}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_t$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	% (C/N/S) <sup>(2)</sup>	CO <sub>2</sub> capacity (mmol/g)		อ้างอิง
				298 K	273 K	
KOH AC	1400	0.620	85.98/1.21/0.01	1.80	-	(Shahkarami, 2015)
APAB-3	2232	1.010	87.00/0.56/-	3.20	4.10	(Singh, 2018)
CAC-5	1496.0	0.786	81.92/8.61/-	3.68	5.83	(He, 2021)
NSCD5	973	0.50	-/5.10/0.90	2.00	3.10	(Shi, 2019)
AC-UK	532.0	-	65.12/3.87/-	2.63	3.43	(Dilokekunakul, 2020)
PS-650-1.0	2218	1.58	85.34/5.38/1.16	2.43	4.07	(Lu, 2021)
STO	1747	0.23	81.40/3.70/1.90	4.23	6.13	(Nazir, 2021)
STK	1795	0.25	80.50/0.90/1.50	4.02	5.87	
STC	1319	0.28	82.40/2.10/1.60	3.96	5.83	
C4800	1645	1.12	-/4.49/6.70	1.50	2.70	(Shi, 2021)
C3900	1101	0.82	-/2.54/1.63	1.50	2.60	
HS	2.0	0.01	83.06/6.29/2.36	1.53	1.93	(Ma, 2022)
HS-700-3	2181	1.09	94.21/0.87/0.11	3.46	5.57	
GT-500-1	1213	0.57	71.36/14.59/1.21	3.54	4.81	(Shao, 2022)
GT-600-3	2441	1.64	78.35/6.05/0.42	2.94	4.86	
NSDCS-3700	2348	1.17	-/8.30/5.60	2.30	4.10	(Cui, 2022)
NSDCS-3800	2581.0	1.30	-/4.80/4.50	2.10	3.70	
L3	1666	0.80	79.08/4.11/-	2.68	-	(Sultana, 2023)
L4	2820	1.63	80.06/2.36/-	2.16	-	

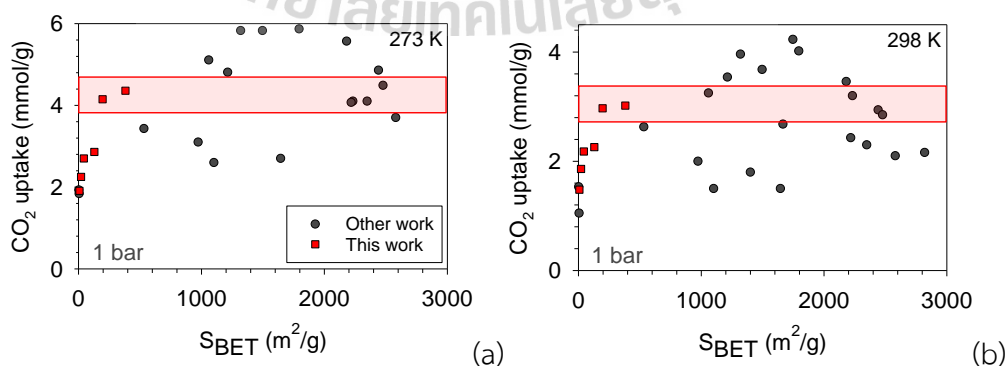
ตารางที่ 4.3 ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในงานวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (1 bar) (ต่อ)

ตัวอย่าง	$S_{\text{BET}}^{(1)}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_t$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	% (C/N/S) <sup>(2)</sup>	CO <sub>2</sub> capacity (mmol/g)		อ้างอิง
				298 K	273 K	
NSPC-800-2.5	1059	0.58	66.82/2.20/2.63	3.25	5.11	(Cao, 2023)
NAC-800-3-1	2477	1.93	90.63/2.08/-	2.85	4.49	(Zhang, 2023)

(1) พื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุในหน่วย  $\text{m}^2/\text{g}$

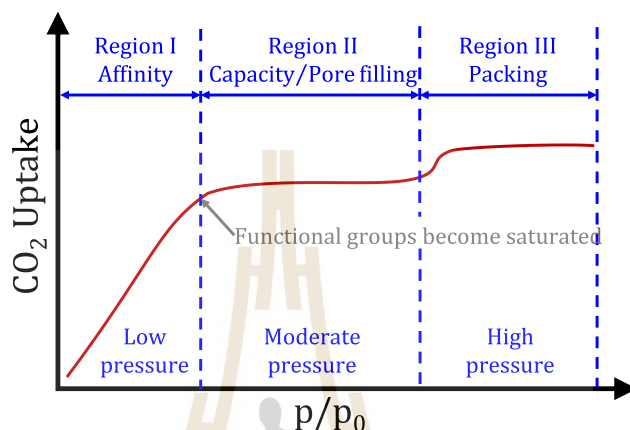
(2) ร้อยละองค์ประกอบธาตุภายในวัสดุดูดซับที่ประกอบด้วย คาร์บอน ไนโตรเจน และซิลเฟอร์ ตามลำดับ

นอกจากนี้ ตารางที่ 4.3 ยังสรุปความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากงานวิจัยนี้กับวัสดุจากชีวมวลในวรรณกรรมอื่น ๆ เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เทียบกับพื้นที่ผิวจำเพาะที่อุณหภูมิที่ศึกษาทั้งหมดดังแสดงในรูปที่ 4.10 ประเด็นที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งคือถ่านไบโอชาร์เจือไนโตรเจน-ซิลเฟอร์ (NSC1 และ NSC2) สามารถให้ผลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงมากกว่าวัสดุดูดซับอื่นๆ ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่ามากอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากขนาดรูพรุนที่เหมาะสมและเคมีของพื้นผิวมีบทบาทสำคัญในความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่ำและความดันปานกลาง ซึ่งเราจะอธิบายการมีส่วนร่วมของการกระจายตัวความร้อน (heat contribution) โดยใช้วิธี GCMC เพื่อรองรับการค้นพบนี้



รูปภาพที่ 4.10 การเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับการดูดซับบนวัสดุดูดซับของงานวิจัยอื่นๆ ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

เพื่อจำแนกผลกระทบและวิเคราะห์ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างเป็นระบบ ไอโซเทอมรูปที่ 4.9 (a) และ 4.9 (b) จึงถูกวิเคราะห์ด้วยการแบ่งไอโซเทอมออกเป็น สองส่วน (Region I และ Region II) ตามความดัน ได้แก่ ช่วงความดันต่ำ (low pressure) และช่วง ความดันปานกลาง (moderate pressure) ให้สอดคล้องกับการแบ่งเขตการดูดซับดังแสดงในรูปที่ 4.11 และสามารถวิเคราะห์ผลได้ดังนี้



รูปที่ 4.11 ขั้นตอนกระบวนการดูดซับที่เพิ่มขึ้นตามความดัน

**ส่วนที่ 1 (Region I) :** ณ ช่วงความดันต่ำ แม้ว่า NSC2 จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนสูงสุด แต่ในช่วงความดันต่ำนี้ไม่ได้แสดงให้เห็นความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุด เนื่องจากเคมีของพื้นผิวและขนาดรูพรุนเป็นอิทธิพลสำคัญต่อปฏิกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับในเพิ่มปริมาณการดูดซับที่ความดันต่ำหรือบริเวณกฎของเฮนรี (Henry law region) แม้ว่าตัวอย่าง NSC2 จะได้รับการพัฒนาและปรับปรุงเคมีพื้นผิวด้วยการเจือควบคูนไนโตรเจน-ซัลเฟอร์แล้ว ในขณะที่เดียวกันขนาดรูพรุนของมันก็ได้รับการพัฒนาไปพร้อม ๆ กัน ขนาดรูพรุนของตัวอย่าง NSC2 มีขนาดใหญ่กว่าตัวอย่างอื่น (NS1 NS3 และ NSC1) ซึ่งบ่งชี้ว่ามีการดูดซับน้อยกว่าในบริเวณนี้ ขนาดรูพรุนที่แคบกว่า (narrow pore) เหมาะสมที่สุดสำหรับการดูดซับระหว่างโมเลกุลของไหลกับผนังที่เป็นของแข็ง (fluid-solid wall) รวมถึงผนังด้านตรงข้าม (opposite wall) ทำให้เกิดแรงดึงดูด (interaction) ในการดูดซับที่แข็งแรงมากกว่ารูพรุนที่ใหญ่กว่า

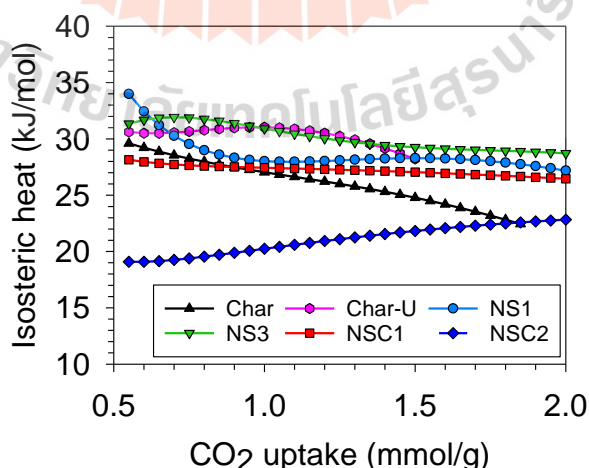
**ส่วนที่ 2 (Region II) :** ณ บริเวณความดันปานกลาง เมื่อความดันเพิ่มขึ้นถึง 1 bar ขนาดรูพรุนที่ใหญ่ขึ้นจะมีนัยสำคัญมากขึ้นและสร้างแรงดึงดูดที่รุนแรงระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้ตัวดูดซับมีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม การกระจายตัวของขนาดรูพรุนมีบทบาทสำคัญในการสร้างการดูดซับชั้นเดียวที่สมบูรณ์ (completed monolayer) และเติมเต็มรูพรุนขนาดเล็ก (micropore filling) หลังจากที่ถูกกลุ่มหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวถูกเติมเต็มหรือถูกปกคลุมโดยโมเลกุลดูดซับ (saturated) นอกจากนี้ ขนาดของรูพรุนขนาดเล็กที่ใหญ่กว่าสามารถสร้างการดูดซับชั้นเดียวที่สมบูรณ์แบบสองชั้น (completed

double monolayer) พร้อมกันได้ ในขณะที่รูพรุนขนาดเล็กที่แคบกว่าจะสร้างการดูดซับชั้นเดียวที่สมบูรณ์ได้เพียงชั้นเดียวเท่านั้น ในการเปรียบเทียบ ตัวอย่าง NSC2 มีรูพรุนขนาดเล็กที่ใหญ่กว่าของ ตัวอย่าง NSC1 และตัวอย่างอื่น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4b ดังนั้น NSC2 จึงมีความสามารถที่ดีในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าตัวอย่างอื่น ๆ รวมถึงตัวอย่าง NSC1 ที่ 1 bar ซึ่งเป็นข้อดีของตัวอย่าง NSC2

**ส่วนที่ 3 (Region III) :** ณ ช่วงความดันสูง การดูดซับในส่วนที่ 3 ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ไม่เกิดขึ้นในไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในงานวิจัยนี้ เนื่องจากการทดลองได้ทำการดูดซับสูงสุดที่ความดัน 1 bar ซึ่งหากความดันเพิ่มขึ้นอีกและมากกว่า 1 bar โมเลกุลของตัวดูดซับจะเติมเต็มรูพรุน ไอโซเทอมจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้นและไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ส่วนที่ 3 นี้เป็นช่วงการบรรจุ (packing) โมเลกุลที่ถูกดูดซับ ปริมาตรรูพรุนเป็นสิ่งสำคัญที่สุดในการกำหนดปริมาณการบรรจุ ปัจจัยรองอาจเป็นสัณฐานวิทยาของรูพรุน (pore morphology) ของตัวดูดซับ ผลกระทบของปริมาตรรูพรุนต่อความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความดันสูง (> 1 bar) จะถูกอธิบายโดยใช้การจำลอง GCMC ในหัวข้อถัดไป ซึ่งความดันในการศึกษาทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในงานวิจัยนี้วิจัยไม่สูงพอที่จะทำให้เกิดการดูดซับส่วนที่ 3 นี้ได้ตามที่ได้กล่าวในช่วงต้น เนื่องจากความดันสูงอาจทำให้เกิดปัญหาและความเสี่ยงในการวิจัยได้

#### 4.4.2 ความร้อนของการดูดซับ (isosteric heat)

ความร้อนของการดูดซับ (isosteric heat) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการทดลอง ถูกคำนวณด้วยสมการที่ (13) จากไอโซเทอมการดูดซับระหว่างอุณหภูมิ 273 และ 298 K แสดงในรูปที่ 4.12



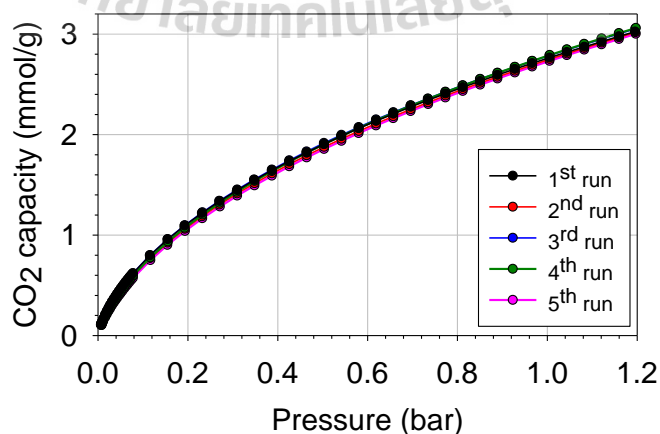
รูปที่ 4.12 ความร้อนของการดูดซับ (isosteric heat) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวอย่างถ่านทั้งหมด



พบว่าความร้อนของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าลดลงเมื่อปริมาณการดูดซับมากขึ้น ในช่วงปริมาณการดูดซับต่ำ NS1 มีค่าความร้อนของการดูดซับที่สูงที่สุดอยู่ที่ 33.98 kJ/mol ที่ปริมาณการดูดซับเท่ากับ 0.55 mmol/g ตามด้วย NS3 Char-U Char NSC1 และ NSC2 ตามลำดับ เนื่องจาก NS1 และ NS3 มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นเบสอย่างไนโตรเจนที่ชอบในการดูดซับกรดแก๊สอย่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และมีลำดับสัมพรรคภาพ (affinity) สูงกว่าเล็กน้อยในช่วงความดันต่ำ ในขณะที่ NSC1 และ NSC2 ที่ปริมาณการดูดซับสูง ค่อย ๆ ปล่อยความร้อนของการดูดซับ และมีค่าความร้อนของการดูดซับที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับถ่านชนิดอื่นๆ เพราะการปรับปรุงพื้นที่ผิวของถ่านด้วยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันสามารถเพิ่มปริมาณหมู่ฟังก์ชันได้ แต่อาจทำให้หมู่ฟังก์ชันปกคลุมพื้นผิวบางส่วนเป็นสาเหตุให้แรงดึงดูดที่มีต่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นอ่อนลงเมื่อเทียบกับพื้นที่ผิวดั้งเดิม อย่างไรก็ตาม ด้วยขนาดรูพรุนของ NSC2 จึงแสดงให้เห็นถึงความร้อนของการดูดซับที่ต่ำที่สุด นี่เป็นอีกหนึ่งในข้อดีของตัวอย่างนี้ เนื่องจากต้องใช้พลังงานต่ำ (low energy consumption) ในกระบวนการทำความเย็น (cooling process) สำหรับการออกแบบหอดูดซับ

#### 4.5 การศึกษาวงจรถ่านในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เนื่องจากความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงที่สุดของตัวอย่าง NSC2 ดังนั้นตัวอย่างนี้จึงถูกนำมาศึกษาประสิทธิภาพของการดูดซับ โดยการนำมาดำเนินการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 5 รอบ ที่อุณหภูมิ 298 K โดยคงวิธีการการคายแก๊ส (degas) และกระบวนการดูดซับไว้เหมือนเดิมทุกครั้งไม่เปลี่ยนแปลงจากครั้งแรก รูปที่ 4.13 แสดงถึงความสูญเสียความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของตัวอย่าง NSC2 อยู่ในอัตราส่วน 0.75% หลังจากการทดสอบการกระบวนการดูดซับต่อเนื่อง 5 รอบ นำไปสู่ความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำสูงและศักยภาพในการนำไปใช้ในการประยุกต์จริง



รูปที่ 4.13 วิถีจักรของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนถ่าน NSC2 ที่อุณหภูมิ 298 K

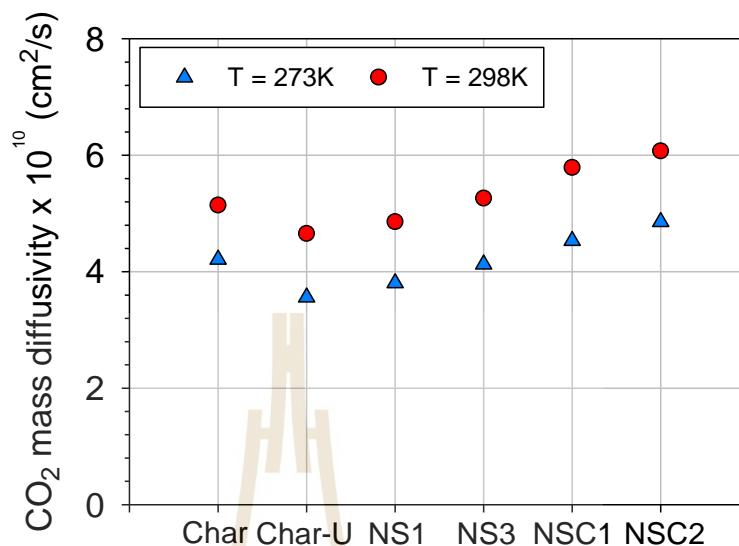
#### 4.6 จลนพลศาสตร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

การศึกษาจลนพลศาสตร์ในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นี้ ผู้วิจัยได้เลือกพิจารณาในกรณีการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดสแรก (first dose) ในรูพรุนเปล่า (empty pore) เท่านั้น และพบว่าปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามเวลา และเข้าสู่ช่วงคงที่สำหรับทุกตัวอย่างซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีจลนพลศาสตร์ดังแสดงในภาคผนวกรูปที่ A.1 และเพื่อวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล (mass diffusivity หรือ mass diffusion coefficient :  $D_s$ ) ที่ทุกอุณหภูมิที่ทำการศึกษาดูดซับโดยพิจารณาจากอัตราการดูดซับจากการวัดผลการทดลอง ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของกลุ่มตัวอย่างทั้งหมดถูกคำนวณโดยใช้สมการที่ (1) และพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln[1 - (q_t/q_\infty)]$  กับเวลา ( $t$ ) ในหน่วยวินาที ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลแสดงในรูปที่ 4.14 โดยการเปรียบเทียบผลการทดลองและผลจากการคำนวณ (fitting curve) ถูกจัดแสดงในภาคผนวกรูปที่ A.2

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลในการทดลองนี้แสดงค่าอยู่ในช่วง  $6.07 \times 10^{-10}$  ถึง  $3.56 \times 10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  ซึ่งค่านี้สามารถบ่งบอกถึงความสามารถในการเคลื่อนที่ของมวลผ่านตัวกลาง (เช่น ของเหลว หรือแก๊ส) ซึ่งหากอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของสารก็จะเปลี่ยนไป และกล่าวได้ว่าตัวแปรอุณหภูมิส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลอย่างมาก ตามที่คาดไว้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของอุณหภูมิที่สูงกว่าจะแสดงค่าที่สูงกว่าอุณหภูมิที่ต่ำกว่า เพราะอุณหภูมิสูงทำให้โมเลกุลมีพลังงานในการเคลื่อนที่ที่สูงกว่าอุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ ขนาดรูพรุนและคุณสมบัติเคมีของพื้นผิวยังช่วยเพิ่มอัตราการดูดซับอีกด้วย สังเกตจากตัวอย่าง NSC2 ที่มีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสูง เนื่องจากขนาดรูพรุนที่ใหญ่ขึ้นจากการได้รับการพัฒนารูพรุนด้วยการกระตุ้นภายใต้การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นนั้นสามารถช่วยเปิดรูพรุนที่ใช้เป็นช่องทางในการเคลื่อนย้ายแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ เคมีของพื้นผิวหรือขนาดรูพรุนที่เหมาะสมที่สุดในช่วงรูพรุนขนาดเล็กสามารถเพิ่มอัตราการดูดซับได้ เนื่องจากแรงผลักดันสูงจากแรงดึงดูดที่รุนแรงกับโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อสนับสนุนคำอธิบายนี้ แรงดึงดูดนี้จะถูกคำนวณในการจำลอง GCMC ดังนั้น ไม่เพียงแต่ความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และความสามารถในการใช้ซ้ำที่เหนือกว่าเท่านั้น แต่ตัวอย่าง NSC2 ยังมีความสามารถในการถ่ายโอนมวลเข้าไปในรูพรุนได้ดีกว่าตัวอย่างอื่น ๆ อีกด้วย

นอกเหนือจากการศึกษาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลแล้ว ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy :  $E_a$ ) ในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดสแรกในรูพรุนเปล่าถูกศึกษา และคำนวณด้วยสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ระหว่างสองอุณหภูมิและพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(D_s)$  และ  $1/T$  ดังในภาคผนวกรูปที่ A.3 ซึ่งสามารถคำนวณหาพลังงานก่อกัมมันต์ได้จากค่าความชัน โดยใช้ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant) เท่ากับ  $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  และสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลแรกเริ่ม ( $D_0$ ) ได้จากจุดตัดแกน  $y$  และสรุปค่าพลังงาน

ก่อกัมมันต์ และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลแรกเริ่มลงในตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.14 ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของถ่านทั้งหมดที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K

ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลแรกเริ่มของถ่านทั้งหมด

ตัวอย่าง	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	$E_a$ (kJ/mol)
Char	$4.56 \times 10^{-9}$	5.41
Char-U	$8.65 \times 10^{-9}$	7.24
NS1	$6.99 \times 10^{-9}$	6.61
NS3	$7.44 \times 10^{-9}$	6.56
NSC1	$8.34 \times 10^{-9}$	6.61
NSC2	$6.95 \times 10^{-9}$	6.04

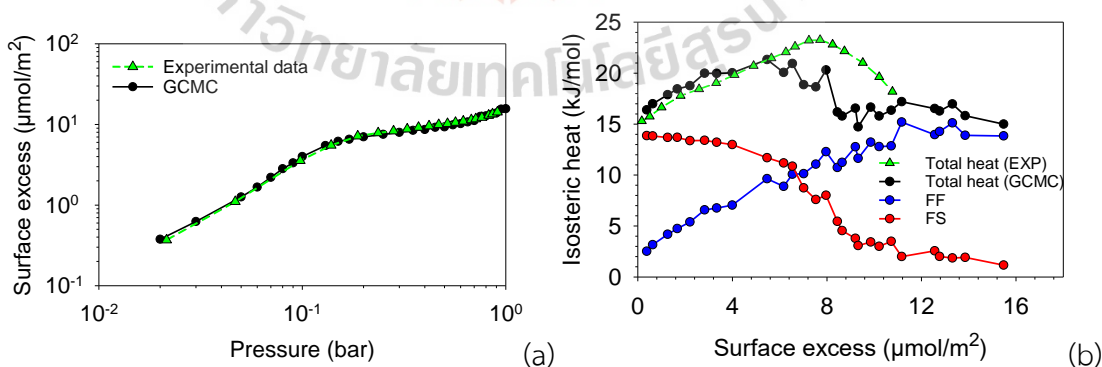
ในกระบวนการดูดซับแก๊สบนของแข็ง ค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีผลต่อความเร็วของกระบวนการดูดซับแก๊ส การดูดซับแก๊สบนของแข็งเกิดเมื่อโมเลกุลของแก๊สชนกับพื้นผิวของแข็งและถูกดูดซับเข้าสู่พื้นผิวนั้น ค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีผลต่อความยากหรือความง่ายในการเกิดกระบวนการดูดซับนี้ โดยทั่วไปแล้ว เมื่อค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำ กระบวนการดูดซับแก๊สจะเกิดขึ้นได้รวดเร็ว โมเลกุลของแก๊สมีพลังงานพอสำหรับการเคลื่อนที่และเข้าสู่พื้นผิวของแข็ง กระบวนการดูดซับนี้สามารถเกิดขึ้นทันทีที่มีโมเลกุลแก๊สมาชนกับพื้นผิวของแข็ง และเมื่อพลังงานก่อกัมมันต์สูงขึ้น

กระบวนการดูดซับแก๊สจะเกิดขึ้นช้าลง โมเลกุลของแก๊สจำเป็นต้องมีพลังงานมากขึ้นเพื่อเข้าสู่พื้นผิวของแข็ง ดังนั้น กระบวนการดูดซับนี้อาจใช้เวลาเพิ่มขึ้นและเกิดช้าลง การศึกษาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในกระบวนการดูดซับแก๊สบนของแข็งมีความสำคัญในการทำความเข้าใจและควบคุมกระบวนการดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของแข็งในหลายสถานการณ์ทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมที่เกี่ยวข้อง การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์สามารถใช้เพื่อช่วยในการออกแบบวัสดุที่ใช้ในการดูดซับแก๊สหรือควบคุมกระบวนการดูดซับในการปรับปรุงผลิตภัณฑ์และกระบวนการต่าง ๆ อย่างเช่น การกักเก็บแก๊สธรรมชาติหรือการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทั้งหมดนี้สามารถช่วยในการประหยัดพลังงานและเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการที่เกี่ยวข้อง

## 4.7 ผลการจำลองด้วยแบบจำลอง GCMC

### 4.7.1 การตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

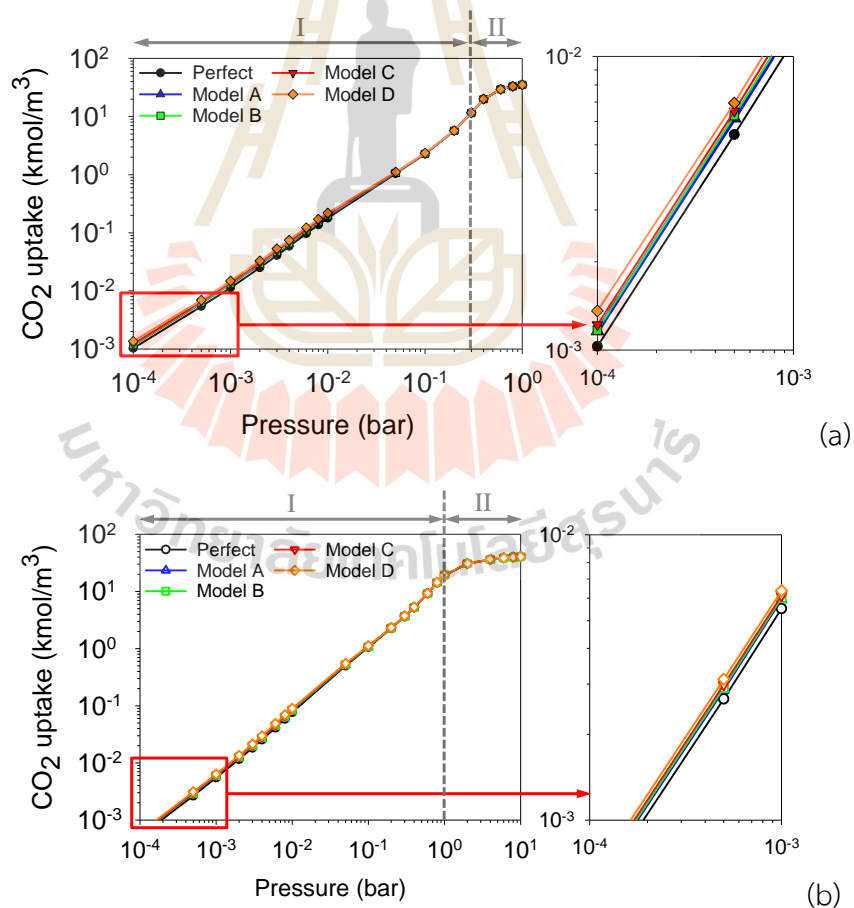
สำหรับการศึกษาการจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ผู้วิจัยได้ทำการปรับปรุงวัสดุดูดซับรูพรุนแบบร่อง (slit pore) เป็นพื้นผิวแกรไฟต์เทอมอลคาร์บอนแบล็ค (graphitized thermal carbon black) ซึ่งไม่มีรูพรุนเพื่อทำการตรวจสอบผลการจำลอง (validate simulated results) และเปรียบเทียบกับผลการทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนวัสดุพื้นผิวแกรไฟต์เทอมอลคาร์บอนแบล็คที่อุณหภูมิ 193 K (Spencer, 1958) ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าไอโซเทอมของการดูดซับและความร้อนของการดูดซับที่ได้จากการจำลองนี้มีแนวโน้มที่ดีสอดคล้องกับผลการทดลองของงานวิจัยที่อ้างอิง ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าโปรแกรมของเราที่เขียนขึ้นเอง (in-house program) ที่ใช้ในการจำลองนี้มีความเหมาะสมและสามารถใช้อธิบายพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นในแบบจำลองนี้ในงานนี้ได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 4.15 (a) ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนแบบจำลองวัสดุแกรไฟต์เทอมอลคาร์บอนแบล็ค (b) ความร้อนของการดูดซับ ที่อุณหภูมิ 193 K

#### 4.7.2 ผลกระทบของความดันและอุณหภูมิต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

การจำลองการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนขนาด 0.56 – 5.00 nm บนแบบจำลองโมเดล A-D ที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน (Nitrogen-based) และหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ (Sulfur-based) แสดงในรูปที่ 4.16 (a) และ 4.16 (b) สำหรับอุณหภูมิ 273 และ 298 K ตามลำดับ นั้นพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย (แสดงภาพถ่ายกลไกการดูดซับในภาคผนวกรูป A.4) เนื่องจากความดันสูงส่งผลให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับพื้นที่ผิวของตัวดูดซับที่แข็งแรงมากขึ้น แต่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิส่งผลต่อปริมาณการดูดซับในทางที่ตรงกันข้าม หากมีการเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณการดูดซับก็จะลดลง เนื่องจากโมเลกุลมีพลังงานการเคลื่อนที่สูงขึ้น ทำให้โมเลกุลมีโอกาสกระจายตัวและระยะห่างระหว่างโมเลกุลขยายขึ้น ลดโอกาสในการชนกับพื้นที่ผิวตัวดูดซับดังที่กล่าวไปข้างต้นในหัวข้อ 4.4.1 ดังนั้น การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ปริมาณการดูดซับลดลง



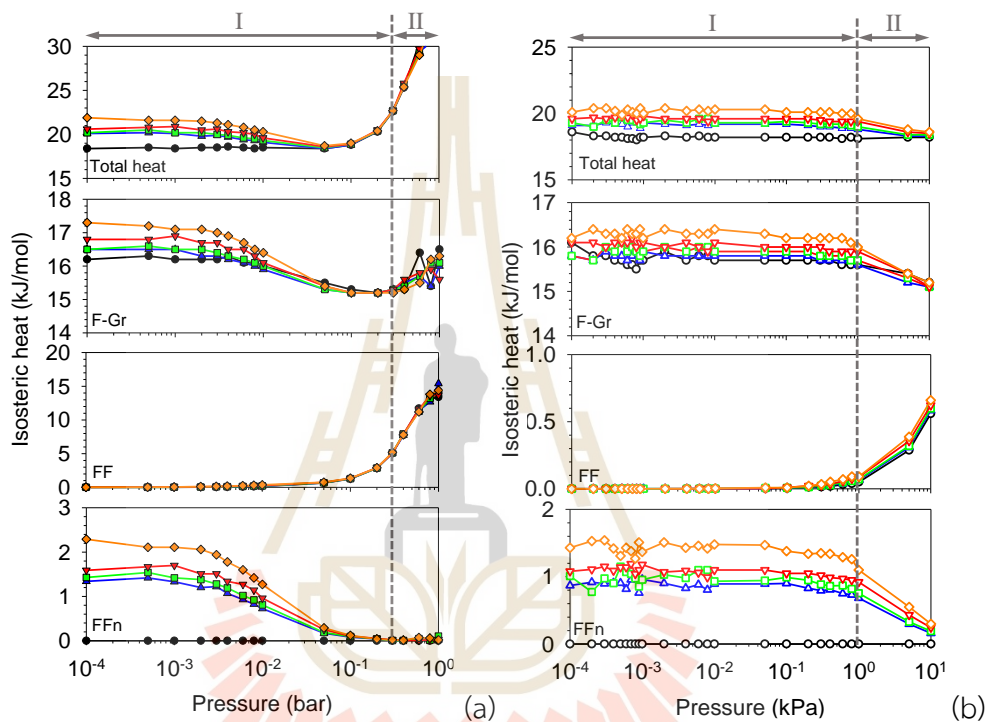
รูปที่ 4.16 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกัน ในรูพรุนขนาด 1 nm ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

#### 4.7.3 ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน และหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

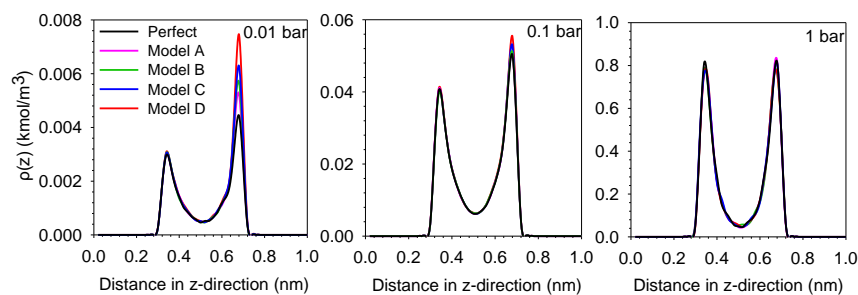
การศึกษาผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนและหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์ต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในช่วงความดันต่ำ เมื่อมีการปรับแต่งปริมาณซัลเฟอร์ (tuning s-content) สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดังไอโซเทอมที่แสดงในรูปที่ 4.16 (a) และ 4.16 (b) ที่แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าช่วงความดันต่ำ (Region I) ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อมีปริมาณซัลเฟอร์เพิ่มขึ้นและโมเดล D ที่มีปริมาณซัลเฟอร์สูงสุดมีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่า model อื่น ๆ เล็กน้อย ( $D > C > B > A > \text{perfect}$ ) เพื่อรองรับการอธิบายนี้ ความร้อนในการดูดซับทั้งหมด (total heat F-F F-Fn และ F-Gr) ถูกคำนวณและแสดงในรูปที่ 4.17 (a) และ 4.17 (b) ผลลัพธ์บ่งชี้ว่ากลุ่มหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยไนโตรเจนเท่านั้น (model A) มีปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าพื้นผิวที่สมบูรณ์แบบ (perfect) เนื่องจากมีแรงดึงดูดที่แข็งแกร่งระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และหมู่นิโตรเจน (ความร้อนการดูดซับ F-Fn) นอกจากนี้ เมื่อเราปรับไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้เหมาะสมโดยการปรับปริมาณอะตอมซัลเฟอร์ (tuning S-content) เราจะสังเกตว่าที่ความดันต่ำซัลเฟอร์สามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่าหมู่นิโตรเจน เนื่องจากซัลเฟอร์มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) ที่สูงกว่าไนโตรเจน ซึ่งช่วยให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างไดโพล-ไดโพล (dipole-dipole interaction) ที่แข็งแกร่งระหว่างอะตอมซัลเฟอร์และโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยโมเดล D แสดงความร้อน F-Fn อยู่ที่ 2.3 kJ/mol ซึ่งสูงกว่าโมเดล A ถึงประมาณ 1.4 เท่า เป็นที่น่าสังเกตว่าผลกระทบของกลุ่มฟังก์ชันพื้นผิวต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้รับผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญที่ความดันต่ำจนกระทั่งพวกหมู่ฟังก์ชันเกิดอิมิตัวหรือถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลตัวดูดซับ ทำให้ค่าความร้อนของ F-Fn ค่อย ๆ ลดลงและมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นหรือช่วงความดันปานกลาง (Region II: Moderate Pressure) บทบาทหน้าที่ของหมู่ฟังก์ชันจึงลดลง หรือกล่าวได้ว่าหมู่ฟังก์ชันกำลังเข้าสู่จุดอิมิตัว ทำให้แรงดึงดูดของหมู่ฟังก์ชันกับโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นลดลง อีกทั้งไอโซเทอมและความร้อนของการดูดซับมีพฤติกรรมลักษณะเดียวกันสำหรับแบบจำลองทุกโมเดล เนื่องจากปัจจัยอื่นๆ เช่น ความกว้างของรูพรุน ปริมาตรรูพรุน และพื้นที่ผิว ได้รับการแก้ไขด้วยค่าเดียวกันสำหรับแบบจำลองของแข็งทั้งหมด

นอกจากนี้ การกระจายความหนาแน่นเฉพาะที่ (local density) แสดงในรูปที่ 4.18 เพื่อให้เห็นว่าโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์น่าจะมีพฤติกรรมอยู่เหนือกลุ่มฟังก์ชัน เมื่อเกิดการดูดซับบนแผ่นแกรฟีนที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนที่จัดเรียงเป็นโครงตาข่ายหกเหลี่ยม (hexagonal) และโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของแผ่นแกรฟีนที่มีคุณสมบัติ  $\pi$ -orbital และโมเลกุล

ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นไม่มีขั้วและมีรูปร่างเป็นเส้นตรง ( $O=C=O$ ) และมี  $\pi$  อิเล็กตรอนเช่นเดียวกัน ทำให้เมื่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เคลื่อนที่เข้าใกล้แผ่นแกรฟีนจึงสร้างอันตรกิริยา  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  stacking) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก็ยังคงไวต่อแรงกระทำของแกรฟีนในโครงสร้างที่มีแรงแวนเดอร์วาลส์ที่อ่อนระหว่างชั้นแกรฟีนอีกด้วย ซึ่งส่งเสริมให้เกิดการดูดซับแบบขนานกับกลุ่มฟังก์ชันบนพื้นผิวแกรฟีนที่เป็นตัวดูดซับ ดังแสดงในตารางที่ 4.5 จากการถ่ายภาพถ่ายสมดุลง (snapshot)

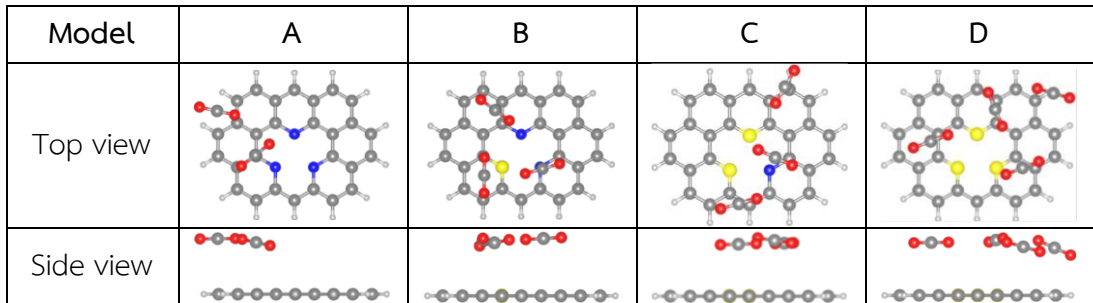


รูปที่ 4.17 ความร้อนของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกันในรูพรุนขนาด 1 nm ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K



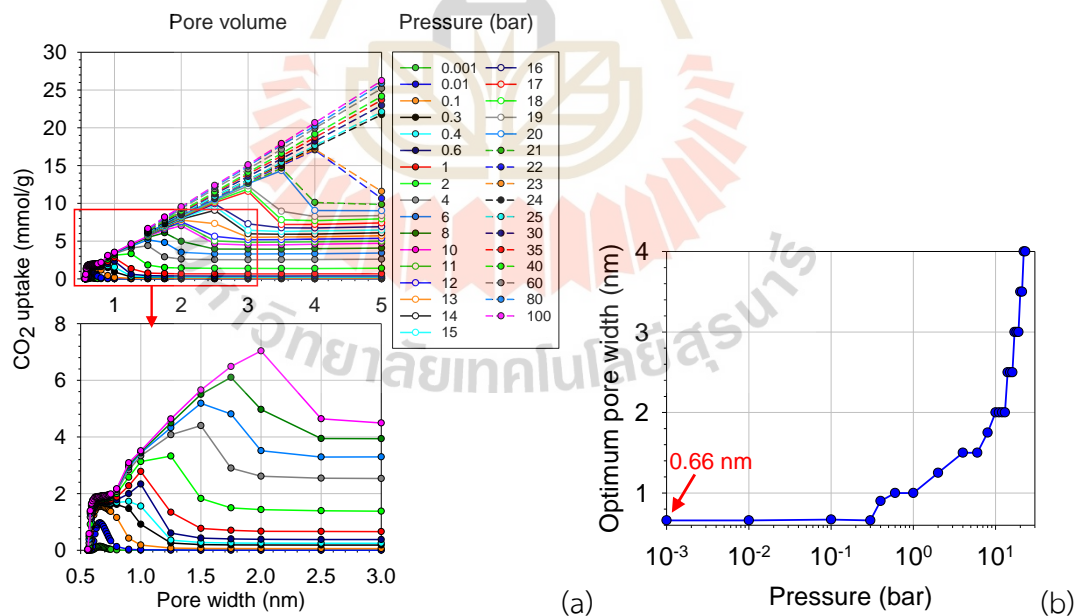
รูปที่ 4.18 ความหนาแน่นเฉพาะที่ (local density) ในทิศทางแกน z ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนขนาด 1 nm ที่อุณหภูมิ 273 K

ตารางที่ 4.5 กระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนแผ่นแกรฟีนที่มีหมู่ฟังก์ชันในรูพรุนขนาด 1 nm ที่อุณหภูมิ 273 K (ความดัน = 1 bar)



#### 4.7.4 ผลกระทบจากขนาดของรูพรุนต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

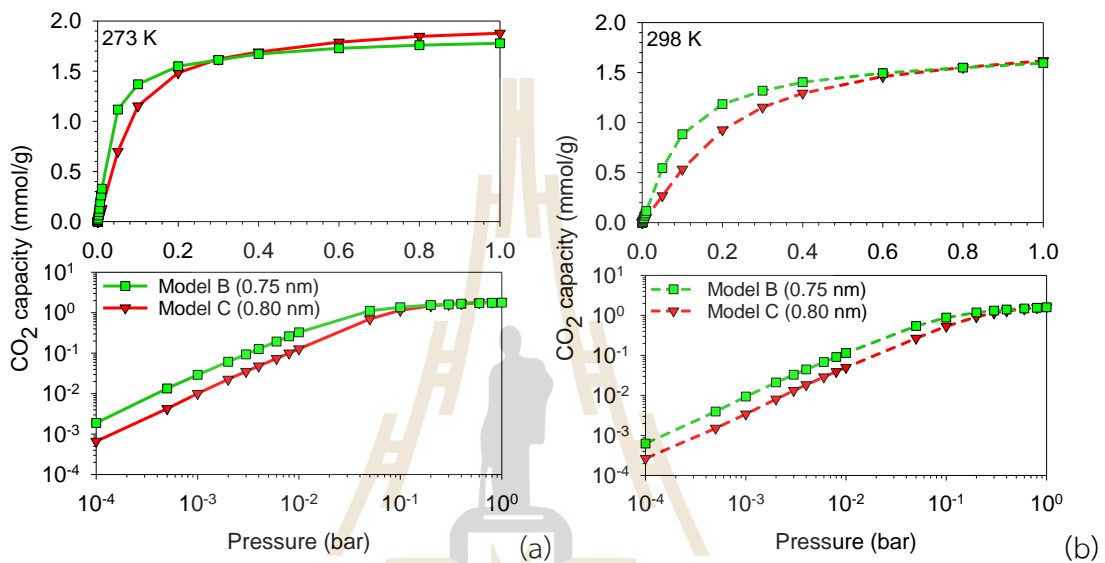
ผลกระทบจากขนาดของรูพรุนร่วมกับปริมาตรรูพรุนถูกจำลองขึ้นในงานวิจัยนี้ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (a) ผลลัพธ์จากการจำลองพบว่าขนาดรูพรุนมีบทบาทสำคัญต่อปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ช่วงความดันต่ำจนถึง 23 bar ความกว้างของรูพรุนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนของแกรไฟต์ถูกพล็อตเป็นฟังก์ชันกับความดัน ดังแสดงในรูปที่ 4.19 (b)



รูปที่ 4.19 (a) ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับขนาดของรูพรุนและปริมาตรรูพรุน (b) ขนาดรูพรุนที่เหมาะสม vs ความดันที่อุณหภูมิ 273 K (โมเดล B)



พบว่าขนาดรูพรุนที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 0.66–4.0 nm ขึ้นอยู่กับความดันในแต่ละช่วง ในช่วงความดัน 0–23 bar นี้ ขนาดของรูพรุนเป็นปัจจัยหลักต่อปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และปริมาตรรูพรุนที่มากขึ้นไม่ได้ทำให้ความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้นไปด้วย อย่างไรก็ตาม เมื่อความดันสูงขึ้นมากกว่า 23 bar ปริมาตรรูพรุนกลายเป็นปัจจัยหลักที่สำคัญที่สุดต่อปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

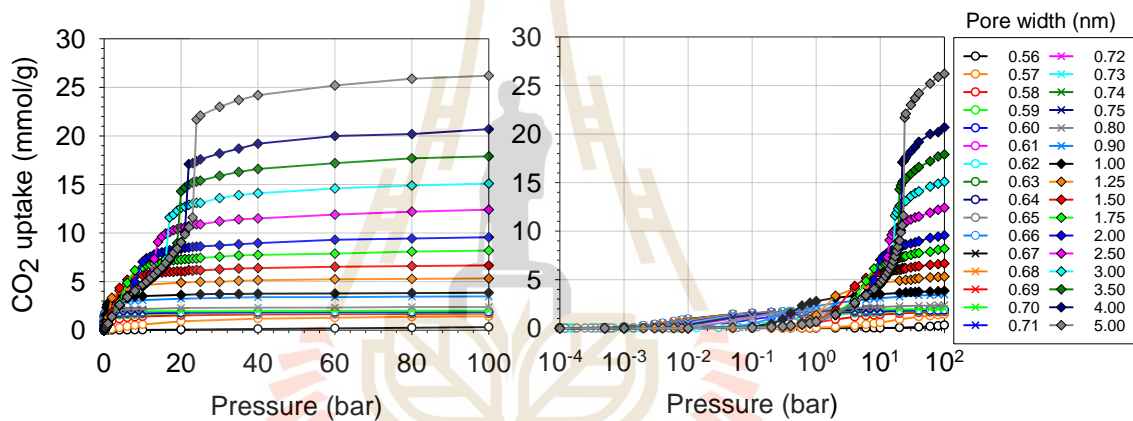


รูปที่ 4.20 การเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ระหว่างโมเดล B รูพรุนขนาด 0.75 nm และโมเดล C รูพรุนขนาด 0.80 nm ทั้งรูปแบบเชิงเส้น และแบบลอการิทึม ที่อุณหภูมิ (a) 273 และ (b) 298 K

นอกจากนี้เพื่อจำแนกผลกระทบระหว่างขนาดรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันให้ชัดเจนมากยิ่งขึ้นโดยอิงจากผลการทดลองที่พบว่าตัวอย่าง NSC2 แสดงปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต่ำในช่วงความดันต่ำ แต่กลับให้ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงขึ้นได้เมื่อความดันเพิ่มขึ้นถึง 1 bar สำหรับอุณหภูมิที่ศึกษา ซึ่งเป็นผลมาจากคุณสมบัติต่าง ๆ ที่ได้กล่าวไปข้างต้น การกระจายขนาดของรูพรุนที่แสดงในรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง NSC2 มีขนาดรูพรุนที่ใหญ่กว่าจำนวนมากกว่าภายในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่าง NSC1 นอกจากนี้ตัวอย่าง NSC2 ยังมีปริมาณซัลเฟอร์สูงกว่าตัวอย่าง NSC1 เล็กน้อย ดังนั้นจากผลการทดลองเหล่านี้ เราได้เลือกโมเดล B และโมเดล C ในการเป็นตัวแทนของตัวอย่าง NSC1 และ NSC2 ตามลำดับ โดยที่โมเดล C มีความกว้างของรูพรุน 0.80 nm แสดงถึงความกว้างของรูพรุนที่ใหญ่กว่าและปริมาตรรูพรุนที่มีปริมาณซัลเฟอร์ที่สูงกว่า ในทางกลับกัน โมเดล B มีความกว้างของรู

พรุน 0.75 nm แสดงถึงความกว้างของรูพรุนและปริมาตรรูพรุนที่เล็กกว่าโดยมีปริมาณซัลเฟอร์ที่ต่ำกว่าเช่นกัน

สำหรับพฤติกรรมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์แสดงในรูปที่ 4.20 (a) และ 4.20 (b) จากการเปรียบเทียบนี้พบว่า ที่ความดันต่ำ โมเดล B มีปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่า ซึ่งบ่งชี้ว่าขนาดรูพรุนสามารถส่งผลกระทบต่อ การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความดันต่ำได้มากกว่าความสามารถของเคมีของพื้นผิว อย่างไรก็ตาม เมื่อความดันที่สูงขึ้นถึง 1 bar หมู่ฟังก์ชันเกิดการอิมิตัวจากการดูดซับโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้โมเดล C ที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่าสามารถเอาชนะโมเดล B ได้จากปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้อิทธิพลของกลุ่มฟังก์ชันไม่มีผลกระทบมากนักในกรณีนี้



รูปที่ 4.21 ไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในโมเดล B ที่รูพรุนขนาดต่าง ๆ (273 K)

รูปที่ 4.21 แสดงไอโซเทอมการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนโมเดล B ที่อุณหภูมิ 273 K ในรูพรุนขนาดต่างๆเพื่อยืนยันว่าขนาดของรูพรุนขนาดใหญ่ไม่ได้บ่งบอกถึงความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูง เนื่องจากปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงจะเกิดขึ้นในขนาดรูพรุน หมู่ฟังก์ชัน และการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่เหมาะสม อีกทั้งยังมีตัวแปรอื่นๆที่ยังคงมีผลกระทบต่อ การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เช่นกัน

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยถ่านไบโอชาร์ที่สังเคราะห์จากต้นพริกและทำการเจือด้วยไนโตรเจนและซัลเฟอร์ ทั้งการทดลองและแบบจำลองเชิงโมเลกุลด้วยหลักการ GCMC สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

##### 5.1.1 ผลการสังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์

การสังเคราะห์ถ่านในงานวิจัยนี้เป็นผลมาจากการนำต้นพริกมาใช้สังเคราะห์ถ่านไบโอชาร์และเปลี่ยนให้เป็นวัสดุดูดซับได้ การปรับปรุงคุณภาพของถ่านไบโอชาร์ถูกดำเนินการโดยการเจือไนโตรเจนและเจือควบคู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ โดยใช้ยูเรียและไทโอยูเรียตามลำดับ ผลการวิจัยแสดงว่าทั้งยูเรียและไทโอยูเรียมีบทบาทที่สำคัญในการปรับปรุงเคมีพื้นผิวของถ่านไบโอชาร์ และสามารถช่วยในกระบวนการพัฒนาความเป็นรูพรุนของถ่านไบโอชาร์ได้ นอกจากนี้ เราพบว่าระยะเวลาและแก๊สที่ใช้ในการกระตุ้นมีบทบาทสำคัญในการพัฒนาคุณภาพและเพิ่มประสิทธิภาพให้กับถ่านไบโอชาร์ในงานวิจัยนี้

##### 5.1.2 ผลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวอย่างถ่านที่สังเคราะห์ภายในงานวิจัยนี้ ทุกตัวอย่างถูกนำมาดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อความดันเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่ในทางกลับกันผลกระทบจากอุณหภูมิกลับตรงข้าม เนื่องจาก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะลดลงเนื่องด้วยพลังงานการเคลื่อนที่ที่สูงขึ้น ผลลัพธ์ที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่ง คือ ตัวอย่าง NSC2 ให้ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงสุดอยู่ที่ 4.36 และ 3.05 mmol/g ที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K ตามลำดับ นอกจากนี้ NSC2 ยังเป็นตัวอย่างที่แสดงความร้อนการดูดซับที่ต่ำสุดและมีค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวลสารที่สูง เนื่องจากตัวอย่างนี้มีรูพรุนขนาดใหญ่ในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก (micropore) รวมทั้งปริมาณองค์ประกอบของไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่มากกว่าตัวอย่างอื่น ๆ เมื่อนำมาทำการศึกษาวงจรการดูดซับที่อุณหภูมิ 298 K พบว่ามีอัตราการสูญเสียความสามารถในการดูดซับเพียง 0.75% เท่านั้น ทำให้ตัวอย่าง NSC2 มีความโดดเด่นอย่างมากในงานวิจัยนี้

## 5.2 สรุปผลการจำลองด้วยหลักการ GCMC

### 5.2.1 อิทธิพลของหมู่ฟังก์ชัน

การศึกษาการจำลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนตัวดูดซับที่เป็นของแข็งด้วยหลักการ GCMC เพื่อศึกษาผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนและซัลเฟอร์ พบว่าในช่วงความดันต่ำ การปรับเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์สามารถช่วยเพิ่มปริมาณการดูดซับได้ เมื่อพิจารณาความร้อนของการดูดซับ F-Fn ที่แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันซัลเฟอร์มีอิทธิพลต่อผลการดูดซับมากกว่าหมู่นิโตรเจน เนื่องจากการมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีที่สูงกว่า ทำให้ช่วยสร้างแรงดึงดูดไดโพล-ไดโพลที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับอะตอมซัลเฟอร์ได้ เมื่อความดันสูงขึ้นทำให้หมู่ฟังก์ชันเกิดการอิ่มตัว ค่าความร้อน F-Fn ลดลงจนมีค่าเป็นศูนย์ ทำให้บทบาทหน้าที่ของหมู่ฟังก์ชันนั้นลดลง อย่างไรก็ตาม จากการเปรียบเทียบการจำลองระหว่างโมเดลที่มีความกว้างของรูพรุนและปริมาณซัลเฟอร์ที่สูง กับโมเดลที่มีขนาดรูพรุนที่เล็กกว่าและปริมาณซัลเฟอร์ที่ต่ำกว่า พบว่าในช่วงความดันต่ำนี้ขนาดของรูพรุนสามารถส่งผลกระทบต่อผลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่าหมู่ฟังก์ชันหรือเคมีพื้นผิว

### 5.2.2 ผลกระทบจากขนาดของรูพรุน

ผลลัพธ์จากการจำลองพบว่าขนาดของรูพรุนมีบทบาทสำคัญต่อการดูดซับในช่วง 0-23 bar โดยรูพรุนที่เหมาะสมต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในช่วง 0.60-4.00 nm ซึ่งขึ้นอยู่กับความดันในแต่ละช่วง และเมื่อความดันสูงขึ้นมากกว่า 23 bar ปริมาตรของรูพรุนกลายเป็ปัจจัยหลักต่อปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตาม รูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นไม่ได้บ่งชี้ถึงความสามารถในการดูดซับที่สูงขึ้น เนื่องจากปริมาณการดูดซับที่สูงนั้นจะเกิดในช่วงรูพรุน หมู่ฟังก์ชัน และการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่เหมาะสม ที่คอยช่วยสนับสนุนหน้าที่กันและกันอย่างดีเท่านั้น

## 5.3 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป

การศึกษาการทดลองและการจำลองระดับโมเลกุลในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านไบโอชาร์เจือควบคู่ด้วยไนโตรเจนและซัลเฟอร์ที่สังเคราะห์จากต้นพริก เป็นเพียงการศึกษาขั้นพื้นฐานเพื่อให้เข้าใจบทบาทของหมู่ฟังก์ชัน และกลไกการดูดซับเพื่อนำไปต่อยอดในการศึกษาขั้นสูง เช่น การศึกษาผลการปริมาณไทโอยูเรียที่ใช้ในการกระตุ้น ผลกระทบของหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนและซัลเฟอร์ในการดูดซับแก๊สชนิดอื่น ๆ เช่น แก๊สมีเทน (methane) และการออกแบบพัฒนาแบบจำลองหมู่ฟังก์ชันให้มีปริมาณองค์ประกอบธาตุที่สอดคล้องกับตัวอย่างจริงมากขึ้น เป็นต้น เพื่อให้การศึกษานำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมการผลิตวัสดุดูดซับ การกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และการกักเก็บพลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ และเกิดการพัฒนาอย่างยั่งยืน

## รายการอ้างอิง

- Abdulrasheed, A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Zaini, M. A. A., Gambo, Y. and Ibrahim, M. (2018). Surface modification of activated carbon for adsorption of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>: A review of existing and emerging technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 1067-1085.
- United States Environmental Protection Agency. (2021). *Inventory of U.S. greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2021*. Retrieved from <https://www.epa.gov/ghg-emissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2021>.
- Al-Hajri, W., De Luna, Y. and Bensalah, N. (2022). Review on recent applications of nitrogen-doped carbon materials in CO<sub>2</sub> capture and energy conversion and storage. *Energy Technology*, 10, 2200498.
- Albo, J., Luis, P. and Irabien, A. (2010). Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1 - ethyl-3 - methylimidazolium ethylsulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 11045-11051.
- Bai, J., Huang, J., Yu, Q., Demir, M., Kilic, M., Altay, B. N., Hu, X. and Wang, L. (2023). N-doped porous carbon derived from macadamia nut shell for CO<sub>2</sub> adsorption. *Fuel Processing Technology*, 249, 107854.
- Bai, R., Yang, M., Hu, G., Xu, L., Hu, X., Li, Z., Wang, S., Dai, W. and Fan, M. (2015). A new nanoporous nitrogen-doped highly-efficient carbonaceous CO<sub>2</sub> sorbent synthesized with inexpensive urea and petroleum coke. *Carbon*, 81, 465-473.
- Balsamo, M., Rodríguez-Reinoso, F., Montagnaro, F., Lancia, A. and Erto, A. (2013). Highlighting the role of activated carbon particle size on CO<sub>2</sub> capture from model flue gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 12183-12191.
- Balsamo, M., Silvestre-Albero, A., Silvestre-Albero, J., Erto, A., Rodríguez-Reinoso, F. and Lancia, A. (2014). Assessment of CO<sub>2</sub> adsorption capacity on activated carbons by a combination of batch and dynamic tests. *Langmuir*, 30, 5840-5848.
- Bezerra, D. P., Oliveira, R. S., Vieira, R. S., Cavalcante, C. L. and Azevedo, D. C. S. (2011).

- Adsorption of CO<sub>2</sub> on nitrogen-enriched activated carbon and zeolite 13X. *Adsorption*, 17, 235-246.
- Bolotov, V. A., Kovalenko, K. A., Samsonenko, D. G., Han, X., Zhang, X., Smith, G. L., McCormick, L. J., Teat, S. J., Yang, S., Lennox, M. J., Henley, A., Besley, E., Fedin, V. P., Dybtsev, D. N. and Schröder, M. (2018). Enhancement of CO<sub>2</sub> uptake and selectivity in a metal-organic framework by the incorporation of thiophene functionality. *Inorganic Chemistry*, 57, 5074-5082.
- Buckingham, J., Reina, T. R. and Duyar, M. S. (2022). Recent advances in carbon dioxide capture for process intensification. *Carbon Capture Science & Technology*, 2, 100031.
- Cao, M., Shu, Y., Bai, Q., Li, C., Chen, B., Shen, Y. and Uyama, H. (2023). Design of biomass-based N, S co-doped porous carbon via a straightforward post-treatment strategy for enhanced CO<sub>2</sub> capture performance. *Science of The Total Environment*, 884, 163750.
- Chen, H., Guo, Y., Du, Y., Xu, X., Su, C., Zeng, Z. and Li, L. (2021). The synergistic effects of surface functional groups and pore sizes on CO<sub>2</sub> adsorption by GCMC and DFT simulations. *Chemical Engineering Journal*, 415, 128824.
- Chen, L.-C., Peng, P.-Y., Lin, L.-F., Yang, T. C. K. and Huang, C.-M. (2014). Facile preparation of nitrogen-doped activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 14, 916-927.
- Choi, S., Drese, J. H. and Jones, C. W. (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, 2, 796-854.
- Cui, H., Shi, J., Xu, J., Yan, N. and Liu, Y. (2023). Direct synthesis of N, S co-doped porous carbons using novel organic potassium salts as activators for efficient CO<sub>2</sub> adsorption. *Fuel*, 342, 127824.
- Cui, H., Xu, J., Shi, J., Yan, N., Zhang, C. and You, S. (2022). N, S co-doped carbon spheres synthesized from glucose and thiourea as efficient CO<sub>2</sub> adsorbents. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 138, 104441.
- Dang, Y., Zhao, L., Lu, X., Xu, J., Sang, P., Guo, S., Zhu, H. and Guo, W. (2017). Molecular simulation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adsorption in brown coal: Effect of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing functional groups. *Applied Surface Science*, 423, 33-42.

- Danish, M. and Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1-21.
- David Nicholson, N. P. (1982). Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption. *Academic Press*.
- Deng, Y., Xie, Y., Zou, K. and Ji, X. (2016). Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 1144-1173.
- Dilokekunakul, W., Klomkliang, N., Phadungbut, P., Chaemchuen, S. and Supasitmongkol, S. (2020). Effects of functional group concentration, type, and configuration on their saturation of methanol adsorption on functionalized graphite. *Applied Surface Science*, 501, 144121.
- Dilokekunakul, W., Teerachawanwong, P., Klomkliang, N., Supasitmongkol, S. and Chaemchuen, S. (2020). Effects of nitrogen and oxygen functional groups and pore width of activated carbon on carbon dioxide capture: Temperature dependence. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124413.
- Gao, Y., Yue, Q., Gao, B. and Li, A. (2020). Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of The Total Environment*, 746, 141094.
- Gayathiri, M., Pulingam, T., Lee, K. T. and Sudesh, K. (2022). Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. *Chemosphere*, 294, 133764.
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414.
- Graham, C., Pierrus, J. and Raab, R. E. (1989). Measurement of the electric quadrupole moments of CO<sub>2</sub>, CO and N<sub>2</sub>. *Molecular Physics*, 67, 939-955.
- Gunawardene, O. H. P., Gunathilake, C. A., Vikrant, K. and Amaraweera, S. M. (2022) Carbon dioxide capture through physical and chemical adsorption using porous carbon materials: A review. *Atmosphere*, 13.
- Guo, R., Yan, L., Rao, P., Wang, R. and Guo, X. (2020). Nitrogen and sulfur co-doped

- biochar derived from peanut shell with enhanced adsorption capacity for diethyl phthalate. *Environmental Pollution*, 258, 113674.
- Han, J., Zhang, L., Zhao, B., Qin, L., Wang, Y. and Xing, F. (2019). The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption. *Industrial Crops and Products*, 128, 290-297.
- Hastürk, E., Ernst, S.-J. and Janiak, C. (2019). Recent advances in adsorption heat transformation focusing on the development of adsorbent materials. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 24, 26-36.
- He, S., Chen, G., Xiao, H., Shi, G., Ruan, C., Ma, Y., Dai, H., Yuan, B., Chen, X. and Yang, X. (2021). Facile preparation of N-doped activated carbon produced from rice husk for CO<sub>2</sub> capture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 582, 90-101.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I. and Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393-415.
- Heydari-Gorji, A., Yang, Y. and Sayari, A. (2011). Effect of the pore length on CO<sub>2</sub> adsorption over amine-modified mesoporous silicas. *Energy & Fuels*, 25, 4206–4210.
- Houshmand, A., Shafeeyan, M. S., Arami-Niya, A. and Daud, W. M. A. W. (2013). Anchoring a halogenated amine on the surface of a microporous activated carbon for carbon dioxide capture. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 774-779.
- Ji, L., Wang, B., Yu, Y., Wang, N. and Zhao, J. (2020). N, S co-doped biomass derived carbon with sheet-like microstructures for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 331, 135348.
- Jiang, X., Guo, F., Jia, X., Zhan, Y., Zhou, H. and Qian, L. (2020). Synthesis of nitrogen-doped hierarchical porous carbons from peanut shell as a promising electrode material for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Storage*, 30, 101451.
- Kasera, N., Kolar, P. and Hall, S. G. (2022). Nitrogen-doped biochars as adsorbents for mitigation of heavy metals and organics from water: a review. *Biochar*, 4, 17.
- Khoshraftar, Z., Masoumi, H. and Ghaemi, A. (2023). Characterization and evaluation of



- low-cost biomass-based-AC for CO<sub>2</sub> capture: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 8, 100373.
- Klomkliang, N., Do, D. D., Nicholson, D., Tongsathikulchai, C. and Wongkoblaph, A. (2012). Multilayer adsorption of benzene on graphitised thermal carbon black—The importance of quadrupole and explicit hydrogen in the potential model. *Chemical Engineering Science*, 69, 472-482.
- Klomkliang, N., Khongtor, N., Phadungbut, P., Chaemchuen, S. and Nicholson, D. (2021). Atomic heat contributions for carbon dioxide adsorption in IRMOF-1. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 12650-12662.
- Lee, J. H., Kwon, S. H., Kwon, S., Cho, M., Kim, K. H., Han, T. H. and Lee, S. G. (2019) Tunable Electronic Properties of Nitrogen and Sulfur Doped Graphene: Density Functional Theory Approach. *Nanomaterials*, 9.
- Li, D., Ma, T., Zhang, R., Tian, Y. and Qiao, Y. (2015). Preparation of porous carbons with high low-pressure CO<sub>2</sub> uptake by KOH activation of rice husk char. *Fuel*, 139, 68-70.
- Li, X., Xue, Q., He, D., Zhu, L., Du, Y., Xing, W. and Zhang, T. (2017). Sulfur–nitrogen codoped graphite slit-pore for enhancing selective carbon dioxide adsorption: Insights from molecular simulations. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 8815-8823.
- Li, Y., Wang, G., Wei, T., Fan, Z. and Yan, P. (2016). Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon nanosheets derived from willow catkin for supercapacitors. *Nano Energy*, 19, 165-175.
- Lobato-Peralta, D. R., Duque-Brito, E., Ayala-Cortés, A., Arias, D. M., Longoria, A., Cuentas-Gallegos, A. K., Sebastian, P. J. and Okoye, P. U. (2021). Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105626.
- Lu, T., Li, Q., Shao, J., Wang, L., Pang, R., Wu, X. and Hu, X. (2021). Nitrogen and sulfur co-doped porous carbons from polyacrylonitrile fibers for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 128, 148-155.
- Lu, X.-C., Li, F.-C. and Watson, A. T. (1995). Adsorption measurements in Devonian

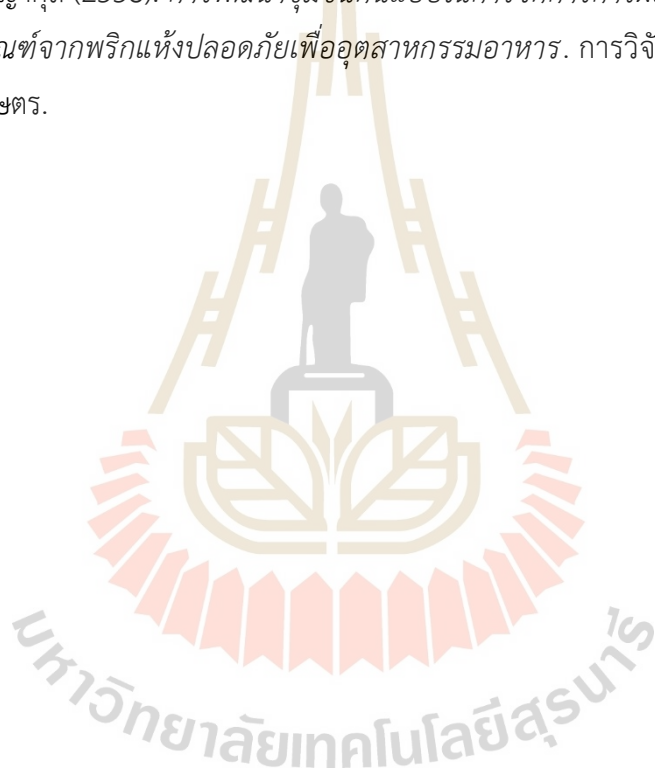
- shales. *Fuel*, 74, 599-603.
- Ma, C., Bai, J., Demir, M., Hu, X., Liu, S. and Wang, L. (2022). Water chestnut shell-derived N/S-doped porous carbons and their applications in CO<sub>2</sub> adsorption and supercapacitor. *Fuel*, 326, 125119.
- Ma, C., Lu, T., Shao, J., Huang, J., Hu, X. and Wang, L. (2022). Biomass derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbons for efficient CO<sub>2</sub> adsorption. *Separation and Purification Technology*, 281, 119899.
- Maneewong, Y., Chaemchuen, S., Verpoort, F. and Klomkliang, N. (2022). Paracetamol removal from water using N-doped activated carbon derived from coconut shell: Kinetics, equilibrium, cost analysis, heat contributions, and molecular-level insight. *Chemical Engineering Research and Design*, 185, 163-175.
- Nazir, G., Rehman, A. and Park, S.-J. (2021). Role of heteroatoms (nitrogen and sulfur)-dual doped corn-starch based porous carbons for selective CO<sub>2</sub> adsorption and separation. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 51, 101641.
- Pan, W. and Garmston, H. (2012). Compliance with building energy regulations for new-build dwellings. *Energy*, 48, 11-22.
- Pevida, C., González Plaza, M., Arias, B., Feroso, J., Rubiera, F. and Pis, J. (2008). Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Applied Surface Science - APPL SURF SCI*, 254, 7165-7172.
- Plaza, M. G., Pevida, C., Pis, J. J. and Rubiera, F. (2011). Evaluation of the cyclic capacity of low-cost carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia*, 4, 1228-1234.
- Potoff, J. J. and Siepmann, J. I. (2001). Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE Journal*, 47, 1676-1682.
- Qiao, Y., Zhang, S., Quan, C., Gao, N., Johnston, C. and Wu, C. (2020). One-pot synthesis of digestate-derived biochar for carbon dioxide capture. *Fuel*, 279, 118525.
- Raganati, F., Miccio, F. and Ammendola, P. (2021). Adsorption of carbon dioxide for post-combustion capture: A review. *Energy & Fuels*, 35, 12845-12868.
- Rehman, A. and Park, S.-J. (2020). From chitosan to urea-modified carbons: Tailoring the ultra-microporosity for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption. *Carbon*, 159, 625-637.
- Ruan, W., Wang, Y., Liu, C., Xu, D., Hu, P., Ye, Y., Wang, D., Liu, Y., Zheng, Z. and Wang,

- D. (2022). One-step fabrication of n-doped activated carbon by  $\text{NH}_3$  activation coupled with air oxidation for supercapacitor and  $\text{CO}_2$  capture applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 168, 105710.
- Sabzehmeidani, M. M., Mahnaee, S., Ghaedi, M., Heidari, H. and Roy, V. A. L. (2021). Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds. *Materials Advances*, 2, 598-627.
- Saha, D. and Kienbaum, M. J. (2019). Role of oxygen, nitrogen and sulfur functionalities on the surface of nanoporous carbons in  $\text{CO}_2$  adsorption: A critical review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 287, 29-55.
- Saha, D., Van Bramer, S. E., Orkoulas, G., Ho, H.-C., Chen, J. and Henley, D. K. (2017).  $\text{CO}_2$  capture in lignin-derived and nitrogen-doped hierarchical porous carbons. *Carbon*, 121, 257-266.
- Sánchez-Sánchez, Á., Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A. and Tascón, J. M. D. (2014). Influence of porous texture and surface chemistry on the  $\text{CO}_2$  adsorption capacity of porous carbons: acidic and basic site interactions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 21237-21247.
- Seema, H., Kemp, K. C., Le, N. H., Park, S.-W., Chandra, V., Lee, J. W. and Kim, K. S. (2014). Highly selective  $\text{CO}_2$  capture by s-doped microporous carbon materials. *Carbon*, 66, 320-326.
- Serafin, J., Dziejarski, B., Cruz Junior, O. F. and Sreńscek-Nazzal, J. (2023). Design of highly microporous activated carbons based on walnut shell biomass for  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$  storage. *Carbon*, 201, 633-647.
- Serafin, J., Ouzzine, M., Cruz Junior, O. F. and Sreńscek-Nazzal, J. (2021). Preparation of low-cost activated carbons from amazonian nutshells for  $\text{CO}_2$  storage. *Biomass and Bioenergy*, 144, 105925.
- Sethia, G. and Sayari, A. (2015). Comprehensive study of ultra-microporous nitrogen-doped activated carbon for  $\text{CO}_2$  capture. *Carbon*, 93, 68-80.
- Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Shamiri, A. and Aghamohammadi, N. (2015). Modeling of carbon dioxide adsorption onto ammonia-modified activated carbon: Kinetic analysis and breakthrough behavior. *Energy & Fuels*, 29, 6565-6577.

- Shahkarami, S., Azargohar, R., Dalai, A. K. and Soltan, J. (2015). Breakthrough CO<sub>2</sub> adsorption in bio-based activated carbons. *Journal of Environmental Sciences*, 34, 68-76.
- Shao, J., Ma, C., Zhao, J., Wang, L. and Hu, X. (2022). Effective nitrogen and sulfur co-doped porous carbonaceous CO<sub>2</sub> adsorbents derived from amino acid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 632, 127750.
- Shi, J., Cui, H., Xu, J., Yan, N., Zhang, C. and You, S. (2021). Synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbons with chemical blowing method for CO<sub>2</sub> adsorption. *Fuel*, 305, 121505.
- Shi, J., Yan, N., Cui, H., Xu, J., Liu, Y. and Zhang, S. (2019). Salt template synthesis of nitrogen and sulfur co-doped porous carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 19513-19521.
- Singh, G., Lakhi, K. S., Ramadass, K., Kim, S., Stockdale, D. and Vinu, A. (2018). A combined strategy of acid-assisted polymerization and solid state activation to synthesize functionalized nanoporous activated biocarbons from biomass for CO<sub>2</sub> capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 271, 23-32.
- Song, J., Shen, W., Wang, J. and Fan, W. (2014). Superior carbon-based CO<sub>2</sub> adsorbents prepared from poplar anthers. *Carbon*, 69, 255-263.
- Spencer, W. B., Amberg, C. H. and Beebe, R. A. (1958). Further studies of adsorption on graphitized carbon blacks. *The Journal of Physical Chemistry*, 62, 719-723.
- Steele, W. A. (1973). The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science*, 36, 317-352.
- Suganthi, L. and Samuel, A. A. (2012). Energy models for demand forecasting—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1223-1240.
- Sultana, A. I., Cheatham, R. W. and Reza, M. T. (2023). Deep eutectic solvent pretreatment alters surface morphology and functionality of activated hydrochar resulting in enhanced carbon dioxide capture. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 68, 102350.
- Sun, Y., Zhao, J., Wang, J., Tang, N., Zhao, R., Zhang, D., Guan, T. and Li, K. (2017).

- Sulfur-doped millimeter-sized microporous activated carbon spheres derived from sulfonated poly(styrene–divinylbenzene) for CO<sub>2</sub> capture. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 10000-10009.
- Wahby, A., Ramos-Fernández, J. M., Martínez-Escandell, M., Sepúlveda-Escribano, A., Silvestre-Albero, J. and Rodríguez-Reinoso, F. (2010). High-surface-area carbon molecular sieves for selective CO<sub>2</sub> adsorption. *ChemSusChem*, 3, 974-981.
- Yahya, M. A., Mansor, M. H., Zolkarnaini, W. A. A. W., Rusli, N. S., Aminuddin, A., Mohamad, K., Sabhan, F. A. M., Atik, A. A. A. and Ozair, L. N. (2018). A brief review on activated carbon derived from agriculture by-product. *AIP Conference Proceedings*, 1972, 030023.
- Yang, M., Guo, L., Hu, G., Hu, X., Chen, J., Shen, S., Dai, W. and Fan, M. (2016). Adsorption of CO<sub>2</sub> by petroleum coke nitrogen-doped porous carbons synthesized by combining ammoxidation with KOH activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 757-765.
- Yang, X., Zheng, Y., He, C., Qiu, Y., Hou, W., Lu, B., Chen, Y., Huang, B., Lv, J. and Lin, G. (2023). Preparation of biomass-based N, P, and S co-doped porous carbon with high mesoporosity based on the synergistic effect of NaOH/thiourea and melamine phosphate and its application in high performance supercapacitors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 169, 105822.
- Yu, C.-H., Huang, C.-H. and Tan, C.-S. (2012). A review of CO<sub>2</sub> capture by absorption and adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12.
- Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M. and Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. 5, 385-395.
- Zhan, M.-X., Liu, Y.-W., Ye, W.-W., Chen, T. and Jiao, W.-T. (2022). Modification of activated carbon using urea to enhance the adsorption of dioxins. *Environmental Research*, 204, 112035.
- Zhang, H., Zheng, Y. and Cui, Y. (2023). Melamine assisted preparation of nitrogen doped activated carbon from sustainable biomass for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48, 17914-17922.
- กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ (2563). *สถานการณ์การผลิตพริก*. สถานที่พิมพ์: กลุ่มโรงพิมพ์สำนักพัฒนาการถ่ายทอดเทคโนโลยี.

- นภาพร เวชกามา., แพรพลอย บุญโสม., พีรพันธ์ แก้วมี. (2559). ความต้องการการส่งเสริมการผลิตและการตลาดของเกษตรกรผู้ปลูกพริกในตำบลโคกก่อ อำเภอมือง จังหวัดมหาสารคาม. สาขาวิชาเกษตรศาสตร์ คณะเทคโนโลยีการเกษตร มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม.
- ผศ.ดร.นิคม กลมเกลี้ยง, ศ. ดร. ชัยยศ ตั้งสติกุลชัย, Professor Dr.Doung D. Do. (2561). การดูดซับของของผสมที่เป็นไอระเหยของ เบนซีน โทลูอิน ไซลีน และน้ำ ในถ่านกัมมันต์ที่ทำมาจากต้นไม้: การทดลองเปรียบเทียบกับวิธีการจำลองแบบของมอนติคาร์โล. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย.
- รศ.ดร.สุชีลา เตชะวงเสถียร, รศ. ดร.นุชรีย์ ศิริ, รศ.ดร. สังคม เตชะวงค์เสถียร, ผศ.ดร.ธนาภรณ์ อธิปัญญากุล (2558). การพัฒนาชุมชนต้นแบบในการจัดการการผลิตพริกแห้งปลอดภัยและผลิตภัณฑ์จากพริกแห้งปลอดภัยเพื่ออุตสาหกรรมอาหาร. การวิจัยและการพัฒนาการวิจัยการเกษตร.





ภาคผนวก ก  
ตาราง ข้อมูล และรูปเพิ่มเติม

เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวดูดซับ จึงมีการพิจารณา ทฤษฎีการถ่ายโอนมวลชั่วคราวในงานนี้ จากภาพ SEM ที่มีแถบมาตราส่วน 1  $\mu\text{m}$  ของตัวดูดซับจริง โดยมีสมมติฐานที่จำเป็นในกรณีนี้มีดังต่อไปนี้

1. สสาร a (เช่น  $\text{CO}_2$ ) ถูกถ่ายโอนมวลในทิศทาง x
2. ไม่มีปฏิกิริยาเคมี
3. ระบบการศึกษาเป็นแบบ transient

โดยมีเงื่อนไขเริ่มต้น (initial condition : I.C.) และเงื่อนไขขอบเขต (boundary conditions : BCs) เมื่อเวลา (t) มีค่ามากกว่าศูนย์สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{I.C.}; \quad & t = 0, \quad C_a = 0; \quad \text{all } x \text{ (0-L)} \\ & t > 0; \quad \text{BC.1} \quad x = 0, \quad C_a = \text{finite} \\ & t > 0; \quad \text{BC.2} \quad x = L, \quad C_a = C_{as} \end{aligned}$$

โดยที่ L คือ ความหนาของวัสดุดูดซับ

$C_{as}$  คือ ความเข้มข้นของสปีชีส์ a ที่ผิวของตัวดูดซับ

อัตราการเคลื่อนที่ของสสารที่สมดุลรอบ ๆ พื้นที่ที่สนใจถูกดำเนินการเพื่อให้ได้สมการเชิงอนุพันธ์ย่อยตามที่แสดงในสมการ (A1) โดยที่ molar flux ( $N_a$ ) ในสมการนี้ถูกแทนที่ด้วย Fick's law :  $N_a = -D_s \frac{dC_a}{dx}$  เพื่อให้ได้สมการที่ (A2) โดยที่  $N_a$  คือฟลักซ์โมลาร์ของสปีชีส์ a,  $C_a$  คือความเข้มข้นภายในอนุภาคของแข็งในรูปฟังก์ชันของความหนาของของแข็งในทิศทาง x และเวลา (t) และ  $D_s$  คือสัมประสิทธิ์การถ่ายโอนมวล เพื่อความสะดวกในการคำนวณ เงื่อนไขไร้มิติ  $y = \frac{C_a}{C_{as}}$ ,  $z = \frac{x}{L}$ , และ  $\tau = \frac{D_s t}{L^2}$  ถูกนำไปแทนที่ในสมการที่ (A2) และได้ผลลัพธ์ดังแสดงในสมการที่ (A3)

$$-\frac{\partial}{\partial x}(N_a) = \frac{\partial}{\partial t}(C_a) \quad (\text{A1})$$

$$D_s \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial C_a}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial t}(C_a) \quad (\text{A2})$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = \frac{\partial y}{\partial \tau} \quad (\text{A3})$$

เมื่อแก้สมการที่ (A3) ด้วย Laplace Transforms  $\mathcal{L} \left[ \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \right] = \mathcal{L} \left[ \frac{\partial y}{\partial \tau} \right]$  และแทนเงื่อนไขเริ่มต้นและเงื่อนไขขอบเขต จะได้ผลลัพธ์เป็นสมการที่ (A4) และสามารถแก้สมการ 2<sup>nd</sup>-order ordinary differential equation (ODE) นี้ได้โดยการใช้วิธี method of characteristic ดังนั้นผลคำตอบของสมการที่ ก4 สามารถเขียนได้ดังสมการที่ A5



$$\frac{\partial^2 \bar{y}}{\partial z^2} - s\bar{y} = 0 \quad (\text{A4})$$

$$\lambda^2 e^{z\lambda} - s e^{z\lambda} = 0 \quad (\text{A5})$$

เมื่อ  $\frac{\partial^2 \bar{y}}{\partial z^2} = \mathcal{L} \left[ \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} \right]$   $\bar{y} = \mathcal{L}[y]$  และ  $s$  คือ complex frequency domain parameter หรือ Laplace variable และ  $\lambda$  คือ complex roots of characteristic equation ดังนั้นค่าของ  $\lambda$  สามารถมีได้สองค่า คือ  $\lambda = \pm\sqrt{s}$  ทำให้สมการที่ (A6) คือผลคำตอบของสมการที่ (A4) โดยที่ตัวแปร  $C_1'$  และ  $C_2'$  คือค่าคงที่ของสมการนี้ที่สามารถหาคำตอบได้โดยการแทนเงื่อนไขขอบเขตที่ 1 และ 2 ทำให้คำตอบของสมการนี้สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (A7)

$$\bar{y} = C_1' e^{\sqrt{s}z} + C_2' e^{-\sqrt{s}z} \quad (\text{A6})$$

$$\bar{y} = \frac{\cosh(\sqrt{s}z)}{s \cdot \cosh(\sqrt{s})} \quad (\text{A7})$$

จากนั้นใช้วิธี *Inverse Laplace Transforms* เพื่อแก้สมการที่ (A7)

$$\mathcal{L}^{-1}[\bar{y}] = \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{\cosh(\sqrt{s}z)}{s \cdot \cosh(\sqrt{s})} \right] \quad (\text{A8})$$

$$y = \mathcal{L}^{-1} \left[ \frac{\cosh(\sqrt{s}z)}{s \cdot \cosh(\sqrt{s})} \right] \quad (\text{A9})$$

จากนั้นใช้วิธี *Method of Residue* เพื่อหาคำคำตอบของสมการที่ (A9) โดยใช้สูตรดังต่อไปนี้

$$y = \sum_{\text{Pole of } g(s)} \frac{f(s)}{g'(s)} e^{s\tau} \quad (\text{A10})$$

ในสมการที่ (A10) นี้,  $f(s) = \cosh(\sqrt{s}z)$ ,  $g(s) = s \cdot \cosh(\sqrt{s})$  และ derivative function ของ  $g(s)$  คือ  $g'(s) = \frac{\sqrt{s} \cdot \sinh(\sqrt{s})}{2} + \cosh(\sqrt{s})$  ทำให้ทราบได้ว่า poles of function  $g(s)$  คือ  $s = 0$  และ  $\cosh(\sqrt{s}) = 0$ .

พิจารณา pole 1 ;  $s = 0$

$$\left. \frac{f(s)}{g'(s)} e^{s\tau} \right|_{s=0} = \frac{\cosh(\sqrt{s}z) \cdot e^{s\tau}}{\frac{\sqrt{s} \sinh(\sqrt{s})}{2} + \cosh(\sqrt{s})} = 1 \quad (\text{A11})$$

พิจารณา pole 2 ;  $\cosh(\sqrt{s}) = 0$

$$\cosh(i\beta) = \cos(\beta) = 0 \quad (\text{A12})$$

$$\therefore \beta_n = n + \frac{\pi}{2}; n = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{A13})$$

ดังนั้นค่าคำตอบของ pole 2 จะมีค่าเป็น infinite series ดังแสดงในสมการที่ (A14)

$$\frac{f(s)}{g'(s)} e^{s\tau} \Big|_{\cosh(i\beta)=0} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\beta_n z) e^{-\beta_n^2 \tau}}{\beta_n \sin(\beta_n)} \quad (\text{A14})$$

เมื่อแทนค่าคำตอบของ pole 1 และ pole 2 ลงในสมการที่ (A10) และแทนค่าสมการไว้หน่วยคืนดังเดิมทำให้สามารถเขียนสมการผลลัพธ์ได้ดังนี้

$$\frac{C_a}{C_{as}} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\left(n+\frac{\pi}{2}\right)\frac{x}{L}\right] e^{-(n+\frac{\pi}{2})^2 t D_s/L^2}}{\left(n+\frac{\pi}{2}\right) \sin\left(n+\frac{\pi}{2}\right)} \quad (\text{A15})$$

จากวิธีการแก้สมการข้างต้น เราถือว่าสมการที่ได้คือสมการที่จุดสมดุล ( $t = \infty$ ) และ  $C_a = C_{as}$  จากนั้นสมการจะถูกรวบรวมจัดแสดงในรูปแบบความเข้มข้นของสปีชีส์ a ในของแข็งเป็นปริมาณการดูดซับต่อมวลของของแข็งดังสมการต่อไปนี้

$$\frac{q_{t,x}}{q_e} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\left(n+\frac{\pi}{2}\right)\frac{x}{L}\right] e^{-(n+\frac{\pi}{2})^2 t D_s/L^2}}{\left(n+\frac{\pi}{2}\right) \sin\left(n+\frac{\pi}{2}\right)} \quad (\text{A16})$$

เมื่อ  $q_{t,x}$  คือ ปริมาณการดูดซับที่เวลาใด ๆ

$q_e$  คือ ปริมาณการดูดซับที่สมดุล ( $t = \infty$ )

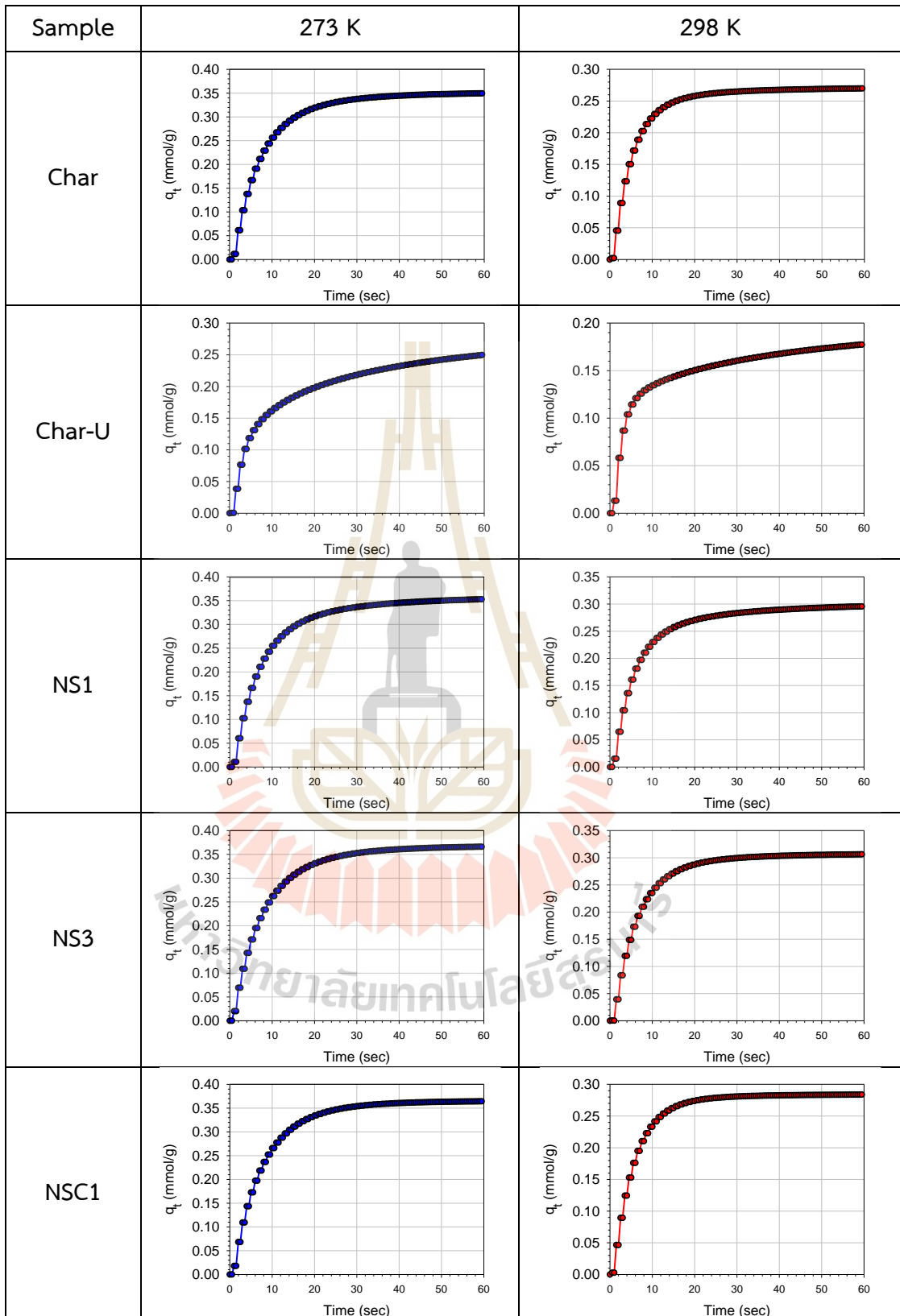
เพื่อให้สอดคล้องกับผลการทดลอง ค่าเฉลี่ยของ  $q_{t,x}$  ณ เวลาใดๆ จึงถูกกำหนดเป็น  $q_t$  และนำเสนอ ดังนี้

$$q_t = \frac{1}{L} \int_0^L q_{t,x} dx \quad (\text{A17})$$

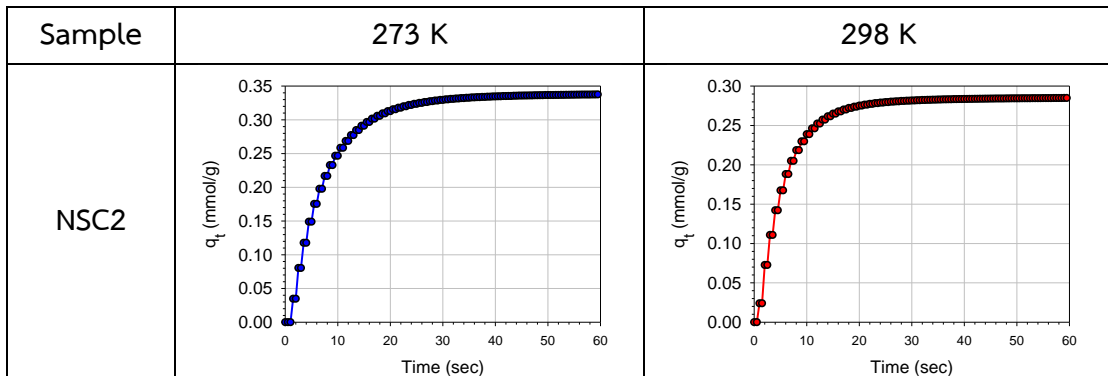
$$q_t = \frac{1}{L} \int_0^L \left\{ 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\cos\left[\left(n+\frac{\pi}{2}\right)\frac{x}{L}\right] e^{-\frac{(n+\frac{\pi}{2})^2 t D_s}{L^2}}}{\left(n+\frac{\pi}{2}\right) \sin\left(n+\frac{\pi}{2}\right)} \right\} \cdot q_e dx \quad (\text{A18})$$

ทำให้สมการผลลัพธ์สุดท้ายถูกแก้ไขและแสดงดังสมการที่ (A19)

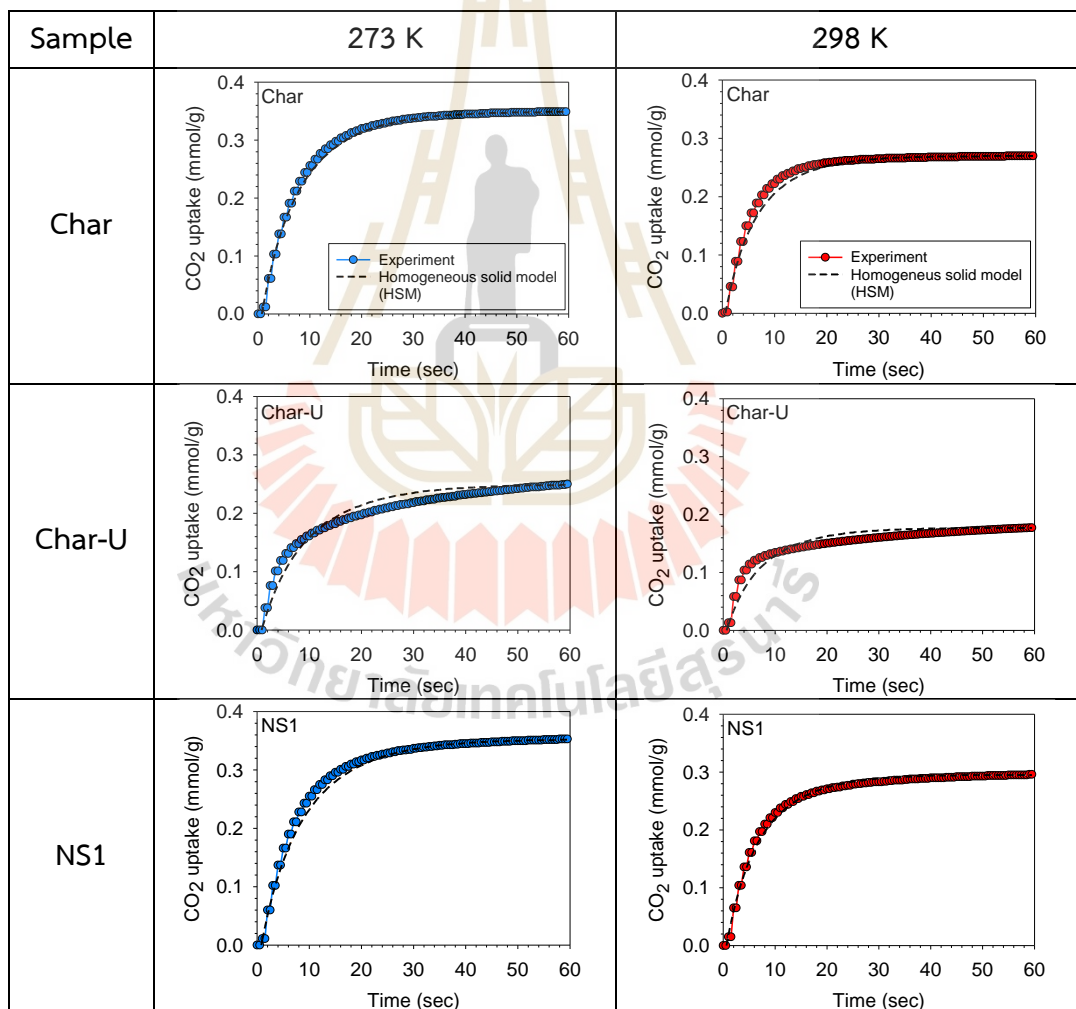
$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(n+\frac{\pi}{2})^2 t D_s/L^2}}{\left(n+\frac{\pi}{2}\right)^2} \quad (\text{A19})$$



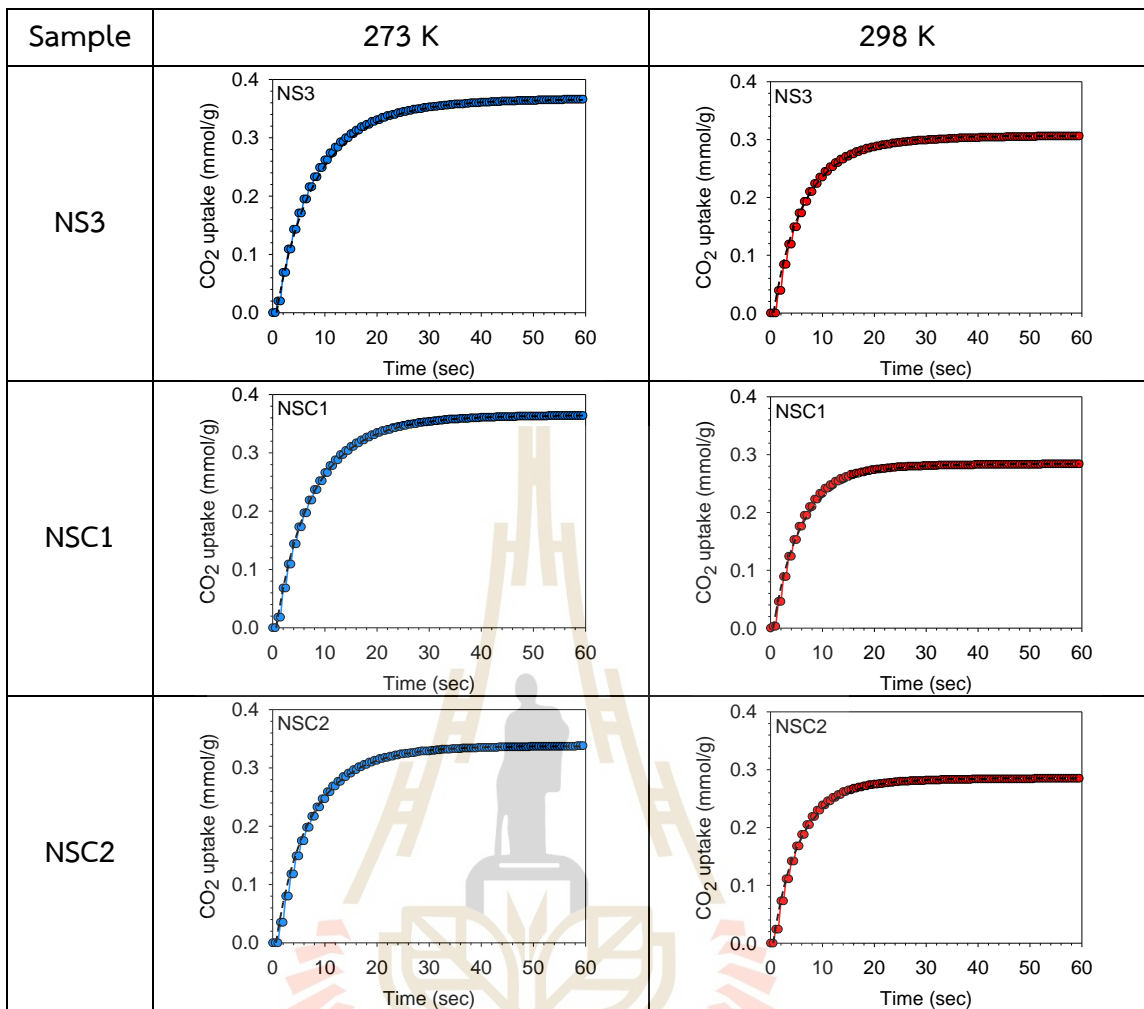
รูปที่ A.1 ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดสที่ 1 (first dose) ในรูพรุนเปล่า (empty pore) ที่เวลาต่างๆของถ่านทั้งหมดที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K



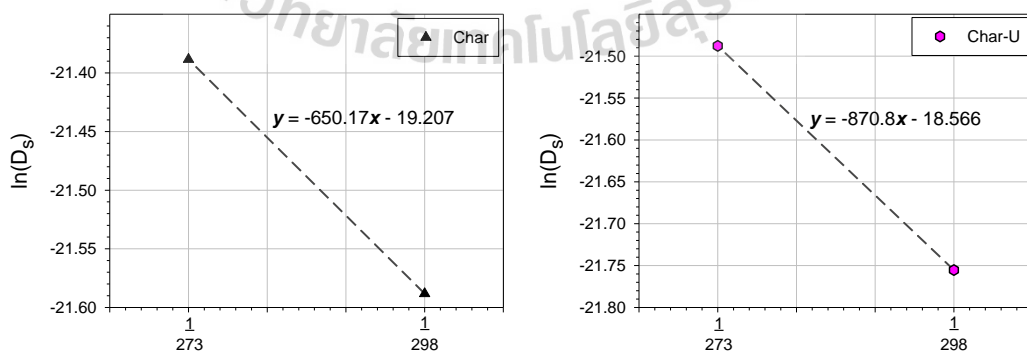
รูปที่ A.1 ปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดสที่ 1 (first dose) ในรูพรุนเปล่า (empty pore) ที่เวลาต่างๆของถ่านทั้งหมดที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K (ต่อ)



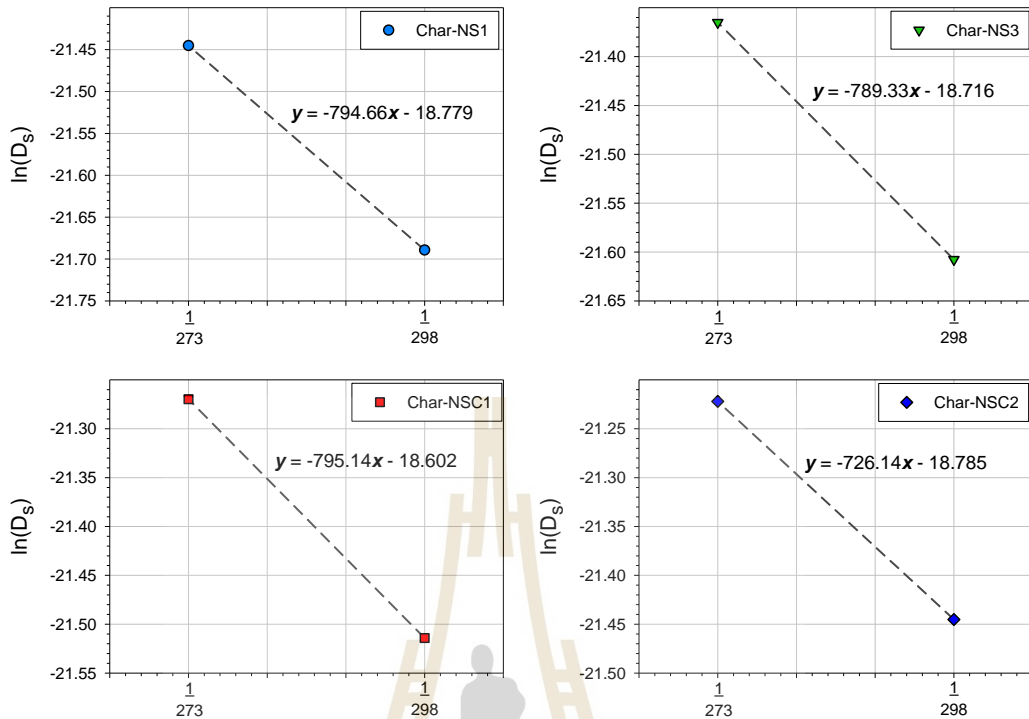
รูปที่ A.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เปรียบเทียบกับ homogeneous solid model ของถ่านทั้งหมดที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K



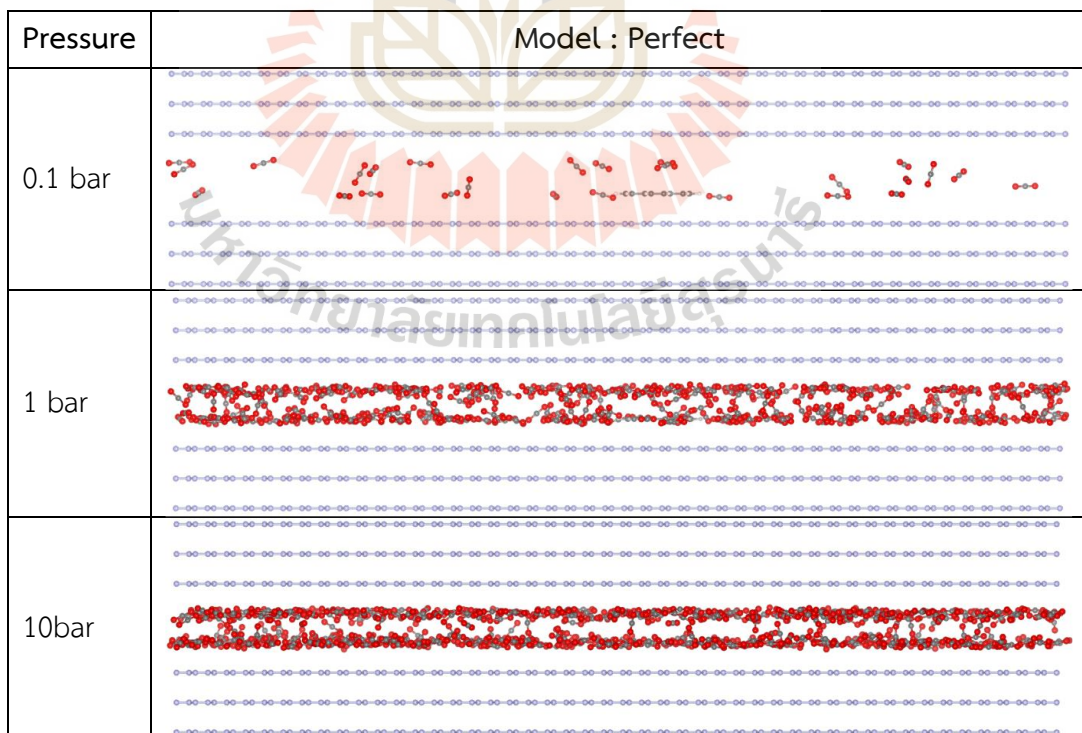
รูปที่ A.2 จลนพลศาสตร์การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เปรียบเทียบกับ homogeneous solid model ของถ่านทั้งหมดที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K (ต่อ)



รูปที่ A.3 การคำนวณหาค่าอันตรกิริยาของตัวอย่างถ่านทั้งหมดด้วยการพล็อตระหว่าง  $\ln(D_s)$  และ



รูปที่ A.3 การคำนวณหาค่าอันตรกิริยาของตัวอย่างถ่านทั้งหมดด้วยการพล็อตระหว่าง  $\ln(D_s)$  และ  $1/T$  (ต่อ)



รูปที่ A.4 กลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่าง ๆ ของแต่ละ model (perfect A B C และ D) ในรูพรุนขนาด 1 nm

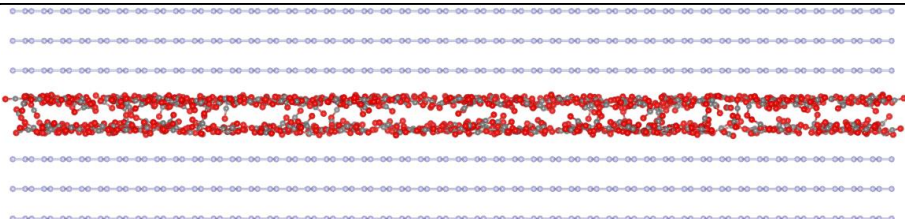
Pressure	Model : A
0.1 bar	
1 bar	
10bar	
Pressure	Model : B
0.1 bar	
1 bar	
10bar	
Pressure	Model : C
0.1 bar	

รูปที่ A.4 กลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่าง ๆ ของแต่ละ model (perfect A B C และ D) ในรูปพรุนขนาด 1 nm (ต่อ)

Pressure	Model : B
1 bar	
10bar	
Pressure	Model : C
0.1 bar	
1 bar	
10bar	
Pressure	Model : D
0.1 bar	
1 bar	

รูปที่ A.4 กลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่าง ๆ ของแต่ละ model (perfect A B C และ D) ในรูพรุนขนาด 1 nm (ต่อ)



Pressure	Model : D
10bar	

รูปที่ ก.4 กลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่าง ๆ ของแต่ละ model (perfect A B C และ D) ในรูพรุนขนาด 1 nm (ต่อ)





ภาคผนวก ข

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่

## รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

ข1. บทความทางวิชาของข้าพเจ้าได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Adsorption เรื่อง “Supercritical argon adsorption in connected pores composed of cavity and neck: effect of cavity size and temperature.” โดยมีรายการอ้างอิงดังแสดงด้านล่าง

Tiyawate, A., S. Chaemchuen and N. Klomklang (2023). "Supercritical argon adsorption in connected pores composed of cavity and neck: effect of cavity size and temperature." Adsorption. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00398-8>

ข2. ข้าพเจ้าได้เข้าร่วมการประชุมระดับนานาชาติในงาน 11<sup>th</sup> Eleventh International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption, Catalysis and related Phenomena ณ เมือง Zegrze ประเทศโปแลนด์ และได้นำเสนอผลงานแบบปากเปล่าในชื่อเรื่อง “Supercritical argon adsorption in connected pores composed of cavity and neck: effect of cavity size and temperature”



## ประวัติผู้เขียน

นางสาวอรรรญา ดิยเวศย์ เกิดเมื่อวันที่ 3 เดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2539 ณ จังหวัดระยอง สำเร็จการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนวัดป่าประดู่ จังหวัดระยอง ในปีการศึกษา 2557 ระดับปริญญาตรีจาก สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2561

ในระหว่างการศึกษาปริญญาโท ได้รับทุนสนับสนุนการศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีตลอดการศึกษาระดับปริญญาโท และได้มีโอกาสเข้าร่วมประชุมวิชาการระดับนานาชาติในงาน 11<sup>th</sup> Eleventh International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption, Catalysis and related Phenomena ณ เมือง Zegrze ประเทศโปแลนด์ นอกจากนี้ผู้เขียนมีผลงานการตีพิมพ์ในชื่อเรื่อง Supercritical argon adsorption in connected pores composed of cavity and neck: effect of cavity size and temperature ในวารสารระดับนานาชาติ Adsorption (Impact Factor 3.3 ประจำปี 2022)



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี