

# การศึกษาการดูดซับแก๊สในซิติกาพอร์นโดยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์



นายนิพัทธ์ เกตุประเสริฐ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2558

**STUDY OF GAS ADSORPTION IN POROUS SILICA  
BY COMPUTER SIMULATION**



**Niphat Ketprasoet**

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

**Academic Year 2015**

## การศึกษาการดูดซับแก๊สในซิลิกาพอร์โดยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบบัณฑิตวิทยาลัย

(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาบัณฑิตวิทยาลัย)

(ศ. ดร.ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย)

กรรมการ

(อ. ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์)

กรรมการ

(อ. ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิ้มปิจันทร์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

นิพนธ์ เกตุประเสริฐ : การศึกษาการดูดซับแก๊สในซิลิกาพอร์น โดยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ (STUDY OF GAS ADSORPTION IN POROUS SILICA BY COMPUTER SIMULATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาก, 121 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษากระบวนการดูดซับแก๊สภายในซิลิกาพอร์นโดยใช้แบบจำลองระดับโมเลกุล ทำการศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับของแก๊ส ได้แก่ คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน ภายในซิลิกาพอร์นที่มีลักษณะ โครงสร้างเป็นแบบผลึกและแบบอสัณฐาน โดยจำลองเป็นลักษณะของผลึกซิลิคอนเตตระออกไซด์ ( $\text{SiO}_4$ ) จัดเรียงตัวเป็นผนังซิลิกาพอร์นขนานกัน ซึ่งมีระยะห่างระหว่างแผ่นขนานเท่ากับความกว้างของรูพอร์น ในขณะที่โมเลกุลของแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกจำลองด้วยโครงสร้างเส้นตรง แบบมีศูนย์กลางเลนน่าร์ดโจน 3 ศูนย์กลาง (3 - centered Lennard Jones) สำหรับไนโตรเจนจำลองเป็นแบบเส้นตรงเหมือนดัมเบลล์ ในขณะที่อาร์กอนจำลองเป็นทรงกลม แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์โดยวิธีแกรนด์คาโนนิคอลมอนติคาร์โล (Grand canonical Monte Carlo) ใช้ในการจำลองการดูดซับแก๊สภายในซิลิกาพอร์น เพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมของการดูดซับแก๊สต่างๆ ในซิลิกาพอร์น ผลของแบบจำลองโครงสร้างของแข็งที่มีต่อการดูดซับ ผลของอุณหภูมิการดูดซับและขนาดของรูพอร์นต่อการดูดซับ โดยแสดงในรูปไอโซเทิร์มของการดูดซับ ความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ ได้แบ่งการศึกษาเป็น 4 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 การศึกษาคุณสมบัติรูพอร์นด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ในห้องปฏิบัติการ นำมาวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองวิธีต่างๆดังนี้ วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจากแลงมัวร์ได้ค่าเท่ากับ  $330.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ส่วนจากวิธี BET ได้เท่ากับ  $302.7 \text{ m}^2/\text{g}$  การวิเคราะห์ปริมาตรและการกระจายขนาดรูพอร์นขนาดกลางด้วยวิธี BJH ได้ปริมาตรรูพอร์นรวมเท่ากับ  $0.2145 \text{ cm}^3/\text{g}$  และมีการกระจายขนาดรูพอร์น 20 - 55 Å การหาปริมาตรรูพอร์นขนาดเล็กด้วยวิธีต่างๆทั้ง t-plot, DR, MP, และ HK ปริมาตรขนาดรูพอร์นเท่ากับ  $0.028 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0.161 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0.0032 \text{ cm}^3/\text{g}$ , และ  $0.159 \text{ cm}^3/\text{g}$  ตามลำดับ

ส่วนที่ 2 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน ในซิลิกาพอร์นที่ถูกจำลองด้วยแบบแผ่นขนานซึ่งผนังเป็นแบบผลึก  $\text{SiO}_4$  ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าแบบจำลองนี้สามารถใช้อธิบายได้ดี และให้ผลสอดคล้องกันกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ พฤติกรรมของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับขนาดของรูพอร์น และผลของความเป็นขั้วของโมเลกุลของแก๊สมีผลต่อพฤติกรรมของการดูดซับภายในซิลิกาพอร์น

ส่วนที่ 3 การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน ในซิลิกาพอร์นที่มีพื้นผิวเป็นแบบอสัณฐาน ผลของพื้นผิวขรุขระทำให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุลของแก๊ส

และของไหลที่มากกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ ของไหลเกิดปรากฏการณ์ดูดซับบริเวณหลุมก่อน แล้วจึงเกิดการดูดซับบนพื้นผิว ไอโซเทิร์มของการดูดซับบนพื้นผิวขรุขระจะสูงกว่าไอโซเทิร์มการดูดซับบนผิวที่เป็นผลึกที่ความดันต่ำ แต่เมื่อเกิดการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวเรียบร้อยแล้วพบว่าการดูดซับบนพื้นผิวที่เป็นระเบียบและขรุขระจะว่ามีลักษณะคล้ายกัน

ส่วนที่ 4 การศึกษาการกระจายขนาดรูพรุนของซิลิกาพอร์นที่สังเคราะห์ได้ในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีการจำลองทางคอมพิวเตอร์วิธีแกรนด์คานอนิคอลมอดติคาร์โล โดยทำการจำลองการดูดซับไนโตรเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในซิลิกาพอร์นแผ่นขนานที่มีพื้นผิวแบบผลึกและอสัณฐานที่รูพรุนขนาดต่างๆกัน แล้วทำการเปรียบเทียบกับข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการ พบว่าข้อมูลสอดคล้องกันดีมาก โดยการดูดซับบนแบบพื้นผิวแบบขรุขระด้วยไนโตรเจนจะให้ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ  $0.2804 \text{ cm}^3/\text{g}$  การดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ให้ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ  $0.2444 \text{ cm}^3/\text{g}$  โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะดูดซับได้ดีภายในรูพรุนขนาดเล็กกว่า 1 นาโนเมตร และการดูดซับด้วยซิลิกาพอร์นที่มีพื้นผิวแบบขรุขระจะให้ลักษณะกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ต่อเนื่องดีกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ



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

## GAS ADSORPTION/POROUS SILICA/GCMC SIMULATION

In this study, the simulation for the adsorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), nitrogen (N<sub>2</sub>) and argon (Ar) on porous silica are presented. The molecular model of porous silica is assumed to be composed of SiO<sub>4</sub> crystal and the atoms in its surfaces are laid in different planes of either crystalline or amorphous structures. The CO<sub>2</sub> is modelled as a 3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule. N<sub>2</sub> is modelled as linear molecule. The Argon is modelled as a spherical Lennard-Jones particle. The simulation adsorption isotherms and isotheric heat of gas in porous silica were obtained by using GCMC simulation. For comparison, the adsorption isotherm of gas adsorption will be used to explore an understanding of adsorption mechanism of gas in porous silica that may be applied to the environmental investigation. This research is divided into four parts.

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

The second part focus on the adsorption isotherm and heats of adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and argon in crystalline porous silica model. The adsorption behavior depend

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

The third one focus on adsorption isotherm and heats of adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Ar in amorphous porous silica model. An early onset in adsorption isotherm can be observed in the case of surface roughness model. This is due to the greater interaction between fluid and solid of disorder surface, trapped molecules of fluid in the hole are surrounded by more solid particles. However, when the monolayer is completely formed, the similar behavior can be observed for both surfaces.

The fourth part is about the determination of pore size distribution (PSD) developed based on GCMC simulations for the adsorption in ordered (slit) and disordered (surface roughness) atomistic porous silica. And then the simulation results are compared with experimental data of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption in porous glass. The constructed isotherm obtained from PSD function agrees very well with the experimental data. The PSD determined by using amorphous surface is smoother than that obtained by using crystalline surface. The total pore volume evaluated from N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption in disorder surface model are 0.2804 and 0.2444 cm<sup>3</sup>/g, respectively. It is found that CO<sub>2</sub> can be adsorbed in the pore width less than 10 Å and this lead to the greather micropore volume.

School of Chemical Engineering

Academic Year 2015

Student's Signature \_\_\_\_\_

Advisor's Signature \_\_\_\_\_

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบุคคล และกลุ่มบุคคลต่อไปนี้ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และช่วยเหลือ อย่างดียิ่ง ทั้งในด้านการวิจัยและด้านการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ที่ให้ความรู้และฝึกฝนความคิดอย่างเต็มที่ตลอดเวลาในช่วงของการทำวิจัย เพื่อให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ทำให้ผ่านประสบการณ์การทำงานต่างๆ ความมุ่งมั่นในช่วงเวลาที่ยากลำบาก ผู้ให้โอกาสได้รับทุนทรัพย์ในการทำวิจัย ตลอดจนผลักดันการนำเสนอผลงานปากเปล่าทั้งในประเทศและระดับนานาชาติ

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสติย์กุลชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้ที่ให้ความรู้มากมาย ทั้งการคิดและวิเคราะห์ต่างๆ ให้ประสบการณ์ในการทำงานผู้ช่วยวิจัย ตลอดจนเอื้อเฟื้อทุนการศึกษาจากการวิจัยภายนอกซึ่งสนับสนุน โดยสถาบันวิจัยและพัฒนามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ขอขอบคุณ ศูนย์คอมพิวเตอร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สถาบันที่เอื้อเพื่อการทำงานวิจัยอย่างมาก สำหรับการคำนวณเชิงคอมพิวเตอร์ด้วยคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูงเพื่อการประมวลผล (Suranatee University of Technology - High Performance Computing Cluster : SUT - HPCC)

ขอขอบคุณ คณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ผู้ซึ่งประสาทวิชา ความรู้ ทั้งในด้านการให้คำปรึกษาและความรู้ในทางเทคนิคต่างๆ

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณ บิดา มารดา ผู้ให้กำเนิด ผู้เป็นแรงบันดาลใจ ทั้งเป็นกำลังใจและเกี่ยวเชิญให้ต่อสู้กับสถานะการณ์ที่กดดันต่างๆ ให้ผ่านมาได้ด้วยดี และเป็นผู้สนับสนุนค่าใช้จ่ายส่วนตัวตลอดมา

นิพัทธ์ เกตุประเสริฐ



# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ฉ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ด
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้.....	4
1.5 เอกสารอ้างอิง.....	5
<b>2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>7</b>
2.1 กระบวนการดูดซับ (Adsorption).....	7
2.2 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm).....	10
2.3 ตัวดูดซับ (Adsorbent).....	11
2.4 แก้วพรุน.....	13
2.4.1 โครงสร้างแก้วพรุน.....	14
2.4.2 ซิลิคอนไดออกไซด์ (SiO <sub>2</sub> ) หรือซิลิกา.....	15
2.4.3 โครงสร้างของแก้วอาจแบ่งตามชนิดของแก้ว.....	16
2.5 แบบจำลองแกรนด์คาโนนิคัลสมอนติคาร์โล.....	19
2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

	2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ใช้ในการเปรียบเทียบการดูดซับ ในห้องปฏิบัติการ.....	22
	2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับในแก้วซิลิกาพอร์นด้วยการจำลอง ทางคอมพิวเตอร์ .....	25
	2.7 รายการอ้างอิง.....	28
<b>3</b>	<b>วิธีดำเนินงานวิจัย .....</b>	<b>30</b>
	3.1 แบบจำลองของสารถูกดูดซับและตัวดูดซับ .....	30
	3.1.1 แบบจำลองสารถูกดูดซับ .....	30
	3.1.2 แบบจำลองของของแข็ง.....	32
	3.2 สภาพะสำหรับการจำลองการดูดซับ .....	33
	3.2.1 อุณหภูมิ (T) .....	33
	3.2.2 ความดัน (P) หรือ ศักย์เชิงเคมี ( $\mu$ ).....	33
	3.1.3 ปริมาตร (V).....	33
	3.3 การคำนวณพลังงานของระบบจากการเคลื่อนที่ของอนุภาค .....	33
	3.4 ขั้นตอนการทำงานของโปรแกรมแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ .....	36
	3.5 ผลการคำนวณค่าเฉลี่ยคุณสมบัติของระบบจากแบบจำลอง .....	37
	3.5.1 ความหนาแน่นของรูพอร์น (pore density) .....	37
	3.5.2 ความร้อนไอโซสเทียร์.....	37
	3.6 แผนผังการดำเนินงานวิจัย.....	38
	3.7 รายการอ้างอิง.....	39
<b>4</b>	<b>คุณสมบัติรูพอร์นของซิลิกาพอร์น.....</b>	<b>40</b>
	4.1 บทคัดย่อ .....	40
	4.2 บทนำ.....	40
	4.3 วิธีดำเนินการวิจัย .....	42
	4.4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลและอภิปรายผล .....	42
	4.4.1 การวิเคราะห์ด้วยสมการ BET และ แลงมัวร์.....	42

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.4.2	ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดกลางด้วยวิธี BJH.....	43
4.4.3	ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี t-plot.....	45
4.4.4	ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็กด้วยสมการ Dubinin-Radushkevich (DR).....	46
4.4.5	ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี MP.....	46
4.4.6	ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี Horvath – Kawazoe (HK).....	47
4.5	สรุปผลการทดลอง.....	48
4.6	รายการอ้างอิง.....	49
5	<b>การดูดซับแก๊สและความร้อนไอโซเทียร์ของการดูดซับแก๊ส ภายในซิลิกาพอร์ที่พื้นผิว จัดเรียงตัวเป็นผลึกสมบูรณ์.....</b>	<b>50</b>
5.1	บทคัดย่อ.....	50
5.2	บทนำ.....	51
5.3	การจำลองแบบจำลองระดับโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์โดยวิธีมอนติคาร์โล.....	52
5.3.1	แบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานแบบที่ 1.....	52
5.3.2	แบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานแบบที่ 2.....	54
5.3.3	แบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานแบบที่ 3.....	56
5.4	ผลการทดลองและอภิปรายผล.....	57
5.4.1	การดูดซับแก๊สไนโตรเจนด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุล.....	57
5.4.2	การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุล.....	59
5.4.3	การดูดซับแก๊สอาร์กอนด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุล.....	64
5.4.4	ความร้อนของการดูดซับแก๊ส.....	65
5.5	สรุปผลการทดลอง.....	68
5.6	รายการอ้างอิง.....	69
6	<b>การดูดซับแก๊สและความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ ภายในซิลิกาพอร์ที่มี พื้นผิวขรุขระ.....</b>	<b>72</b>

## สารบัญ (ต่อ)

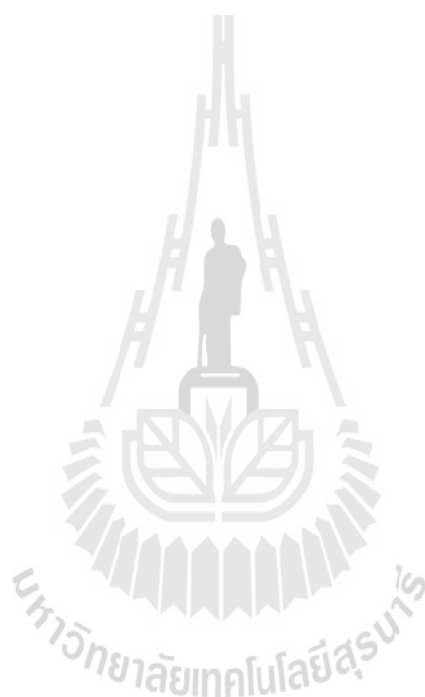
หน้า

6.1	บทคัดย่อ .....	72
6.2	บทนำ .....	73
6.3	การจำลองแบบจำลองระดับโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์โดยวิธีมอนติคาร์โล .....	73
6.4	ผลการทดลองและอภิปรายผล .....	75
6.4.1	การดูดซับแก๊สด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุล .....	75
6.4.2	เปรียบเทียบการดูดซับด้วยซิติกาพอรุนที่มีพื้นผิวเป็นแบบระเบียบและพื้นผิวขรุขระ .....	77
6.4.3	ผลของพื้นผิวขรุขระที่มีหลุมแตกต่างกันต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ .....	90
6.4.4	เปรียบเทียบความร้อนของการดูดซับระหว่างแบบแผ่นขนานและพื้นผิวขรุขระ .....	95
6.5	สรุปผลการทดลอง .....	99
6.6	รายการอ้างอิง .....	99
7	<b>การหาปริมาณรูพรุนรวมและการกระจายขนาดรูพรุน ด้วย GCMC simulation .....</b>	<b>101</b>
7.1	บทคัดย่อ .....	101
7.2	บทนำ .....	102
7.3	ระเบียบวิธีการ .....	103
7.4	ผลการทดลองและอภิปรายผล .....	104
7.4.1	การกระจายขนาดรูพรุนด้วยการดูดซับบนซิติกาพอรุนแบบเป็นระเบียบ .....	104
7.4.2	การกระจายขนาดรูพรุนด้วยการดูดซับบนซิติกาพอรุนแบบขรุขระ .....	107
7.5	สรุปผลการทดลอง .....	110
7.6	รายการอ้างอิง .....	110
	สรุปและข้อเสนอแนะ .....	112
8.1	สรุปผล .....	112
8.2	ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในต่อไป .....	113

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ก บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	115
ประวัติผู้เขียน .....	121



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	พารามิเตอร์สำหรับการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี ..... 9
2.2	การจำแนกประเภทของตัวดูดซับ ..... 12
2.3	สมบัติเบื้องต้นของตัวดูดซับประเภทต่างๆ ..... 13
2.4	แสดงส่วนประกอบของแก้วในแต่ละชนิด และคุณสมบัติของแก้วแต่ละชนิด ..... 19
2.5	แสดงส่วนประกอบของแก้วพรุนหลังจากถูกล้างโลหะ ..... 25
2.6	แสดงค่าพารามิเตอร์ $\text{CO}_2$ และ $\text{SiO}_2$ ..... 26
2.7	แสดงค่าพารามิเตอร์สำหรับซีโอไลต์ ..... 28
3.1	ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง โมเลกุล $\text{CO}_2$ ..... 31
3.2	ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง โมเลกุล $\text{N}_2$ และ Ar ..... 31
3.3	แสดงตัวแปรสำหรับการทดลอง ..... 35
4.1	แสดงค่าพารามิเตอร์สำหรับสมการแลงมัวร์และ BET ..... 43
4.2	ผลการคำนวณการกระจายขนาดของรูพรุนด้วยวิธี BJH แบบรูพรุนแผ่นขนาน ..... 44
5.1	ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองของแข็งแบบที่ 1 ..... 54
5.2	ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองของแข็งแบบที่ 2 ..... 55
5.3	ค่าพารามิเตอร์สำหรับของแข็งแบบแผ่นขนาน ..... 57
5.4	ความร้อนของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิด ..... 67
6.1	แสดงเปอร์เซ็นต์การชำระของพื้นผิวซิลิกา ..... 91

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แสดงตัวดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ ..... 7
2.2	แสดงกระบวนการของการดูดซับสารและการคายซับสาร ..... 8
2.3	การจำแนกลักษณะของไอโซเทิร์มการดูดซับ โดย IUPAC..... 11
2.4	แสดงลักษณะของแก้วที่ได้หลอมแล้วลดอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ..... 15
2.5	ลักษณะประเภทของแก้ว..... 15
2.6	โครงสร้าง SiO <sub>2</sub> แบบผลึกร่างตาข่าย ..... 16
2.7	ลักษณะ โครงสร้างซิลิโคนเตตระออกไซด์ หรือทรงพีระมิดทรงสี่หน้า..... 17
2.8	โครงสร้างพื้นฐานของแก้ว..... 17
2.9	Glass-Modifying Oxide ..... 18
2.10	Intermediate Oxide ในแก้ว..... 18
2.11	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊ส N <sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 77K บนแก้วพรุน..... 22
2.12	ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊ส CO <sub>2</sub> บนแก้วพรุนสังเคราะห์จากถ้ำลอย ที่อุณหภูมิต่างๆ ..... 24
2.13	ความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ CO <sub>2</sub> ในแก้วพรุน..... 24
2.14	แสดงลักษณะพื้นผิวซิลิกา แบบบอตันฐาน (A) และแบบเป็นระเบียบ (B) ..... 26
2.15	แสดงหน่วยเซลล์ของ All-silica DD3R..... 27
3.1	แสดงโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์..... 30
3.2	แสดงโมเลกุลของไนโตรเจนและอาร์กอน..... 31
3.3	แบบจำลองโครงสร้างของซิลิกาพรุนซึ่งจัดเรียงตัวแบบผลึก SiO <sub>4</sub> ..... 32
3.4	ลักษณะการวางตัวของอะตอมของแข็งในมุมมองด้านข้าง ..... 32
3.5	แสดงลำดับขั้นตอนการทำงานของแบบจำลองคอมพิวเตอร์..... 36
3.6	แสดงแผนผังการดำเนินงานวิจัย..... 38
4.1	แสดงความสัมพันธ์ของ $\frac{P}{P^0V}$ กับ $\frac{P}{P^0}$ ด้วยสมการแลงมัวร์ ..... 42
4.2	แสดงความสัมพันธ์ของ $\frac{P}{P^0V(1-P/P^0)}$ กับ $\frac{P}{P^0}$ ด้วยสมการ BET..... 43
4.3	การกระจายขนาดของรูพรุนแผ่นขนาน โดยวิธี BJH ..... 44

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 แสดงปริมาณการดูดซับเทียบกับความหนาของชั้นฟิล์มโดยวิธี t-plots .....	45
4.5 DR – plot สำหรับการดูดซับ N <sub>2</sub> ที่ 77 K .....	46
4.6 ผลการคำนวณการกระจายขนาดรูพรุนและปริมาตรของสารดูดซับ โดยวิธี MP .....	47
4.7 การกระจายขนาดของรูพรุน โดยวิธี HK .....	48
5.1 แบบจำลองของแข็งแบบที่ 1 .....	53
5.2 แสดง Snapshot ของการดูดซับด้วยแบบจำลองที่ 1 .....	53
5.3 แสดงลักษณะไอโซเทิร์มด้วยแบบจำลองของแข็งแบบที่ 1 .....	53
5.4 แบบจำลองของแข็งแบบที่ 2 .....	54
5.5 ไอโซเทิร์มของการดูดซับภายในรูพรุนขนาด 40 Å ที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303 K.....	55
5.6 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สภายในรูพรุนขนาดต่างๆ.....	55
5.7 แสดงการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซิลิกาพรุนแบบแผ่นขนาน ด้วยสเกลธรรมดา (A) และสเกลเซมิล็อก (B) .....	58
5.8 แสดงการดูดซับและคายซับไนโตรเจนภายในซิลิกาพรุนขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 77K.....	60
5.5 (A) และ (B) ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สภายในรูพรุนขนาดต่างๆ ที่ความดัน เข้าใกล้ความดันอิ่มตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (P <sup>0</sup> ) ในสเกลแบบเชิงเส้น (A) และสเกลเซมิล็อก (B) ที่อุณหภูมิเท่ากับ 283K.....	60
5.10 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับที่ความดันต่ำ ในรูพรุนขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 283K.....	62
5.11 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับที่ความดันต่ำ ในรูพรุนขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 293K.....	62
5.12 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับที่ความดันต่ำ ในรูพรุนขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 303K.....	63
5.13 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความกว้างรูพรุน เท่ากับ 10 Å.....	63
5.14 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความกว้างรูพรุน เท่ากับ 30 Å.....	64
5.15 แสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สอาร์กอนภายในรูพรุนขนาดต่างๆ.....	65
5.16 ความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ด้วยการจำลอง ทางคอมพิวเตอร์ (GCMC simulation) ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å (A) และ 30 Å (B) .....	67



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.17 ความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย การจำลองทางคอมพิวเตอร์ (GCMC simulation) ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å (A) และ 30 Å (B) ที่ 283K.....	68
5.18 ความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับแก๊สอาร์กอนด้วยการจำลอง ทางคอมพิวเตอร์ (GCMC simulation) ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å (A) และ 30 Å (B) ที่ 87.3K .....	68
6.1 แสดงพื้นผิวของของแข็งที่มีพื้นผิวขรุขระ .....	74
6.2 สำหรับการดูดซับไนโตรเจนที่ 77K.....	75
6.3 สำหรับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 283K .....	76
6.4 สำหรับการดูดซับการดูดซับอาร์กอนที่ 87.3K.....	76
6.5 การดูดซับไนโตรเจนด้วยซิลิกาพูนแผ่นขนานและพื้นผิวขรุขระ ภายในรูพรุนขนาด 10, 30 Å .....	77
6.6 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซิลิกาพูนแผ่นขนานและพื้นผิวขรุขระ ภายในรูพรุนขนาด 10, 30 Å .....	78
6.7 การดูดซับอาร์กอนด้วยซิลิกาพูนแผ่นขนานและพื้นผิวขรุขระ ภายในรูพรุนขนาด 10, 30 Å .....	78
6.8 แสดงภาพการดูดซับไนโตรเจนในแต่ละความดัน ที่ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนาน พื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 10 Å.....	79
6.9 แสดงภาพการดูดซับไนโตรเจนในแต่ละความดัน ที่ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนาน พื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 10 Å .....	80
6.10 แสดงภาพการดูดซับไนโตรเจนในแต่ละความดัน ที่ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนาน พื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 30 Å.....	81
6.11 แสดงภาพการดูดซับไนโตรเจนในแต่ละความดัน ที่ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนาน พื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 30 Å .....	82
6.12 แสดงภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 10 Å.....	83

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
6.13 แสดงภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 10 Å .....	84
6.14 แสดงภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 30 Å .....	85
6.15 แสดงภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 30 Å .....	86
6.16 แสดงภาพการดูดซับอาร์กอนในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุน แบบแผ่นขนานพื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 10 Å .....	87
6.17 แสดงภาพการดูดซับอาร์กอนในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุน แบบแผ่นขนานพื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 10 Å .....	88
6.18 แสดงภาพการดูดซับอาร์กอนในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุน แบบแผ่นขนานพื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 30 Å .....	89
6.19 แสดงภาพการดูดซับอาร์กอนในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุน แบบแผ่นขนานพื้นผิวเป็นระเบียบ ความกว้าง 30 Å .....	90
6.20 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบขนาดของปากหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีจำนวนของการสุ่มเท่ากับ 0.05 .....	92
6.21 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบขนาดของปากหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีจำนวนของการสุ่มเท่ากับ 0.1 .....	92
6.22 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบขนาดของปากหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีจำนวนของการสุ่มเท่ากับ 0.2 .....	93
6.23 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบจำนวนของหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีขนาดหลุมเท่ากับ 1.6 Å .....	93
6.24 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบจำนวนของหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีขนาดหลุมเท่ากับ 3.10 Å .....	94
6.25 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบจำนวนของหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีขนาดหลุมเท่ากับ 4.65 Å .....	94

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
6.26 แสดงความร้อนของการดูดซับในโตรเจน โดยแสดงในรูปแบบความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ (A) พลังงานระหว่างของแข็งและของไหล (B) พลังงานระหว่างของไหลและของไหล (C) ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å .....	96
6.27 แสดงความร้อนของการดูดซับในโตรเจนที่ความกว้างรูพรุน 30 Å .....	96
6.28 แสดงความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å .....	97
6.29 แสดงความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความกว้างรูพรุน 30 Å .....	97
6.30 แสดงความร้อนของการดูดซับอาร์กอนที่ความกว้างรูพรุน 10 Å .....	98
6.31 แสดงความร้อนของการดูดซับอาร์กอนที่ความกว้างรูพรุน 30 Å .....	99
7.1 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สในโตรเจนที่อุณหภูมิที่ 77 K ด้วยซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบสมบูรณ์ .....	105
7.2 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยในโตรเจน ภายในซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบสมบูรณ์ .....	105
7.3 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิที่ 283 K ด้วยซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบสมบูรณ์ .....	106
7.4 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบสมบูรณ์ .....	107
7.5 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สในโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ด้วยซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ .....	108
7.6 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยในโตรเจน ภายในซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ .....	108
7.7 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิที่ 283 K ด้วยซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ .....	109
7.8 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ .....	109

## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

$P$	=	ความน่าจะเป็น
$V$	=	ปริมาตรของ Simulation box
$N$	=	จำนวนของโมเลกุล
$\mu$	=	พลังงานศักย์เชิงเคมี
$\Lambda$	=	Thermal de Broglie wavelength
$k_B$	=	ค่าคงที่ของ Boltzmann
$h$	=	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck Constant)
$U_{ij}(r)$	=	พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับด้วยตัวเอง
$\epsilon_{ij}$	=	พลังงานสูงสุดของการดึงดูดระหว่างโมเลกุล
$\sigma_{ij}$	=	เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุล
$r$	=	ระยะห่างระหว่างโมเลกุล
$\epsilon_0$	=	ค่า permittivity ของสุญญากาศ
$N_{inside}$	=	จำนวนของโมเลกุลภายในกล่องจำลอง
$V_{pore}$	=	ปริมาตรรูพรุน
$\rho$	=	ปริมาณการดูดซับด้วยแบบจำลอง [ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ]
$\langle \rangle$	=	การเฉลี่ยของ Essembly
$U$	=	พลังงานรวม (Energy Average)
$N$	=	จำนวนของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ
$Q_i$	=	ปริมาณการดูดซับในห้องปฏิบัติการ [ $\text{mmol}/\text{g}$ ]
$d_{ij}$	=	ความหนาแน่นของของไหลในแต่ละรูพรุน [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
$V_j$	=	ปริมาณการดูดซับในแต่ละรูพรุน [ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ]
$H_j$	=	ความกว้างรูพรุน

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

นักวิทยาศาสตร์ได้ให้ความสนใจในการพัฒนาตัวดูดซับชนิดใหม่ๆ หรือปรับปรุงคุณสมบัติของตัวดูดซับที่มีอยู่แล้วเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน ซึ่งตัวดูดซับแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดซับที่ไม่เหมือนกัน เนื่องจากลักษณะเฉพาะที่แตกต่างกัน ตัวดูดซับหนึ่งในความสนใจของทีมนักวิทยาศาสตร์ในขณะนี้ก็คือ แก้วพรุน เนื่องจากเป็นตัวดูดซับชนิดใหม่ ที่ยังได้รับการศึกษาค้นคว้าน้อย เป็นวัสดุที่มีความต้านทานต่อความร้อนสูง ความต้านทานทางกลสูง และมีเสถียรภาพต่อการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เมื่อนำมาใช้ในงานจึงทนต่อสภาวะในการใช้งาน แก้วพรุนเป็นวัสดุดูดซับที่มีหลายองค์ประกอบ ซึ่งขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต ตัวอย่างเช่น แก้วพรุนที่มีองค์ประกอบของซิลิกาและอะลูมินาเป็นส่วนใหญ่ เรียกว่า อะลูมินาซิลิกา หากมีองค์ประกอบของซิลิกาเป็นส่วนใหญ่ เรียกว่า ซิลิกาพรุน แก้วพรุนชนิดรูพรุนขนาดกลาง MCM-41 สังเคราะห์โดย Kresge et al. (1992) พบว่ามีองค์ประกอบของซิลิกาเป็นส่วนใหญ่ รูปร่างของการจัดเรียงตัวเป็นรูป 6 เหลี่ยม โดยมีการควบคุมขนาดของรูพรุนให้อยู่ในช่วง 15 – 100 Å รูปร่างของรูพรุนเป็นแบบง่ายและไม่มีการเชื่อมต่อระหว่างรู MCM-41 ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือใช้ในกระบวนการแยกแก๊ส

แก้วพรุนถูกมองว่าเป็นวัสดุดูดซับที่น่าสนใจอย่างมากในเชิงอุตสาหกรรม จึงมีการวิจัยกันอย่างแพร่หลาย เพื่อที่จะหาคุณสมบัติเฉพาะตัวของแก้ว เพื่ออธิบายลักษณะทางโครงสร้างของรูพรุน ที่เกี่ยวข้องกับกลไกการเกิดการดูดซับในพื้นที่ที่จำกัดในรูพรุนและพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้น (Gelb et al., 1999) ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติของแข็งที่มีพื้นฐานจากไอโซเทิร์มของการดูดซับสาร (Rouquerol et al., 2013) เช่น การหาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุดูดซับด้วยวิธีแบบจำลองของ Brunauer, Emmett, and Teller (1938)

อย่างไรก็ตามการทำนายการดูดซับแก๊สในแก้วพรุนจากผลการทดลองในห้องปฏิบัติการต้องใช้เวลานานและต้องทำการทดลองซ้ำที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน จึงมีการพัฒนาทฤษฎีหรือสมการมาใช้ในการอธิบายการดูดซับแก๊สในโครงสร้างรูพรุนอย่างง่ายขนาดต่าง ๆ กัน (แบบแผ่นขนาน, แบบทรงกระบอก, ทรงกลม) เพื่อใช้อธิบายลักษณะโครงสร้างของตัวดูดซับ, ขนาดรูพรุน, และการ-

กระจายขนาดรูพรุน ของตัวดูดซับ (Gelb & Gubbins, 1998; Page & Monson, 1996) การจำลองการดูดซับด้วยคอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุลนั้น เป็นวิธีการหนึ่งเพื่ออธิบายพฤติกรรมของการดูดซับแก๊สในวัสดุดูดซับที่แท้จริงได้ เช่น การศึกษาการดูดซับแก๊สด้วยคอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุลด้วยวิธีแกรนด์-คานอนิคอลมอลติคาร์โล ภายในซิลิกาพอร์ (Zhu, Zhao, Lu, & Do, 1996) หรือตัวดูดซับที่มีองค์ประกอบของซิลิกาเป็นส่วนใหญ่ (Zhu et al., 1996) แต่มีรูปแบบต่างๆกัน เช่น รูปร่างแบบทรงกระบอก รูปร่างแบบ 6 เหลี่ยม รูปร่างแบบทรงวงรี รวมทั้งโครงสร้างซับซ้อน อย่างไรก็ตาม โครงสร้างที่แน่ชัดของวัสดุตัวดูดซับมีมากมาย ดังนั้นผู้วิจัยจึงต้องนำผลการดูดซับด้วยแบบจำลองมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อยืนยันความน่าเชื่อถือ

การจำลองลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ ด้วยโครงสร้างที่ซับซ้อนของซิลิกาแบบ DD3R (Kuhn et al., 2009) เป็นการจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ ด้วยโครงสร้างของผลึกซิลิกา (silicalite-1) ที่มีลักษณะเป็นท่อทั้งแบบตรงผสมกับแบบซิกแซก สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับซิลิกาพอร์ ยังมีผู้ศึกษาค่อนข้างน้อย ทั้งโครงสร้างอย่างง่าย (Zhu, Lu, & Zhao, 1998) หรือโครงสร้างที่ซับซ้อนมาก (Gelb & Gubbins, 1999) ดังนั้นการที่จะหาลักษณะแบบจำลองแก้วพอร์ที่สามารถอธิบายโครงสร้างที่แท้จริงของแก้วพอร์ได้นั้นค่อนข้างยาก งานวิจัยนี้จึงสมมติให้แก้วซิลิกาพอร์มีโครงสร้างแบบช่อง (slit) มีผนังสองด้านขนานกัน โดยผนังแต่ละด้านมีลักษณะของหน่วยย่อยเซลล์ที่เหมือนกัน คือรูปทรงพีระมิดทรงสี่หน้าของผลึกซิลิกอนเตตระออกไซด์ที่สมบูรณ์และที่ชำรุดเพื่อเป็นตัวแทนของ โครงสร้างออสซิลอน ในการดูดซับแก๊สต่างๆ เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ในโตรเจน และอาร์กอน

ในงานวิจัยก่อนหน้านี้เป็นการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในซิลิกาได้ใช้แบบจำลองของซิลิกาแบบแผ่นขนานซึ่งจัดเรียงตัวเป็นผลึก  $\text{SiO}_4$  (Yang & Yue, 2007) โดยใช้ในการคำนวณแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของผลึก ( $\text{SiO}_4$ ) กับโมเลกุลของของไหล ( $\text{CO}_2$ ) แต่ละโมเลกุล อย่างไรก็ตาม โมเลกุลของ  $\text{CO}_2$  ได้จำลองเป็นแบบทรงกลม และการคำนวณแรงระหว่างโมเลกุลโดยใช้สมการพลังงานศักย์ของเลนาร์ด-โจน 12 - 6 เพียงอย่างเดียว จากผลการเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์กับผลการทดลองยังสอดคล้องกันไม่มากนัก นอกจากนั้นมีหลายๆการวิจัยที่เมื่อนำผลการจำลองการดูดซับบนแบบจำลองซิลิกาพอร์อย่างง่ายมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่าไม่สามารถอธิบายได้ (Kruk & Jaroniec, 2000; Zhu et al., 1998; Zhu et al., 1996) ทั้งนี้เนื่องจากในความเป็นจริงนั้น โมเลกุลของซิลิกา มีทั้งแรงที่เกิดจากพลังงานศักย์ และความเป็นขั้วของอะตอมซิลิกอน และ โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ก็มีทั้งพลังงานศักย์และแรงเหนี่ยวนำของไฟฟ้าสถิตเกิดขึ้น ในงานวิจัยนี้จึงได้นำพลังงานที่เกิดขึ้นจากขั้วของแก้วพอร์และ  $\text{CO}_2$  มาคำนวณด้วย

ในความเป็นจริงโครงสร้างของแก้วพูนเป็นแบบอสังฐานดังนั้นในการศึกษารังนี้ศึกษาผลของการดูดซับภายในรูพูนซิลิกาที่มีความขรุขระของพื้นผิวขนาน ซึ่งพื้นผิวที่มีพลังงานแตกต่างกันนี้ (Nicholson & Silvester, 1977; O'Brien & Myers, 1985) จะแสดงถึงพื้นผิวที่เสมือนจริงมากขึ้น โดยแสดงความไม่เป็นระเบียบของพื้นผิว วิธีการสร้างความไม่เป็นระเบียบของพื้นผิวนั้นเริ่มจากสร้างพื้นผิวที่เป็นระเบียบหรือเป็นแบบผลึกก่อน (Stallons & Iglesia, 2001) จากนั้นใช้ขั้นตอนอย่างใดอย่างหนึ่งดังนี้ (1) สร้างพื้นผิวที่เป็นแบบระเบียบจากนั้นถูกเติมด้วยหมู่ของโครงสร้างซิลิกา (2) การสร้างอสังฐานซิลิกาด้วยวิธีการจำลองทางไดนามิกส์แบบไม่ผ่อนคลาย (3) การสร้างอสังฐานซิลิกาด้วยวิธีการจำลองทางไดนามิกส์แบบผ่อนคลาย (4) การสร้างพื้นผิวที่เป็นระเบียบจากนั้นถูกทำให้เป็นพื้นผิวขรุขระ ในการสร้างพื้นผิวไม่เป็นระเบียบในการทดลองนี้ใช้วิธีการที่ 4 เป็นวิธีที่จะสร้างอสังฐานสำหรับการใช้เป็นแบบจำลองของซิลิกาพูน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, ไนโตรเจน และอาร์กอน โมเลกุลบนตัวดูดซับของซิลิกาพูนที่มีลักษณะ โครงสร้างแบบแผ่นขนานของผลึกซิลิกอนเตตระออกไซด์และโครงสร้างแบบพื้นผิวขรุขระ โดยคำนึงถึงพลังงานศักย์และพลังงานไฟฟ้าสถิตที่เกิดขึ้นเพื่อหาปริมาณการดูดซับที่ความดันต่างๆ (ไอโซเทิร์ม) และความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับในรูพูนขนาดต่างๆกัน และเปรียบเทียบผลของการจำลองกับผลของการทดลองเพื่อหาการกระจายขนาดรูพูน การทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจนในแก้วพูน ที่ทำจากแก้วลอย (Nimjaroen et al., 2009) ถูกนำมาใช้ในการเปรียบเทียบกับผลการจำลอง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษากลไกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอนภายในซิลิกาพูนด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์วิธีแกรนด์คาโนนิคอลลมอนด์คาร์โล (GCMC)
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายในซิลิกาพูนด้วยแบบจำลอง
- 1.2.3 เพื่อศึกษาความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายในซิลิกาพูนด้วยแบบจำลอง
- 1.2.4 เพื่อศึกษาผลของขนาดของรูพูนที่มีผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน ภายในซิลิกาพูนด้วยแบบจำลอง
- 1.2.5 เพื่อเปรียบเทียบผลของแบบจำลองซิลิกาพูนด้วยพื้นผิวแบบเป็นระเบียบและพื้นผิวขรุขระต่อการดูดซับแก๊สแต่ละชนิด

- 1.2.6 เพื่อเปรียบเทียบผลการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ของไอโซเทิร์มการดูดซับและความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับกับผลที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ
- 1.2.7 เพื่อเปรียบเทียบผลของการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์กับห้องปฏิบัติการด้วยการหาการกระจายขนาดรูพรุนของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน

### 1.3 ของเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในโตรเจน และอาร์กอน โดยใช้แบบจำลองซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวเป็นผลึกของซิลิกอนเตตระออกไซด์และแบบพื้นผิวขรุขระด้วยวิธีแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โล (GCMC)
- 1.3.2 ศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองซิลิกาพอร์ที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303 K ด้วยวิธีแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โล (GCMC)
- 1.3.3 ศึกษาค่าความร้อนไอโซสเทียร์การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากแบบจำลองที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303 K
- 1.3.4 เพื่อศึกษาการดูดซับแก๊สในรูพรุนขนาดต่างๆของแบบจำลองซิลิกาพอร์แบบแผ่นขนานของผลึก  $\text{SiO}_2$  ที่ขนาดของรูพรุน 10, 20, 30, 40, 50, และ 60 Å
- 1.3.5 เพื่อเปรียบเทียบผลของแบบจำลองซิลิกาพอร์ด้วยแบบพื้นผิวเป็นระเบียบและพื้นผิวขรุขระต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในโตรเจน และอาร์กอน ที่ขนาดรูพรุน 10, 20, 30, 40, 50, และ 60 Å
- 1.3.6 เปรียบเทียบผลการจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับและความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้กับผลที่ได้จากการทดลอง ที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303 K และไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K
- 1.3.7 เพื่อเปรียบเทียบผลของการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์กับห้องปฏิบัติการด้วยการหาการกระจายขนาดรูพรุนของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 283 K และไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ภายในซิลิกาพอร์แบบพื้นผิวเป็นระเบียบและแบบพื้นผิวขรุขระ

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้

- 1.4.1 สามารถพัฒนาแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ระดับ โมเลกุลที่เหมาะสมในการอธิบายกลไกการดูดซับแก๊สภายในซิลิกาพอร์ได้
- 1.4.2 สามารถอธิบายถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในซิลิกาพอร์ได้



- 1.4.3 สามารถใช้พารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองนี้เป็นแนวทางในการพัฒนาการดูดซับแก๊สชนิดอื่นๆได้
- 1.4.4 สามารถพัฒนาตัวดูดซับใหม่ๆ ด้วยมีพื้นฐานมาจากแบบจำลองซิลิกาพอร์นี้

## 1.5 รายการอ้างอิง

- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, 73(1), 373-380.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60(2), 309-319.
- Celestini, F. (1997). Capillary condensation within nanopores of various geometries. **Physics Letters A**, 228(1), 84-90.
- Flood, E. A. (1967). **The solid-gas interface** (Vol. 1): Dekker New York.
- Gelb, L. D., & Gubbins, K. (1998). Characterization of porous glasses: Simulation models, adsorption isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller analysis method. **Langmuir**, 14(8), 2097-2111.
- Gelb, L. D., & Gubbins, K. E. (1999). Pore size distributions in porous glasses: a computer simulation study. **Langmuir**, 15(2), 305-308.
- Gelb, L. D., Gubbins, K. E., Radhakrishnan, R., & Sliwiska-Bartkowiak, M. (1999). Phase separation in confined systems. **Reports on Progress in Physics**, 62(12), 1573.
- Kruk, M., & Jaroniec, M. (2000). Accurate method for calculating mesopore size distributions from argon adsorption data at 87 K developed using model MCM-41 materials. **Chemistry of Materials**, 12(1), 222-230.
- Kuhn, J., Castillo-Sanchez, J. M., Gascon, J., Calero, S., Dubbeldam, D., Vlugt, T. J., . . . Gross, J. (2009). Adsorption and diffusion of water, methanol, and ethanol in all-silica DD3R: experiments and simulation. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113(32), 14290-14301.
- Nicholson, D., & Silvester, R. (1977). Investigation of step formation in multilayer adsorption isotherms using a lattice model. **J Colloid Interface Sci**, 62(3), 447-453.

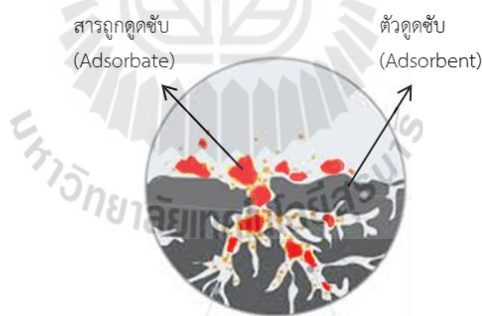
- O'Brien, J. A., & Myers, A. L. (1985). Physical adsorption of gases on heterogeneous surfaces. Model study of the effects of simultaneous vertical and lateral interactions by monte carlo methods. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, 81(2), 355-373.
- Page, K., & Monson, P. (1996). Monte Carlo calculations of phase diagrams for a fluid confined in a disordered porous material. **Physical Review E**, 54(6), 6557.
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. S. (2013). **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**: Academic press.
- Stallons, J. M., & Iglesia, E. (2001). Simulations of the structure and properties of amorphous silica surfaces. **Chemical Engineering Science**, 56(14), 4205-4216.
- Yang, X., & Yue, X. (2007). Adsorption and structure of Lennard–Jones model fluid in slit-like amorphous silica nanopores. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 301(1), 166-173.
- Zhu, H., Lu, G., & Zhao, X. (1998). Thickness and stability of adsorbed film in cylindrical mesopores. **The Journal of Physical Chemistry B**, 102(38), 7371-7376.
- Zhu, H., Zhao, X., Lu, G., & Do, D. (1996). Improved comparison plot method for pore structure characterization of MCM-41. **Langmuir**, 12(26), 6513-6517.

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

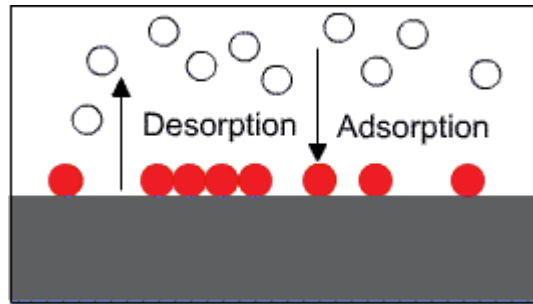
#### 2.1 กระบวนการดูดซับ (Adsorption)

การดูดซับเป็นกระบวนการที่เกิดจากการสะสมของโมเลกุลของแก๊สหรือของเหลวบนพื้นผิวของของแข็ง เรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) โดยโมเลกุลหรืออะตอมของแก๊สหรือของเหลวที่เกิดลักษณะของแผ่นฟิล์มนั้น เรียกว่า สารที่ถูกดูดซับ (Adsorbate) ดังที่เห็นในรูปที่ 2.1 กระบวนการดูดซับนั้นจะมีกลไกการดูดซับประกอบไปด้วย 3 กลไกดังนี้ กลไกของสตีวิก อธิบายขั้นตอนของการคัดกรองโมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าขนาดของรูพรุนสามารถที่จะเข้าไปในตัวดูดซับได้ ส่วนกลไกของสมดุล อธิบายกลไกของตัวดูดซับ ซึ่งมีพื้นผิวที่มีความสามารถในการดูดซับสารแต่ละชนิดที่แตกต่างกันไป และสุดท้ายกลไกของจลนพลศาสตร์ อธิบายอัตราการแพร่ของสารที่ถูกดูดซับผ่านรูพรุนของตัวดูดซับ ซึ่งจะถูกรวบรวมด้วยเวลาของการแพร่นั้นเอง (D. D. Do, 1998)



รูปที่ 2.1 แสดงตัวดูดซับและสารที่ถูกดูดซับ

กระบวนการดูดซับนั้นจะแตกต่างจากกระบวนการดูดซึม (Absorption) ซึ่งกระบวนการนี้จะเกิดจากการสารที่ถูกดูดซึมของแก๊สจะแพร่เข้าไปยังของเหลว แต่ในทางตรงกันข้ามกระบวนการดูดซับนี้เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นของสารที่ถูกดูดซับแพร่ผ่านภายในของแข็ง และเกี่ยวข้องกับกระบวนการที่เกิดตรงข้ามการดูดซับ นั่นก็คือกระบวนการคายซับสาร (desorption) ซึ่งกระบวนการนี้คือการที่สารที่ถูกดูดซับแพร่ออกจากตัวดูดซับ ดังที่แสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงกระบวนการของการดูดซับสารและการคายซับสาร

กระบวนการดูดซับเป็นผลที่มาจากพลังงานที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว หรือเช่นเดียวกับการเกิดแรงดึงดูด ในเฟสของวัฏภาคของของไหล แต่ละอะตอมของโมเลกุลจะถูกยึดเหนี่ยวด้วยพันธะระหว่างโมเลกุล ประกอบไปด้วย พันธะโคเวเลนต์ พันธะไอออนิก พันธะโลหะ เกิดขึ้น และบริเวณพื้นผิวของตัวดูดซับจะมีพลังงานเกิดขึ้นน้อยกว่าที่บริเวณในเฟสวัฏภาคของของไหล ดังนั้นอะตอมจะชอบที่จะอยู่ในพลังงานที่ต่ำกว่า ทำให้เกิดการสร้างพันธะเกิดขึ้นระหว่างเฟสของของไหลกับพื้นผิวของตัวดูดซับ และในทางธรรมชาติพันธะที่สร้างขึ้นจะขึ้นอยู่กับประเภทของวัสดุที่ดูดซับ โดยจะแบ่งพฤติกรรมของการดูดซับเป็น การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี (Sing & Gregg, 1982)

#### การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption)

เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน คือแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิดคือ แรงกระจาย (dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatics force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อน ส่งผลให้เกิดการคายความร้อนค่อนข้างต่ำ ทำให้เกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย นั่นหมายถึงการฟื้นฟูสภาพของสารดูดซับก็ทำได้ง่ายเช่นกัน สารที่ถูกดูดซับนั้นสามารถดูดซับเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) ได้โดยในชั้นแรกนั้นสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับบนพื้นผิว และชั้นที่สองจะถูกดูดซับบนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในชั้นแรก และมีแรงอ่อนๆจากพื้นผิวตามระยะที่ห่างจากพื้นผิว โดยจำนวนชั้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ

#### การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption)

เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อสารถูกดูดซับกับตัวดูดซับทำปฏิกิริยากัน ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวตัวดูดซับเคมี ซึ่งเป็นการสร้างพันธะเคมีระหว่างสารถูกดูดซับกับพื้นผิวของตัวดูดซับ พันธะเคมีเป็นพันธะที่แข็งแรงจึงทำให้มีความร้อนของการดูดซับสูง ทำให้การ

กำจัดสารที่ถูกดูดซับออกจากพื้นผิวทำได้ยาก และการดูดซับประเภทนี้เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น และความแตกต่างของกระบวนการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมีถูกนำมาสรุปไว้ในตารางที่ 2.1 เพื่อความเข้าใจง่ายขึ้นและเห็นความแตกต่างของ 2 กระบวนการนี้ได้อย่างชัดเจนมากขึ้น

ตารางที่ 2.1 พารามิเตอร์สำหรับการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี  
(Ruthven, 1984)

พารามิเตอร์	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
Heat of adsorption	- Low (>1-5 times latent heat of evaporation)	- High (>1-5 times latent heat of evaporation)
Specificity	- Nonspecific	- Highly specific
Nature of adsorbed phase	- Monolayer or multilayer - No dissociation of adsorbed species	- Monolayer only - May involve dissociation
Temperature	- Only significant at relative low temperature	- Possible over a wide range of temperature
Force of adsorption	- No electron transfer, although polarization of adsorbate may occur	- Electron transfer leading to bond formation between adsorbate and surface
Reversibility	- Rapid - Reversible	- May be slow - Irreversible

กระบวนการดูดซับโดยส่วนใหญ่จะเป็นการดูดซับทางกายภาพมากกว่าการดูดซับทางเคมี และจะให้ความสำคัญในการพูดถึงของการดูดซับทางกายภาพดังต่อไปนี้ ความร้อนของการดูดซับได้มาจากการวัดโดยตรงของพลังงานพันธะที่สร้างขึ้นระหว่างสารที่ถูกดูดซับและพื้นผิว และการดูดซับทางกายภาพนั้น ปรากฏการณ์ของของไหลจะเป็นกระบวนการคายความร้อน สามารถแสดงในรูปของสมการเทอร์โมไดนามิกส์ต่างๆ ไป โมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับบนพื้นผิวจะมีตัวแปรที่เป็นอย่างอิสระ 2 ตัวแปร และเนื่องจากการหมุนอย่างอิสระของสารที่ถูกดูดซับจะน้อยกว่าในปรากฏการณ์ของของไหล ทำให้การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการดูดซับจะมีค่าเป็นลบจากสมการที่แสดง

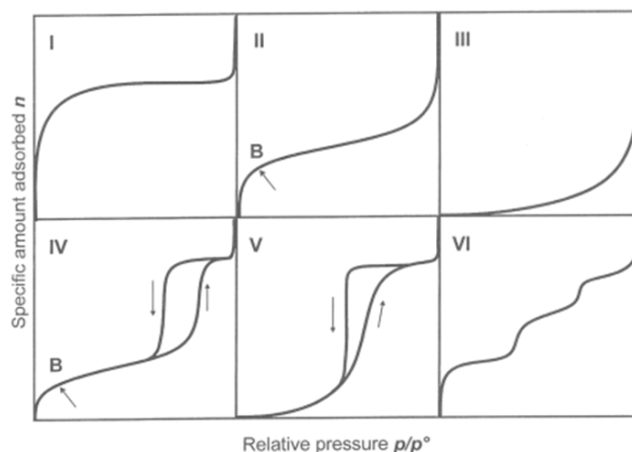
( $\Delta S = S_{ads} - S_{gas}$ ) สำหรับการดูดซับที่เกิดขึ้นได้เองของการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรี (free energy) ก็ควรมีค่าเป็นลบด้วยเหมือนกัน และเนื่องจาก  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ดังที่เห็นว่า  $\Delta S$  มีค่าลบ เพื่อให้สมการเป็นจริง จะได้ว่า  $\Delta H$  ก็มีค่าเป็นลบด้วยเหมือนกัน หรือเรียกว่า เป็นกระบวนการคายความร้อนนั่นเอง (D. D. Do, 1998) โดยปกติกระบวนการดูดซับจะถูกอธิบายด้วยไอโซเทิร์ม ซึ่งไอโซเทิร์มจะเป็นฟังก์ชันที่เป็นการเชื่อมโยงของปริมาณของสารที่ถูกดูดซับบนตัวดูดซับ ในรูปของความดัน (สำหรับแก๊ส) หรือ ความเข้มข้น (สำหรับของเหลว) และในหัวข้อต่อไปจะอธิบายไอโซเทิร์มของการดูดซับ

## 2.2 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm)

คือการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารที่ถูกดูดซับกับความดันหรือความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลาย โดยจะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ที่เรียกว่าไอโซเทิร์ม (Isotherm) สำหรับการดูดซับสารเพียงชนิดเดียว ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลสำหรับระบบดูดซับแก๊สนั้น ปริมาณการดูดซับที่สมดุลจะขึ้นอยู่กับ ความดันของระบบ อุณหภูมิของระบบ ชนิดของตัวดูดซับ และชนิดของสารที่ถูกดูดซับ ส่วนในระบบการดูดซับในของเหลวนั้น จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลาย อุณหภูมิของระบบ ชนิดของตัวดูดซับ และชนิดของสารที่ถูกดูดซับ การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ โดยตัวดูดซับและสารที่ถูกดูดซับเป็นชนิดเดิมนั้น ปริมาณการดูดซับจะขึ้นอยู่กับความดันหรือความเข้มข้นเท่านั้น จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะมีการนำข้อมูลไปสร้างไอโซเทิร์มของการดูดซับต่อไป

ในระบบดูดซับแก๊สที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต ปริมาณการดูดซับที่สภาวะสมดุลนั้น จะขึ้นอยู่กับความดันสัมพัทธ์ ซึ่งสามารถเขียนออกมาในรูปของความสัมพันธ์ได้คือ ปริมาณการดูดซับ  $= f(P/P^0)T$  โดย  $P/P^0$  คือ ความดันสัมพัทธ์ และ  $P^0$  คือ ความดันไออิ่มตัวของสารที่ถูกดูดซับตามอุณหภูมิของระบบดูดซับ

การศึกษาสมบัติของสารดูดซับ จะใช้หลักการดูดซับในโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ที่ความดันต่างๆ เมื่อนำข้อมูลของการดูดซับที่สมดุล ของทุกๆ ความดันของระบบก็จะสามารถสร้างเส้นไอโซเทิร์มของการดูดซับได้ และยังสามารถนำข้อมูลนั้นมาคำนวณหาปริมาตรของรูพรุนได้อีกด้วย Brunauer, Deming และ Teller (Brunauer et al., 1938) ได้จำแนกไอโซเทิร์มของการดูดซับที่รูปร่างแตกต่างกันออกเป็น 6 รูปแบบ ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งแสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับทั้งหมด โดยมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 2.3 การจำแนกลักษณะของไอโซเทิร์มการดูดซับ โดย IUPAC

ไอโซเทิร์มแบบที่ 1 แสดงลักษณะของตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็ก ไอโซเทิร์มแบบที่ 2 และ 3 อธิบายการดูดซับเกิดขึ้นในตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง ด้วยแรงกระทำระหว่างสารที่ถูกดูดซับกับตัวดูดซับ ด้วยแรงที่แข็งแรง และแรงที่อ่อน ตามลำดับ ไอโซเทิร์มแบบที่ 4 แสดงลักษณะไอโซเทิร์มที่ปรากฏการณ์ฮิสเทอรีซิสลูป (hysteresis loop) เกิดขึ้น ไอโซเทิร์มแบบที่ 5 แสดงลักษณะไอโซเทิร์มที่ปรากฏการณ์ฮิสเทอรีซิสลูปเกิดขึ้น โดยมีแรงกระทำระหว่างสารที่ถูกดูดซับกับตัวดูดซับอย่างอ่อน และ ไอโซเทิร์มแบบที่ 6 เป็นการดูดซับเป็นชั้นหรือมีการดูดซับอย่างเป็นชั้นๆ มักเกิดขึ้นในตัวดูดซับชนิดที่มีพื้นผิวเป็นเอกพันธ์ และมีหลายๆนักวิจัยที่แสดงลักษณะของการจำลองการดูดซับด้วยการจำลองสมการทางคณิตศาสตร์เพื่อใช้ในการอธิบายกระบวนการดูดซับ ได้แก่ Freundlich isotherm, Langmuir isotherm และ BET isotherm เป็นต้น

ดังนั้นจะเป็นได้ว่าไอโซเทิร์มของการดูดซับสามารถบ่งบอกลักษณะของตัวดูดซับได้ และเข้าใจถึงปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นระหว่างสารที่ถูกดูดซับและตัวดูดซับ ดังนั้นจะเห็นจะได้ว่า การเข้าใจลักษณะของตัวดูดซับมีความสำคัญ และหัวข้อต่อไปจะทำความเข้าใจของลักษณะของตัวดูดซับให้มากขึ้น

### 2.3 ตัวดูดซับ (Adsorbent)

การที่ตัวดูดซับจะสามารถดูดซับสารในปริมาณที่มากได้ จะต้องมีพื้นที่ผิวที่จำเพาะสูง นั่นก็คือจะต้องเป็นตัวดูดซับที่เป็นวัสดุที่มีความพรุนสูง และประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก โดยความสามารถในการดูดซับสูงนั้นมาจาก โครงสร้างของของรูพรุน ได้แก่ ขนาดและการกระจายตัวของรูพรุน และยังขึ้นกับเคมีพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งรวมถึงสมบัติความเป็นขั้ว และหมู่ฟังก์ชันต่างๆ (surface functionality) ที่ปรากฏบนพื้นผิว โดยตัวดูดซับที่นำมาใช้งานประโยชน์ต่างๆ สามารถแบ่งตามคุณลักษณะดังนี้ (ตั้งสถิตย์กุลชัย, 2554)

แบ่งตามความเป็นระเบียบของลักษณะโครงสร้าง (structure nature) ได้แก่

- ตัวดูดซับโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous adsorbents)
- ตัวดูดซับโครงสร้างผลึก (crystalline adsorbents)

แบ่งตามช่วงการกระจายตัวของรูพรุนภายใน (pore size distribution)

- รูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 20 Å)
- รูพรุนขนาดกลาง (20-500 Å)
- รูพรุนขนาดใหญ่ (มากกว่า 500 Å)

แบ่งตามความเป็นขั้วของพื้นผิว (surface polarity)

- แสดงความเป็นขั้ว
- ไม่มีขั้ว

แบ่งตามองค์ประกอบทางเคมีของตัวดูดซับ (chemical compositions) ได้แก่

- ที่มีองค์ประกอบของอะลูมิเนียมซิลิเกต ได้แก่ ซีโอไลต์ แร่ดิน (clay adsorbents)
- ที่มีองค์ประกอบของแกรไฟต์ ได้แก่ ถ่านกัมมันต์ คาร์บอน โมเลกุลาสีฟ
- ที่มีองค์ประกอบของพอลิเมอร์ ได้แก่ เรซิน

เป็นต้น

และตารางที่ 2.2 แสดงชนิดของตัวดูดซับที่มีความสำคัญและถูกนำไปใช้งานในด้านต่างๆ โดยจำแนกตามลักษณะโครงสร้าง ขนาดของรูพรุน และความเป็นขั้วของพื้นผิวดูดซับ ได้แก่ ซีโอไลต์ (zeolite) ซิลิกาไลต์ (silicalite) ซิลิกาเจล (silica gel) อะลูมินากัมมันต์ (activated alumina) ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) และคาร์บอน โมเลกุลาสีฟ (carbon molecular sieve, CMS) ส่วนตารางที่ 2.3 แสดงคุณสมบัติเบื้องต้นของตัวดูดซับที่มีโครงสร้างอสัณฐานและโครงสร้างผลึก

ตารางที่ 2.2 การจำแนกประเภทของตัวดูดซับ

ความเป็นขั้วของพื้นผิว	การกระจายตัวของขนาดรูพรุน		ลักษณะโครงสร้าง
	ช่วงแคบ	ช่วงกว้าง	
มีขั้ว	<sup>1</sup> ซีโอไลต์ (มี Al มาก)	<sup>1,2</sup> อะลูมินากัมมันต์ ซิลิกาเจล	1= โครงสร้างผลึก 2= โครงสร้าง
ไม่มีขั้ว	<sup>1</sup> ซิลิกาไลต์ (มี Si มาก) <sup>2</sup> คาร์บอน โมเลกุลาสีฟ (CMS)	<sup>2</sup> ถ่านกัมมันต์	อสัณฐาน



ตารางที่ 2.3 สมบัติเบื้องต้นของตัวดูดซับประเภทต่างๆ (Ruthven, 1984)

วัสดุดูดซับ	ขนาดรูพรุน (nm)	ความหนาแน่น	พื้นที่ผิวจำเพาะ
ถ่านกัมมันต์ (รูพรุนขนาดใหญ่)	1-10 <sup>3</sup> (ช่วงกว้าง)	0.6-0.8	200-600
ถ่านกัมมันต์ (รูพรุนขนาดเล็ก)	1-10	0.5-0.9	400-1200
คาร์บอนโมเลกุล ซีฟ	0.4-0.5, 10-10 <sup>2</sup> (ช่วงกว้าง 2 ช่วง)	0.9-1.0	100-300
ซิลิกาเจล (พื้นที่ผิวมาก)	2-10	1.09	800
ซิลิกาเจล (พื้นที่ผิวน้อย)	10-50	0.62	300
อะลูมินากัมมันต์	2-10	1.2-1.3	300-400
ซีโอไลต์	0.3-1.1	1.92-2.8	400-800

เนื่องจากในงานศึกษานี้ตัวดูดซับแก้วพรุนเป็นตัวดูดซับชนิดใหม่ที่เพิ่งมีการค้นพบขึ้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่างานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับวัสดุดูดซับไม่ค่อยได้มีการรายงานลักษณะของตัวดูดซับชนิดนี้ และเพื่อให้ผู้ศึกษามีความเข้าใจในลักษณะของตัวดูดซับชนิดนี้มากขึ้นจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

## 2.4 แก้วพรุน

แก้วพรุน คือ แก้วที่มีรูพรุนเกิดขึ้นภายในโครงสร้าง โดยมีขนาดของรูพรุนขนาดเล็กเกิดขึ้นในโครงสร้าง แก้วพรุนโดยส่วนใหญ่จะถูกเตรียมได้ด้วยวิธีการแยกเฟส (metastable phase separation) ของแก้วออร์อซิลิเกต (เช่นเดียวกับเป็นส่วนประกอบที่เป็นระบบของ  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ) ด้วยกระบวนการโซลเจล (sol-gel) เพื่อที่จะแยกส่วนของของเหลวที่ออกจากเฟสที่เกิดขึ้นมา หรือด้วยกระบวนการหลอมเหลวผงแก้ว (sintering glass)

คุณสมบัติเฉพาะและความสามารถทางธุรกิจ ทำให้แก้วพรุนถูกมองว่าเป็นวัสดุดูดซับที่น่าสนใจอย่างมาก ดังนั้นจึงมีการวิจัยกันอย่างแพร่หลาย เพื่อที่จะหาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างอสัณฐานและโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้น ในการหาความเป็นไปได้ของตัวต้นแบบของลักษณะของโครงสร้างรูพรุนระดับไมโคร เนื่องจากแก้วพรุนนั้นเป็นต้นแบบที่แสดงให้เห็นศักยภาพที่จะพัฒนา

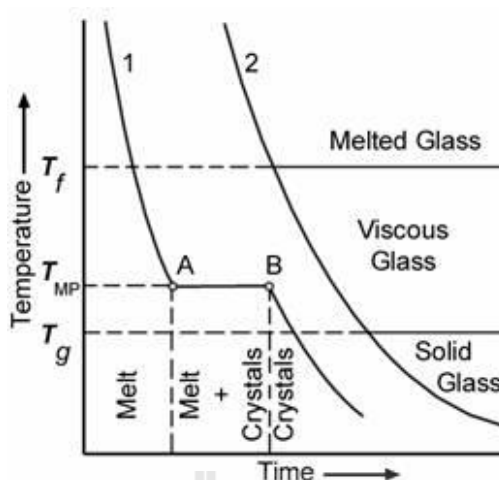
ต่อไปได้อีกมาก ด้วยคุณสมบัติ มีความต้านทานต่อปฏิกิริยาเคมีสูง (high chemical) ความต้านทานต่อความร้อน (thermal resistance) และ ความต้านทานทางกล (mechanical resistance) เนื่องจากมีคุณสมบัติแข็ง (rigid) และกดอัดไม่ได้ (incompressible) ของโครงข่ายซิลิกา (silica network) แก้วพรุนสามารถที่จะผลิตได้ในปริมาณมากในทางการค้า ด้วยขนาดของรูพรุนระหว่าง 1nm ขึ้นไป หรือสามารถที่ควบคุมขนาดของรูพรุนที่สนใจได้ และสร้างหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวภายในรูพรุนได้ง่าย ดังนั้นจากคุณสมบัติที่กล่าวมาแก้วพรุนสามารถที่นำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง

เมื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของแก้วพรุนกับคุณสมบัติกับตัวดูดซับชนิดอื่นแล้ว พบว่าแก้วพรุนนั้นมีคุณสมบัติที่เฉพาะกว่ามาก เช่นแก้วพรุนสามารถผลิตเป็นตัวดูดซับที่มีลักษณะของรูปร่างทั้งแบบผง (powder) หรือ เม็ดกลม (granulate) และผู้ใช้งานยังสามารถที่จะควบคุมลักษณะได้ด้วยทั้งรูปร่าง (shape) และเนื้อสาร (texture)

ในงานวิจัยที่ผ่านมา นักวิจัยได้ค้นพบแก้วพรุนซึ่งเป็นวัสดุที่มีส่วนประกอบของซิลิกา (silica) 96% โดยทำการแยกสารแปลกปลอมด้วยกรดหรือที่มีส่วนประกอบของกรด สำหรับหมู่โลหะจะถูกแยกด้วยกระบวนการแยกเฟส (phase separation) ของโลหะแก้วบอโรซิลิเกต และด้วยคุณสมบัติโครงสร้างรูพรุนขนาดไมโครที่มีการเชื่อมโยงกัน 3 มิติ (three-dimension interconnect) ซึ่งในชื่อทางธุรกิจอาจจะเรียกว่า แก้วไวคอร (Porous VYCOR-Glass, PVG) หรือ แก้วพรุนที่ถูกรวบรวมรูพรุน (Controlled Pore Glass, CPG) ลักษณะของโครงสร้างรูพรุนที่เกิดขึ้นจะเป็นลักษณะเป็นช่อง (channel) ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้น มีพื้นที่ผิวจำเพาะตั้งแต่ 10 จนถึง 300 m<sup>2</sup>/g ในการผลิตแก้วพรุนโดยตรงนั้น มีตัวแปรสำหรับการผลิตที่เป็นไปได้ ที่สามารถควบคุมการกระจายตัวของรูพรุนให้มีขนาดที่อยู่ระหว่าง 0.4 จนถึง 1000 nm และเป็นการกระจายตัวของรูพรุนในช่วงลักษณะที่แคบ

#### 2.4.1 โครงสร้างแก้วพรุน

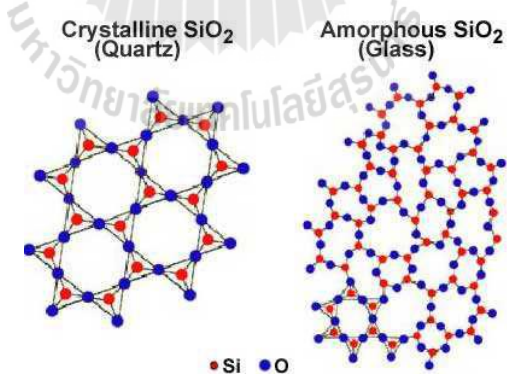
แก้ว คือ ของแข็งที่ประกอบด้วยอะตอมหรือโมเลกุลที่อยู่รวมกันโดยไม่มีการเรียงตัวอย่างมีระเบียบ (โครงสร้างอสัณฐาน) แก้วเตรียมได้จากการหลอมสารอนินทรีย์ที่อุณหภูมิสูงจนวัตถุดิบหลอมเป็นน้ำแก้วอยู่ในสถานะเป็นของเหลว จากนั้นถูกขึ้นรูปและทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 องค์ประกอบของโครงสร้างแก้ว ไม่มีเวลาเพียงพอที่จะเรียงตัวให้เป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ของแข็งที่ได้จากการขึ้นรูปจากการหลอมจึงเป็นลักษณะของแข็งที่ไม่มีผลึก มีสมบัติกึ่งเสถียร (Metastable) มีพลังงานสะสมในโครงสร้างน้อยกว่าของเหลวแต่สูงกว่าของแข็งที่มีผลึก ดังแสดงในรูปที่ 2.5 แสดงลักษณะของแก้วพรุนที่แตกต่างกัน ทำให้ลักษณะของโครงสร้างก็ต่างกันด้วย



รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะของแก้วที่ได้หลอมแล้วลดอุณหภูมิที่ต่างกัน  
เส้นโค้ง 1 เกิดลักษณะของผลึก เส้นโค้ง 2 เกิดเป็นแก้ว

ประเภทของแก้วตามลักษณะโครงสร้างแบ่งได้ดังนี้

1. วัสดุที่มีรูปผลึก (crystalline material) มีโครงสร้างแบบ Long-range order atomic arrangements
2. วัสดุที่ไม่มีรูปร่างผลึก หรือเป็นอสัณฐาน มีโครงสร้างแบบ Short-range disorder atomic arrangements



รูปที่ 2.5 ลักษณะประเภทของแก้ว

#### 2.4.2 ซิลิคอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) หรือซิลิกา

ซิลิคอนไดออกไซด์เป็นผลึกโควาเลนต์มีโครงสร้างเป็นผลึกร่างตาข่าย อะตอมของซิลิคอนจัดเรียงตัวเหมือนกับคาร์บอนในผลึกเพชร แต่มีออกซิเจนคั่นอยู่ระหว่างอะตอมของซิลิคอนแต่ละคู่ ผลึกซิลิคอนไดออกไซด์จึงมีจุดหลอมเหลวสูงถึง  $1730^\circ\text{C}$  และมีความแข็งสูง ใน

ธรรมชาติพบซิลิกอนไดออกไซด์ได้หลายรูป เช่น ควอตซ์ ไตรดีไมต์และคริสโตบาไลต์ ใช้เป็นวัสดุในการทำแก้ว ทำส่วนประกอบของ นาฬิกาควอตซ์ ใยแก้วนำแสง (optical fiber) ซึ่งแบบจำลองโครงสร้างของ  $\text{SiO}_2$  แสดงดังรูปที่ 2.6 โครงสร้าง  $\text{SiO}_2$  แบบผลึกร่างตาข่าย

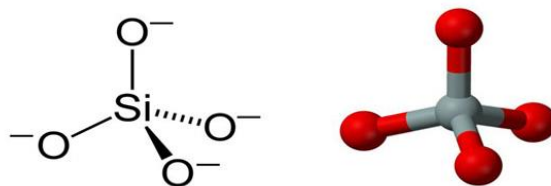


รูปที่ 2.6 โครงสร้าง  $\text{SiO}_2$  แบบผลึกร่างตาข่าย

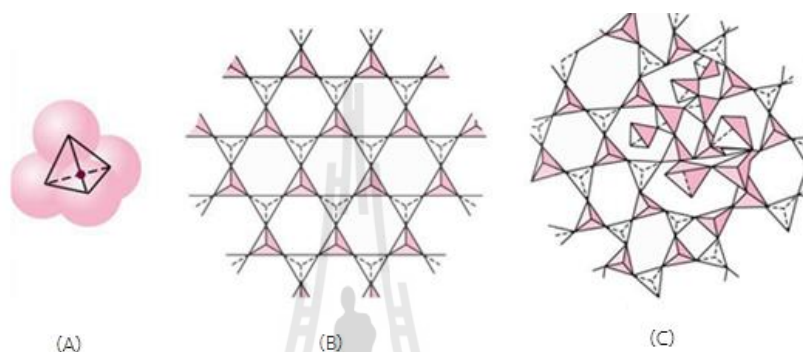
### 2.4.3 โครงสร้างของแก้วอาจแบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม ตามชนิดของแก้วดังนี้คือ

#### 2.4.3.1 Glass-Forming Oxide

แก้วที่ทำมาจากสารอินทรีย์ส่วนใหญ่มักจะเป็นซิลิกา ( $\text{SiO}_2$ ) หน่วยย่อยพื้นฐานของแก้วซิลิกา คือ  $\text{SiO}_4^{4-}$  ซึ่งมีไอออนของซิลิกอน ( $\text{Si}^{4+}$ ) อยู่ตรงกลางของรูปทรงพีระมิดทรงสี่หน้า (Tetrahedron) เกิดพันธะโคเวเลนต์ ไอออนิกกับไอออนของออกซิเจนอีก 4 ไอออน ดังแสดงในรูปที่ 2.7 โดยปกติ โครงสร้างผลึกของซิลิกา เช่น Cristobalite ซึ่งพีระมิดทรงสี่หน้าจะเกิดพันธะต่อกันอย่างมีระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (b) แต่สำหรับแก้วซิลิกาแล้ว Si-O ของพีระมิดทรงสี่หน้า จะเกิดพันธะเป็นโครงสร้างโครงข่ายอย่างหลวมๆ และไม่เป็นระเบียบ ดังรูปที่ 2.8 (c) โบรอนออกไซด์ ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ก็มีโครงสร้างเป็น Glass-Forming Oxide เช่นกัน กล่าวคือ โบรอนออกไซด์จะประกอบด้วยหน่วยย่อยของระนาบ Triangles โดยที่อะตอมของโบรอนขยับออกจากระนาบของอะตอมออกซิเจนเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามภายในโครงสร้างของแก้ว Borosilicate ที่มีการเติมออกไซด์ของธาตุแอลคาไล หรือ แอลคาไลน์เอิร์ท  $\text{BO}_3^{3-}$  Triangle สามารถเปลี่ยนโครงสร้างได้เป็น  $\text{BO}_3^{4-}$  Tetrahedra โดยที่แคตไอออนของแอลคาไลหรือแอลคาไลน์เอิร์ททำเป็นที่จะต้องหาหน้าที่ในการรักษาประจุของโครงสร้างให้เป็นกลาง โบรอนออกไซด์เป็นสารที่สำคัญที่มักถูกเติมลงในแก้วหลายชนิด เช่น แก้ว Borosilicate และ Aluminoborosilicate  $\text{BO}_3^{4-}$



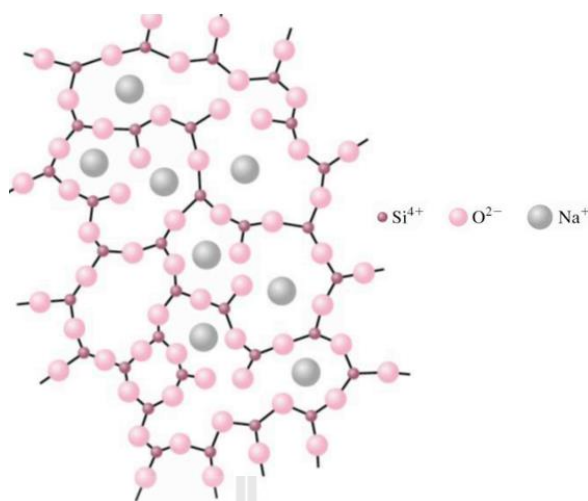
รูปที่ 2.7 ลักษณะโครงสร้างซิลิกอนเตตระออกไซด์ หรือทรงพีระมิดทรงสี่หน้า



รูปที่ 2.8 โครงสร้างพื้นฐานของแก้ว(A) โครงสร้างที่เป็นระเบียบ(B)  
โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ(C)

#### 2.4.3.2 Glass-Modifying Oxide

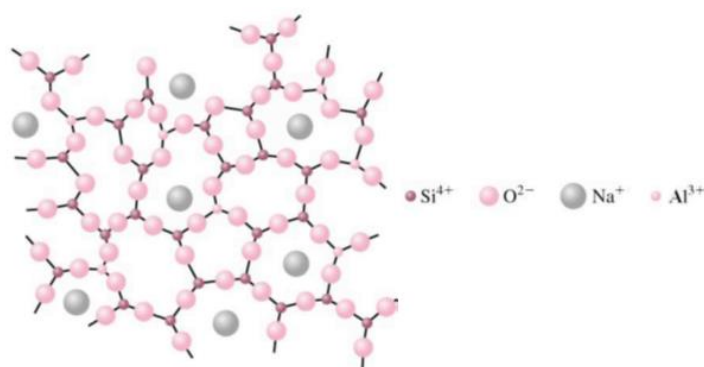
เมื่อเติมสารบางอย่างลงในแก้ว จะทำให้โครงสร้างโครงข่ายของแก้วบางส่วนถูกทำลาย เราเรียกโครงสร้างนี้ว่า Network Modifier เช่น แอลคาไลออกไซด์ เช่น  $\text{Na}_2\text{O}$   $\text{K}_2\text{O}$  และแอลคาไลน์เอิร์ทออกไซด์ เช่น  $\text{CaO}$  และ  $\text{MgO}$  เป็นต้น เมื่อโครงสร้างโครงข่ายบางส่วน of แก้วแตกออก ดังแสดงในรูปที่ 2.9 จะทำให้ความหนืดของแก้วลดลง และสามารถนำไปขึ้นรูปได้ง่าย อะตอมของออกซิเจนจากออกไซด์เหล่านี้จะเข้าสู่โครงสร้างโครงข่ายของซิลิกาที่จุดเชื่อมต่อระหว่างพีระมิดทรงสี่หน้าและทำลายโครงสร้างโครงข่ายนั้น ทำให้เกิดอะตอมของออกซิเจนที่มีอิเล็กตรอนไม่มีคู่ขึ้น ดังในรูปที่ 2.9 ส่วนไอออนของ  $\text{Na}^+$  จะไม่สามารถเข้าไปในโครงข่ายโครงข่ายนี้ได้ แต่จะยังคงอยู่ในรูปของไอออนและเกิดพันธะไอออนิกภายในช่องของโครงข่ายโครงข่ายนั้น ไอออนเหล่านี้จะส่งเสริมให้แก้วเกิดผลึกภายในโครงข่ายได้



รูปที่ 2.9 Glass-Modifying Oxide

### 2.4.3.3 Intermediate Oxide ในแก้ว

ออกไซด์ของสารประกอบบางชนิดไม่สามารถเกิดโครงสร้างโครงข่ายของแก้วได้ด้วยตัวเอง แต่สามารถเข้าไปร่วมกับโครงสร้างโครงข่ายที่มีอยู่ ออกไซด์ของสารประกอบเหล่านี้จะถูกเรียกว่า Intermediate Oxides เช่น  $\text{AlO}_4^{4-}$  สามารถเข้าไปร่วมกับโครงสร้างโครงข่ายของซิลิกาได้ในรูป  $\text{AlO}_4^{4-}$  Tetrahedra แทนกลุ่ม  $\text{SiO}_4^{4-}$  บางกลุ่ม ดังรูปที่ 2.10 ทำให้แก้วมีสมบัติพิเศษ เช่น แก้ว Aluminosilicate นี้จะทนต่ออุณหภูมิที่สูงๆ ได้ดีกว่าแก้วธรรมดา ตะกั่วออกไซด์ก็เป็น Intermediate Oxide อีกตัวอย่างที่ถูกเติมลงในแก้วซิลิกาบางชนิดเช่นกัน



รูปที่ 2.10 Intermediate Oxide ในแก้ว

ตารางที่ 2.4 แสดงส่วนประกอบของแก้วในแต่ละชนิด และคุณสมบัติของแก้วแต่ละชนิด

Glass	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Other
1. (Fused) silica	99.5+						
2. 96% silica	96.3	<0.2	<0.2		2.9	0.4	
3. Soda-lime; plate	71-73	12-14		10-12		0.5-1.5	MgO, 1-4
4. Lead silicate: electrical	63	7.6	6	0.3	0.2	0.6	PbO, 21 MgO, 0.2
5. High-lead	35		7.2				PbO, 58
6. Borosilicate: Low expansion	80.5	3.8	0.4		12.9	2.2	
7. Low electrical loss	70.0		0.5		280	1.1	PbO, 1.2 B <sub>2</sub> O, 2.2
8. Aluminoborosilicate: Standard apparatus	74.7	6.4	0.5	0.9	9.6	5.6	B <sub>2</sub> O, 2.2
9. Low alkali (E-glass)	54.5	0.5		22	8.5	14.5	
10. Aluminosilicate	57	1.0		5.5	4	20.5	MgO, 12
11. Glass-ceramic	40-70					10-35	MgO, 10-30 TiO <sub>2</sub> , 7-15

## 2.5 แบบจำลองแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โล

เป็นการนำหลักการของอุณหพลศาสตร์สถิติ (Statistical Thermodynamics) ที่มาใช้ประยุกต์ในการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับบนพื้นผิวของของแข็ง โดยกำหนดค่า พลังงานศักย์เชิงเคมี (Chemical potential,  $\mu$ ) ปริมาตร (Volume,  $V$ ) และอุณหภูมิ (Temperature,  $T$ ) ของระบบไว้ จากนั้น จะทำการคำนวณพลังงานของระบบ เมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอนุภาคหรือมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอนุภาค ระบบจะทำการคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไป ถ้าพลังงานของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าต่ำกว่าระบบเดิม ระบบก็จะเปลี่ยนไปตามรูปแบบ (Configuration) ใหม่ จะทำการจำลองซ้ำๆ จนกระทั่งพลังงานของระบบไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่าระบบเข้าสู่สมดุล (Equilibrium) ตามสภาวะที่กำหนดให้ ระบบมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจาก 3 เหตุการณ์คือ การใส่โมเลกุลเข้าไป (Insertion) การดึงโมเลกุลออก (Deletion) และการย้ายตำแหน่งของโมเลกุล (Displacement move) ดังสมการ 2.1, 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ (Frenkel & Smit, 2001) และในหนึ่ง

ครั้งของการจำลองการดูดซับโดยใช้วิธีการมอนติคาร์โลจะประกอบด้วยการเลือกหนึ่งในสามของเหตุการณ์ที่จะเกิดขึ้นทั้งหมดด้วยความน่าจะเป็นที่เท่ากัน โดยในแต่ละกรณีนั้นอาจจะเป็น เพิ่มจำนวน ลดจำนวน หรือการย้ายตำแหน่งสำหรับ โมเลกุลที่ถูกสุ่มขึ้นมา ซึ่งจำนวนครั้งในการสุ่มอาจมากถึง  $5 \times 10^7$  ครั้ง ซึ่งพิจารณาได้จากความหนาแน่นของระบบไม่มีการเปลี่ยนแปลง จากนั้นก็จะสามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับเฉลี่ย และพลังงานของระบบเฉลี่ย

ความเป็นไปได้จากการเติมโมเลกุลเข้าไป (Insertion) การดึงโมเลกุลออกมา (Deletion) และการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (Displacement move) สามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{Insertion} \quad P = \min \left\{ 1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp \left[ \frac{\mu - U(N+1) + U(N)}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.1)$$

$$\text{Deletion} \quad P = \min \left\{ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \left[ \frac{-\mu + U(N+1) - U(N)}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.2)$$

$$\text{Displacement move} \quad P = \min \left\{ 1, \exp \left[ \frac{-U(N+1) - U(N)}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.3)$$

เมื่อ  $P$  คือ ความน่าจะเป็น

$V$  คือ ปริมาตรของ Simulation box

$N$  คือ จำนวนของโมเลกุล

$\mu$  คือ พลังงานศักย์เชิงเคมี

$\Lambda$  คือ Thermal de Broglie wavelength

สามารถคำนวณได้ตามสมการได้ดังนี้

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi \cdot MW \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $k_B$  คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann



$h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck Constant)

### การคำนวณแรงระหว่างโมเลกุล (Potential model)

การจำลองการดูดซับในระบบของแก๊สกับของแข็ง จะต้องมีการคำนวณแรงระหว่างโมเลกุล ของแก๊สกับแก๊ส และแก๊สกับของแข็งที่กระทำต่อกัน สมการที่ใช้ในการคำนวณพลังงานที่เกิดขึ้นในการศึกษาครั้งนี้ คือ

#### การคำนวณแรงระหว่างแก๊สกับแก๊ส

ในระบบของแก๊สกับแก๊สนั้นจะพิจารณาจากจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองตัวใช้สมการของ Lennard-Jones 12 - 6 เพื่อคำนวณแรงระหว่างโมเลกุล (Johnson, Zollweg, & Gubbins, 1993) และพลังงานระหว่างประจุคำนวณจากกฎของคูลอมบ์ (Coulumb's law) ดังสมการ (2.5) และ (2.6) ตามลำดับ

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (2.5)$$

$$\varphi_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^i q^j}{r^{ij}} \quad (2.6)$$

เมื่อ  $U_{ij}(r)$  คือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับด้วยตัวเอง  
 $\epsilon_{ij}$  คือ พลังงานสูงสุดของการดึงดูดระหว่างโมเลกุล  
 $\sigma_{ij}$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางกลางของโมเลกุล  
 $r$  คือ ระยะห่างระหว่างโมเลกุล  
 $\epsilon_0$  คือ ค่า permittivity ของสุญญากาศ

#### การคำนวณแรงระหว่างของแข็งและแก๊ส

ในระบบแก๊สและของแข็งนั้น ใช้สมการเหมือนกับการคำนวณแรงระหว่างแก๊สกับแก๊สแต่ค่าของตัวแปรที่ใช้ในสมการจะใช้วิธีการคำนวณโดยกฎของ Lorentz-Berthlot (LB rule) ซึ่งสามารถนำมาคำนวณได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\epsilon_{sf} = \sqrt{\epsilon_{ss}\epsilon_{ff}} \quad \text{และ} \quad \sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \quad (2.7)$$

## 2.6 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ใช้ในการเปรียบเทียบการดูดซับในห้องปฏิบัติการ

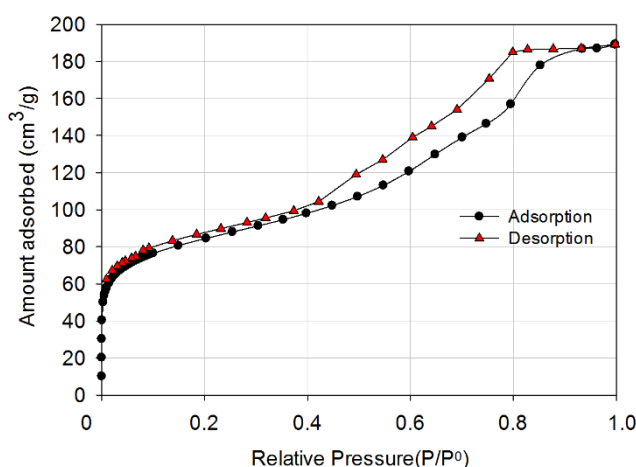
ในปริญญานิพนธ์ที่เกี่ยวกับเรื่องในบทนี้จะขอกล่าวถึงผลการทดลองการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุน ด้วยการทดลองของ Nimjaroen, Morimoto, and Tangsathikulchai (2009) เพื่อเป็นการเข้าใจลักษณะของตัวดูดซับและไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊ส นำไปสู่การวิเคราะห์ลักษณะของรูพรุน รวมทั้งโครงสร้างพื้นฐานของตัวดูดซับ นับว่าเป็นส่วนสำคัญในการนำไปสร้างแบบจำลอง ซึ่งมีหัวข้อที่จะกล่าวถึงดังนี้

#### การเตรียมวัสดุดูดซับแก้วพรุน

ในการทดลองนี้ แก้วพรุนเตรียมจากเถ้าลอยที่ได้รับความอนุเคราะห์จาก โรงไฟฟ้าพลังความร้อนจากถ่านหินจังหวัดระยอง โดยทำการสังเคราะห์ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการของมหาวิทยาลัย สภาวะที่ใช้ในการเตรียมแก้วพรุนโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ตามวิธีการสังเคราะห์แก้วพรุนจากงานวิจัยของ Nimjaroen et al. (2009)

#### การทดลองการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในห้องปฏิบัติการ

แก้วพรุนที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าลอยถูกนำมาใช้ในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ดังแสดงในรูปที่ 2.11 และในการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมี พบว่าองค์ประกอบของแก้วพรุนที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการ ประกอบด้วย ซิลิคอน ออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ถึง 70% และอลูมิเนียมออกไซด์ 10% ซึ่งเป็นข้อมูลที่ใช้ในการวิเคราะห์หาคุณสมบัติรูพรุนต่อไปในบทที่ 4



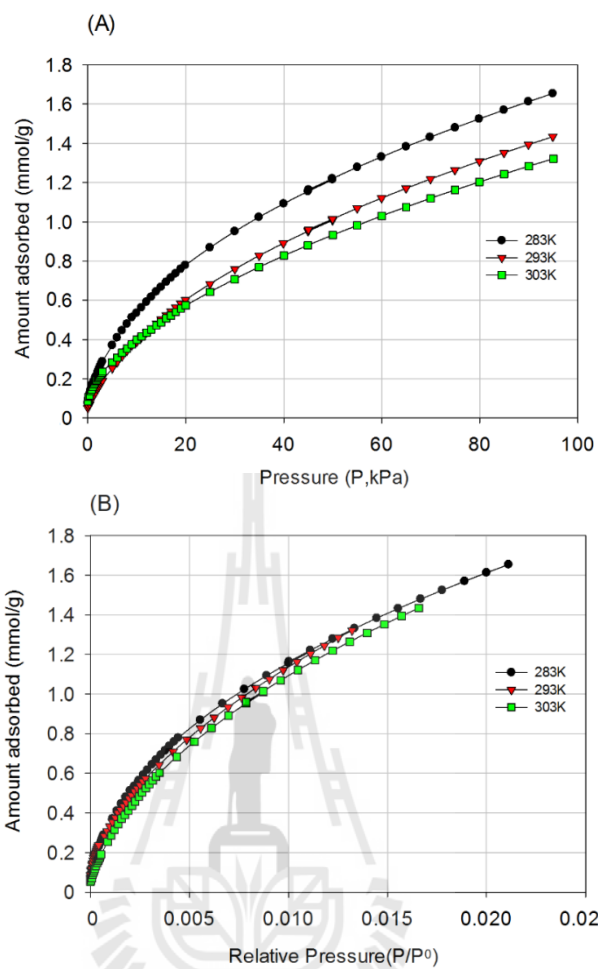
รูปที่ 2.11 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊ส  $N_2$  ที่อุณหภูมิ 77K บนแก้วพรุน

### การทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในห้องปฏิบัติการ

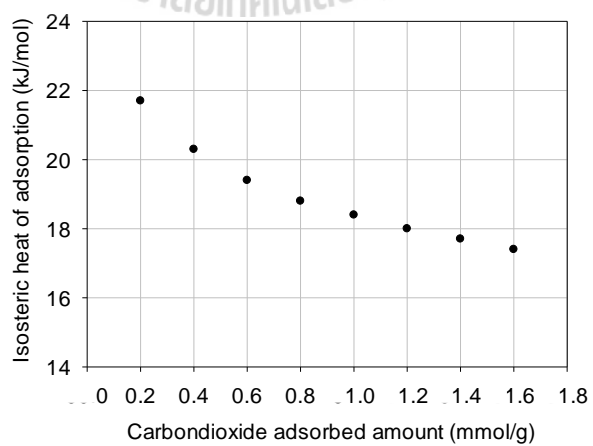
ทำการวัดไอโซเทิร์มของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์เชิงน้ำหนัก (Intelligent Gravimetric Analyser, IGA) ของบริษัท Hiden Analytical Ltd., ประเทศอังกฤษ ก่อนทำการทดลองแก้วพูนจำนวน 0.2 กรัมจะถูกอบแห้งเพื่อไล่ความชื้นและแก๊สที่ถูกดูดซับออก (Outgassed) ที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงจากนั้นจะถูกทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิที่จะใช้ในการทดลองการดูดซับ ในการศึกษาครั้งนี้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303K ทำการทดลองการดูดซับที่ความดันต่างๆ โดยเครื่องจะทำป้อนแก๊สเข้าไปในภาชนะที่บรรจุแก้วพูนตามการควบคุมความดันในการดูดซับแบบอัตโนมัติตามช่วงความดันที่กำหนด เมื่อความดันไม่เปลี่ยนแปลงแล้วจึงชั่งน้ำหนักของแก้วพูนที่เพิ่มขึ้นเพื่อคำนวณหาน้ำหนักหรือจำนวนโมลของแก๊สที่ดูดซับได้ จากนั้นทำการทดลองซ้ำตามวิธีการข้างต้นจนกระทั่งถึงความดันสุดท้ายที่กำหนดไว้ และทำการบันทึกค่าปริมาณการดูดซับที่ความดันต่างๆ เพื่อนำมาพล็อตกราฟไอโซเทิร์มต่อไป

ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนแก้วพูนที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303K แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความดันสัมบูรณ์ (P) และความดันสัมพัทธ์ ( $P/P_0$ ) ดังแสดงรูปที่ 2.12 พบว่าที่ความดันต่ำ ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ และเมื่ออุณหภูมิของการดูดซับเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับจะลดลง เนื่องจากกระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพูนเป็นกระบวนการคายความร้อนซึ่งมักจะพบได้ในกระบวนการดูดซับทางกายภาพ

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความร้อนไอโซสเตียร์คำนวณจากสมการของ Van't Hoff แสดงไว้ในรูปที่ 2.13 สังเกตพบว่าเมื่อปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นจาก 0.2 ถึง 1.6 mmol/g ความร้อนของการดูดซับจะลดลงอย่างต่อเนื่อง จาก 21.7 kJ/mol ถึง 17.4 kJ/mol และมีแนวโน้มคงที่เมื่อการดูดซับเพิ่มมากขึ้น ความร้อนของการดูดซับที่ปริมาณการดูดซับน้อยมากๆสามารถหาค่าได้ด้วยวิธีการประมาณค่านอกช่วง (extrapolation) มีค่าประมาณ 22.7 kJ/mol



รูปที่ 2.12 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊ส CO<sub>2</sub> บนแก้วพูนสังเคราะห์จากเถ้าลอย ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 2.13 ความร้อนไอโซสเทิร์ซของการดูดซับ CO<sub>2</sub> ในแก้วพูน

แก้วพูนที่ได้มีศึกษาโดย Nimjaroen et al. (2009) ด้วยกระบวนการเตรียมแก้วพูนจากถ้ำลอย โดยมีกระบวนการเตรียมด้วยการให้ความร้อน (heat treating) และการล้างหมู่โลหะด้วยกรด (leaching) แก้วพูนมีส่วนประกอบพื้นฐานของ  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  คุณสมบัติของแก้วพูน ในตารางที่ 2.5 โดยแสดงส่วนประกอบทางเคมี ด้วยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

ตารางที่ 2.5 แสดงส่วนประกอบของแก้วพูนหลังจากถูกล้างโลหะ

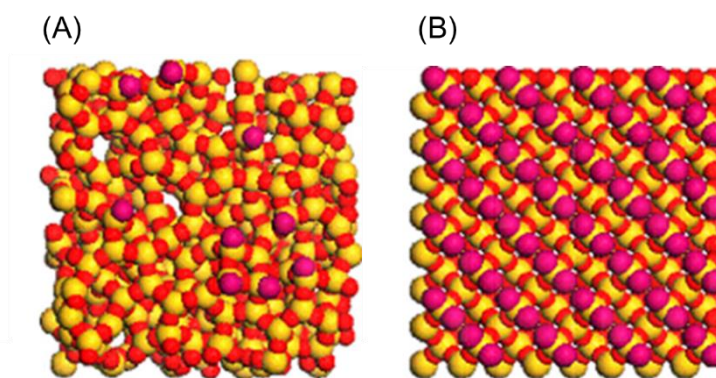
$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$
63.57	7.24	3.66	5.75	11.61	1.00	0.24	1.38

จากตารางที่ 2.5 พบว่าส่วนประกอบของแก้วพูนส่วนใหญ่เป็น  $\text{SiO}_2$  ถึง 63.57% และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11.61% ดังนั้นผู้ศึกษาคาดว่า รูปแบบของผลึกของแก้วที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นโครงสร้างของทั้ง 2 องค์ประกอบนี้ จึงได้สร้างแบบจำลองแก้วพูนโดยอาศัยโครงสร้างของสารประกอบทั้ง 2 ชนิดนี้ ซึ่งจะอธิบายในบทต่อไป

### 2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับในแก้วซิลิกาพูนด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์

Yang and Yue (2007) ทำการทดลองการดูดซับแก๊สในซิลิกาพูน โดยใช้แบบจำลองพลังงานศักย์ของเลนดาร์ดโจน 12 - 6 ซิลิกาพูนมีลักษณะเป็นแผ่นขนานรูปพูนของซิลิกาที่มีลักษณะเหมือนโครงสร้างที่เป็นอสัณฐาน ทดลองการดูดซับด้วยวิธีการจำลองทางคอมพิวเตอร์แกรนด์คาโนนิคัลมอลติคาร์โล (GCMC) เพื่อที่จะเข้าใจถึงพฤติกรรมของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายในแผ่นรูปพูนซิลิกา ซึ่งแบบจำลองที่ใช้ในงานวิจัยนี้ จะแสดงด้วยแบบจำลองของแข็ง และของไหล ดังต่อไปนี้

ในการทดลองจะให้แผ่นซิลิกา 2 แบบ ซึ่งจะมีลักษณะเป็นแบบแผ่นขนาน (slit) รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะพื้นผิวซิลิกา แบบอสัณฐาน (A) และแบบเป็นระเบียบ (B) ซึ่ง แบบ A แสดงการจำลองลักษณะของแข็งด้วยโครงสร้างซิลิกาที่มีลักษณะเป็นอสัณฐานและใช้วิธีจำลองทางคอมพิวเตอร์โดยวิธี molecular dynamic simulation และสำหรับแบบจำลองของแข็งที่ B การจำลองแผ่นขนานของของแข็งเป็นผลึกซิลิกา แบบ  $\beta$ -crystalobolite ได้ศึกษาที่ความกว้างของแผ่นขนาดเท่ากับ 10, 30 และ 50 Å



รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะพื้นผิวซิลิกา แบบอสัณฐาน (A) และแบบเป็นระเบียบ (B)

ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการจำลองนี้ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.6 ในการศึกษาของ Yang and Yue (2007) ไม่ได้คิดแรงกระทำของอะตอมซิลิกอนที่อยู่ในผลึกซิลิกา เนื่องจากมีแรงค่อนข้างน้อย อะตอมของ b-O คืออะตอมของซิลิกอน 2 อะตอม (Si-O-Si) และอะตอมของ nb-O คือ อะตอมของ Si-O

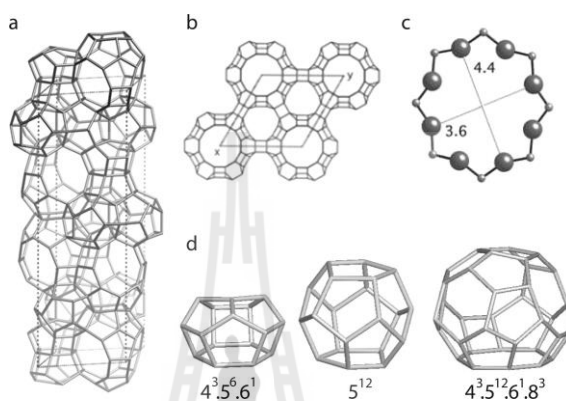
ตารางที่ 2.6 แสดงค่าพารามิเตอร์ CO<sub>2</sub> และ SiO<sub>2</sub>

อะตอม	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]	q [e]
CO <sub>2</sub>	195.2	3.3	-
Si -b-O	230	2.7	-
-nb-O	230	3.0	-

จากการจำลองการดูดซับ โดยใช้วิธีแกรนด์คาโนนิคอลลมอดติคาร์โล โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับพลังงานศักย์เชิงเคมี ที่อุณหภูมิ 200, 293 และ 318 K การจากศึกษาพบว่าไอโซเทิร์มของการดูดซับเป็นแบบที่ 3 ไอโซเทิร์มที่ได้เป็นเพียงค่าที่ได้จากการจำลองเท่านั้น ซึ่งยังไม่สามารถบอกได้ว่าสอดคล้องกับการทดลองจริงมากน้อยเพียงไร

Kuhn et al. (2009) และคณะ เป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวเนเธอร์แลนด์ ศึกษาการดูดซับและการแพร่ผ่านของน้ำ เมทานอล และ เอทานอล ภายในซิลิกาชนิด DD3R ซึ่งมีลักษณะของโครงสร้างตัวดูดซับที่มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น พบว่าพฤติกรรมของการดูดซับเข้าใกล้ลักษณะความเป็นจริงมากขึ้น โดยโครงสร้างของแบบจำลองแก้วพูนเป็นแบบโครงสร้างอสัณฐาน ซึ่งมีลักษณะของหน่วยเซลล์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 2.15 (A) โครงสร้างซีโอไลต์ ชนิด DDR ซึ่งประกอบกันด้วยกรง (cage) ที่เชื่อมต่อกัน ที่มุมจะถูกใช้โครงสร้างผลึกของซิลิกา (SiO<sub>4</sub>)

จะถูกใช้ร่วมกัน โดยมีลักษณะเป็นพีระมิดทรงสี่หน้า ในแต่ละเลเยอร์จะเห็นเป็นลักษณะที่แสดงในรูปที่ 2.15 (B) โครงสร้างจะถูกเชื่อมโยงกันโดยกรงลักษณะ 5 เหลี่ยม 12 หน้า ( $5^{12}$ ) รูปที่ 2.15 (D) ในแต่ละชั้นนั้นมาวางซ้อนกันทำให้เกิดเป็นหน่วยเซลล์ จากนั้นจะทำให้เกิดเป็น 2 กรงใหม่เกิดขึ้นซึ่งมีลักษณะเป็น ทรง 10 หน้า ( $4^3 5^6 6^1$ ) และ ทรง 19 หน้า ( $4^3 5^{12} 6^1 8^3$ ) และการเชื่อมโยงของแต่ละกรงทำให้เกิดโพรงที่มีวงแหวน 8 เหลี่ยม มีขนาด  $4.4 \times 3.6$  Å รูปที่ 2.15 (C) เกิดขึ้นด้วย



รูปที่ 2.15 แสดงหน่วยเซลล์ของ All-silica DD3R

จากโครงสร้างของตัวดูดซับที่เห็นมีพัฒนาการอย่างมากและมีความซับซ้อนของโครงสร้างค่อนข้างมาก นั้นไม่ใช่เรื่องง่ายที่จะสร้างโครงสร้างเป็นอสัณฐาน เนื่องจากในความเป็นจริงแล้วโครงสร้างของแก้วมีโครงสร้างที่หลากหลาย ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารภายในแก้วพอรุน ดังที่เคยแสดงในตารางที่ 2.4 โครงสร้างค่อนข้างหลากหลาย สามารถดูได้จาก Atlas of Zeolite framework types (Baerlocher, McCusker, & Olson, 2007) แสดงลักษณะของโครงสร้างซีโอไลต์มากกว่า 133 ชนิด นั้นผู้อ่านจะเป็นได้ว่าไม่ใช่เรื่องง่ายสำหรับการสร้างโครงสร้างของแก้วพอรุน

แต่ในพัฒนาการในการทดลองการดูดซับของ Jelan Kuhn ก็ได้มีการเปรียบเทียบของการทดลองในห้องปฏิบัติการกับผลของแบบจำลอง ในการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับพบว่า มีค่าค่อนข้างต่างกันมาก แต่ลักษณะของไอโซเทิร์มมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน และไอโซเทิร์มเป็นแบบที่ 3 ในงานวิจัยนี้ได้มีการทำเสนอค่าพารามิเตอร์ที่ใช้กับสมการพลังงานศักย์ของเลนาร์ดโจน 12-6 และมีการคำนวณพลังงานที่เกิดแรงไฟฟ้าสถิตย์ของซิลิกา ดังแสดงตารางที่ 2.7 ในการทดลองนี้ทำให้ผู้ศึกษาคิดว่าพารามิเตอร์ที่ใช้น่าจะมีประโยชน์ต่อการนำมาใช้งานกับการทำวิจัย

ตารางที่ 2.7 แสดงค่าพารามิเตอร์สำหรับซิลิโอส

อะตอม	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]	q [e]	Ref.
Si (zeolite)	-	-	2.05	(Calero et al., 2004)
O (zeolite)	93.53	3.0	-1.025	(Pascual, Ungerer, Tavitian, Pernot, & Boutin, 2003)

## 2.7 รายการอ้างอิง

ตั้งสถิตย์กุลชัย, ช. (2554). กระบวนการดูดซับสาร. นครราชสีมา : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. (โครงการตำราเฉลิมพระเกียรติ ๘๔ พรรษา พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัว)

Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). **Atlas of zeolite framework types:** Elsevier.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60(2), 309-319.

Calero, S., Dubbeldam, D., Krishna, R., Smit, B., Vlugt, T. J., Denayer, J. F., . . . Maesen, T. L. (2004). Understanding the role of sodium during adsorption: A force field for alkanes in sodium-exchanged faujasites. **Journal of the American Chemical Society**, 126(36), 11377-11386.

Do, D. D. (1998). **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics:**(With CD Containing Computer Matlab Programs) (Vol. 2): World Scientific.

Frenkel, D., & Smit, B. (2001). **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications** (Vol. 1): Academic press.

Johnson, J. K., Zollweg, J. A., & Gubbins, K. E. (1993). The Lennard-Jones equation of state revisited. **Molecular Physics**, 78(3), 591-618.

Kuhn, J., Castillo-Sanchez, J. M., Gascon, J., Calero, S., Dubbeldam, D., Vlugt, T. J., . . . Gross, J. (2009). Adsorption and diffusion of water, methanol, and ethanol in all-silica DD3R:



experiments and simulation. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113(32), 14290-14301.

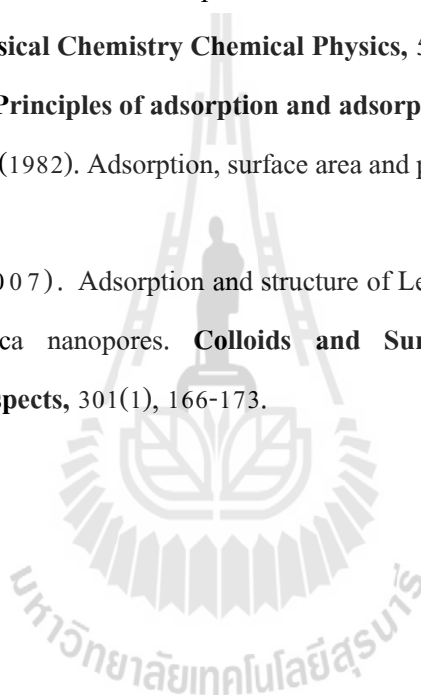
Nimjaroen, C., Morimoto, S., & Tangsathitkulchai, C. (2009). Preparation and properties of porous glass using fly ash as a raw material. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 355(34-36), 1737-1741. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.016

Pascual, P., Ungerer, P., Tavitian, B., Pernot, P., & Boutin, A. (2003). Development of a transferable guest-host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites I. Reinvestigation of alkane adsorption in silicalite by grand canonical Monte Carlo simulation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 5(17), 3684-3693.

Ruthven, D. M. (1984). **Principles of adsorption and adsorption processes**: John Wiley & Sons.

Sing, K. S., & Gregg, S. (1982). Adsorption, surface area and porosity. **Adsorption, Surface Area and Porosity**.

Yang, X., & Yue, X. (2007). Adsorption and structure of Lennard-Jones model fluid in slit-like amorphous silica nanopores. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 301(1), 166-173.



## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงานวิจัย

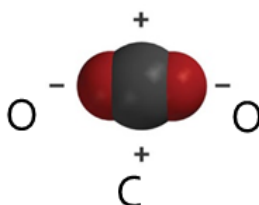
ระเบียบวิธีวิจัยที่ผู้ศึกษาใช้ในการดำเนินงานวิจัยคือ วิธีการจำลองการดูดซับด้วยวิธีการแกรนด์คานอนิคอลมอดติคาร์โล โปรแกรมคอมพิวเตอร์จำลองการดูดซับจะถูกเขียนด้วยภาษาฟอร์แทรน เนื่องจากเป็นภาษาที่ถูกออกแบบมาใช้ในทางวิทยาศาสตร์ และการคำนวณที่ซับซ้อน โดยแบบจำลองการดูดซับเป็นการคำนวณแรงระหว่างโมเลกุล ส่วนประกอบที่สำคัญในการสร้างแบบจำลองนั้นก็คือ การกำหนดสถานะต่างๆที่ใช้ในการจำลอง เพื่อที่จะนำมาคำนวณหาปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้น ตัวแปรต่างๆ ที่จำเป็นในการคำนวณมีอยู่ 4 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 เป็นแบบจำลองของตัวดูดซับและสารถูกดูดซับ ส่วนที่ 2 เป็นสถานะที่ใช้ในการดูดซับ ได้แก่ ความดันหรือค่าศักย์ทางเคมี อุณหภูมิ และปริมาตรของระบบ ส่วนที่ 3 เป็นการคำนวณพลังงานของระบบจากการเคลื่อนอนุภาค ส่วนที่ 4 การคำนวณค่าเฉลี่ยคุณสมบัติของระบบที่ได้จากแบบจำลอง โดยมีรายละเอียดดังนี้

#### 3.1 แบบจำลองของสารถูกดูดซับและตัวดูดซับ

##### 3.1.1 แบบจำลองสารถูกดูดซับ

###### คาร์บอนไดออกไซด์

โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกจำลองให้มีโครงสร้างแบบเส้นตรง ประกอบด้วยศูนย์กลางของแต่ละอะตอม 3 ศูนย์กลาง (3-centered Lennard Jones) ลักษณะของโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ถูกแสดงในรูปที่ 3.1 แต่ละอะตอมจะถูกเสมือนมองว่าเป็นทรงกลมโดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอม และแต่ละอะตอมจับกันมีลักษณะเป็นเส้นตรง มุมระหว่าง O-C-O เป็น  $180^\circ$  ระยะห่างระหว่าง C-O สำหรับค่าพารามิเตอร์ของโมเลกุลของ  $\text{CO}_2$  ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 เพื่อใช้ในการทำแบบจำลองโมเลกุล



รูปที่ 3.1 แสดงโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์

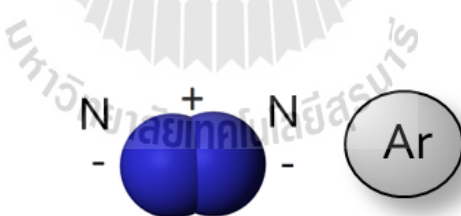
ตารางที่ 3.1 ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองโมเลกุล CO<sub>2</sub>

อะตอม	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]	$q$ [e]	ความยาว พันธะ C-O [Å]	อ้างอิง
Carbon (CO <sub>2</sub> , f)	28.129	2.757	0.6512	1.149	(Harris & Yung, 1995)
Oxygen (CO <sub>2</sub> , f)	80.507	3.033	-0.3256		

### ไนโตรเจน และ อาร์กอน

โครงสร้างโมเลกุลของไนโตรเจนถูกมองเสมือนคัมเบลล์ แต่ละข้างมีอะตอมของไนโตรเจน ด้วยแบบจำลองของเลนนาร์ดโจนส์ 12-6 และมีประจุเป็นลบ -0.482e (Potoff & Siepmann, 2001) ของแต่ละข้าง ทั้ง 2 อะตอมมีความยาวพันธะเท่ากับ 1.10 Å และเพื่อที่จะรักษาสภาพทางประจุให้เป็นกลาง ดังนั้นจึงมีประจุบวก +0.964e อยู่ที่ตรงกลางของจุดศูนย์กลางมวล (center of mass)

โครงสร้างโมเลกุลอาร์กอนถูกจำลองเป็นรูปทรงกลมแบบง่าย (simple spherical molecule) ไม่มีประจุ (Maddox, Ulberg, & Gubbins, 1995) โดยมีค่า  $\sigma$  และ  $\epsilon_{ff}/k_B$  ที่ใช้ในการศึกษานี้แสดงในตารางที่ 3.2 โดยทำการทดลองการดูดซับที่จุดเดือดของแก๊สแต่ละชนิด



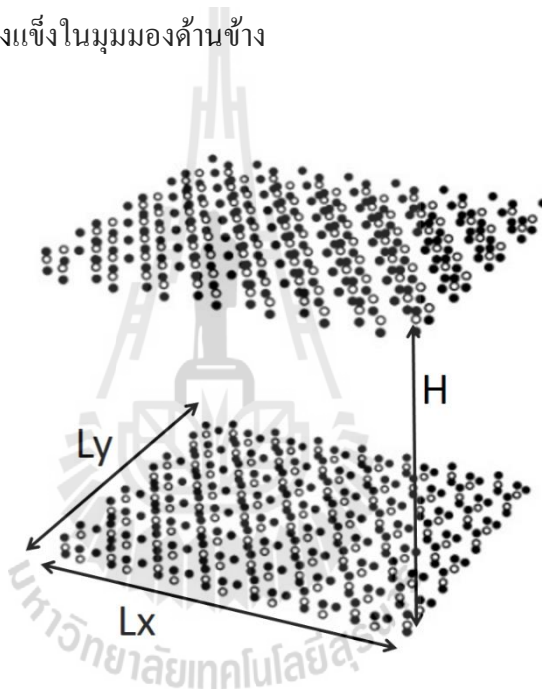
รูปที่ 3.2 แสดงโมเลกุลของไนโตรเจนและอาร์กอน

ตารางที่ 3.2 ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองโมเลกุล N<sub>2</sub> และ Ar

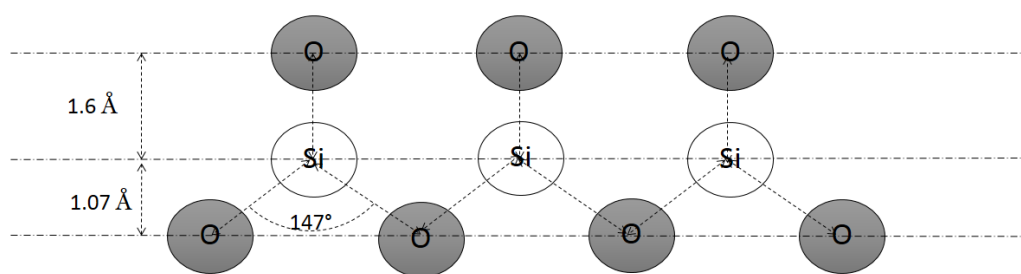
Site	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]	$q$ [e]
N (in N <sub>2</sub> )	36.0	3.31	- 0.482
COM (in N <sub>2</sub> )	0.0	0.0	+ 0.964
Argon	119.8	3.410	0.0

### 3.1.2 แบบจำลองของของแข็ง

แบบจำลองของวัสดุซิลิกาพอรุนสมมติให้ผนังทั้งสองด้านของรูพรุนของซิลิกาขนานกันและมีระยะห่างระหว่างผนังทั้งสองด้านเท่ากับความกว้างของรูพรุน ดังแสดงในรูปที่ 3.3 โดยที่ผนังแต่ละด้านจะจัดเรียงตัวตามโครงสร้างผลึกของซิลิกอนเตตระออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบรูปทรงพีระมิดสี่หน้า มีซิลิกอนอะตอมเป็นจุดศูนย์กลางของโครงสร้างและถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนสี่อะตอมทั้ง 4 มุมของทรงสี่หน้ากระจายตัวบนผนังของของแข็งและมีประจุเป็นลบ ในขณะที่ซิลิกอนอะตอมมีประจุเป็นบวก ระยะห่างระหว่างออกซิเจนอะตอมเท่ากับ  $3.06 \text{ \AA}$  และมีมุมระหว่าง O-Si-O เป็น  $147^\circ$  (Calero et al., 2004) หรือดังแสดงในรูปที่ 3.4 ลักษณะการวางตัวของอะตอมของแข็งในมุมมองด้านข้าง



รูปที่ 3.3 แบบจำลองโครงสร้างของซิลิกาพอรุนซึ่งจัดเรียงตัวแบบผลึก  $\text{SiO}_2$



รูปที่ 3.4 ลักษณะการวางตัวของอะตอมของแข็งในมุมมองด้านข้าง

## 3.2 สถานะสำหรับการจำลองการดูดซับ

### 3.2.1 อุณหภูมิ (T)

ทำการทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303 K เพื่อให้สอดคล้องกับผลการทดลอง แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77K และอาร์กอนที่อุณหภูมิ 87.3K

### 3.2.2 ความดัน (P) หรือ ศักย์เชิงเคมี ( $\mu$ )

การหาปริมาณการดูดซับหนึ่งๆนั้นจะหาสมการการดูดซับที่ความดันหนึ่งโดยให้อุณหภูมิคงที่ การทำแบบจำลองด้วยวิธีการแกรนด์คาโนนิคัลมอลติคาร์โล นั้นจะเป็นการกำหนดพลังงานศักย์เชิงเคมีคงที่ ที่ค่าหนึ่งต่อหนึ่งจุดของไอโซเทอรั่ม ในอุณหภูมิและปริมาตรที่แน่นอนค่าหนึ่ง ในที่นี้ก็คือความดัน ดังนั้นจะมีสมการที่เกี่ยวข้องในการเปลี่ยนความดันเป็นพลังงานศักย์เคมีด้วยสมการ Equation of State ของ Johnson ตลอดจนการทดลองที่ครอบคลุมทุกช่วงของอุณหภูมิจึงประยุกต์ใช้สมการ Modified Benedict-Webb-Rubin equation of state

### 3.1.3 ปริมาตร (V)

ปริมาตรของการจำลองจะถูกกำหนดขึ้นด้วยกล่องจำลอง (simulation box) เพื่อที่จะกำหนดขอบเขตของการจำลองการดูดซับ โดยการสร้างลักษณะของแข็งภายในกล่องแบบจำลอง การเคลื่อนย้ายโมเลกุลของสารถูกดูดซับภายในกล่องจำลองจะแสดงถึงการดูดซับของโมเลกุลแก๊สภายในแบบซิติกาพูน ซึ่งการคำนวณปริมาตรของกล่องจำลองด้วยขนาดของรูพูนคูณกับพื้นที่ผิวตัวดูดซับ

## 3.3 การคำนวณพลังงานของระบบจากการเคลื่อนที่ของอนุภาค

จำนวนครั้งของการเคลื่อนที่ของอนุภาคภายในกล่องจำลองก็มีผลต่อความแม่นยำของการคำนวณ ในการศึกษานี้ได้ทำการทดลองจำนวนครั้งของการสุ่มตัวอย่างที่ 3 ล้านรอบ สำหรับขั้นตอนของสมดุล (Equilibrium step) และ 3 ล้านรอบสำหรับในขั้นตอนของการสุ่ม (Sampling step) จนกระทั่งความหนาแน่นของโมเลกุลในรูพูนที่ไม่เปลี่ยนแปลงไม่มากตามหลักสถิติ

สำหรับการคำนวณหาพลังงานกระทำระหว่างโมเลกุล เพื่อลดเวลาในการคำนวณพลังงานที่มากเกินไป ในงานวิจัยได้กำหนดระยะห่างที่น้อยที่สุดที่ใช้ในการคำนวณพลังงานระหว่างอะตอม หรือเรียกว่า Cut off radius สำหรับงานวิจัยนี้กำหนดขึ้นที่ 5 เท่าของเส้นผ่านศูนย์กลางออกซิเจนอะตอมของซิติกา

จากนั้นก็จะนำข้อมูลเหล่านี้มาคำนวณ โดยกรณีที่เกิดขึ้นใน GCMC ทั้งหมดจะมีอยู่ 3 แบบ คือ การเพิ่มจำนวนอนุภาค (Insertion) การลดจำนวนอนุภาค (Deletion) และการย้ายตำแหน่งบน

พื้นผิวของของแข็ง (Displacement move) ด้วยความน่าจะเป็นที่เท่าๆกัน ซึ่งลักษณะลำดับขั้นตอนของวิธีการนั้น (Algorithm) สามารถดูเป็นแผนภาพอย่างง่ายใน รูปที่ 3.5 แสดงลำดับขั้นตอนการทำงานของแบบจำลองคอมพิวเตอร์ให้ได้มาซึ่งไอโซเทิร์มการทดลอง และตารางที่ 3.3 แสดงตัวแปรสำหรับการทดลอง

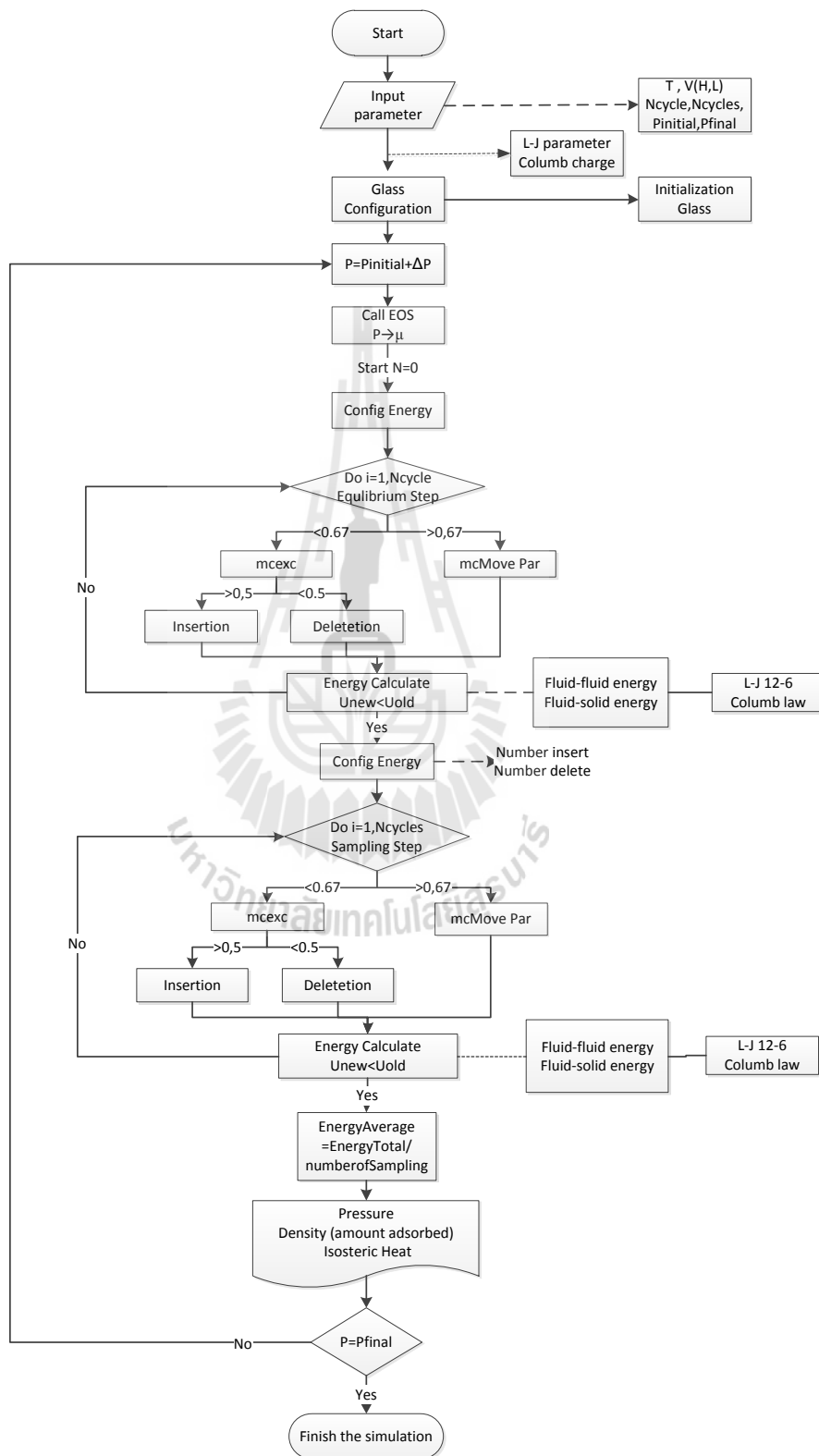


ตารางที่ 3.3 แสดงตัวแปรสำหรับการทดลอง

Adsorbate	Adsorbent	Temperature (K)	Initial Pressure (Pa)	Final Pressure (Pa)	Pore width (Å)	Silica Length (Å)	Number of Defect (-)	Radius defect (Å)
N <sub>2</sub>	order	77	1	100000	10,20,30,40,50,60	40x40	-	-
	Roughness Surface	77	1	100000	10,20,30,40,50,60	60x60	0.1	3.1
CO <sub>2</sub>	Order	283	1	4500000	10,20,30,40,50,60	40x40	-	-
		293	1	4500000	10,20,30,40,50,60	40x40	-	-
		303	1	4500000	10,20,30,40,50,60	40x40	-	-
	Roughness Surface	283	1	4500000	10,20,30,40,50,60	60x60	0.05,0.1,0.2	1.6,3.1,4.65
Ar	Order	87.3	1	100000	10,20,30,40,50,60	40x40	-	-
	Roughness Surface	87.3	1	100000	10,20,30,40,50,60	60x60	0.1	3.1



### 3.4 ขั้นตอนการทำงานของโปรแกรมแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์



รูปที่ 3.5 แสดงลำดับขั้นตอนการทำงานของแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์



### 3.5 ผลการคำนวณค่าเฉลี่ยคุณสมบัติของระบบจากแบบจำลอง

#### 3.5.1 ความหนาแน่นของรูพรุน (pore density) หรือ ปริมาณการดูดซับ

ความหนาแน่นภายในรูพรุนเฉลี่ยให้นิยามว่า สัดส่วนของจำนวนโมเลกุลที่อยู่ภายในต่อปริมาตรของรูพรุน ดังสมการที่ 3.1

$$\rho = \frac{N_{inside}}{V_{pore}} \quad (3.1)$$

เมื่อ	$N_{inside}$	คือ จำนวนของโมเลกุลภายในกล่องจำลอง
	$V_{pore}$	คือ พื้นที่ผิวของผนังผลึก $SiO_4$ คูณกับระยะห่างระหว่างผนังทั้งสอง
	$\rho$	คือ ปริมาณการดูดซับด้วยแบบจำลอง [ $kmol/m^3$ ]

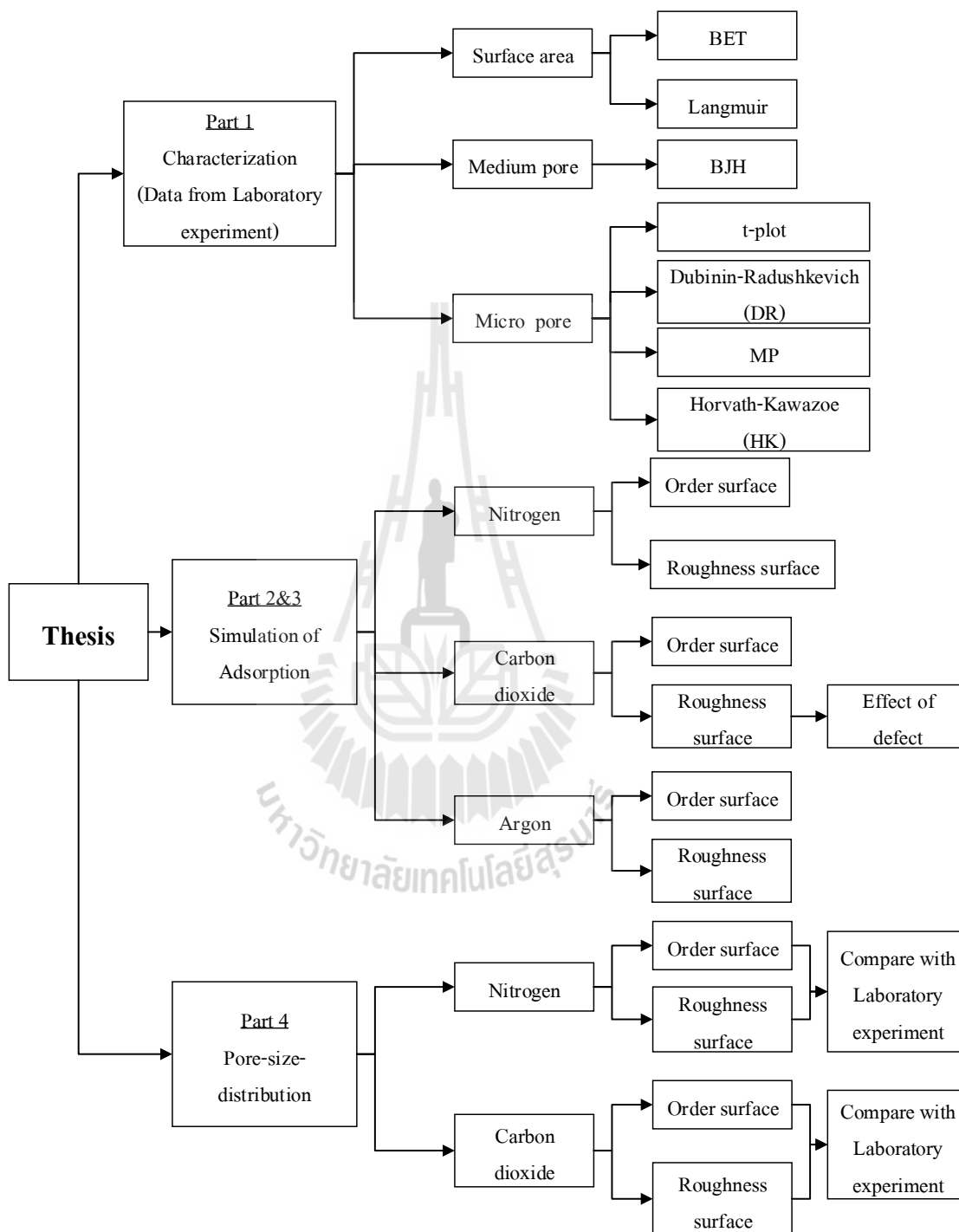
#### 3.5.2 ความร้อนไอโซสแตติก

ความร้อนไอโซสแตติกสามารถหาได้จากสมการที่ 3.2 เพื่อที่จะหาความร้อนของการดูดซับเกิดจากการจำลองด้วยสัดส่วนของพลังงานภายในระบบ และจำนวนของโมเลกุล

$$q_{st} = \frac{\langle U \rangle \langle N \rangle - \langle UN \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle} + kT \quad (3.2)$$

เมื่อ	$\langle \rangle$	คือ การเฉลี่ยของ Essembly
	$U$	คือ พลังงานรวม (EnergyAverage)
	$N$	คือ จำนวนของโมเลกุลของตัวถูกดูดซับ

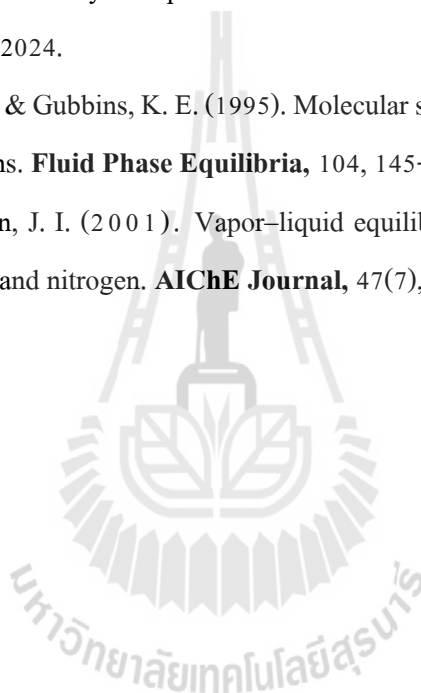
### 3.6 แผนผังการดำเนินงานวิจัย



รูปที่ 3.6 แสดงแผนผังการดำเนินงานวิจัย

### 3.7 รายการอ้างอิง

- Calero, S., Dubbeldam, D., Krishna, R., Smit, B., Vlugt, T. J., Denayer, J. F., . . . Maesen, T. L. (2004). Understanding the role of sodium during adsorption: A force field for alkanes in sodium-exchanged faujasites. **Journal of the American Chemical Society**, 126(36), 11377-11386.
- Harris, J. G., & Yung, K. H. (1995). Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. **The Journal of Physical Chemistry**, 99(31), 12021-12024.
- Maddox, M., Ulberg, D., & Gubbins, K. E. (1995). Molecular simulation of simple fluids and water in porous carbons. **Fluid Phase Equilibria**, 104, 145-158.
- Potoff, J. J., & Siepmann, J. I. (2001). Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. **AIChE Journal**, 47(7), 1676-1682.



## บทที่ 4

### คุณสมบัติรูพรุนของซิลิกาพรุน

#### 4.1 บทคัดย่อ

การหาปริมาตรขนาดรูพรุน การกระจายตัวขนาดรูพรุน และพื้นที่ผิวจำเพาะ เป็นคุณสมบัติที่จำเป็นสำหรับวิเคราะห์ลักษณะตัวดูดซับ เพื่อเข้าใจถึงโครงสร้างของตัวดูดซับ ลักษณะของรูพรุน โดยหาได้จากไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สที่อุณหภูมิต่ำด้วยตัวดูดซับที่ต้องการจะศึกษา ในบทนี้ต้องการที่จะศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธีแลงมัวร์ และ BET การหาปริมาตรและการกระจายขนาดรูพรุนขนาดกลางด้วยวิธี BJH และส่วนสุดท้ายการหาปริมาตรและการกระจายขนาดรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี t-plot, DR, MP, และ HK เพื่อที่รายงานปริมาตรรูพรุนขนาดต่างๆ สำหรับการนำไปใช้ในการเปรียบเทียบผลจากการทำแบบจำลอง โดยปริมาตรรูพรุนขนาดกลางเท่ากับ  $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$  ซึ่งมีการกระจายขนาดรูพรุน 20 - 50 Å และปริมาตรรูพรุนขนาดเล็ก 0.06 - 0.15  $\text{cm}^3/\text{g}$  มีการกระจายขนาดของรูพรุนตั้งแต่ 2 - 20 Å แต่มีปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็กจํานวนน้อยกว่ารูพรุนขนาดกลาง ดังนั้นแก้วพรุนจึงเป็นตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทิร์มของการดูดซับมีลักษณะเป็นชนิดที่ 4 ที่มี hysteresis loop เกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการดูดซับและการคายซับ มักจะพบได้สำหรับของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลาง

#### 4.2 บทนำ

พื้นที่ผิวและความพรุนของตัวดูดซับเป็นคุณสมบัติที่สำคัญอย่างยิ่งในแวดวงของการออกแบบตัวดูดซับหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง พื้นที่ผิวรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นคุณสมบัติที่จำเป็นในการคำนวณหาตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถบ่งบอกความสามารถในการเกิดปฏิกิริยานั้นๆ รวมไปถึงลักษณะโครงสร้างของรูพรุนที่จะควบคุมปรากฏการณ์การถ่ายเทมวลภายในรูพรุนและการเลือกเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาหลักหรือเกิดปฏิกิริยารอง อีกทั้งคุณสมบัติที่ขาดไม่ได้เลยคือ ปริมาตรของรูพรุน และลักษณะของการกระจายรูพรุน ที่เป็นเป้าหมายในการออกแบบตัวดูดซับต่อไป

การดูดซับแก๊สด้วยตัวดูดซับมีหลายกระบวนการ ที่ใช้วิเคราะห์ตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง (รัศมี 2-50 nm) รูพรุนขนาดเล็ก (รัศมี < 2nm) ตลอดจนรูพรุนขนาดใหญ่ (รัศมี >50nm) ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ต้องการที่จะวิเคราะห์หาคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการดูดซับแก๊สทางกายภาพ โดยส่วนใหญ่เน้นสนใจลักษณะรูพรุนให้อยู่ในขอบเขตของรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลาง (0.5-50 nm) อีกหนึ่งคือการหารูพรุนขนาดเล็กของตัวดูดซับที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน ตัวอย่างเช่น การหารูพรุนขนาดกลางของแก้วพรุนนั้น จะแสดงลักษณะของตัวดูดซับอสัณฐานที่มีการกระจายรูพรุนที่แคบที่อยู่ในช่วงรูพรุนกลาง ซึ่งคล้ายกับตัวดูดซับซีโอไลต์ชนิด Na-ZSM-5, Na-Y, AMM-Si, Mesoporous SiO<sub>2</sub> (Maier, Tilgner, Wiedorn, & Ko, 1993) เป็นต้น เนื่องจากการหาคุณสมบัติของอสัณฐานนั้นจะไม่สามารถทราบขนาดรูพรุนได้ด้วยข้อมูล X-ray ดังนั้นหนึ่งที่นิยมใช้คือไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊ส เพื่อที่จะหาโครงสร้างของรูพรุนและการกระจายของรูพรุนเพื่อที่จะแยกแยะระหว่างรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลางกันได้อย่างชัดเจน (Dollimore & Heal, 1964)

วิธีการหาพื้นที่ผิวที่เป็นที่นิยมมากที่สุด ได้แก่ การใช้ข้อมูลไอโซเทิร์ม ซึ่งหาได้โดยวิธีวัดเชิงปริมาตร (volumetric method) หรือวิธีวัดเชิงน้ำหนัก (gravimetric method) ตัวอย่างแก๊สที่สามารถนำมาใช้ในการดูดซับ ได้แก่ แก๊สไนโตรเจนหรืออาร์กอน โดยการดูดซับที่อุณหภูมิ -196°C หรือ 77 K, 87.3 K ตามลำดับ ซึ่งเป็นจุดเดือดปกติของแก๊สทั้งสอง แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดูดซับที่อุณหภูมิห้อง เป็นต้น

นอกจากจะสามารถหาพื้นที่ผิวของสารดูดซับโดยใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มของแก๊ส (Brunauer, Deming, Deming, & Teller, 1940) ยังสามารถหาโดยวิธีอื่นได้อีกเช่น โดยใช้ข้อมูลการดูดซับในสารละลาย (Puri & Bansal, 1965) หรือจากการวัดค่าความร้อนที่เกิดจากการดูดซับโดยใช้หลักการดูดซับโดยใช้หลักการของไมโครแคลอริเมตรี (microcalorimetry) (Wade & Hackerman, 1960) เป็นต้น การวัดพื้นที่ผิวโดยเทคนิคการดูดซับแก๊สเป็นวิธีมาตรฐานที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย วิธีการนี้คำนวณหาพื้นที่ผิวโดยการหาค่าความจุสูงสุดของการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer capacity) จากข้อมูลไอโซเทิร์ม โดยประยุกต์ใช้ทฤษฎีการดูดซับแบบหลายชั้นของ BET สำหรับทฤษฎีแลงมัวร์จะใช้กับสารดูดซับที่แสดงลักษณะการดูดซับแบบที่ 1 ซึ่งเป็นการดูดซับที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ แต่สมการ BET ซึ่งเป็นการใช้อธิบายการดูดซับแบบหลายชั้นจะใช้กับสารดูดซับที่แสดงลักษณะไอโซเทิร์มแบบที่ 2 ซึ่งสารดูดซับจะมีการกระจายขนาดรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลาง

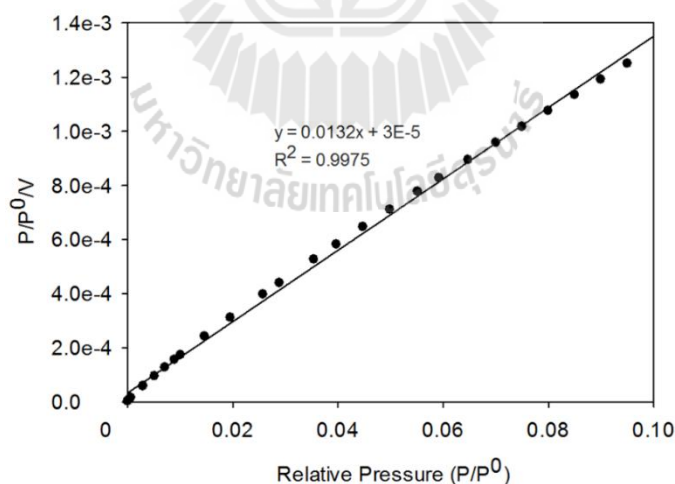
### 4.3 วิธีดำเนินการวิจัย

ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ 77 K ในซิลิกาพอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น โดย Nimjaroen et al. (2009) ใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยวิธีแลงมัวร์ และ BET การหาปริมาตรและการกระจายขนาดรูพรุนขนาดกลางด้วยวิธี BJH และส่วนการหาปริมาตรและการกระจายขนาดรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี t-plot, DR, MP, และ HK ขั้นตอนของการหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เพื่อใช้หาปริมาตรรูพรุนในขนาดต่างๆ และการกระจายรูพรุน สามารถหาข้อมูลเพิ่มเติมได้จากตั้งสถิติกุลชัย (2554)

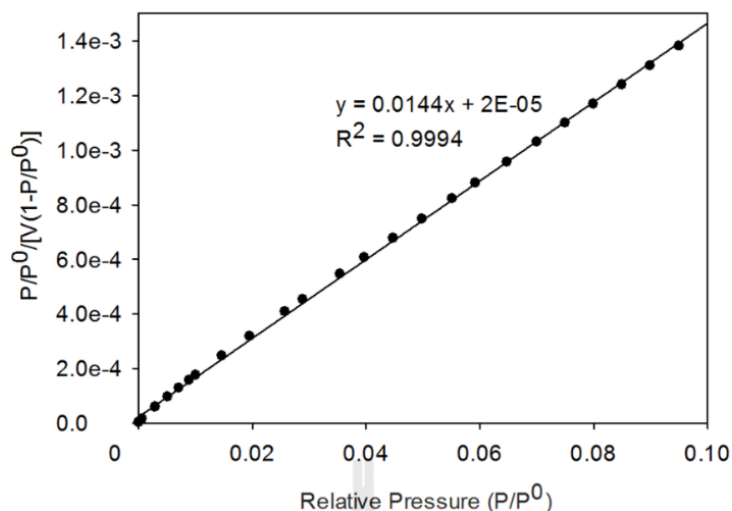
### 4.4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลและอภิปรายผล

#### 4.4.1 การวิเคราะห์ด้วยสมการ BET และ แลงมัวร์

การวิเคราะห์ด้วยสมการ BET และ แลงมัวร์ แสดงความสัมพันธ์ตามสมการเส้นตรง ที่มีความดันสัมพัทธ์ที่ต่ำกว่า 0.1 เพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์การดูดซับภายในรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.1 และ รูปที่ 4.2 เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ นำไปสู่การหาค่าพื้นที่ผิวของการดูดซับ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ของ  $\frac{P/P^0}{V}$  กับ  $\frac{P}{P^0}$  ด้วยสมการแลงมัวร์



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ของ  $\frac{P/P^0}{V(1-P/P^0)}$  กับ  $\frac{P}{P^0}$  ด้วยสมการ BET

ค่าการคำนวณที่ได้จาก BET และแลงมัวร์ยังมีความแตกต่างกัน ค่าที่ได้จากแลงมัวร์จะเป็นการวิเคราะห์รูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่ BET จะเป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กและขนาดกลาง จะเห็นได้ว่าค่าความคลาดเคลื่อนของ BET จะมีค่าเข้าใกล้ 1 มากกว่า ดังนั้นจึงบอกได้ว่า BET สามารถที่จะทำนายไอโซเทิร์มนี้อได้ดีกว่า ดังนั้นจึงสรุปจากวิธีการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ได้ว่าพื้นที่ผิวของการดูดซับด้วย ( $A_{BET}$ ) เท่ากับ  $302.7 \text{ m}^2/\text{g}$

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าพารามิเตอร์สำหรับสมการแลงมัวร์และ BET

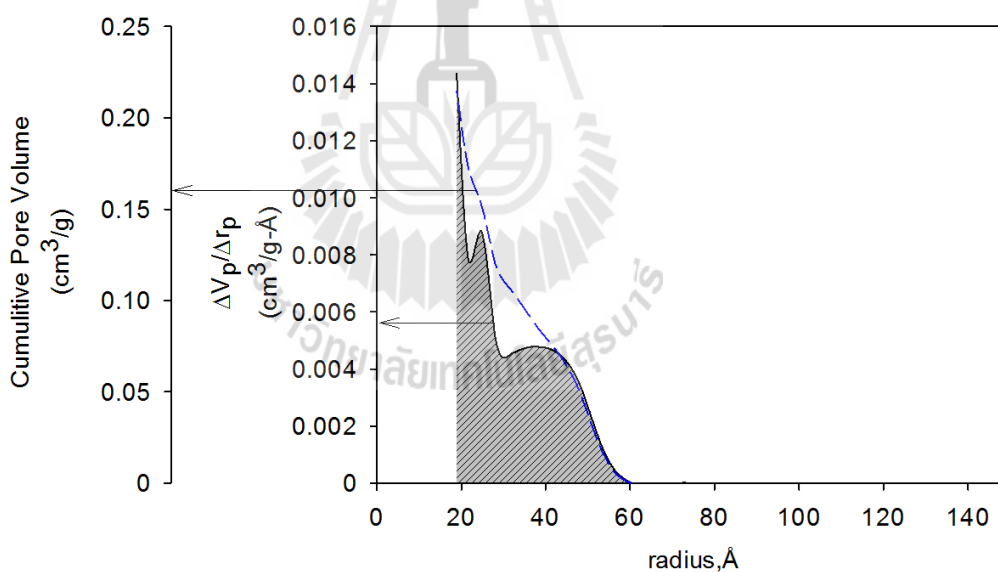
	จุดตัดแกน y	ความชัน	R-squared	Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Vm (mol/g)
แลงมัวร์	0.00003	0.0132	0.9975	330.0	0.003382
BET	0.00002	0.0144	0.9994	302.7	0.003105

#### 4.4.2 ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดกลางด้วยวิธี BJH

ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดกลางด้วยวิธี BJH ใช้ไอโซเทิร์มของการดูดซับในโตรเจนในช่วงของการคายซับ ที่ความดันสัมพัทธ์ตั้งแต่ความดันเข้าใกล้ความดันอิ่มตัว จนถึงที่ความดันสัมพัทธ์มีค่าเท่ากับ 0.4 ซึ่งเป็นช่วงของการเปลี่ยนจากการดูดซับภายในรูพรุนขนาดเล็กมาเป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดใหญ่ ซึ่งในที่จุดนี้จะเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดปรากฏการณ์ควบแน่นภายในรูพรุน (capillary condensation) เกิดขึ้น ซึ่งได้แสดงผลการคำนวณการกระจายขนาดของรูพรุนด้วยวิธี BJH แบบรูพรุนแบบแผ่นขนาน ในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการคำนวณการกระจายขนาดของรูพรุนด้วยวิธี BJH แบบรูพรุนแผ่นขนาน

Relative Pressure	Volume	film thickness	Core radius	$\Delta S_p$	$\Delta V_p$	Cum. Pore Volume	$\Delta V_p/\Delta r_p$	$\Delta S_p/\Delta r_p$	$\bar{r}_p$	$\Delta V_p/\Delta r_p$
(x)	[ $V_D$ , cm <sup>3</sup> /g]	[t,nm]	[ $r_c$ , nm]			[ $V_p$ , cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g-nm]		Å	[cm <sup>3</sup> /g-Å]
0.9977	189.2	4.603	420.1	0						
0.9317	187.0	1.464	13.5	0.031	0.0034	0.0034	0.000	7.52E-05	2198	0.00000
0.8774	186.7	1.193	7.3	0.099	0.0006	0.0040	0.000	0.015269	117	0.00001
0.8275	186.4	1.054	5.0	0.183	0.0007	0.0046	0.000	0.076304	73	0.00003
0.7988	185.0	0.996	4.3	1.150	0.0033	0.0079	0.004	1.347898	57	0.00038
0.7530	170.7	0.921	3.4	14.460	0.0345	0.0424	0.036	15.07662	48	0.00360
0.6906	154.0	0.843	2.6	21.404	0.0413	0.0837	0.048	24.73642	39	0.00477
0.6411	145.0	0.793	2.1	13.724	0.0218	0.1055	0.045	28.4922	32	0.00454
0.6043	139.0	0.761	1.9	10.438	0.0146	0.1201	0.051	36.62171	28	0.00513
0.5459	127.0	0.716	1.6	25.887	0.0320	0.1522	0.088	71.26456	25	0.00882
0.4942	119.0	0.680	1.4	18.670	0.0202	0.1724	0.078	72.26702	22	0.00782
0.4216	104.4	0.636	1.1	44.631	0.0422	<u>0.2145</u>	0.143	151.8197	19	0.01434



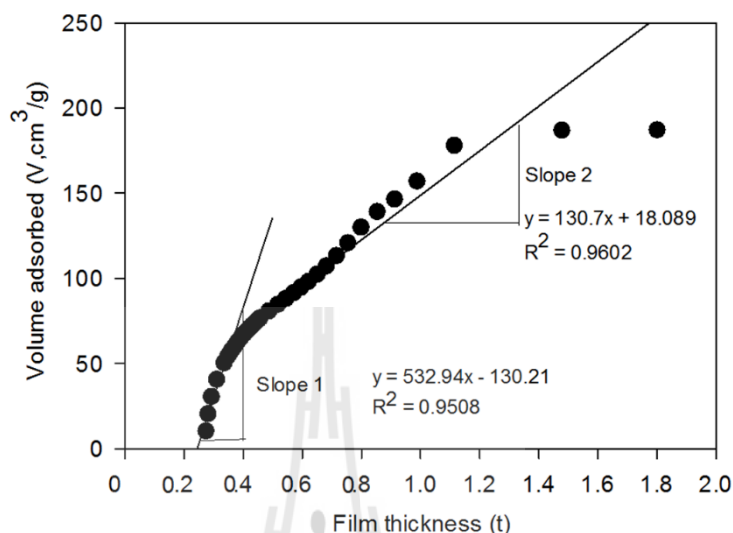
รูปที่ 4.3 การกระจายขนาดของรูพรุนแผ่นขนานโดยวิธี BJH แสดงในรูปของปริมาตรสะสม

ใหญ่กว่าขนาด ( $V_p$ ) และปริมาตรต่อช่วงขนาด ( $\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$ )

จากรูปที่ 4.3 แสดงการกระจายขนาดรูพรุนในช่วงของรูพรุนขนาดกลาง (รัศมี >20 Å) พบว่ามีกระจายรูพรุนอยู่ในช่วง 20 – 55 Å ซึ่งอยู่ในช่วงของรูพรุนขนาดกลาง และจากวิธี BJH สามารถหาปริมาตรรูพรุนได้จากปริมาตรการสะสมในรูพรุนขนาดต่างๆ ได้เท่ากับ 0.2145 cm<sup>3</sup>/g คูได้จากตารางที่ 4.2 คอลัมน์ที่ 7 ซึ่งจะเป็นสะสมปริมาตรในรูพรุน



#### 4.4.3 ปริมาณและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี t-plot



รูปที่ 4.4 แสดงปริมาณการดูดซับเทียบกับความหนาของชั้นฟิล์มโดยวิธี t-plots

จากรูปที่ 4.7 สามารถหาความชัน 1 และ 2 ตามสมการที่แสดงนำมาหาพื้นที่ผิวของการดูดซับภายในรูพรุนขนาดเล็กและหาปริมาณการดูดซับภายในรูพรุนต่อไปได้ว่า

$$A_{\text{external}} = 201.5 \text{ m}^2/\text{g}$$

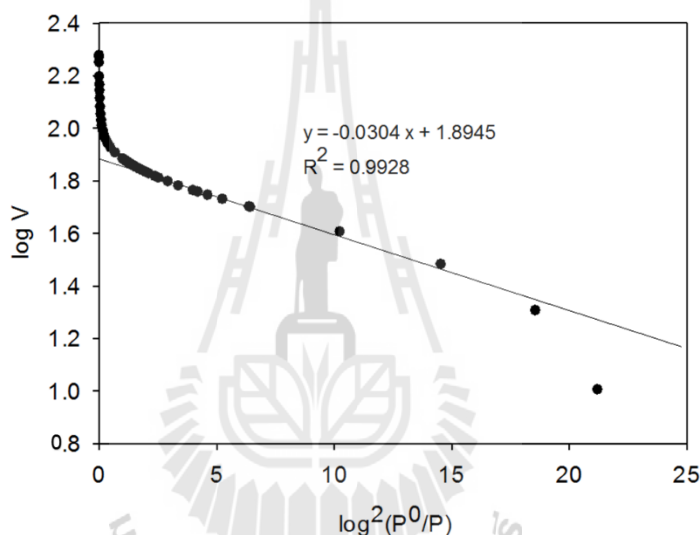
$$V_{\text{mic}} = 0.028 \text{ cm}^3/\text{g}$$

จากรูปที่ 4.7 เห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงกราฟในเกิดขึ้นที่ความหนาของชั้นฟิล์มที่ 0.35 nm นั่นก็คือแสดงความหนาของชั้นฟิล์มขนาดของรูพรุนขนาดกลางขึ้นไป ซึ่งจะพบได้กับแก้วพรุนชนิด MCM-41 หรือ mesoporous SiO<sub>2</sub> โดยลักษณะรูปร่างของกราฟที่เกิดขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟทั่วไปของ Lecloux and Pirard (1979) แล้ว มีความไม่สอดคล้อง เนื่องจาก t-plot นั้นมีสมมุติฐานจากรูปร่างที่เป็นอุดมคติ ซึ่งอ้างอิงจากวัสดุดูดซับที่ไม่มีรูพรุนจะมีลักษณะกราฟเป็นเส้นตรงที่มีการระบุชัดเจนถึงวัสดุดูดซับที่มีส่วนประกอบพื้นฐานที่แตกต่างกัน ในความจริงนั้นยังไม่สามารถเชื่อได้ว่าการวิเคราะห์ได้นั้นถูกต้อง (Storck, Bretinger, & Maier, 1998) จึงต้องใช้วิธีอื่นร่วมด้วย

#### 4.4.4 ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็กด้วยสมการ

##### Dubinin-Radushkevich (DR)

จากรูปที่ 4.5 DR- plot ในช่วงที่ความดันสัมพัทธ์ที่ความดันต่ำ จะมีช่วงของความชันที่ค่อนข้างแตกต่างในช่วงของการดูดซับที่รูพรุนขนาดกลาง ดังนั้นที่รูปจึงเห็นเป็นเส้นกราฟที่หักลง ซึ่งแตกต่างในช่วงของกราฟกลางๆ ที่มีความชันค่อนข้างคงที่ ดังนั้นในส่วนที่มีความเป็นเส้นตรงมากที่สุด จึงนำมาคำนวณหาปริมาตรรูพรุน และในช่วงกราฟที่เข้าใกล้แกน y กราฟมีลักษณะโค้งขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องมาจากการปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุนเกิดขึ้น



รูปที่ 4.5 DR – plot สำหรับการดูดซับ  $N_2$  ที่ 77 K

จากการคำนวณหาได้ค่าดังนี้

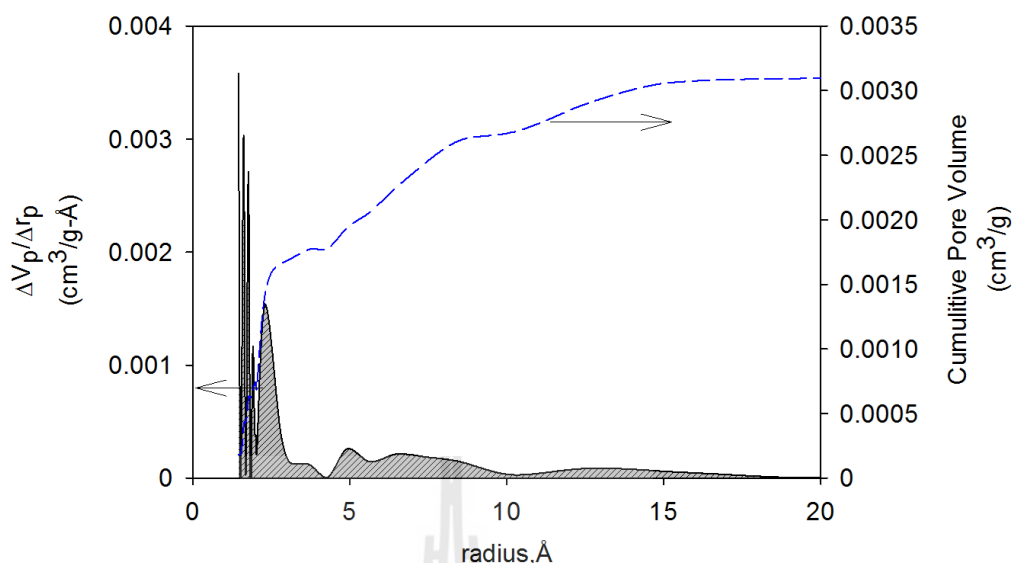
$$E_0 = 10.983 \text{ kJ/mol}$$

$$V_{\text{mic}} = 0.1239 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$A_{\text{mic}} = 348.6 \text{ m}^2/\text{g}$$

#### 4.4.5 ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี MP

แปลงข้อมูลไอโซเทอรั่มการดูดซับ ให้อยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับของของเหลวในรูพรุน และความหนาของชั้นฟิล์มการดูดซับ ด้วยวิธีของ Mikhail, Brunauer, and Bodor (1968) จากนั้นหาพื้นที่ผิวที่ยังไม่ถูกใช้ไปในการดูดซับที่ความดันต่างๆ จากค่าความชันของกราฟที่ t ใดๆซึ่งนำไปสู่การคำนวณหาปริมาตรของรูพรุนช่วงขนาดต่างๆได้



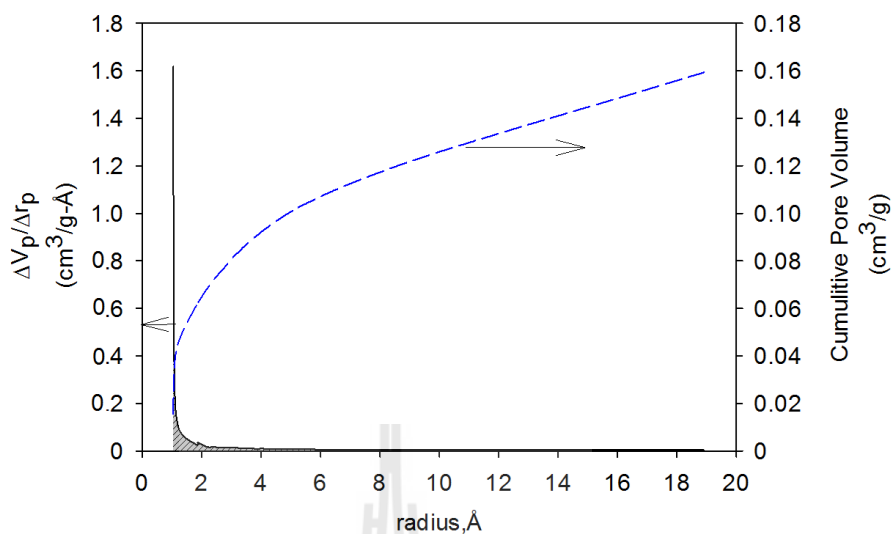
รูปที่ 4.6 ผลการคำนวณการกระจายขนาดรูพรุนและปริมาตรของสารดูดซับโดยวิธี MP

จากรูปที่ 4.6 แสดงผลการคำนวณการกระจายขนาดด้วยวิธี MP พบว่าที่พีคในช่วงที่รูพรุนเท่ากับ 1.5 Å จากนั้นเกิดขึ้นที่รูพรุนที่ 2 Å แต่ในช่วงพีคที่รูพรุน 3-10 Å ยังคงเป็นช่วงการกระจายพีคที่ไม่กว้างมาก แต่มีแอมพลิจูดที่ต่ำ และสามารถเห็นได้จากปริมาณการดูดซับสะสมของรูพรุนขนาดเล็ก (เส้นปะ) ที่มีค่าเท่ากับ 0.0032 cm<sup>3</sup>/g

#### 4.4.6 ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี

##### Horvath – Kawazoe (HK)

แบบจำลองของ HK (HORVÁTH & KAWAZOE, 1983) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของความดันสัมพัทธ์ ( $P/P^0$ ) กับรัศมีของรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งถูกอธิบายด้วยศักย์พลังงานการดูดซับภายในรูพรุนขนาดเล็ก (Roque-Malherbe, 2000) ข้อมูลไอโซเทิร์มได้มาจากการหาปริมาตรของการเติมเต็มภายในรูพรุนขนาดไมโคร ที่มีความดันสัมพัทธ์น้อยกว่า 0.01 ที่สามารถนำมาวัดค่าได้อย่างน่าเชื่อถือ อย่างไรก็ตามก็ดีแบบจำลองของ HK ชิดจำกัดที่ว่าการสร้างแบบจำลองมาจากแผ่นขนาน (slit model) และถูกนำเสนอด้วยตัวดูดซับที่เป็นแบบคาร์บอนโมเลกุลล่าซีฟ และซีโอไลต์ที่มีองค์ประกอบของออกไซด์และอะลูมิเนียมฟอสเฟต ซึ่งโมเดลนี้ได้ตัดผลของความโค้งของตัวดูดซับที่มีต่อการดูดซับ และไม่มีการแยกพารามิเตอร์สำหรับตัวดูดซับที่มีพื้นผิวแบบเรียบกับข้อสันฐาน อย่างไรก็ตามก็ดีมีหลายกระบวนการในการวิเคราะห์หาขนาดรูพรุนขนาดเล็กที่มีประสิทธิภาพ แต่ควรระวังว่ากำลังรายงานผลนั้นมากจากวิธีการอะไร ดังนั้นแล้วพรุนก็ยังคงต้องหาหลายๆวิธีการที่เหมาะสมในหาคุณสมบัติของตัวดูดซับชนิดนี้



รูปที่ 4.7 การกระจายขนาดของรูพรุนโดยวิธี HK

จากรูปที่ 4.7 แสดงการกระจายรูพรุนขนาดเล็กในช่วงที่ 1 - 2 Å ซึ่งเกิดในช่วงรูพรุนขนาดเล็ก ปริมาตรการดูดซับรวมเท่ากับ  $0.159 \text{ cm}^3/\text{g}$  วิธีการ HK นั้นสามารถใช้กับตัวดูดซับซิลิกาที่เป็นรูพรุนขนาดกลาง ตัวอย่างเช่น Na-Y, Na-ZSM-5, AMM-Si, mesoporous  $\text{SiO}_2$ , และ MCM-41 สำหรับการวัดการกระจายรูขนาดขนาดเล็กได้ซึ่ง HK นั้น สามารถที่จำแนกปริมาณการดูดซับสูงสุดของตัวดูดซับชนิดนี้ออกจากกันได้ดีกว่า t-plot ที่ควรจะมีคามผิดพลาดเกิดขึ้น (Storck et al., 1998)

#### 4.5 สรุปผลการทดลอง

จากไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ที่อุณหภูมิเท่ากับ 77 K เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจากแลงมัวร์ได้ค่าเท่ากับ  $330.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ส่วนจากวิธี BET ได้เท่ากับ  $302.7 \text{ m}^2/\text{g}$  ทั้ง 2 วิธีนี้พบว่ามีค่าแตกต่างกันเนื่องจากแต่ละวิธีมีความเหมาะสมของขนาดของรูพรุนและโครงสร้างรูพรุน จากการดูดซับแก๊พอรุนด้วยไนโตรเจน จะได้ว่า BET สามารถที่จะอธิบายกลไกการดูดซับได้ดีกว่าแลงมัวร์ ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณและการกระจายขนาดรูพรุนขนาดกลางด้วยวิธี BJH ได้ปริมาณรูพรุนรวมเท่ากับ  $0.2145 \text{ cm}^3/\text{g}$  และมีการกระจายขนาดรูพรุน 20-55 Å ส่วนการหาปริมาณรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธีต่างๆทั้ง t-plot, DR, MP, และ HK มีค่าปริมาณขนาดรูพรุนเท่ากับ  $0.028 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0.1239 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0.0032 \text{ cm}^3/\text{g}$ , และ  $0.159 \text{ cm}^3/\text{g}$  ตามลำดับ เมื่อเทียบปริมาณรูพรุนขนาดเล็กกับรูพรุนขนาดกลางแล้ว พบว่าแก๊พอรุนนั้นเป็นตัวดูดซับเป็นรูพรุนขนาดกลาง ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยวิธี BET จากการวิเคราะห์ส่วนประกอบของตัวดูดซับแล้วเลือกใช้ผลึกของ  $\text{SiO}_2$  ในการใช้เป็นแบบจำลองของผนังของแข็งในการจำลองการดูดซับด้วยคอมพิวเตอร์

#### 4.6 รายการอ้างอิง

- ตั้งสถิตย์กุลชัย, ช. (2554). *กระบวนการดูดซับสาร*. นครราชสีมา : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. (โครงการตำราเฉลิมพระเกียรติ ๘๔ พรรษา พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัว)
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, 62(7), 1723-1732.
- Dollimore, D., & Heal, G. (1964). An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. **Journal of Applied Chemistry**, 14(3), 109-114.
- HORVÁTH, G., & KAWAZOE, K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 16(6), 470-475.
- Lecloux, A., & Pirard, J. (1979). The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids. **J Colloid Interface Sci**, 70(2), 265-281.
- Maier, W. F., Tilgner, I. C., Wiedorn, M., & Ko, H. C. (1993). Preparation and characterization of microporous metal oxides. **Advanced Materials**, 5(10), 726-730.
- Mikhail, R. S., Brunauer, S., & Bodor, E. (1968). Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores. **J Colloid Interface Sci**, 26(1), 45-53.
- Puri, B. R., & Bansal, R. (1965). Iodine adsorption method for measuring surface area of carbon blacks. **Carbon**, 3(3), 227-230.
- Roque-Malherbe, R. (2000). Complementary approach to the volume filling theory of adsorption in zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, 41(1), 227-240.
- Storck, S., Bretinger, H., & Maier, W. F. (1998). Characterization of micro-and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, 174(1), 137-146.
- Wade, W., & Hackerman, N. (1960). Heats of immersion. IV. The alumina-water system-variations with particle size and outgassing temperature. **The Journal of Physical Chemistry**, 64(9), 1196-1199.

## บทที่ 5

### การดูดซับแก๊สและความร้อนไอโซเทียร์ของการดูดซับแก๊ส ภายในซิลิกาพอร์นที่พื้นผิวจัดเรียงตัวเป็นผลึกสมบูรณ์

#### 5.1 บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในโตรเจน และอาร์กอน ด้วยซิลิกาพอร์น โดยการสร้างแบบจำลองระดับโมเลกุลด้วยวิธีมอนติคาร์โล (Monte Carlo) เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับแก๊สภายในรูพอร์น ในการจำลองโครงสร้างแก้วพอร์นจะถูกจำลองให้แต่ละโมเลกุลของผลึกซิลิกอนไดออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) บนผนังแต่ละด้านจะจัดเรียงตัวกันด้วยโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอล มีผนังของรูพอร์นสองด้านขนานกันและมีระยะห่างระหว่างผนังทั้งสองด้านเท่ากับความกว้างของรูพอร์น การศึกษานี้จะศึกษาผลของขนาดของความกว้างระหว่างแผ่นขนานที่ต่างกันต่อปริมาณการดูดซับแก๊สแต่ละชนิด การจำลองด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จำลองด้วยโครงสร้างเป็นเส้นตรง แบบมีศูนย์กลางเลนาร์ด์โจน 3 ศูนย์กลาง (3-centered Lennard Jones) ในโตรเจนมีลักษณะเป็นเสมือนคัมเบล มีประจุลบทั้ง 2 ข้าง และรักษาสภาพประจุ ด้วยประจุบวกอยู่ที่ตรงกลางของโมเลกุล อาร์กอนมีลักษณะเป็นทรงกลมอะตอมเดี่ยว ไม่มีประจุ ผลการทดลองพบว่าไอโซเทียร์การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆเมื่อความดันเพิ่มขึ้น และปริมาณการดูดซับขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิของการดูดซับเพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณการดูดซับลดลง ขณะที่การดูดซับแก๊สในโตรเจนและอาร์กอนพบว่าที่ความกว้างรูพอร์นมีผลต่อการดูดซับแก๊ส เมื่อความกว้างลดลง ปริมาณการดูดซับก็ลดลงด้วย ดังแสดงได้ด้วยไอโซเทียร์การดูดซับ ตลอดจนความร้อนไอโซเทียร์ของการดูดซับ

## 5.2 บทนำ

ที่ผ่านมา มีนักวิจัยส่วนหนึ่งได้อธิบายกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุล ด้วยการจำลองการดูดซับด้วยคอมพิวเตอร์ เช่นการจำลองการดูดซับไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์โดยการสมมติให้พื้นผิวถ่านเป็นพื้นผิวกราฟีนแบบแผ่นขนานซึ่งมีความยาวไม่จำกัด (D. Do & Do, 2002) ตลอดจนการสร้างพื้นผิวซิลิกาแบบแผ่นขนาน (Yang & Yue, 2007) แล้วคำนวณพลังงานศักย์ระหว่างอะตอมและอะตอมในการดูดซับ โดยมีส่วนประกอบของแบบจำลองได้แก่ แบบจำลองของไหล แบบจำลองของแข็ง และใช้หลักการมอนติคาร์โล ในการสุ่มตัวอย่างโมเลกุลของไหลในการดูดซับบนพื้นผิวของแข็ง ซึ่งถูกแสดงในรูปไอโซเทิร์มการดูดซับ

วัสดุตัวดูดซับมีมากมาย ดังนั้นผู้วิจัยหลายๆท่าน ได้ศึกษาแบบจำลองที่สามารถอธิบายกลไกการดูดซับกับการทดลองจริงได้ เช่น การจำลองลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ ด้วยโครงสร้างที่ซับซ้อนของซิลิกาแบบ DD3R (Kuhn et al., 2009) หรือ การจำลองโครงสร้างของซีโอไลต์ ด้วยโครงสร้างของผลึกซิลิกา (silicalite-1) ที่มีลักษณะเป็นท่อทั้งแบบตรงผสมกับแบบซิกแซก (Vlugt, Krishna, & Smit, 1999) สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแก้วพรุน ยังมีผู้ศึกษาก่อนข้างน้อย ทั้งโครงสร้างอย่างง่าย หรือ โครงสร้างที่ซับซ้อนมาก วัสดุแก้วพรุนนั้นมีก่อนข้างหลากหลาย ดังนั้นการที่จะหาลักษณะแบบจำลองแก้วพรุนที่สามารถอธิบาย โครงสร้างที่แท้จริงของแก้วพรุนได้นั้นค่อนข้างยาก งานวิจัยนี้จึงสมมติให้แก้วพรุนมีโครงสร้างแบบช่อง (slit) มีผนังสองด้านขนานกันโดยผนังแต่ละด้านมีลักษณะของหน่วยย่อยเซลล์ที่เหมือนกัน คือรูปทรงพีระมิดทรงสี่หน้าของผลึกซิลิกอนเตตระออกไซด์ที่สมบูรณ์เพื่อเป็นตัวแทนของโครงสร้างอสังฐาน ในการดูดซับแก๊สต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน

ในงานวิจัยก่อนหน้าเป็นการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในซิลิกาได้ใช้แบบจำลองของซิลิกาแบบแผ่นขนานซึ่งจัดเรียงตัวเป็นผลึก  $\text{SiO}_4$  (Yang & Yue, 2007) โดยใช้ในการคำนวณแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของผลึก ( $\text{SiO}_4$ ) กับโมเลกุลของของไหล ( $\text{CO}_2$ ) แต่ละโมเลกุล อย่างไรก็ตาม โมเลกุลของ  $\text{CO}_2$  ได้จำลองเป็นแบบทรงกลม และการคำนวณแรงระหว่างโมเลกุลโดยใช้สมการพลังงานศักย์ของเลนาร์ด์-โจน 12-6 เพียงอย่างเดียว จากผลการเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์กับผลการทดลองยังสอดคล้องกันไม่มากนัก นอกจากนั้นมีหลายๆวิจัยที่เมื่อนำผลการจำลองการดูดซับบนแบบจำลองซิลิกาพรุนอย่างง่ายพบว่าไม่สามารถอธิบายได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะแสดงการใช้สมมติฐานของโครงสร้างซิลิกาพรุนอย่างง่ายในการดูดซับแก๊สและนำผลการจำลองมาเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ซึ่งจะแสดงอยู่ในบทที่ 7

### 5.3 การจำลองแบบจำลองระดับโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์โดยวิธีมอนติคาร์โล

สำหรับระเบียบวิธีการสำหรับทำการทดลอง ได้พูดถึงในบทที่ 3 ซึ่งจะแสดงวิธีการทำแบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ ประกอบไปด้วย ตัวคูณซ้ำ ตัวถูกคูณซ้ำ และวิธีการมอนติคาร์โล ในหัวข้อนี้ส่วนวิธีการมอนติคาร์โลได้มาจากหัวข้อที่ 3.3 และตัวถูกคูณซ้ำได้ที่หัวข้อ 3.1 แต่ในบทนี้แสดงให้เห็นคือลักษณะของตัวคูณซ้ำที่มีรูปร่างเป็นแบบแผ่นขนาน ซึ่งจะพุดรายละเอียดต่อไปในหัวข้อถัดไป

#### แบบจำลองของแข็ง

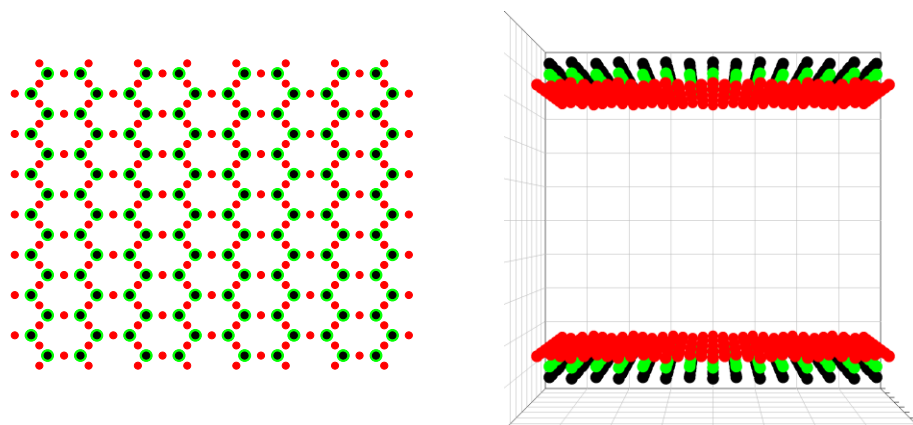
แบบจำลองของวัสดุแก้วพูนสมมติให้ผนังทั้งสองด้านของรูพูนของซิลิกาขนานกันและมีระยะห่างระหว่างผนังทั้งสองด้านเท่ากับความกว้างของรูพูน โดยที่ผนังแต่ละด้านจะจัดเรียงตัวตาม โครงสร้างผลึกของซิลิกอนเตตระออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบรูปทรงพีระมิดสี่หน้า มีซิลิกอนอะตอมเป็นจุดศูนย์กลางของโครงสร้างและถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนสี่อะตอมทั้ง 4 มุมของทรงสี่หน้ากระจายตัวบนผนังของของแข็งและมีประจุเป็นลบ ในขณะที่ซิลิกอนอะตอมมีประจุเป็นบวก ระยะห่างระหว่างออกซิเจนอะตอม เท่ากับ  $3.06 \text{ \AA}$  และมีมุมระหว่าง O-Si-O เป็น  $147^\circ$  (Calero et al., 2004)

โดยแบบจำลองของแข็งนั้นมีที่ประสบผลสำเร็จและไม่ประสบผลสำเร็จสำหรับการทำแบบจำลองระดับโมเลกุล ให้เชื่อถือได้คือ ผลการทำแบบจำลองที่สามารถเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้ ในการศึกษาในข้อนำเสนอนี้ทั้งที่สำเร็จและไม่สำเร็จ เพื่อเป็นวิทยาทานกับผู้ที่ทำวิจัยท่านอื่น สำหรับการพิจารณาการสร้างแบบจำลองตัวคูณซ้ำของแข็ง โดยผู้ศึกษาแบ่งลักษณะของของแข็งและค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการทำแบบจำลองเป็น 3 แบบ ดังนี้

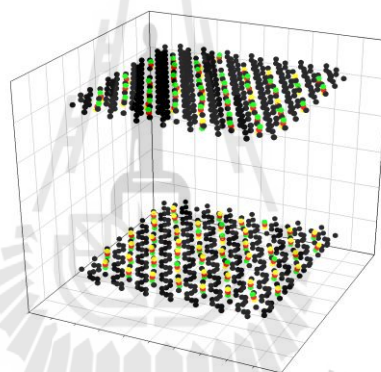
#### 5.3.1 แบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานแบบที่ 1

ด้วยแบบจำลองของแข็งแบบที่ 1 นั้นตามรูปที่ 5.1 มีลักษณะเป็นผลึกอย่างง่ายคล้ายกับลักษณะของแก้วที่เป็นผลึกซิลิกา (crystalline) และแสดงค่าพารามิเตอร์สำหรับของแข็งดังตารางที่ 5.1 การใช้แบบจำลองแบบนี้จะเห็นได้ว่าการคูณซ้ำของโมเลกุลของไหลจะไปอยู่รวมกันบริเวณวงแหวนได้มากดังเห็นได้ตามรูปที่ 5.2 เมื่อผู้ศึกษาได้เทียบผลของการทดลอง ดังรูปที่ 5.3 แสดงไอโซเทิร์มการคูณซ้ำ พบว่าเมื่อความดันต่ำๆนั้น เกิดการคูณซ้ำได้อย่างดีมาก ซึ่งไม่ใช่ลักษณะของตัวคูณซ้ำที่มีรูพูนขนาดกลาง ดังนั้นผู้ศึกษาจึงสรุปได้ว่าแบบจำลองของแข็งแบบที่ 1 นั้น มีลักษณะแบบจำลองที่ง่ายเกินไป โดยผู้ศึกษาได้พัฒนาลักษณะผลึกซิลิกาให้มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น

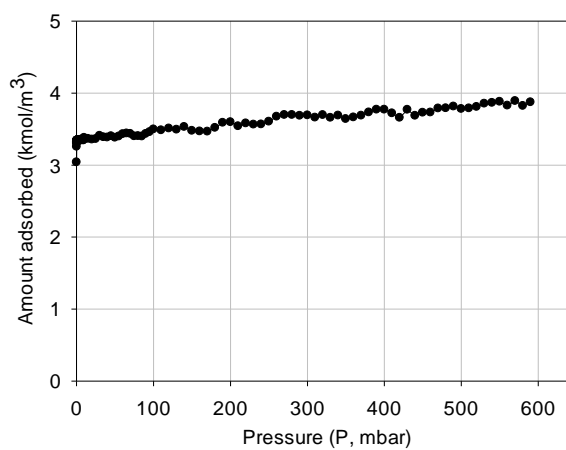




รูปที่ 5.1 แบบจำลองของแข็งแบบที่ 1 ออกซิเจน (ระนาบด้านในรูป)  
ซิลิคอน (ระนาบที่ 2) ออกซิเจน (ระนาบที่ 3)



รูปที่ 5.2 แสดง Snapshot ของการดูดซับด้วยแบบจำลองที่ 1  
ที่  $H=40\text{\AA}$   $T=283\text{K}$



รูปที่ 5.3 แสดงลักษณะไอโซเทอรัมด้วยแบบจำลองของแข็งแบบที่ 1

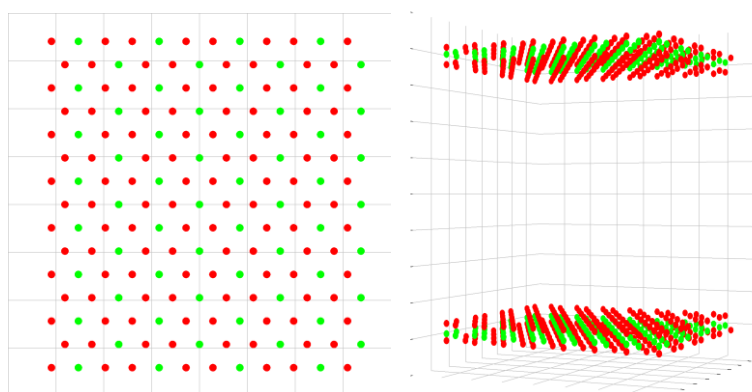
ตารางที่ 5.1 ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองของแข็งแบบที่ 1

อะตอม	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]	q [e]	อ้างอิง
Si (zeolite)	0.0	0.0	2.05	(Calero et al., 2004) for q
O (zeolite)	93.53	3.000	-1.025	(Pascual et al., 2003) for L-J

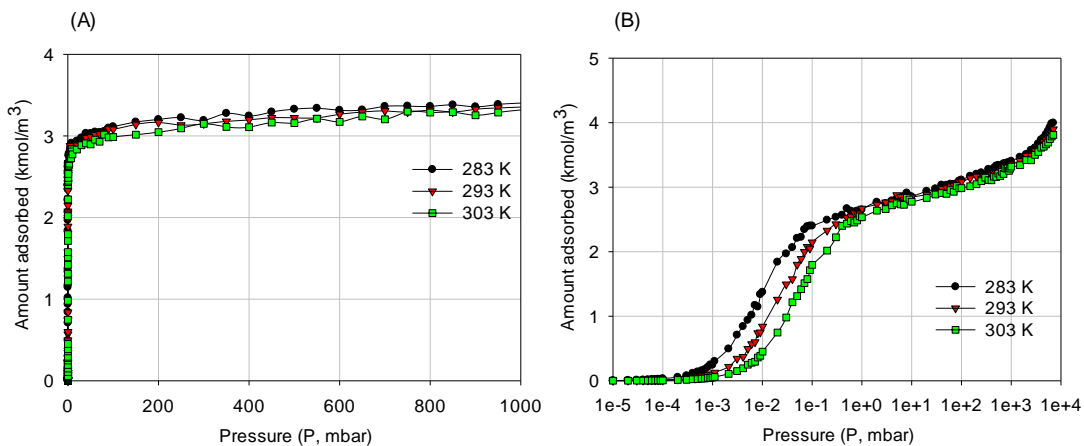
### 5.3.2 แบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานแบบที่ 2

ในแบบจำลองของแข็งแผ่นขนานแบบที่ 2 นี้ พัฒนาลักษณะผลึกซิลิกาให้มีลักษณะเป็นทรงสี่หน้า แต่มีความคล้ายคลึงกับโครงสร้างผลึกแร่ตาข่าย ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ถูกนำเสนอโดย N. Ketprasoet, C. Nimjaroen, C. Tangsathitkulchai, and Wongkoblap (2015) ลักษณะของแข็งเป็นดังตามรูปที่ 5.4 และแสดงค่าพารามิเตอร์สำหรับการศึกษาในแบบจำลองนี้ไว้ในตารางที่ 5.2 พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับ  $\text{CO}_2$  บนผลึก  $\text{SiO}_4$  ที่ขนาดความกว้างของรูพรุน 40 Å กับความดัน ที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยวิธีการ GCMC ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.5 (A) และ 4.5 (B) แบบเชิงเส้นและแบบซิมิล็อก ตามลำดับ จากกราฟจะเห็นได้ว่าที่ความดันต่ำๆ ปริมาณการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง อันเนื่องมาจากโมเลกุลของแก๊สค่อยๆ ถูกดูดซับเข้าไปภายในรูพรุน จากนั้นจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงการดูดซับอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการที่โมเลกุลได้ถูกดูดซับและจัดเรียงกันเป็นชั้นๆ ตามพื้นผิวของผนังของรูพรุนต่อการดูดซับโมเลกุลของแก๊สด้านในของรูพรุน

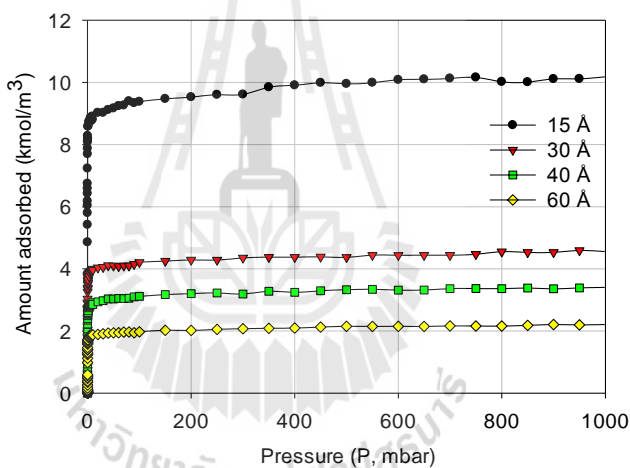
เมื่อพิจารณาที่ความดันเดียวกัน จะพบว่าที่อุณหภูมิ 283 K นั้นจะเกิดการดูดซับมากที่สุด และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณการดูดซับก็จะน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากการดูดซับ  $\text{CO}_2$  เป็นกระบวนการดูดซับทางกายภาพ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ปริมาณการดูดซับแก๊สก็ลดลงด้วย



รูปที่ 5.4 แบบจำลองของแข็งแบบที่ 2 : สีเขียว (ซิลิคอน) สีแดง (ออกซิเจน)



รูปที่ 5.5 ไอโซเทิร์มของการดูดซับภายในรูพรุนขนาด 40 Å ที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303 K สเกลแบบเชิงเส้น(A) และสเกลแบบเซมิล็อก (B)



รูปที่ 5.6 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สภายในรูพรุนขนาดต่างๆ

ตารางที่ 5.2 ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองของแข็งแบบที่ 2

อะตอม	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]	q [e]	อ้างอิง
Si (zeolite)	-	-	2.05	(Calero et al., 2004) for q
O (zeolite)	93.53	3.0	-1.025	(Pascual et al., 2003) for L-J

ไอโซเทิร์มการดูดซับ  $\text{CO}_2$  ในรูพรุนขนาดต่างๆกันที่อุณหภูมิ 283 K แสดงในรูปที่ 5.6 รูพรุนที่ใช้ในการจำลองการดูดซับนี้มีขนาด 15, 30, 40 และ 60 Å จากกราฟจะพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น การดูดซับโมเลกุลภายในรูพรุนก็เพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ความดันต่ำๆ การดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อความดันมากขึ้น ที่รูพรุนขนาด 15 Å ความสามารถในการดูดซับ  $\text{CO}_2$  มากกว่า เนื่องจากระยะห่างระหว่างผนังของรูพรุนขนาดเล็กจะมีแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวกับโมเลกุลตัวถูกดูดซับที่มาก ทำให้สามารถที่จะดูดซับแก๊สได้มากขึ้นตามไปด้วย

จากผลการทดลองที่ลักษณะของแข็งทั้ง 2 แบบในข้างต้นแล้ว ผู้ศึกษายังพัฒนาลักษณะของตัวดูดซับให้มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น หรือมีความเหมาะสมที่จะใช้ในการเป็นต้นแบบของแข็งเพื่อที่จะอธิบายพฤติกรรมของการดูดซับได้ ซึ่งจากข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการดังกล่าวไว้บนบทที่ 4 ในส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับผู้ศึกษา และไอโซเทิร์มที่ได้จากการจำลองการดูดซับด้วยแบบจำลอง ให้ลักษณะของกราฟไอโซเทิร์มการดูดซับที่คล้ายคลึงกัน เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ กล่าวคือ ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊ส  $\text{CO}_2$  ในซิลิกาพบพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับก็เพิ่มขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน แต่แบบจำลองจะแสดงปริมาณการดูดซับที่สูงกว่าจากการทดลองโดยสังเกตจากกราฟที่เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วที่ความดันต่ำๆ ในกรณีของแบบจำลอง เนื่องจากแรงกระทำระหว่างของแข็งกับแก๊สที่นำเสนอในการศึกษาครั้งนี้มีค่าสูง แสดงว่ามีความสามารถในการดูดซับที่ดี ซึ่งส่งผลให้ค่าความร้อนของการดูดซับ  $\text{CO}_2$  ที่ปริมาณการดูดซับน้อยๆ จากแบบจำลองจึงมีค่ามากกว่าค่าที่คำนวณได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้รูพรุนภายในแก้วพรุนที่ใช้ในการทดลองประกอบไปด้วยรูพรุนขนาดเล็กและกลางที่มีขนาดต่างๆกันและไม่สามารถจำแนกขนาดได้ ซึ่งอาจจะไม่เท่ากับขนาดรูพรุนที่ใช้ในแบบจำลอง ดังนั้นเพื่อให้การเปรียบเทียบที่ดีขึ้นจะต้องทำการจำลองการดูดซับที่รูพรุนขนาดต่างๆที่มากกว่านี้และหาค่าพารามิเตอร์ของ  $\text{SiO}_2$  ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการอธิบายปรากฏการณ์การดูดซับที่ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามแบบจำลองทั้ง 2 แบบนั้นสามารถช่วยอธิบายปรากฏการณ์การดูดซับของ  $\text{CO}_2$  ภายในแก้วพรุนได้ และผู้ศึกษาได้ศึกษาแบบจำลองของของแข็งต่อไป ในแบบจำลองของแข็งแบบที่ 3

### 5.3.3 แบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานแบบที่ 3

ในแบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานแบบที่ 3 ผู้ศึกษาคิดว่าของแข็งแบบที่ 2 นั้นมีโครงสร้างที่เหมาะสมแล้ว เพียงแต่ปริมาณการดูดซับในเริ่มต้นมีค่าค่อนข้างมาก มาจากค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ ผลของพารามิเตอร์มีผลต่อปริมาณการดูดซับ โดยหาพารามิเตอร์ที่เหมาะสมจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่ามีการใช้พารามิเตอร์ที่แสดงในตารางที่ 5.3 สำหรับการดูดซับด้วย

ตัวดูดซับที่มีส่วนประกอบของซิลิกา พบว่าค่าพารามิเตอร์ของเลนาร์ค โจนมีค่ามากกว่าแบบที่ 2 แต่ค่าประจุไฟฟ้ามีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าผลของประจุไฟฟ้าของตัวดูดซับของแข็งมีผลอย่างเห็นได้ชัด และผู้ศึกษาพบว่าพารามิเตอร์นี้เป็นพารามิเตอร์ที่เหมาะสมต่อไปในการทำวิจัยนี้ ดังนั้นผู้ศึกษาจึงใช้แบบจำลองของแข็งแบบที่ 3 เป็นตัวแทนของการจำลองซิลิกาพอร์แบบแผ่นขนานที่มีพื้นผิวเป็นระเบียบในการทำวิจัยต่อไปในหัวข้อที่เหลือ

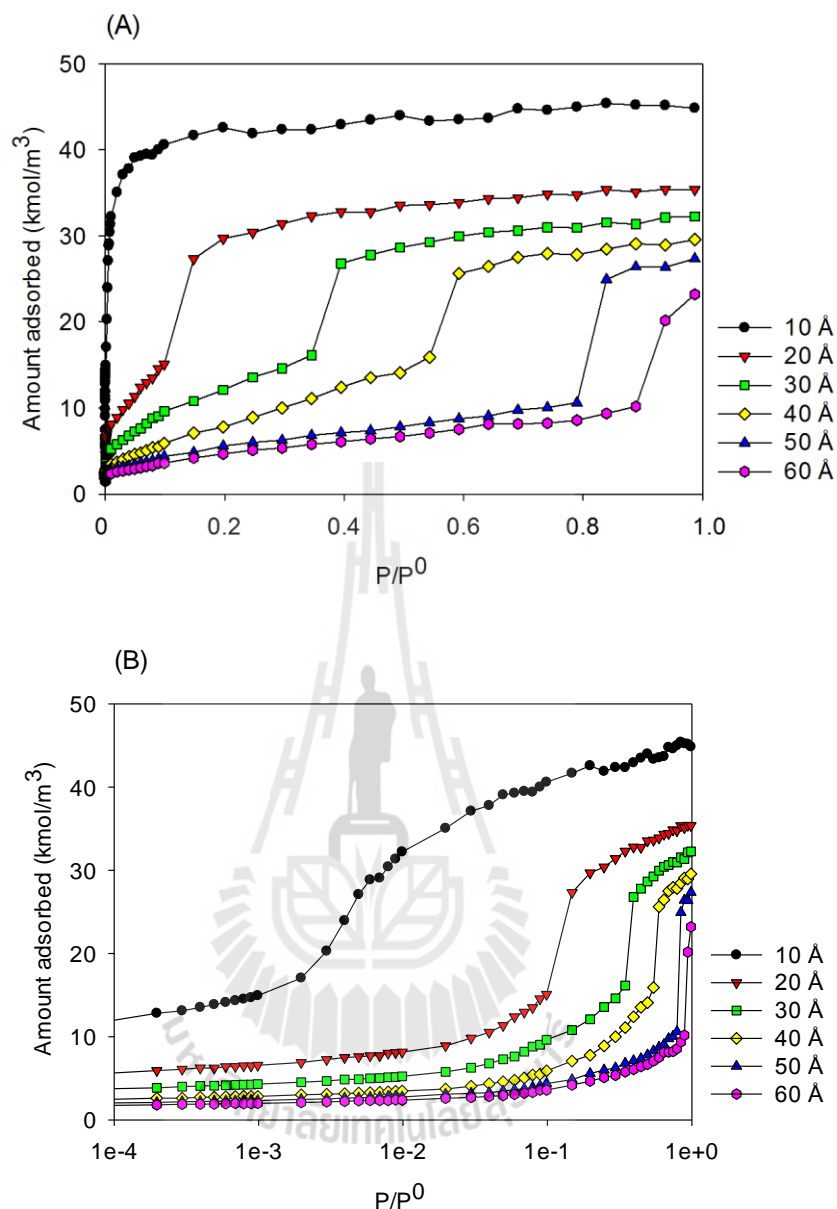
ตารางที่ 5.3 ค่าพารามิเตอร์สำหรับของแข็งแบบแผ่นขนาน

อะตอม	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]	q [e]
Si (zeolite)	0.0	0.0	0.18
O (zeolite)	185.0	2.708 (Koh, Montanari, (Yun, Düren, Keil, & Seaton, 2002)	-0.36 (Burchart, Bekkum, de Graaf, & Eelco, 1992) Nooney, Tahir, & Westacott, 1999)

## 5.4 ผลการทดลองและอภิปรายผล

### 5.4.1 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุล

ไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนในซิลิกาพอร์แบบแผ่นขนาน ดังที่แสดงในรูปที่ 5.7 (A) และ (B) แสดงให้เห็นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับก็เพิ่มขึ้นด้วย พฤติกรรมการดูดซับเป็นขั้นเดียว เกิดขึ้นที่ความกว้างรูพรุน 10 Å และเมื่อปริมาณการดูดซับสูงสุดที่ความดันอิ่มตัว มีค่าลดลงเมื่อความกว้างของรูพรุนเพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของการบรรจุสารถูกดูดซับนั่นเอง และที่ความกว้างรูพรุน 20 - 60 Å มีลักษณะของเส้นกราฟที่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างกะทันหัน แสดงพฤติกรรมเกิดการควบแน่นภายในรูพรุน (Capillary condensation) และเมื่อขนาดรูพรุนมากขึ้นลักษณะเส้นกราฟของการเปลี่ยนแปลงก็ลดลงหรือเปลี่ยนไปทางขวา และเมื่อความดันเข้าใกล้จุดอิ่มตัว เส้นกราฟไอโซเทิร์มจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอันเนื่องมาจากการเกิดปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุน ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่พบได้ในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลาง

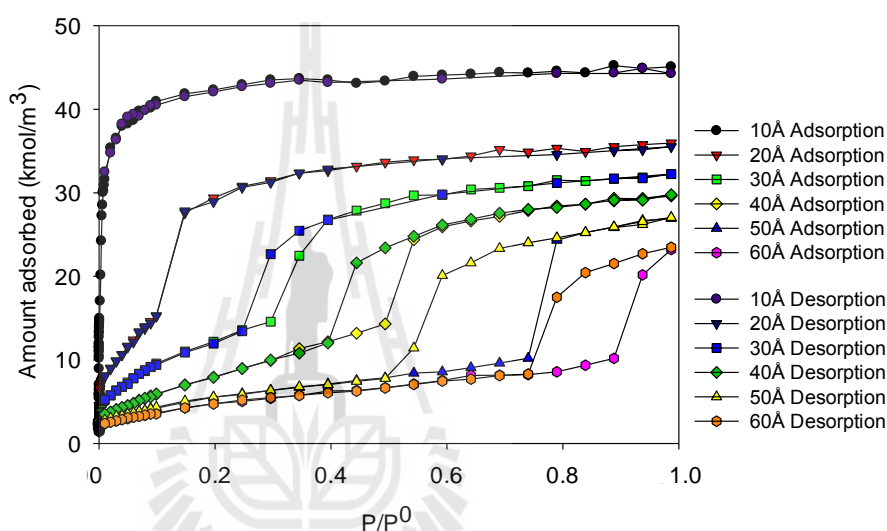


รูปที่ 5.7 แสดงการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซีลิกาพอรุนแบบแผ่นขนาน ด้วยสเกลธรรมดา (A) และสเกลเซมิล็อก (B)

จะเห็นลักษณะเด่นชัดกราฟสเกลล็อก ที่ความดันต่ำๆ ความสามารถในการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กจะมีมาก ซึ่งมาจากแรงดึงดูดของตัวดูดซับที่มีมาก เพราะบริเวณตัวดูดซับและโมเลกุลของไนโตรเจนอยู่ใกล้ ทำให้มีแรงในการดึงดูดตามไปด้วย

และสามารถแสดงได้ด้วยขั้นตอนการคายซับสารของไนโตรเจนภายในซีลิกาพอรุนที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ ดังแสดงได้ในรูปที่ 5.8 พบว่าปรากฏการณ์การเกิดฮิสเทอรีซิสลูปเกิดขึ้นในซีลิกาพอรุนที่มีขนาดรูพรุน 30 Å ขึ้นไป ขณะเดียวกันไม่พบในรูพรุนขนาด 10 และ 20 Å ซึ่งจะแสดง

พฤติกรรมนี้ด้วย Maddox et al.(1997) ศึกษาขั้นตอนการคายซับด้วยไนโตรเจนภายในแก้วพรุนที่อุณหภูมิ 77 K ค้นพบว่าขนาดรัศมีของรูพรุนที่จะเกิดฮิสเทอรีซิสอยู่ระหว่าง 28 – 32 Å และฮิสเทอรีซิสลูปมีลักษณะเป็นชนิด H2 ซึ่งพบได้ในตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลางโดยมีส่วนประกอบของซิลิกาและอลูมินอซิลิเกต (Sing and Ruth, 2004) และเมื่อขนาดรูพรุนลดลง ความกว้างของฮิสเทอรีซิสก็ลดลงด้วย เนื่องจากขนาดของรูพรุนเข้าใกล้รูพรุนวิกฤติของการดูดซับของไหลในรูพรุนที่มีพื้นที่จำกัด (Köhn and Fröba, 1999)



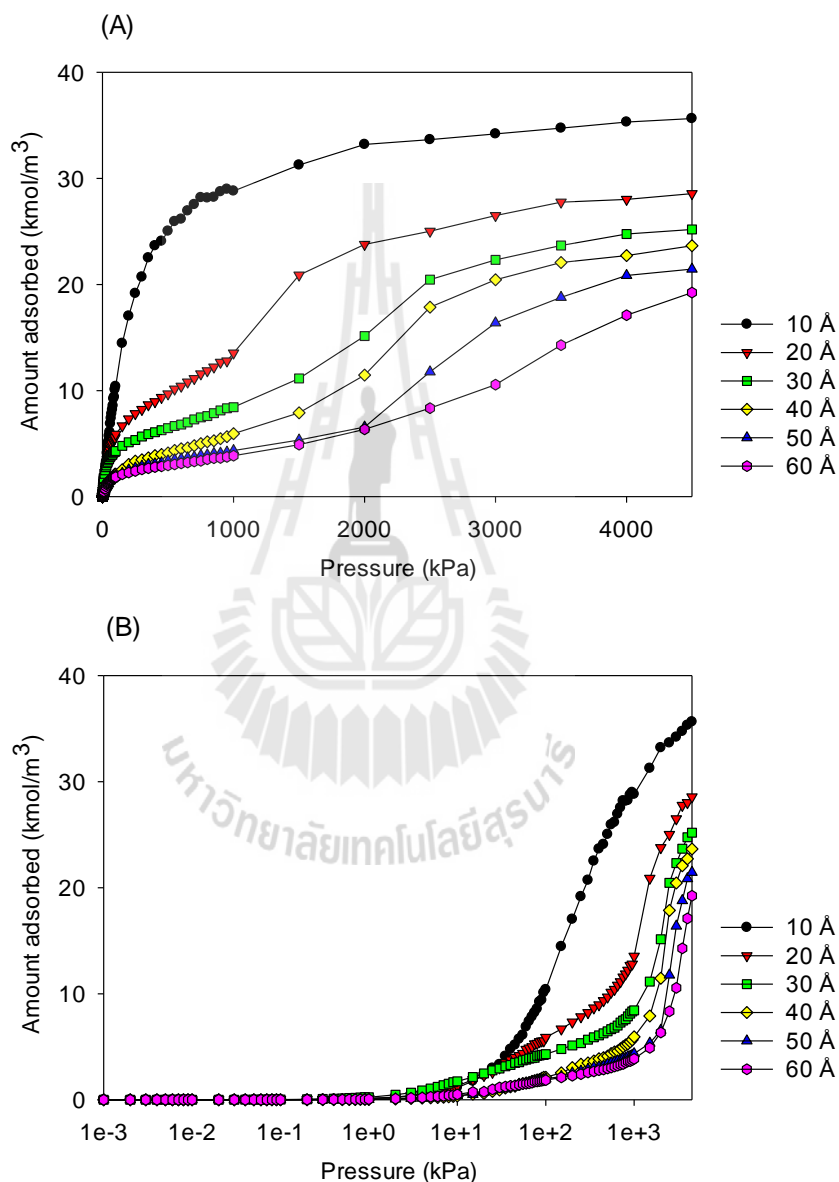
รูปที่ 5.8 แสดงการดูดซับและคายซับไนโตรเจนภายในซิลิกาพรุนขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 77K

#### 5.4.2 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุล

ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับ  $\text{CO}_2$  บนผลึก  $\text{SiO}_4$  ดังที่แสดงในรูปที่ 5.9 (A) และ (B) จากกราฟจะเห็นได้ว่าที่ความดันต่ำๆ ปริมาณการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง อันเนื่องมาจากโมเลกุลของแก๊สค่อยๆ ถูกดูดซับเข้าไปภายในรูพรุน จากการที่โมเลกุลได้ถูกดูดซับและเรียงตัวกันเป็นเสมือนชั้นเดียว ตามพื้นผิวของผนังของรูพรุนต่อการดูดซับโมเลกุลของแก๊สด้านในของรูพรุน

จากการไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไม่แสดงพฤติกรรม การเกิดการควบแน่นภายในรูพรุน แต่จะเป็นการเติมเต็มโมเลกุลภายในรูพรุนแทน เนื่องจากความสามารถในการแพร่ภายในรูพรุนของคาร์บอนไดออกไซด์มีสูง ทำให้สามารถที่จะไปเติมเต็มรูพรุนอื่นๆ ได้

เมื่อพิจารณาที่ความดันเดียวกัน จะพบว่าที่อุณหภูมิ 283K นั้นจะเกิดการดูดซับมากที่สุด และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณการดูดซับก็จะน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากการดูดซับ  $\text{CO}_2$  เป็นกระบวนการดูดซับทางกายภาพและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าพลังงานศักย์ระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับ  $\text{SiO}_2$  จะมีค่าลดลงทำให้การดูดซับแก๊สได้น้อยลงด้วย



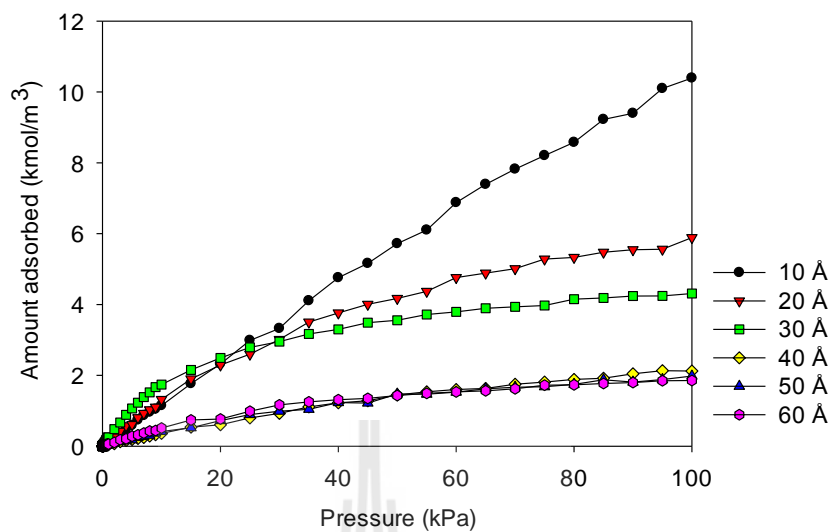
รูปที่ 5.9 (A) และ (B) ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สภายในรูพรุนขนาดต่างๆ ที่ความดันเข้าใกล้ความดันอิ่มตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $P^0$ ) ในสเกลแบบเชิงเส้น (A) และสเกลเซมิล็อก (B) ที่อุณหภูมิเท่ากับ 283K



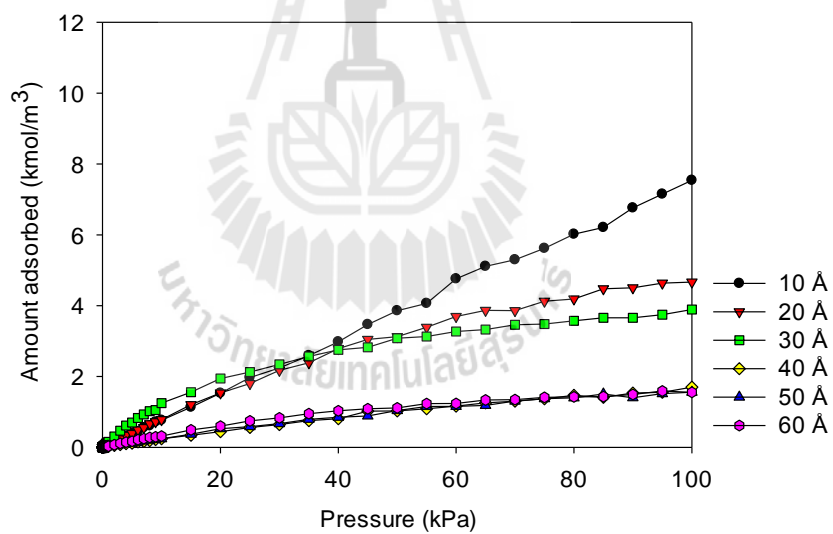
ไอโซเทิร์มการดูดซับ  $\text{CO}_2$  ในรูพรุนขนาดต่างๆกันที่อุณหภูมิ 283 K แสดงในรูปที่ 5.9 (A) และ (B) รูพรุนที่ใช้ในการจำลองการดูดซับนี้มีขนาด 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 Å แสดงการดูดซับตั้งแต่ความดัน 0.01 kPa ไปจนถึงความดันอิ่มตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จากกราฟจะพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น การดูดซับโมเลกุลภายในรูพรุนก็เพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ความดันต่ำๆ การดูดซับจะเพิ่มขึ้น และค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อความดันมากขึ้น เนื่องจากปรากฏการณ์การจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆตามผนังของซิลิกาพรุนและการควบแน่นเมื่อความดันเข้าใกล้ความดันอิ่มตัว ที่รูพรุนขนาด 10 Å ความสามารถในการดูดซับ  $\text{CO}_2$  มากกว่า เนื่องจากระยะห่างระหว่างผนังของรูพรุนขนาดเล็กจะมีแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวกับโมเลกุลตัวถูกดูดซับที่มาก ทำให้สามารถที่จะดูดซับแก๊สได้มากขึ้นตามไปด้วย

ในขณะที่ความดันต่ำแสดงที่ความดันตั้งแต่ 0.001 kPa ไปจนถึงความดันบรรยากาศ ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 283, 293 และ 303 K ดังที่แสดงในรูปที่ 5.10, รูปที่ 5.11, และ รูปที่ 5.12 ตามลำดับ พบว่าลักษณะของการดูดซับมีความคล้ายกัน เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับก็เพิ่มขึ้นด้วย สังเกตที่รูพรุนขนาด 10 Å มีลักษณะคล้ายเส้นตรง โดยที่ความดันเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นตาม ที่รูพรุนขนาด 20 Å, 30 Å มีลักษณะคล้ายไอโซเทิร์มชนิดที่ 2 ซึ่งแสดงถึงเป็นการดูดซับในรูพรุนขนาดกลาง โดยที่มีแรงดึงดูดจากการดูดซับที่ค่อนข้างแข็งแรง และที่รูพรุนขนาด 50 Å, 60 Å แสดงลักษณะการดูดซับเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างช้า คล้ายการดูดซับในรูพรุนขนาดใหญ่หรือเป็นการดูดซับบนพื้นผิว

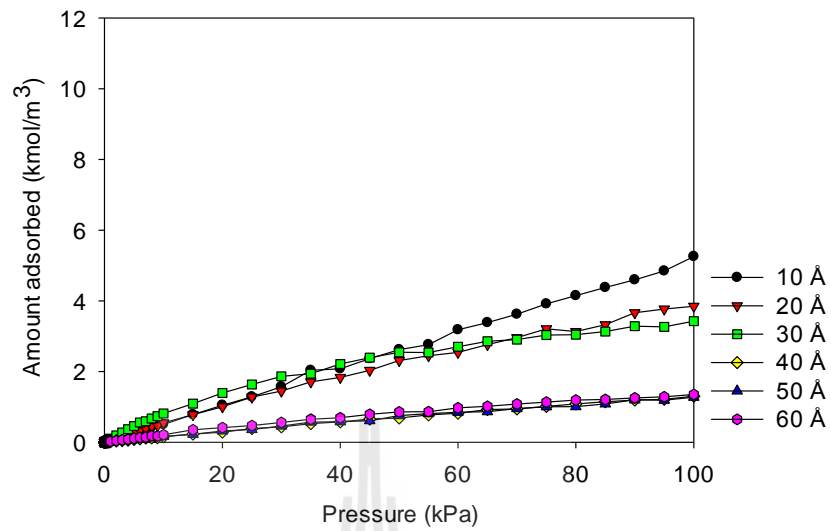
เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับในรูพรุนขนาด 10 Å, 30 Å ดังแสดงในรูปที่ 5.13 และ รูปที่ 5.14 ตามลำดับ พบว่าอุณหภูมิของที่ 283K, 293K, และ 303K ของการดูดซับมีผลต่อความสามารถในการดูดซับลดลงตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับลดลง เนื่องมาจากการดูดซับแก๊สบนซิลิกาพรุนเป็นการดูดซับแบบกายภาพหรือเกิดกระบวนการคายความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าพลังงานศักย์ระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับ  $\text{SiO}_2$  จะมีค่าลดลงทำให้การดูดซับแก๊สได้น้อยลงด้วย



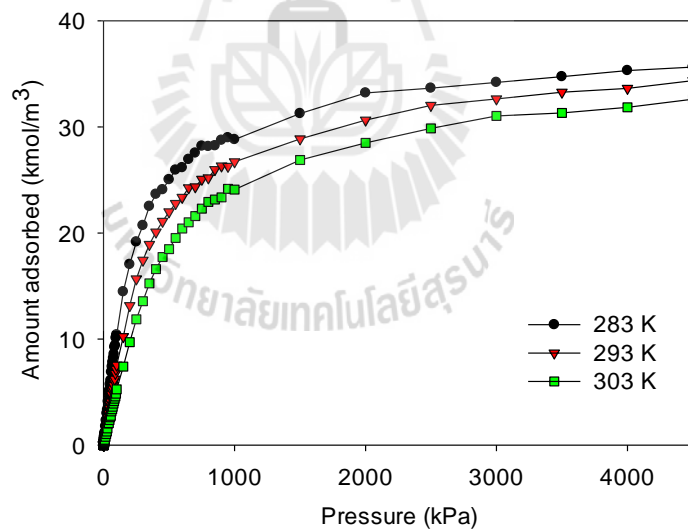
รูปที่ 5.10 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับที่ความดันต่ำ ในรูปพอร์ขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 283K



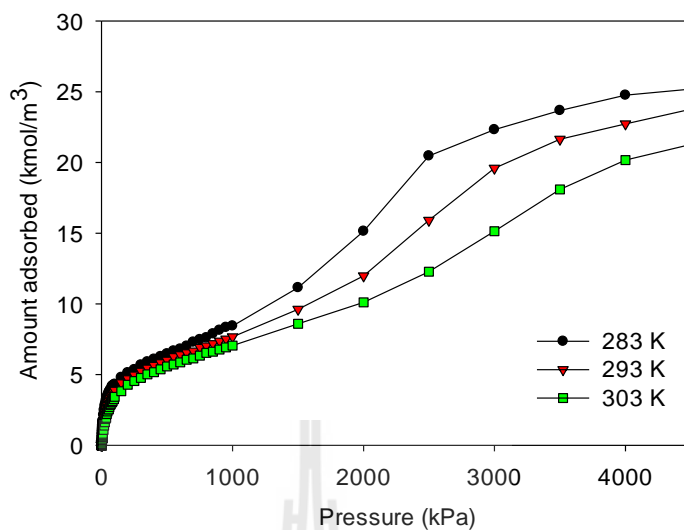
รูปที่ 5.11 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับที่ความดันต่ำ ในรูปพอร์ขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 293K



รูปที่ 5.12 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับที่ความดันต่ำ ในรูพรุนขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 303K



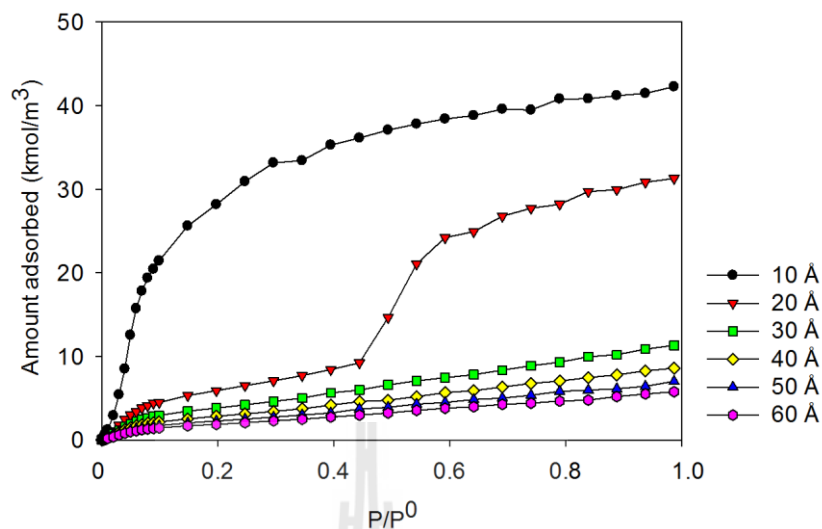
รูปที่ 5.13 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความกว้างรูพรุนเท่ากับ 10 Å



รูปที่ 5.14 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความกว้างรูพรุนเท่ากับ 30 Å

#### 5.4.3 การดูดซับแก๊สอาร์กอนด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุล

ขณะที่การดูดซับอาร์กอน แสดงในรูปที่ 5.15 การดูดซับภายในรูพรุนที่ 10 Å แสดงการดูดซับแบบชั้นเดียว และที่ความกว้างรูพรุน 20 Å แสดงการเกิดปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุน และเมื่อรูพรุนมากขึ้นความสามารถในการดูดซับบนพื้นผิวมีน้อยและไม่ได้ถูกเติมเต็ม ซึ่งแตกต่างกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไนโตรเจน เนื่องจากรูพรุนมีความกว้างมากขึ้น ทำให้มีแรงระหว่างโมเลกุลน้อยขึ้นด้วย อีกทั้งโมเลกุลของอาร์กอนเป็น โมเลกุลพื้นฐานที่ไม่มีประจุ และซิลิกาเป็นแก้วพรุนที่มีประจุทางไฟฟ้า จึงชอบดูดซับโมเลกุลที่มีประจุ ซึ่งปรากฏการณ์นี้พบได้ในการดูดซับด้วยซิลิกาพรุนที่มีรูพรุนขนาดกลางขึ้นไป (mesoporous) ดังสอดคล้องกับ Thommes, Köhn, and Fröba (2002) ดูดซับอาร์กอนในแก้วพรุนที่มีการควบคุมขนาดของรูพรุน (controlled pore glass, CPG) หรือ Zukal (2006) ค้นพบการดูดซับคลิปตันในซิลิกาพรุน



รูปที่ 5.15 แสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สอาร์กอนภายในรูพรุนขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 87.3K

#### 5.4.4 ความร้อนของการดูดซับแก๊ส

ความร้อนไอโซสเทอริกรวมของการดูดซับ (Total isosteric heat) ประกอบด้วยผลจากความร้อนไอโซสเทอริกระหว่างแก๊สกับ  $\text{SiO}_4$  และผลจากความร้อนไอโซสเทอริกระหว่างแก๊สด้วยกันเอง ความร้อนไอโซสเทอริกสำหรับการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กที่ 10 Å และรูพรุนขนาดกลางที่ 30 Å แสดงไว้ในรูปที่ 5.16, รูปที่ 5.17, และ รูปที่ 5.18 ความร้อนไอโซสเทอริกระหว่างแก๊สด้วยกันเองกำหนดด้วยสัญลักษณ์วงกลมไม่เติมสี และความร้อนไอโซสเทอริกของแก๊สกับแก๊สกำหนดด้วยสัญลักษณ์สามเหลี่ยมหัวกลับเติมสี พบว่าเมื่อปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น ความร้อนของการดูดซับจะมีค่าลดลงจนกระทั่งการดูดซับเกิดขึ้นเต็มพื้นผิวของของแข็ง (monolayer coverage) จากนั้นความร้อนไอโซสเทอริกจะเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ความร้อนของการดูดซับที่ปริมาณการดูดซับน้อยๆ (zero coverage) จะมีค่าค่อนข้างสูง เป็นผลมาจากแรงกระทำระหว่างพื้นผิวของของแข็งและแก๊สที่มีค่าค่อนข้างสูง เนื่องจากแรงดึงดูดของประจุระหว่าง  $\text{SiO}_4$  และ  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ในขณะที่ Ar พบน้อยมาก ซึ่งจะมีผลมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแก๊สด้วยกันเอง ซึ่งปรากฏการณ์นี้ก็ยังสอดคล้องกับผลไอโซเทิร์มการดูดซับที่แสดงด้วยรูปที่ 5.7 และรูปที่ 5.15

สำหรับความร้อนของการดูดซับไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 5.16 (A), (B) สำหรับการดูดซับด้วยไนโตรเจนที่อุณหภูมิที่ 77 K ในรูพรุนขนาด 10 Å, 30 Å และในรูปที่ 5.17 (A), (B) สำหรับการดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิที่ 283K ในรูพรุนขนาด 10 Å, 30 Å พบว่าที่ปริมาณการดูดซับบนพื้นผิวเริ่มต้น ค่าความร้อนของการดูดซับสูง และ

ค่อยๆ ลดลงเมื่อปริมาณการดูดซับบนพื้นผิวมีค่าลดลง เกิดจากผลของแรงดึงดูดระหว่างสารถูกดูดซับและ โมเลกุลของซิลิกา ที่มาจากแรงคู่ขั้ว – คู่ขั้ว ต่อกัน และแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับด้วยกันเองจะมีค่าน้อย จากนั้นจะเพิ่มมากขึ้น เมื่อ โมเลกุลในการดูดซับเพิ่มมากขึ้น เนื่องจาก โมเลกุลมากขึ้น ทำให้เป็นแรงดึงดูดของโมเลกุลด้วยกันเอง หรือเกิดการรวมกลุ่มก้อนเกิดขึ้น เมื่อ เข้าใกล้ความดันอิ่มตัว

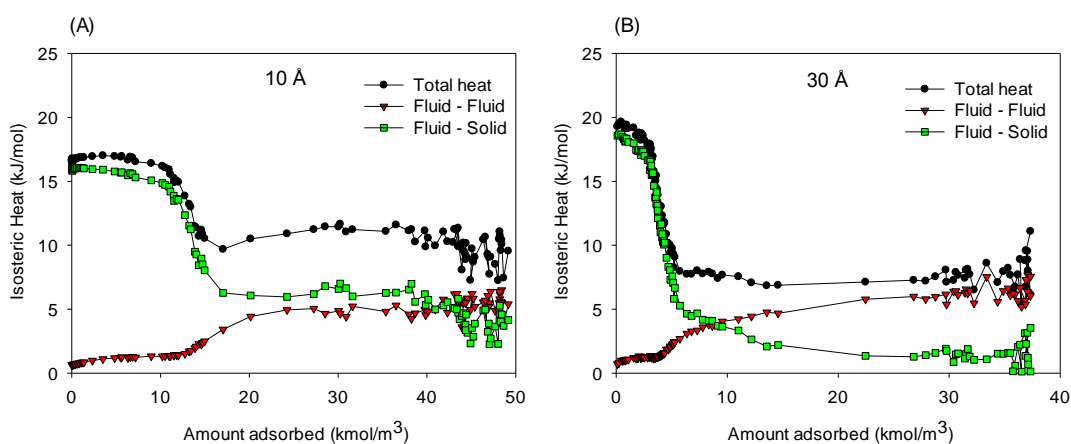
ในขณะที่ความร้อนของการดูดซับด้วยอาร์กอน ดังแสดงในรูปที่ 5.18 (A) , (B) ที่ อุณหภูมิ 87.3 K ในรูพรุนขนาด 10 Å, 30 Å ผลการทดลองในรูพรุนทั้ง 2 ขนาด พบว่าปริมาณของการดูดซับบนพื้นผิวเริ่มต้นจะมีค่าน้อยแล้วจะเพิ่มขึ้นและลดลงอีกครั้ง ซึ่งมีลักษณะเป็นเนินเต่า พฤติกรรมของการดูดซับเป็นแบบค่อยๆ เติบโตเติม โมเลกุลภายในรูพรุน (pore filling) หรือเป็น พฤติกรรมการดูดซับบนพื้นผิว (adsorption on surface)

ความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับแก๊สทั้ง 3 ชนิด พบว่าเมื่อปริมาณการดูดซับบนพื้นผิวเข้าใกล้ความดันอิ่มตัวของแก๊สแต่ละชนิด ความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับจะมี ลักษณะคงที่และเข้าใกล้ความค่าความร้อนค่าหนึ่ง นั่นก็คือ ความร้อนของการควบแน่นภายในรูพรุน และเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับวรรณกรรมอื่นๆ ก็พบว่ามีค่าสอดคล้องกันดังที่แสดงในตารางที่ 5.4

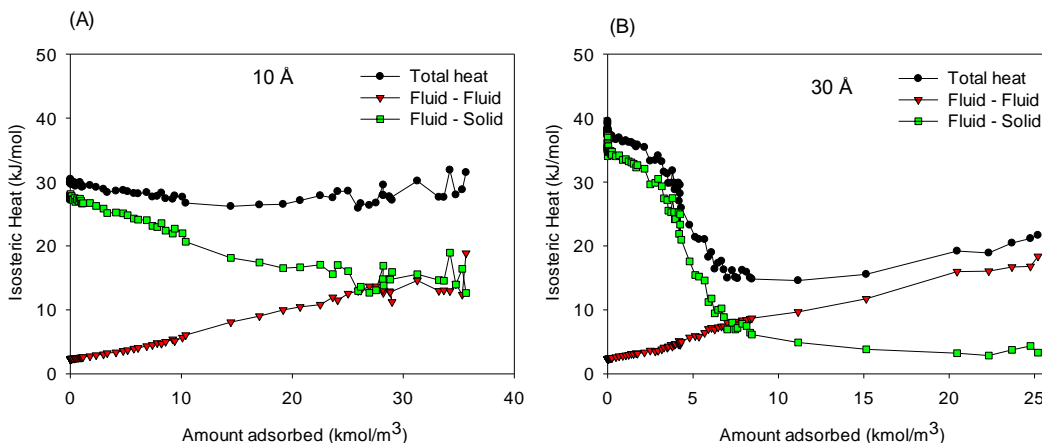


ตารางที่ 5.4 ความร้อนของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิด

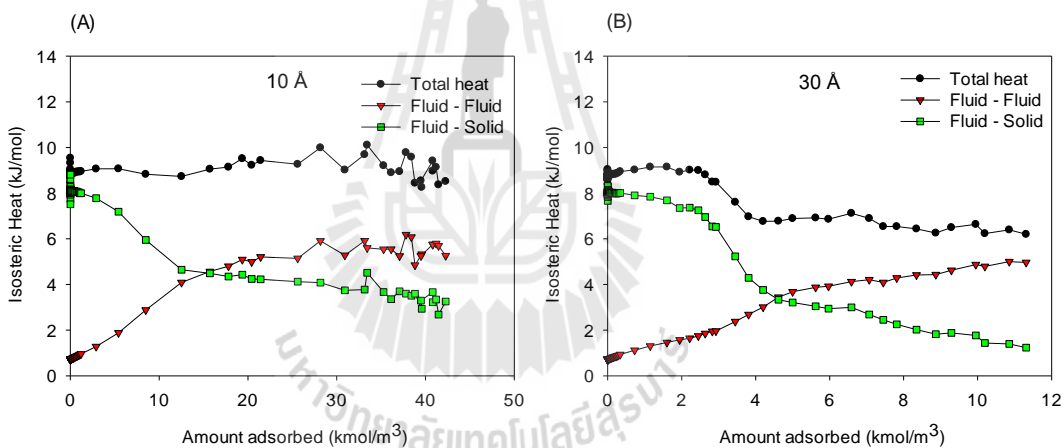
ตัวถูกดูดซับ	Model [kJ/mol]	Experiment [kJ/mol]	Temperature [K]	Reference
N <sub>2</sub>	16-6	11-10	298	(Akten, Siriwardane, & Sholl, 2003).
		13-10	308	(Goj, Sholl, Akten, & Kohen, 2002)
CO <sub>2</sub>	37-19	30-19	193.7	(Bakaev, Steele, Bakaeva, & Pantano, 1999)
	22-17	40-15	308	(Akten et al., 2003)
		35-29	298	(Akten et al., 2003)
Ar	9.5-6.5	14-7	77	(B Coasne & Pellenq, 2004a)
	12	11	77	(Benoit Coasne, Galarneau, Di Renzo, & Pellenq, 2007)
		11-7.5	87.3	(Neimark, Ravikovitch, Grün, Schüth, & Unger, 1998)



รูปที่ 5.16 ความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (GCMC simulation) ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å (A) และ 30 Å (B)



รูปที่ 5.17 ความร้อนไอโซสแตียร์ของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (GCMC simulation) ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å (A) และ 30 Å (B) ที่ 283K



รูปที่ 5.18 ความร้อนไอโซสแตียร์ของการดูดซับแก๊สอาร์กอนด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ (GCMC simulation) ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å (A) และ 30 Å (B) ที่ 87.3K

### 5.5 สรุปผลการทดลอง

การศึกษานี้เป็นการศึกษาการดูดซับแก๊ส CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, และ Ar ในซิติกาพอร์นที่ถูกจำลองด้วยแบบแผ่นขนาน ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งถูกแสดงด้วยไอโซเทิร์มของการดูดซับและความร้อนไอโซสแตียร์ของการดูดซับ แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ด้วยวิธีแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โลใช้อธิบายกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นในรูพรุนซิติกา พบว่าแบบจำลองมอนติคาร์โลสามารถใช้อธิบายได้ดี และให้ผลการคำนวณสอดคล้องกันดี พฤติกรรมของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุน และผลของความเข้มข้นของโมเลกุลของแก๊สมีผลต่อการดูดซับภายในซิติกาพอร์น



## 5.6 รายการอ้างอิง

- Akten, E. D., Siriwardane, R., & Sholl, D. S. (2003). Monte Carlo simulation of single-and binary-component adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> in zeolite Na-4A. **Energy & Fuels**, 17(4), 977-983.
- Bakaev, V., Steele, W., Bakaeva, T., & Pantano, C. (1999). Adsorption of CO<sub>2</sub> and Ar on glass surfaces. Computer simulation and experimental study. **J Chem Phys**, 111(21), 9813-9821.
- Burchart, E. V., Bekkum, H., de Graaf, B., & Eelco, T. (1992). A consistent molecular mechanics force field for aluminophosphates. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, 88(18), 2761-2769.
- Calero, S., Dubbeldam, D., Krishna, R., Smit, B., Vlugt, T. J., Denayer, J. F., . . . Maesen, T. L. (2004). Understanding the role of sodium during adsorption: A force field for alkanes in sodium-exchanged faujasites. **Journal of the American Chemical Society**, 126(36), 11377-11386.
- Coasne, B., Galarneau, A., Di Renzo, F., & Pellenq, R. J. (2007). Effect of morphological defects on gas adsorption in nanoporous silicas. **The Journal of Physical Chemistry C**, 111(43), 15759-15770.
- Coasne, B., & Pellenq, R.-M. (2004a). Grand canonical Monte Carlo simulation of argon adsorption at the surface of silica nanopores: effect of pore size, pore morphology, and surface roughness. **J Chem Phys**, 120(6), 2913-2922.
- Do, D., & Do, H. (2002). Effects of adsorbate-adsorbate interaction in the description of adsorption isotherm of hydrocarbons in micro-mesoporous carbonaceous materials. **Applied Surface Science**, 196(1), 13-29.
- Goj, A., Sholl, D. S., Akten, E. D., & Kohen, D. (2002). Atomistic simulations of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption in silica zeolites: the impact of pore size and shape. **The Journal of Physical Chemistry B**, 106(33), 8367-8375.
- Koh, C., Montanari, T., Nooney, R., Tahir, S., & Westacott, R. (1999). Experimental and computer simulation studies of the removal of carbon dioxide from mixtures with methane using AlPO<sub>4</sub>-5 and MCM-41. **Langmuir**, 15(18), 6043-6049.

- Kuhn, J., Castillo-Sanchez, J. M., Gascon, J., Calero, S., Dubbeldam, D., Vlugt, T. J., . . . Gross, J. (2009). Adsorption and diffusion of water, methanol, and ethanol in all-silica DD3R: experiments and simulation. **The Journal of Physical Chemistry C**, 113(32), 14290-14301.
- N. Ketprasoet, C. Nimjaroen, C. Tangsathikulchai, & Wongkoblaph, A. (2015). Adsorption and Isothermic heat studies for adsorption of fluid on porous silica glass using GCMC simulation. **The 9th SEATUC Symposium**, 1.
- Neimark, A. V., Ravikovitch, P. I., Grün, M., Schüth, F., & Unger, K. K. (1998). Pore size analysis of MCM-41 type adsorbents by means of nitrogen and argon adsorption. **J Colloid Interface Sci**, 207(1), 159-169.
- Pascual, P., Ungerer, P., Tavitian, B., Pernot, P., & Boutin, A. (2003). Development of a transferable guest–host force field for adsorption of hydrocarbons in zeolites I. Reinvestigation of alkane adsorption in silicalite by grand canonical Monte Carlo simulation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 5(17), 3684-3693.
- Sing, K., & Williams, R. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. **Adsorption Science & Technology**, 22(10), 773-782.
- Sonwane, C. G., Bhatia, S. K., & Calos, N. (1998). Experimental and theoretical investigations of adsorption hysteresis and criticality in MCM-41: studies with O<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub>. **Industrial & engineering chemistry research**, 37(6), 2271-2283.
- Thommes, M., Köhn, R., & Fröba, M. (2002). Sorption and pore condensation behavior of pure fluids in mesoporous MCM-48 silica, MCM-41 silica, SBA-15 silica and controlled-pore glass at temperatures above and below the bulk triple point. **Applied Surface Science**, 196(1), 239-249.
- Thommes, M., Köhn, R., & Fröba, M. (2000). Sorption and pore condensation behavior of nitrogen, argon, and krypton in mesoporous MCM-48 silica materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, 104(33), 7932-7943.
- Vlugt, T., Krishna, R., & Smit, B. (1999). Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in silicalite. **The Journal of Physical Chemistry B**, 103(7), 1102-1118.

- Yang, X., & Yue, X. (2007). Adsorption and structure of Lennard–Jones model fluid in slit-like amorphous silica nanopores. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 301(1), 166-173.
- Yun, J.-H., Düren, T., Keil, F. J., & Seaton, N. A. (2002). Adsorption of methane, ethane, and their binary mixtures on MCM-41: experimental evaluation of methods for the prediction of adsorption equilibrium. **Langmuir**, 18(7), 2693-2701.
- Zukal, A. (2006). Adsorption and pore condensation of krypton on mesoporous silicas at 77K. **Microporous and Mesoporous Materials**, 92(1), 220-226.



## บทที่ 6

### การดูดซับแก๊สและความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ ภายในซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวขรุขระ

#### 6.1 บทคัดย่อ

การศึกษาแก้วพอร์นั้นเป็นวัสดุดูดซับที่เป็นชนิดที่เป็นซิลิกาและมีโครงสร้างเป็นออสถฐานจากการศึกษาด้วยตัวดูดซับที่มีความมีพื้นผิวสมบูรณ์นั้น สามารถแสดงพฤติกรรมของการดูดซับได้แท้จริงหรือไม่ ดังนั้นเพื่อให้เข้าใจพฤติกรรมยิ่งขึ้น ได้สร้างแบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานซิลิกา เรียงต่อกันเป็นผลึกซิลิกาที่เป็นระเบียบ แล้วถูกดึงอะตอมออกเพื่อให้พื้นผิวมีความไม่เป็นระเบียบเกิดขึ้น เพื่อที่จะศึกษาผลกระทบของพื้นผิวขรุขระและความพอร์ขนาดเล็กและกลางที่มีผลกับพฤติกรรมการดูดซับของแก๊สด้วยแก้วซิลิกาพอร์ในพื้นที่จำกัดเป็นอย่างไร พฤติกรรมของการดูดซับของพื้นผิวขรุขระเปรียบเทียบกับพื้นผิวสมบูรณ์ และความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับนั้นจะถูกแสดงการจำลองการดูดซับด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุล ด้วยวิธีแกรนด์-คาโนนิคอลลมอดติคาร์โล (GCMC simulation) ดูดซับแก๊สในโตรเจนและอาร์กอน ที่จุดเดือดของแก๊สที่ความดันบรรยากาศ และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 283 K, 293 K, และ 303 K ซึ่งจะถูกแสดงด้วยไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊ส พบว่าการดูดซับด้วยซิลิกาที่มีพื้นผิวขรุขระนั้นสามารถที่จะเพิ่มปริมาณการดูดซับได้ เนื่องจากความไม่สม่ำเสมอของพื้นผิว ขนาดของความกว้างของรูที่เหมาะสมที่เกิดความขรุขระนั้นก็มิผลกับการดูดซับ ซิลิกาพอร์ที่ทำให้เกิดความขรุขระเมื่อความพอร์ปากหลุมขนาดเล็กจะสามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับ แต่ถ้าความพอร์ปากหลุมกว้างจะดูดซับได้ลดลง และความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับก็มากขึ้นด้วยเมื่อเปรียบเทียบกับพื้นผิวที่เป็นระเบียบ

## 6.2 บทนำ

การศึกษาทั้งทฤษฎีและแบบจำลองของรูพรุน ลักษณะของโครงสร้างรูพรุน เช่น แผ่นขนาน หรือ ทรงกระบอก หรือ ทรงกลม ซึ่งลักษณะของรูพรุนนั้นมีความสำคัญทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ค่อนข้างมีอิทธิพลอย่างมากกับการดูดซับแก๊สภายในพื้นที่ที่จำกัด (Gelb et al., 1999) และแม้ว่าผลกระทบของความไม่เป็นสมบูรณ์ของพื้นผิวตัวดูดซับในเทอมของ รูปร่างของรูพรุน ( ขนาดของรูพรุนและรูปร่างของรูพรุน ), ลักษณะของโครงข่ายภายในรู ( การกระจายของรูพรุน และการเชื่อมต่อของรูพรุนกับพื้นที่ว่าง ) และเทอร์โมไดนามิกส์ของการดูดซับแก๊สภายในรูพรุนที่จำกัดที่มีพื้นผิวขรุขระยังคงเหลือไว้ซึ่งการศึกษา

ในความจริงแล้ววัสดุดูดซับชนิดซิลิกาจะมีพื้นผิวที่ไม่เป็นระเบียบหรือมีรูปร่างเป็นออสซิลูชัน ตัวอย่างเช่น ที่เราทราบกันว่า MCM-41 จะมีรูพรุนเป็นรูปทรงกระบอก แต่นั้นในปัจจุบันนั้นก็ยังคงศึกษาความขรุขระและความพรุนระดับไมโครของพื้นผิวรูพรุน (Berenguer-Murcia et al., 2002) หรือวัสดุซิลิกาขนาดกลางตัวอื่นอย่าง SBA-15 ซึ่งมีรูพรุนทรงกระบอกและถูกเชื่อมต่อแต่ละรูด้วยรูเล็กๆ (Joo et al., 2002) Controlled porous glass (CPG) ก็เป็นวัสดุดูดซับชนิดหนึ่งของซิลิกา ที่เป็นแก้วพรุน ซึ่งเป็นวัสดุดูดซับที่มีความไม่เป็นระเบียบของพื้นผิวในรู (Levitz et al., 1991) แก้วพรุนจะไม่สามารถแสดงรูพรุนขนาดไมโครอย่างแท้จริงได้ อย่างไรก็ตาม CPG นั้นจะมีพฤติกรรมของรูพรุนไมโครที่ไม่ชัดเจน ซึ่งจะขึ้นอยู่กับกระบวนการสังเคราะห์, สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ และความร้อนที่ใช้ในการหลอมแก้ว มีหลายๆการศึกษาคุณลักษณะของแก้ว แต่ในนี้ที่ยังมีความไม่กระจ่างของพื้นผิวขรุขระ

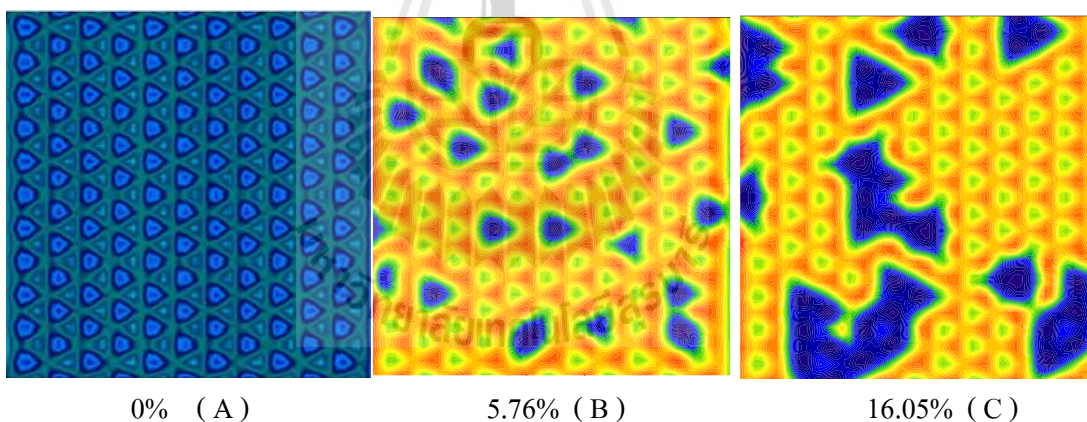
สิ่งที่ยังคงเป็นคำถามอยู่คือ (1) ผลกระทบของพื้นผิวขรุขระและความพรุนขนาดเล็กและกลางที่มีผลกับพฤติกรรมดูดซับของแก๊สด้วยซิลิกาพรุนในพื้นที่จำกัดเป็นอย่างไร (2) การดูดซับของพื้นผิวขรุขระนั้นแตกต่างอย่างไรกับพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ นั่นก็คือจะทำการศึกษาค้นคว้าเป็นไปได้อย่างไรของการสร้างแบบจำลองของแข็งด้วยพื้นผิวขรุขระที่มีต่อการดูดซับแก๊ส เพื่อได้ตอบคำถามที่เกิดขึ้นกับพฤติกรรมดูดซับที่แตกต่างกันซึ่งจะกล่าวถึงในบทนี้

## 6.3 การจำลองแบบจำลองระดับโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์โดยวิธีมอนติคาร์โล

สำหรับระเบียบวิธีการสำหรับการทดลอง ได้กล่าวถึงถึงในบทที่ 3 ซึ่งจะแสดงวิธีการทำแบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ ประกอบไปด้วย ตัวดูดซับ ตัวถูกดูดซับ และวิธีการมอนติคาร์โล ในหัวข้อนี้ส่วนวิธีการมอนติคาร์โลได้มาจากหัวข้อที่ 3.4 และตัวถูกดูดซับได้ที่หัวข้อ 3.1 ซึ่งในบทนี้จะขอพูดถึงตัวดูดซับที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ โดยจะแสดงขั้นตอนของวิธีการ และรูปร่างที่เกิดขึ้น

### แบบจำลองของแข็ง

แบบจำลองของแข็งมีลักษณะของการจัดเรียงตัวคล้ายกับแบบจำลองของแข็งแบบที่ 3 ที่พูดถึงในบทที่ 5 ซึ่งซิลิกาพอร์นั้นผนังทั้งสองด้านของรูพอร์ของซิลิกาขนานกันและมีระยะห่างระหว่างผนังทั้งสองด้านเท่ากับความกว้างของรูพอร์ โดยที่ผนังแต่ละด้านจะจัดเรียงตัวตามโครงสร้างผลึกของซิลิกอนเตตระออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบรูปทรงพีระมิดสี่หน้า เพื่อที่จะให้พื้นผิวมีความเสมือนจริง จะทำการสุ่มอะตอมกลางนั้นก็คือ อะตอมของซิลิกอน ดังที่แสดงในรูปที่ 6.1 เมื่อพบว่าความประสบความสำเร็จเมื่อเทียบกับความน่าจะเป็นแล้วจะเลือกซิลิกอนตัวนั้นเพื่อที่จะดึงอะตอมออกซิเจนที่ล้อมรอบทั้ง 4 อะตอมออก เรียกว่าหลุม หลุมจะมีทั้งแบบขนาดปากที่กว้างและแคบ ซึ่งขึ้นอยู่กับรัศมีของการดึงออก ในที่นี้ใช้ รัศมีสี่กษารัศมีเท่ากับ 1.6 , 3.1 และ 4.65 Å และปริมาณของการดึงออก (หรือความสำเร็จของการสุ่ม) ซึ่งวิธีการทำให้พื้นผิวแผ่นขนานเกิดการชำรุดจาก Benoit Coasne et al. (2007) โดยรูปที่ 6.1 แสดงพื้นผิวของแข็งที่มีลักษณะสมบูรณ์ (A) พื้นผิวขรุขระแสดงขนาดของหลุมเล็ก (B) และแสดงขนาดของหลุมปากกว้าง (C) และค่าพารามิเตอร์สำหรับศักย์พลังงานใช้เหมือนกับของแข็งแบบที่ 3



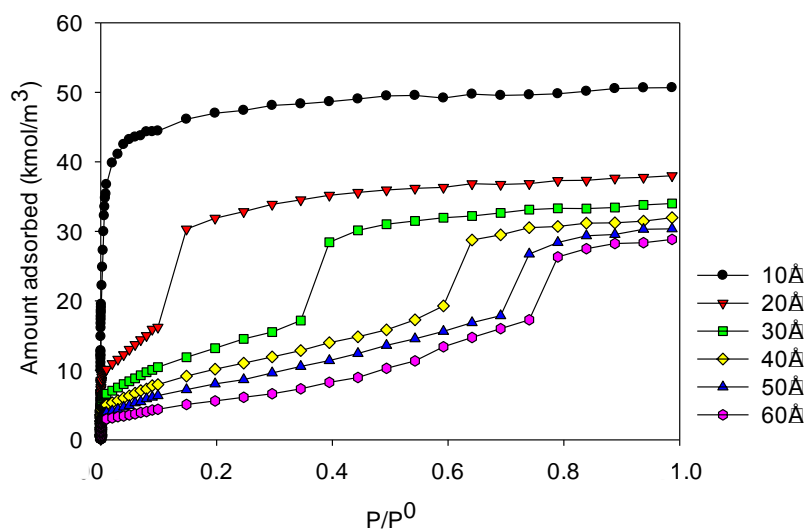
รูปที่ 6.1 แสดงพื้นผิวของของแข็งที่มีพื้นผิวขรุขระ

## 6.4 ผลการทดลองและอภิปรายผล

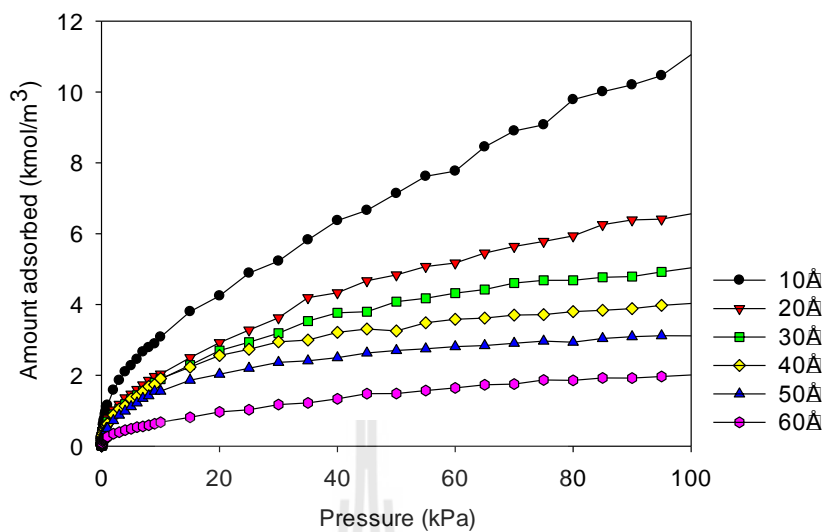
### 6.4.1 การดูดซับแก๊สด้วยแบบจำลองระดับโมเลกุล

ในการพิจารณาการวิเคราะห์ผลการทดลองในที่นี้ จะพูดถึงการดูดซับด้วยพื้นผิวขรุขระที่มีรัศมีของการดูดซับที่เหมาะสมคือ รัศมีเท่ากับ 3.1 Å ความสำเร็จของการสุ่ม คือ 0.1 เพื่อที่จะแสดงการดูดซับแก๊สใน โตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และอาร์กอน ในแผ่นขนานที่แตกต่างกัน ที่มีระยะห่างระหว่างแผ่นเป็น 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 Å ดังที่แสดงในรูปที่ 6.2, รูปที่ 6.3 และ รูปที่ 6.4 พบว่าไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สทั้ง 3 ชนิด เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับก็เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากพลังงานของการดูดซับมากขึ้น และลักษณะของไอโซเทิร์มจะมีความราบเรียบ เนื่องจากพลังงานที่แตกต่างกันบนพื้นผิว (B Coasne et al., 2002; B Coasne & Pellenq, 2004b)

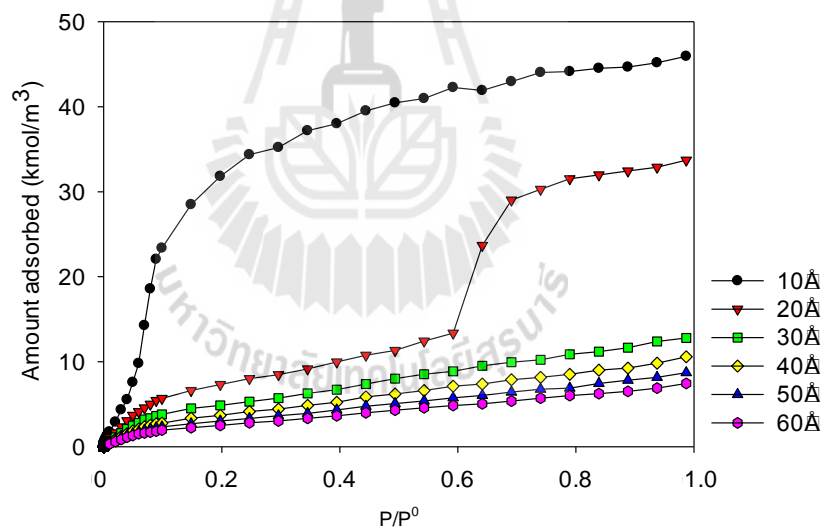
สำหรับการดูดซับไนโตรเจนในรูปที่ 6.2 รูพรุนขนาด 10 Å พบการดูดซับภายในรูพรุนขนาดไมโคร และที่รูพรุนขนาด 20-50 Å พบการดูดซับในรูพรุนขนาดกลาง เกิดปรากฏการณ์ควบแน่นภายในรูพรุนขนาดกลาง ขณะที่การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในรูปที่ 6.3 รูพรุนขนาดต่างๆ ค่อยๆเกิดการดูดซับภายในรูพรุนเมื่อความดันเพิ่มขึ้น เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของโมเลกุลที่มีประจุ และการดูดซับแก๊สอาร์กอนในรูปที่ 6.4 พบว่าในรูพรุนขนาด 10 Å เกิดการดูดซับในรูพรุนขนาดไมโคร ในรูพรุนขนาด 20 Å เกิดการดูดซับในรูพรุนขนาดกลาง ขณะที่รูพรุนมากกว่า 20 Å เกิดการดูดซับในบนพื้นผิวหรือการดูดซับในรูพรุนขนาดใหญ่ เนื่องจากแรงศักย์พลังงานและไฟฟ้าสถิตของอาร์กอนมีค่าน้อย ทำให้เกิดการดูดซับได้น้อยเมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สชนิดอื่น



รูปที่ 6.2 สำหรับการดูดซับไนโตรเจนที่ 77K



รูปที่ 6.3 สำหรับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 283K



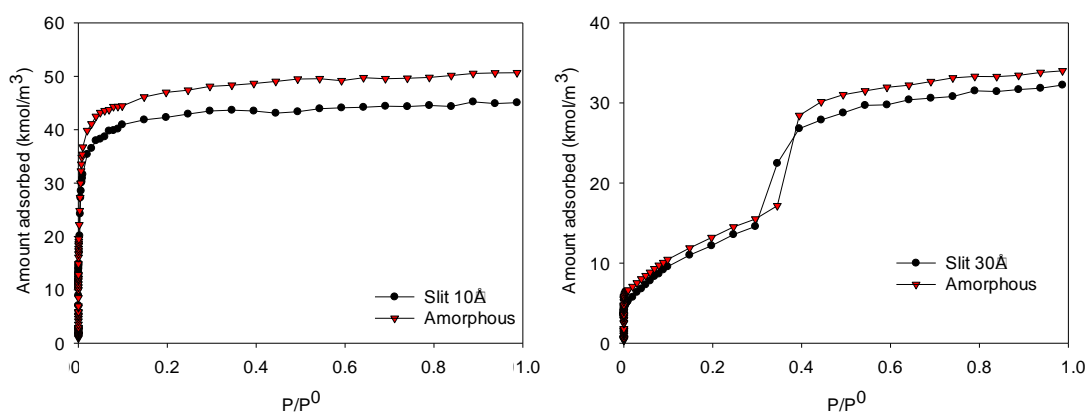
รูปที่ 6.4 สำหรับการดูดซับการดูดซับอาร์กอนที่ 87.3K



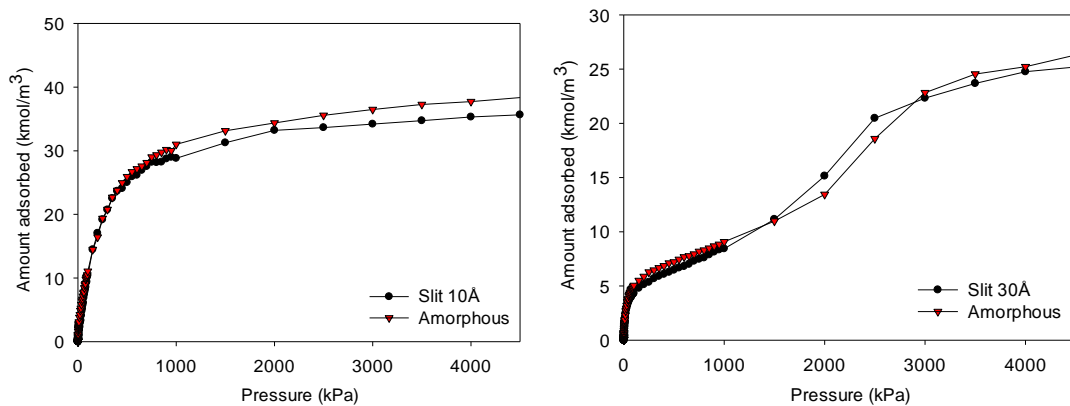
#### 6.4.2 เปรียบเทียบการดูดซับด้วยซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวเป็นแบบระเบียบและพื้นผิวขรุขระ

รูปที่ 6.5, รูปที่ 6.6, และรูปที่ 6.7 แสดงการดูดซับด้วยไนโตรเจนคาร์บอนไดออกไซด์ และอาร์กอน ในรูพรุนขนาด 10 Å, 30 Å เปรียบเทียบระหว่างซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวเป็นระเบียบ กับพื้นผิวขรุขระ สำหรับการดูดซับไนโตรเจนที่ อุณหภูมิจุดเดือดที่ความดันบรรยากาศ พบว่าพื้นผิวขรุขระนั้นสามารถที่จะดูดซับได้มากกว่าทั้งรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลาง เนื่องจากพื้นผิวขรุขระนั้นมีพลังงานของของแข็งกับแก๊สที่มากกว่าพื้นผิวที่เป็นระเบียบ และแก๊สชอบที่จะไปอยู่บริเวณที่เกิดหลุมเกิดขึ้น ทำให้เกิดปรากฏการณ์ โมเลกุลแก๊สติดกับดัก (trapped) ที่ภายในหลุมขนาดที่พอเหมาะ ดังที่แสดงใน แสดงภาพการเกิดการดูดซับในแต่ละสมมูลความดัน ที่ความดันเท่ากับ 1Pa, 100Pa, 10000Pa, และ 100000Pa

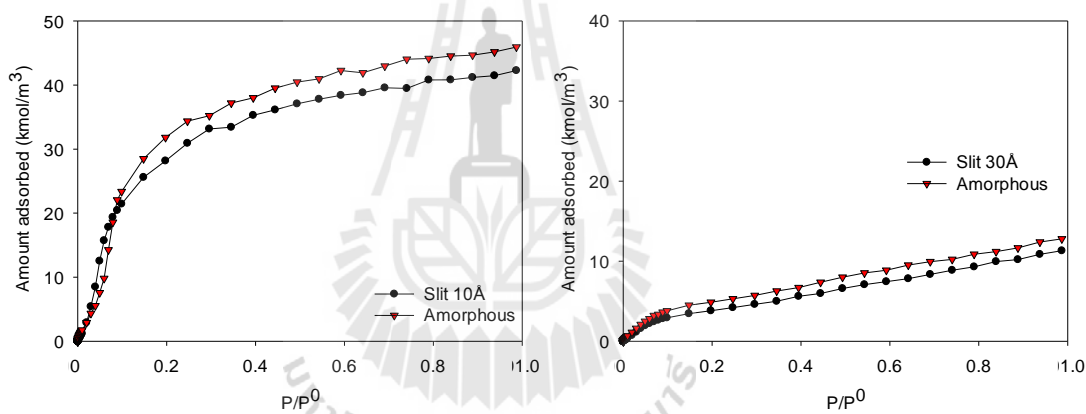
และปรากฏการณ์ที่เกิดการดูดซับภายในซิลิกาพอร์แบบแผ่นขนาดจะเกิดการรวมกลุ่มก้อนของโมเลกุลที่ถูกดูดซับที่บริเวณพื้นผิว จะเกิดขึ้นเมื่อเริ่มความดันที่จะเกิดความดันที่เต็มเต็มภายในรูพรุน จะสังเกตได้ชัดเจนได้จากการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ที่แสดงในรูปที่ 6.6 ภายในรูพรุนที่ 30 Å เมื่อความดันถึงความดันเต็มเต็มรูพรุนพบว่าปริมาณการดูดซับแก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ด้วยแผ่นขนานสามารถที่จะดูดซับได้มากกว่าพื้นผิวขรุขระ เนื่องจากเกิดแรงระหว่างโมเลกุลของตัวถูกดูดซับด้วยกันเองจะมีค่าขึ้นเรื่อยๆ เมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น ทำให้โมเลกุลสามารถยึดเหนี่ยวด้วยกันเองมากกว่าแบบพื้นผิวขรุขระ เพราะในขณะที่พื้นผิวขรุขระ โมเลกุลจะชอบที่จะกระจายไปอยู่ในบริเวณหลุมมากกว่า และแรงของการดูดซับจึงมาจากแรงของพื้นผิวเป็นส่วนใหญ่ และไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สทั้ง 3 ชนิด บนพื้นผิวแบบเป็นระเบียบและแบบขรุขระ มีรูปร่างไอโซเทิร์มในลักษณะที่คล้ายกัน (Benoit Coasne et al., 2007)



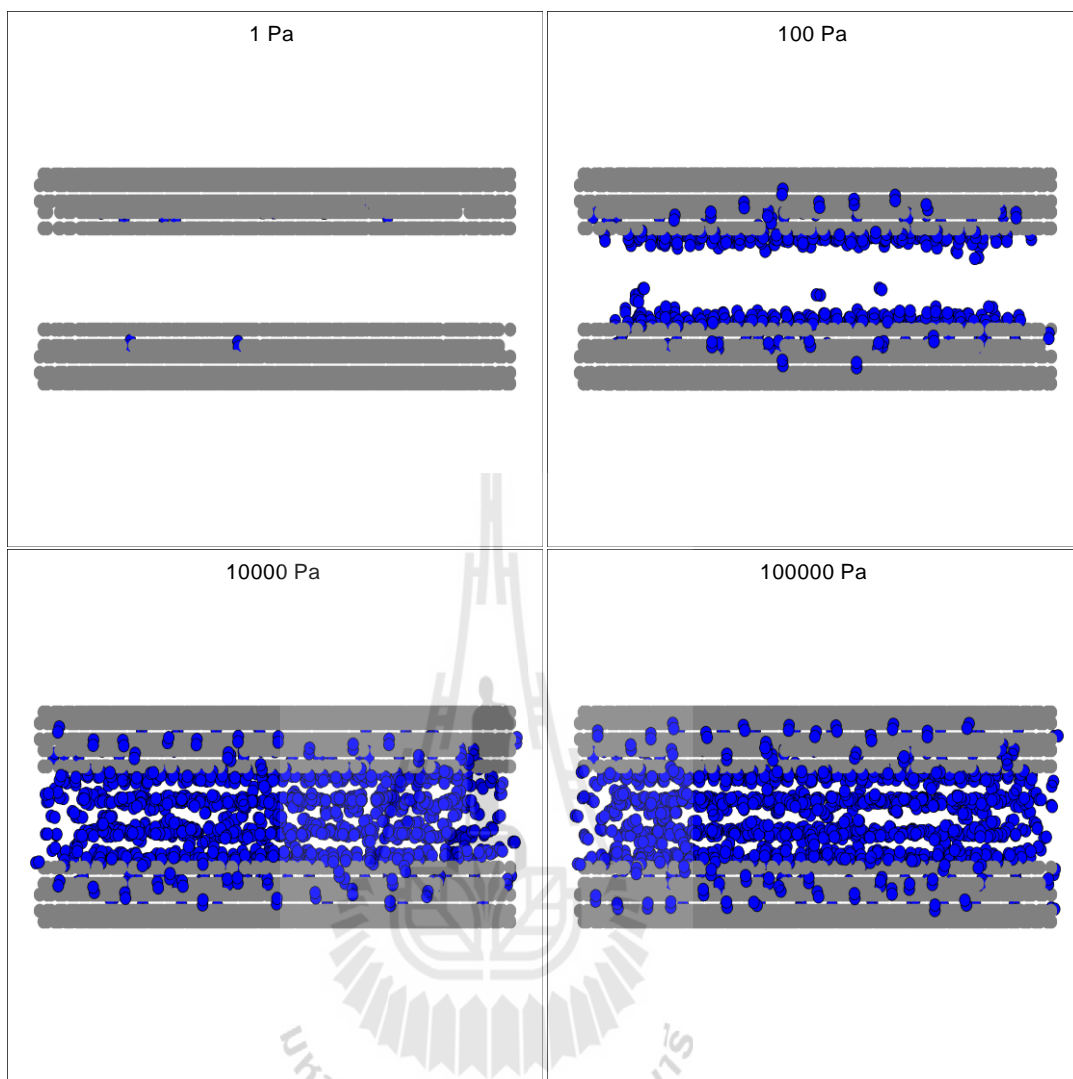
รูปที่ 6.5 การดูดซับไนโตรเจนด้วยซิลิกาพอร์แผ่นขนานและพื้นผิวขรุขระ  
ภายในรูพรุนขนาด 10, 30 Å



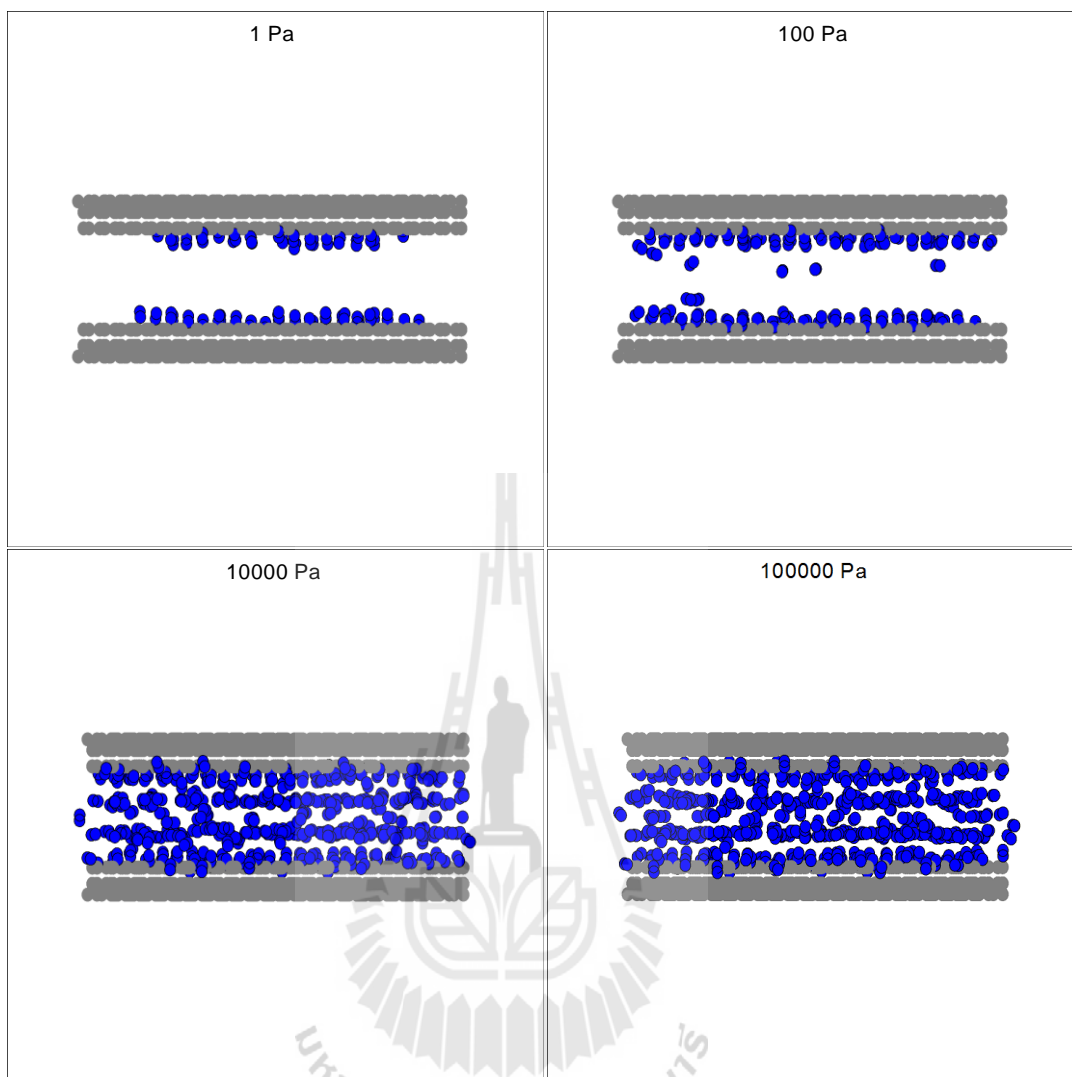
รูปที่ 6.6 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยซลิทพอร์นแผ่นขนานและพื้นผิวขรุขระ  
ภายในรูพรุนขนาด 10, 30 Å



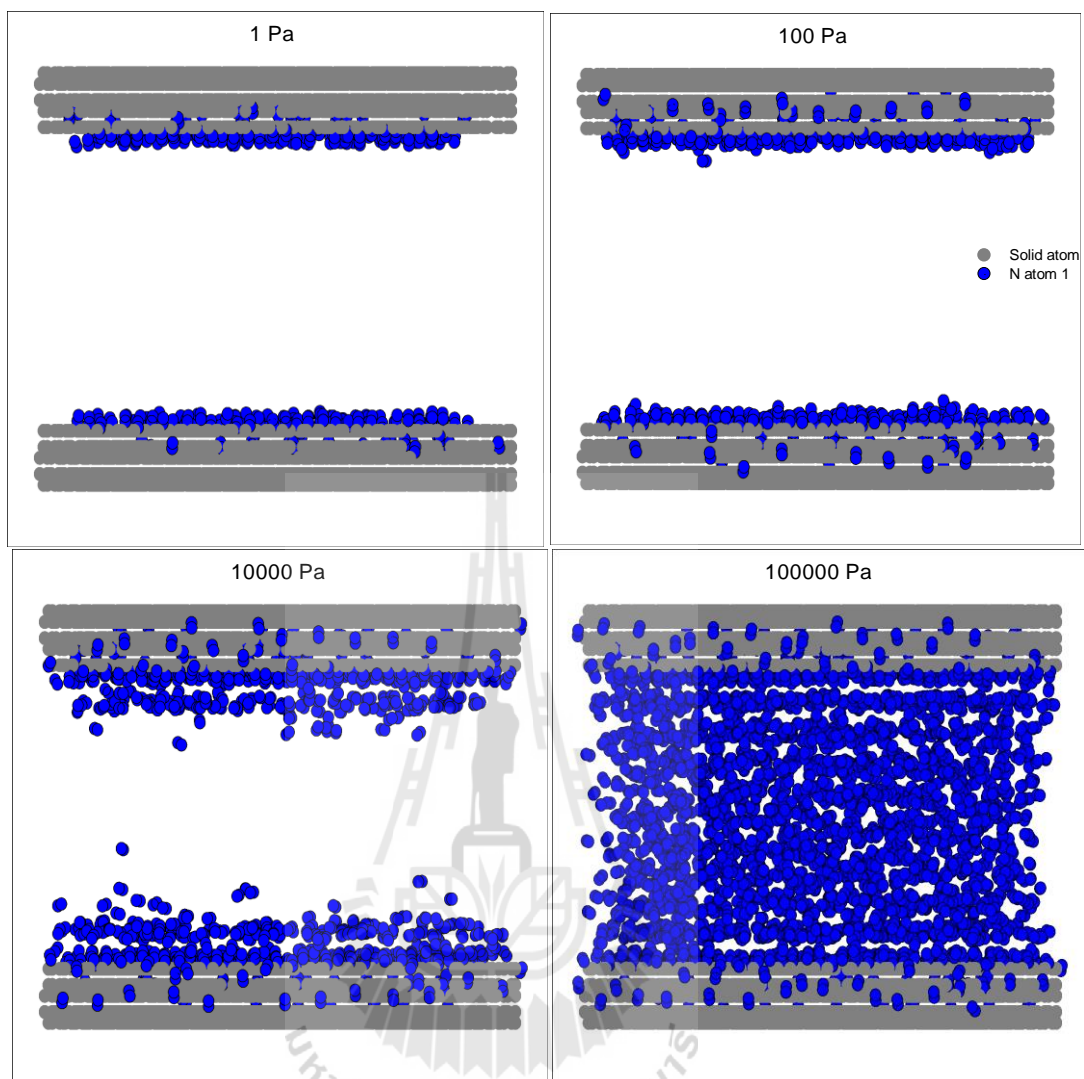
รูปที่ 6.7 การดูดซับอาร์กอนด้วยซลิทพอร์นแผ่นขนานและพื้นผิวขรุขระ  
ภายในรูพรุนขนาด 10, 30 Å



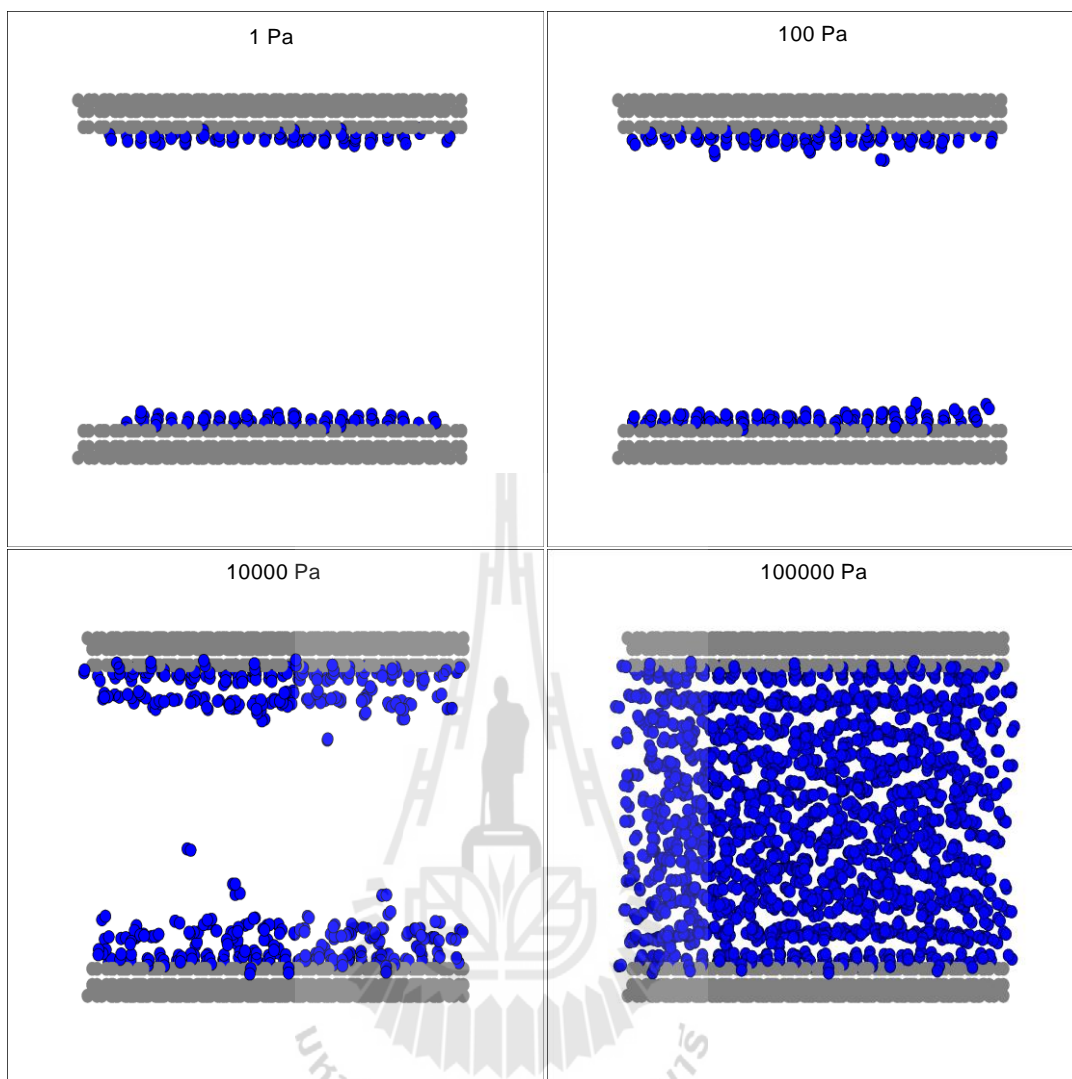
รูปที่ 6.8 แสดงภาพการดูดซับไนโตรเจนในโตรเจนในแต่ละความดันที่ภายในรูปพหุนแบบแผ่นขนาน  
พื้นผิวขรุขระ ที่ความกว้าง 10 Å



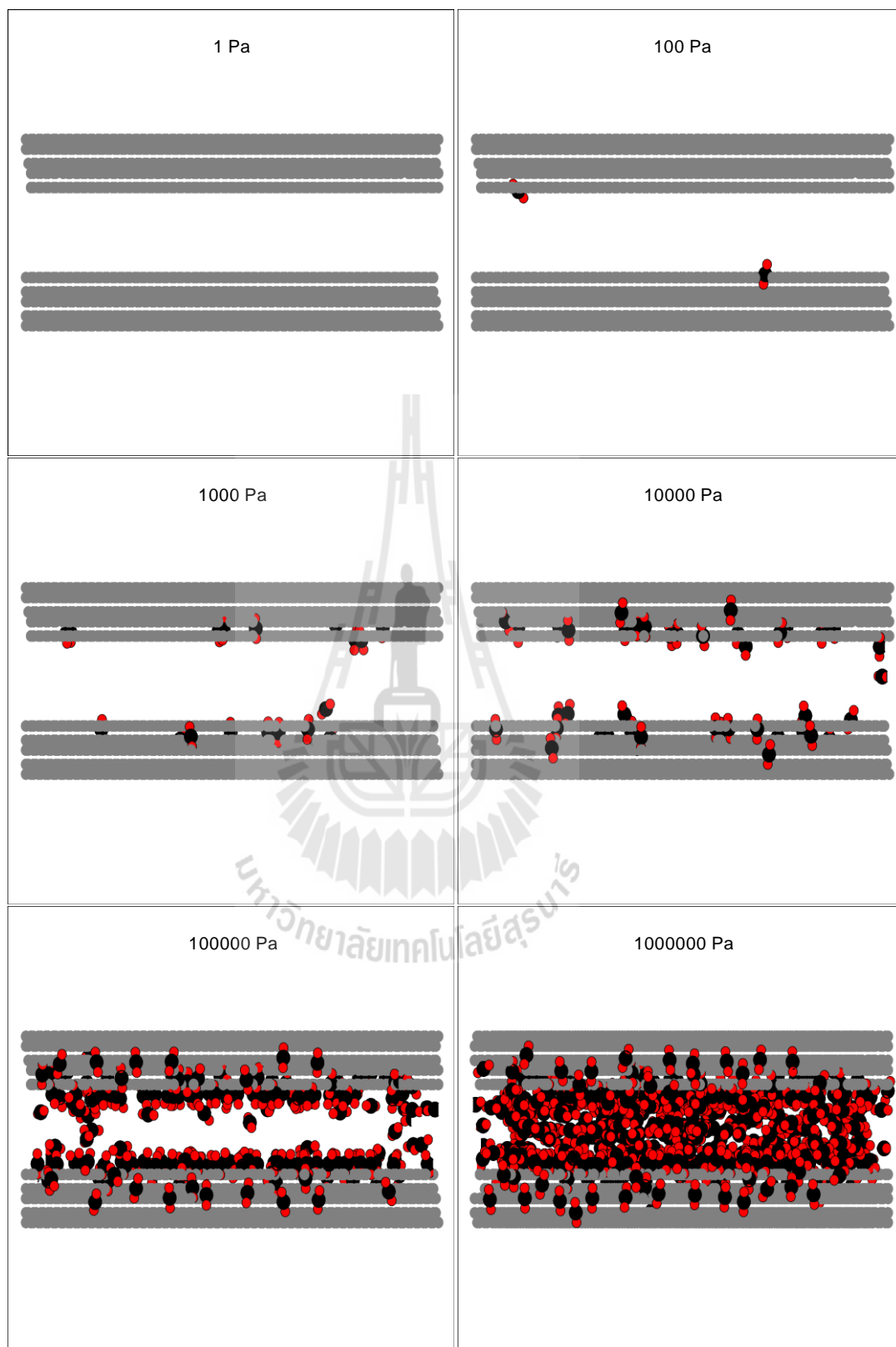
รูปที่ 6.9 แสดงภาพการดูดซับไนโตรเจนในแต่ละความดัน ที่ภายในรูปทรงแบบแผ่นขนาน  
พื้นผิวสมบูรณ์ ที่ความกว้าง 10 Å



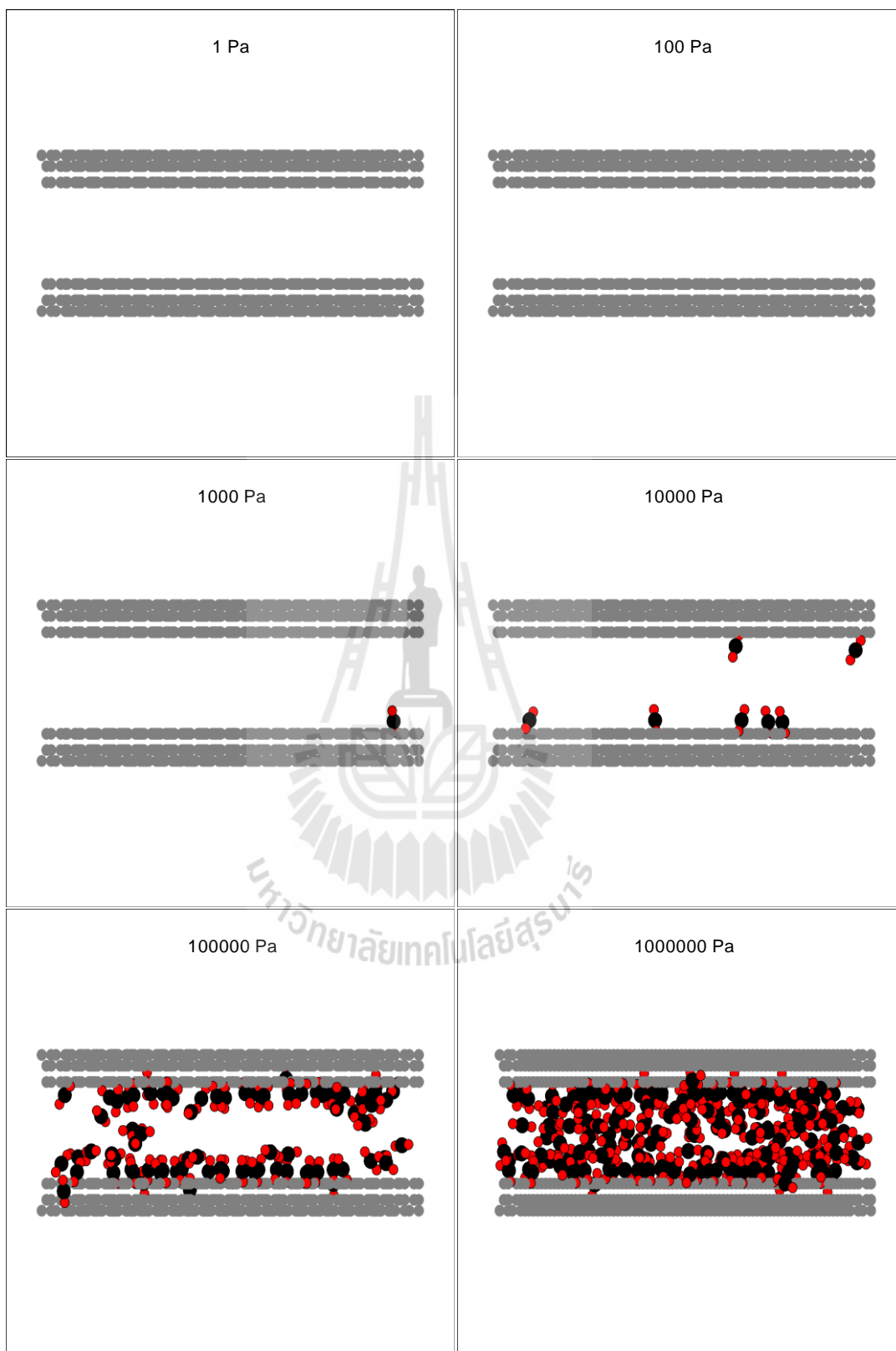
รูปที่ 6.10 แสดงภาพการดูดซับไนโตรเจนในแต่ละความดัน ที่ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนาน  
พื้นผิวขรุขระ ที่ความกว้าง 30 Å



รูปที่ 6.11 แสดงภาพการดูดซับไนโตรเจนในแต่ละความดัน ที่ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนาน  
พื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 30 Å

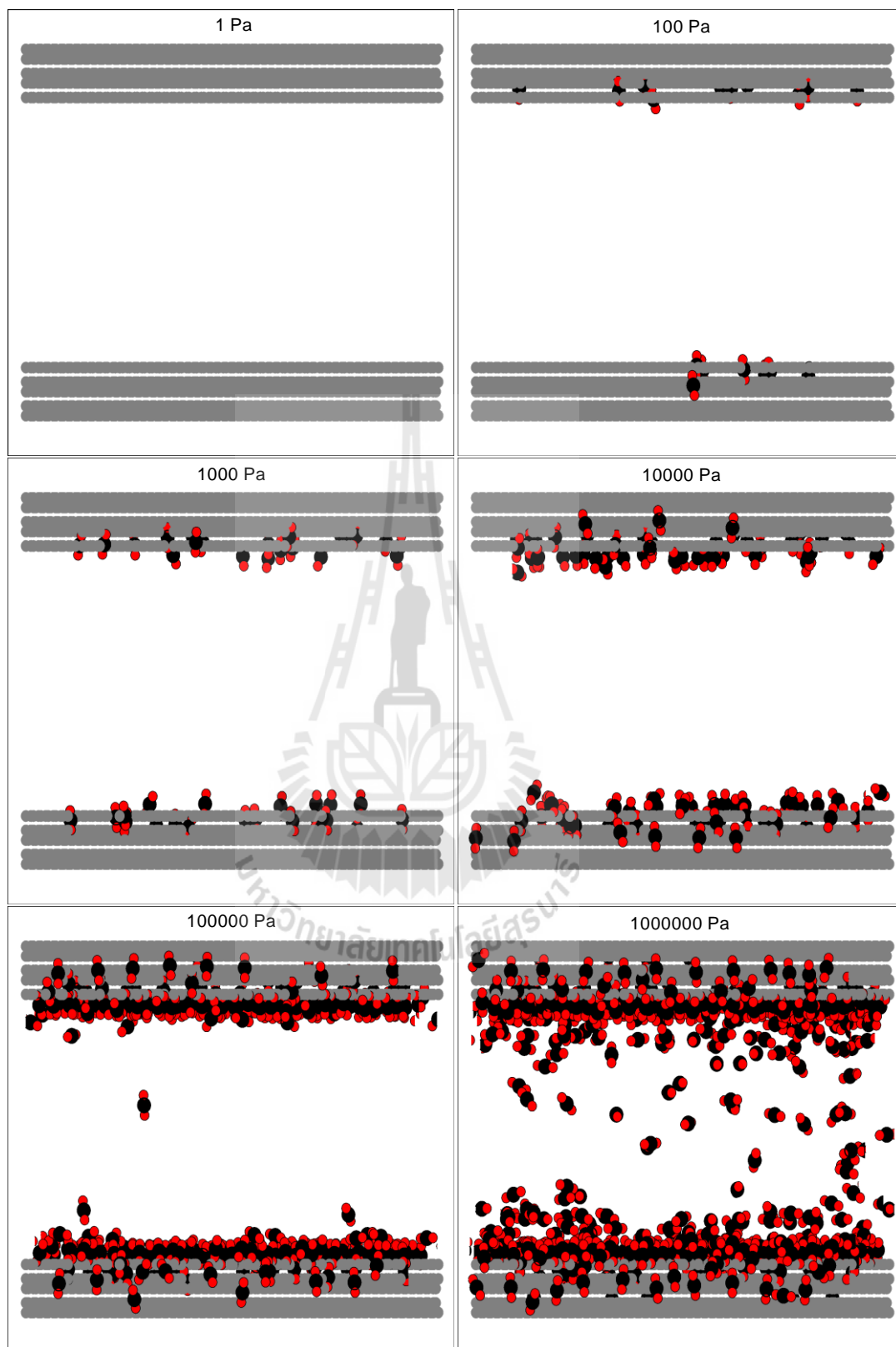


รูปที่ 6.12 แสดงภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 10 Å

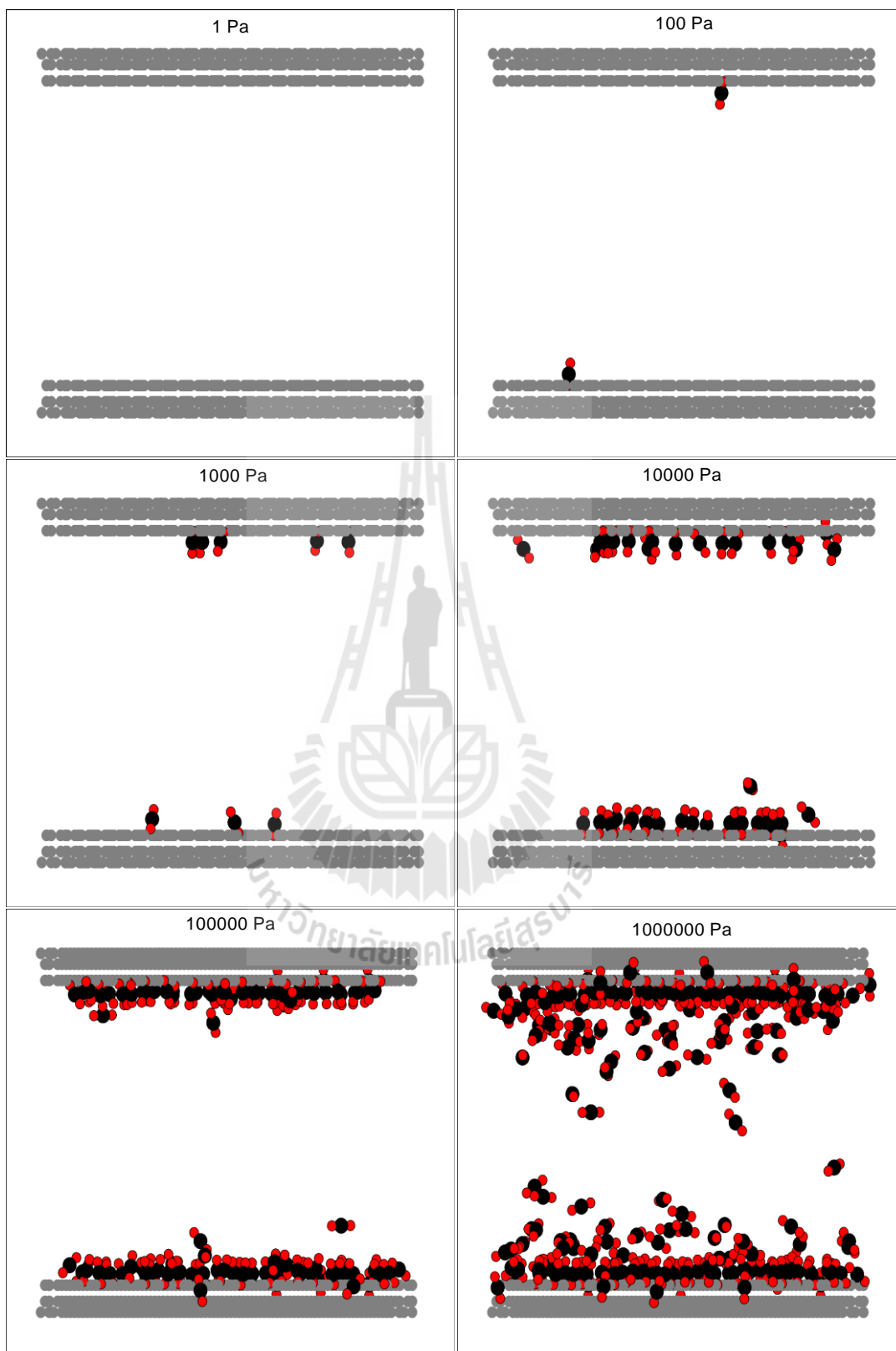


รูปที่ 6.13 แสดงภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 10 Å

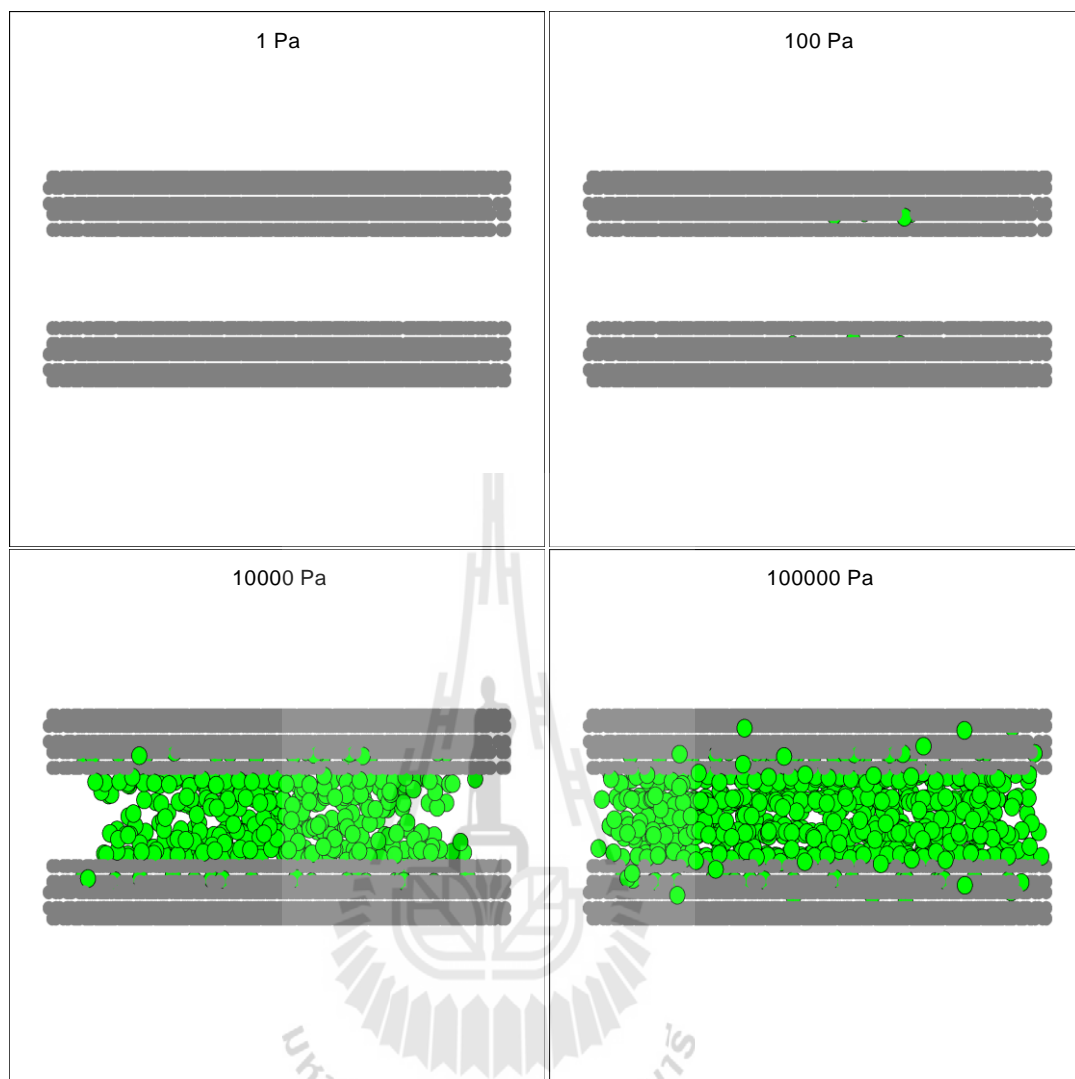




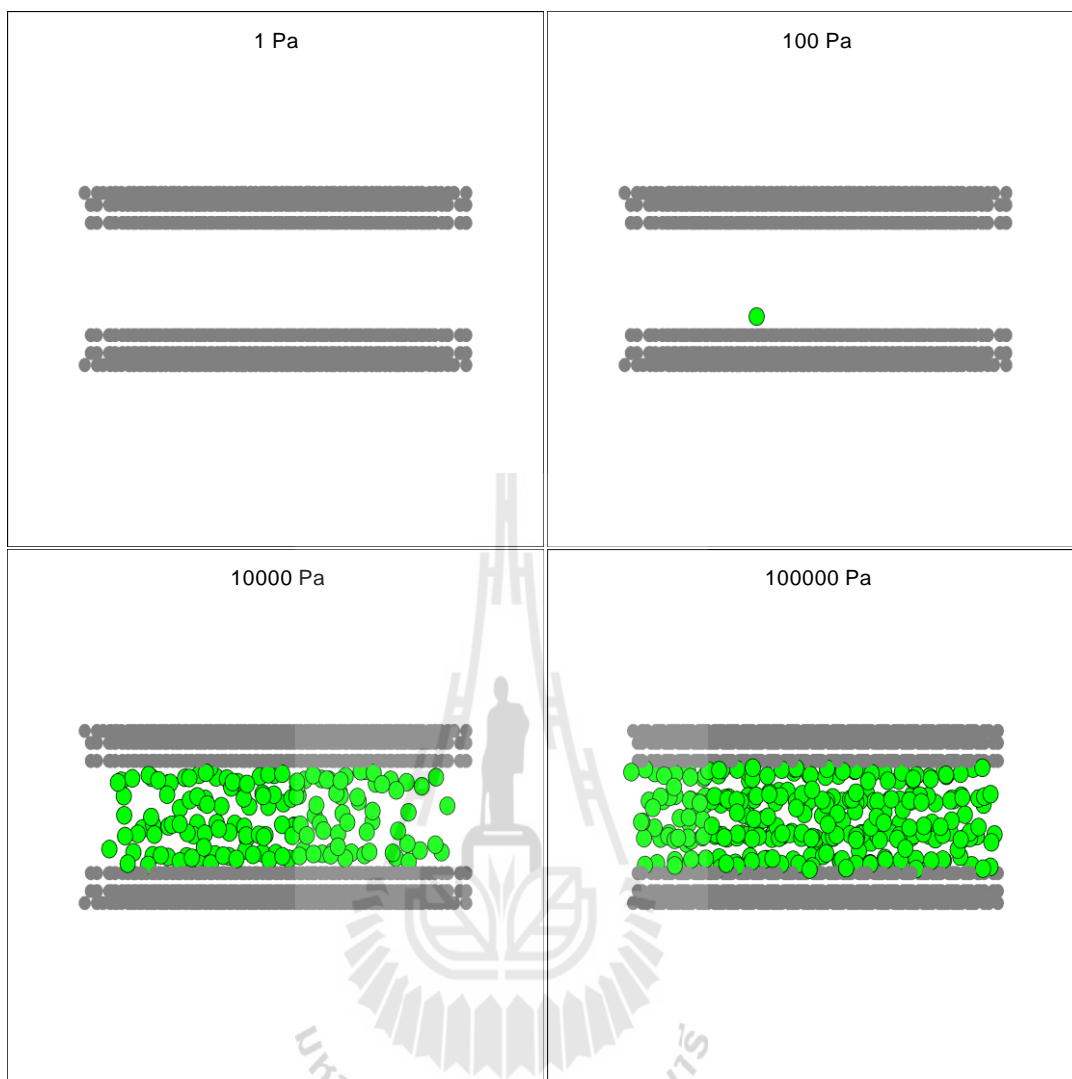
รูปที่ 6.14 แสดงภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 30 Å



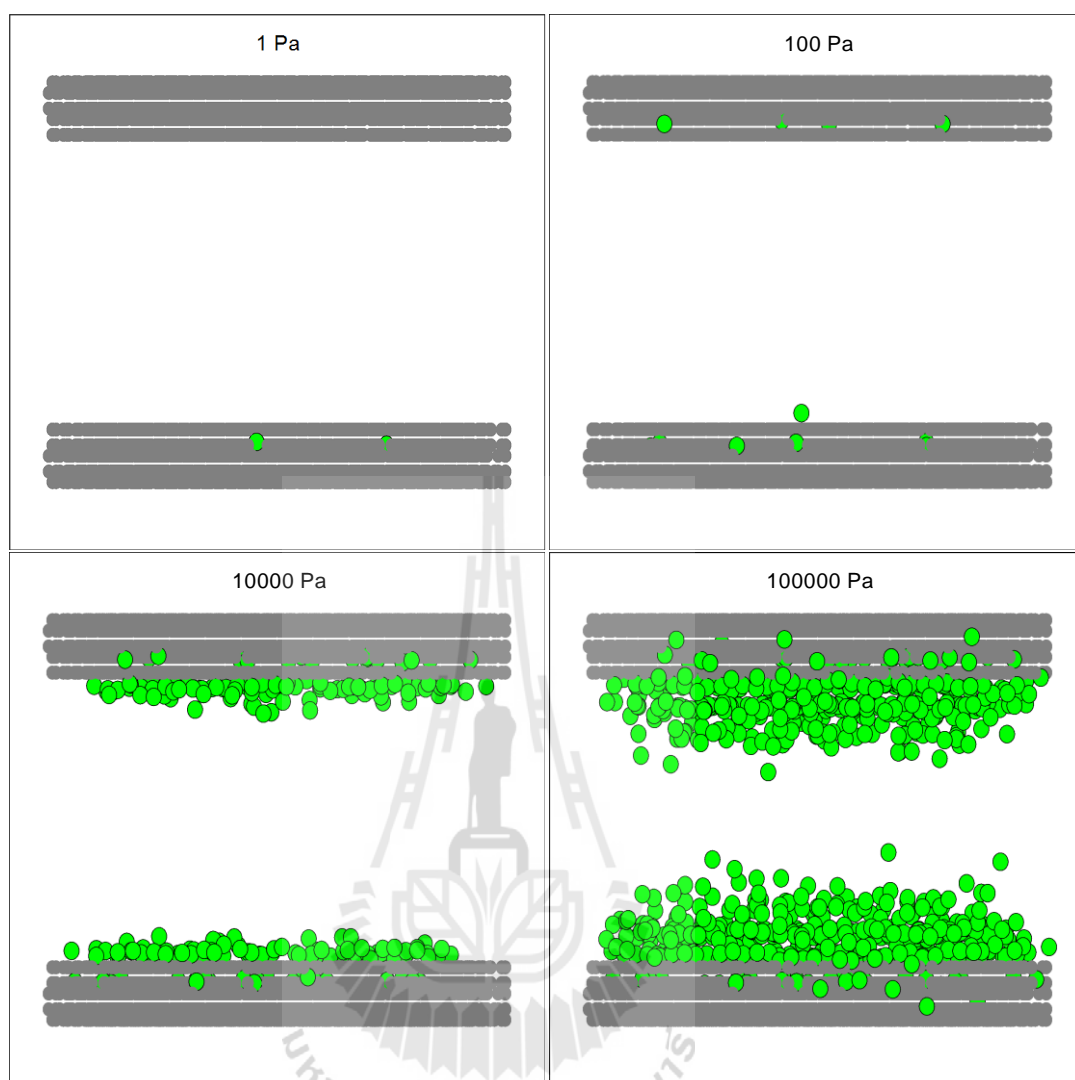
รูปที่ 6.15 แสดงภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 30 Å



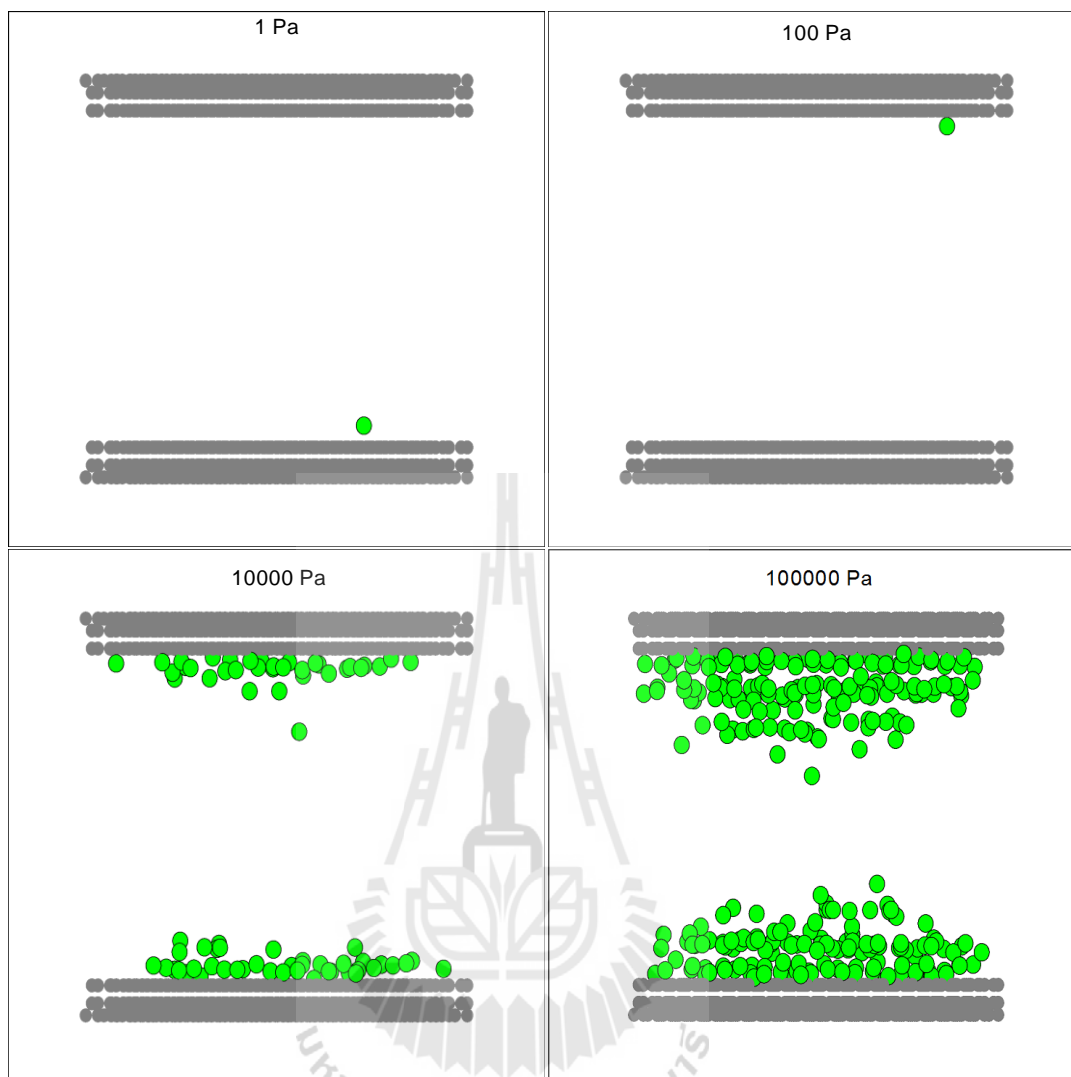
รูปที่ 6.16 แสดงภาพการดูดซับอาร์กอนในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวชำระ ความกว้าง 10 Å



รูปที่ 6.17 แสดงภาพการดูดซับอาร์กอนในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวสมบูรณ์ ความกว้าง 10 Å



รูปที่ 6.18 แสดงภาพการดูดซับอาร์กอนในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวขรุขระ ความกว้าง 30 Å



รูปที่ 6.19 แสดงภาพการดูดซับอาร์กอนในแต่ละความดัน ที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุนแบบแผ่นขนานพื้นผิวเป็นระเบียบ ความกว้าง 30 Å

#### 6.4.3 ผลของพื้นผิวขรุขระที่มีหลุมแตกต่างกันต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

ผลของความกว้างของหลุมที่มีผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังแสดงในรูปที่ 6.20, รูปที่ 6.21 และ รูปที่ 6.22 โดยมีความกว้างของหลุมเท่ากับ 1.6 , 3.10 และ 4.65 Å ตามลำดับ ให้จำนวนของหลุมเท่ากัน พบว่าที่ความดันต่ำเปรียบเทียบกับพื้นผิวขรุขระที่มีหลุมขนาดต่างๆ สามารถที่ดูดซับแก๊สได้มากกว่าแบบพื้นผิวที่เป็นระเบียบ เนื่องจากความขรุขระทำให้พลังงานบนพื้นผิวมีค่าไม่เท่ากันในแต่ละตำแหน่งทำให้โมเลกุลของแก๊สจึงชอบไปอยู่ในแต่ละหลุม แต่เมื่อความดันของการดูดซับเพิ่มขึ้นไปเรื่อยๆ พบว่าความกว้างของหลุมเท่ากับ 3.10 Å

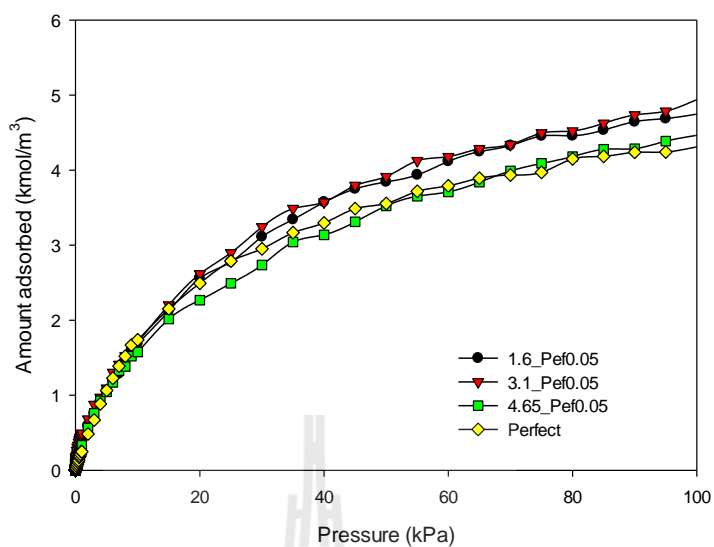
สามารถที่จะดูดซับได้มากกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ เนื่องจากความกว้างของหลุมมีขนาดพอเหมาะแก่การเข้าไปอยู่ ซึ่งเกิดปรากฏการณ์กับดักโมเลกุล (trapped) บริเวณเกิดการชำรุดและจำนวนของหลุมก็ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ

การดูดซับในบริเวณหลุมขนาดเล็ก ดังแสดงในรูปที่ 6.23 ในช่วงแรกความดันของการดูดซับที่ต่ำๆ ความสามารถในการดูดซับก็ยังมีค่ามากกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ เกิดจากโมเลกุลชอบที่จะเกิดการดูดซับภายในหลุมก่อน แต่เมื่อความดันมากขึ้นความจำกัดของพื้นที่ในการดูดซับที่มีน้อย ทำให้โมเลกุลพยายามเข้าไปดูดซับในหลุมแต่ยังไม่ประสบความสำเร็จ ดังนั้นทำให้เกิดการดูดซับได้น้อยกว่าพื้นผิวที่เป็นระเบียบ และพื้นผิวขรุขระที่มีความกว้างหลุมเท่ากับ  $3.10 \text{ \AA}$  เนื่องจากมีขนาดหลุมที่พอเหมาะต่อการดูดซับมากกว่า

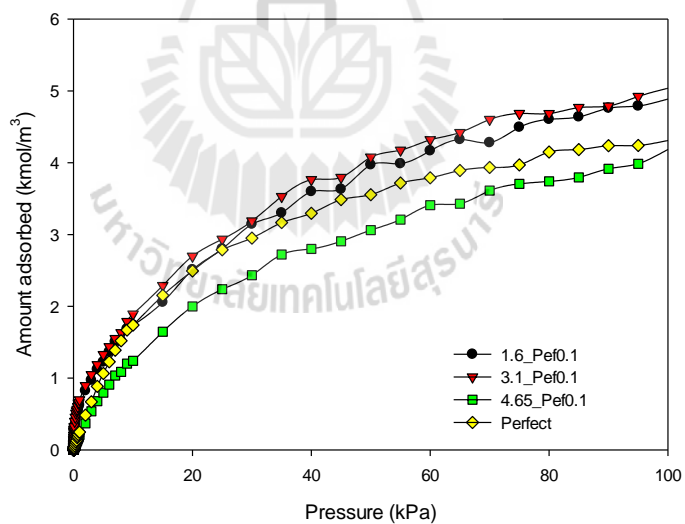
สำหรับการดูดซับในบริเวณหลุมขนาดใหญ่ แสดงการดูดซับในรูปที่ 6.25 เห็นได้ว่าเกิดการดูดซับได้น้อย เนื่องจากแรงระหว่างหลุมกับโมเลกุลมีไม่มากพอที่จะทำให้โมเลกุลนั้นเกิดการดูดซับ ซึ่งเมื่อขนาดหลุมที่กว้างขนาด  $4.65 \text{ \AA}$  นั้นไม่ช่วยให้เกิดการดูดซับ ซึ่งหลุมที่ใหญ่จะให้เสมือนว่าการดูดซับของโมเลกุลเกิดการดูดซับบนพื้นผิว และปริมาณของการดูดซับจะยิ่งลดลงเมื่อจำนวนหลุมมากขึ้นเห็นได้ชัดที่จำนวนของหลุมของหลุมเท่ากับ 0.2 นั้นหมายถึงว่าพื้นผิวถูกสูญเสียไปมากขึ้น แสดงด้วยเปอร์เซ็นต์ของการสูญเสียพื้นผิวซิลิกา ดังตารางที่ 6.1 พบว่าปริมาณการชำรุดที่เหมาะสมประมาณ 5%

ตารางที่ 6.1 แสดงเปอร์เซ็นต์การชำรุดของพื้นผิวซิลิกา

Number of Defect \ Radius of defect	1.60 $\text{\AA}$	3.10 $\text{\AA}$	4.65 $\text{\AA}$
0.05	2.25%	3.33%	11.34%
0.1	5.83%	5.76%	16.05%
0.2	9.71%	7.54%	32.25%

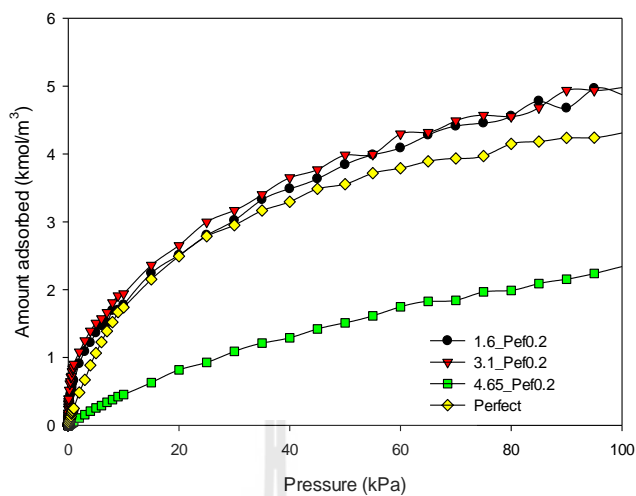


รูปที่ 6.20 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบขนาดของปากหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีจำนวนของการลุ่มเท่ากับ 0.05

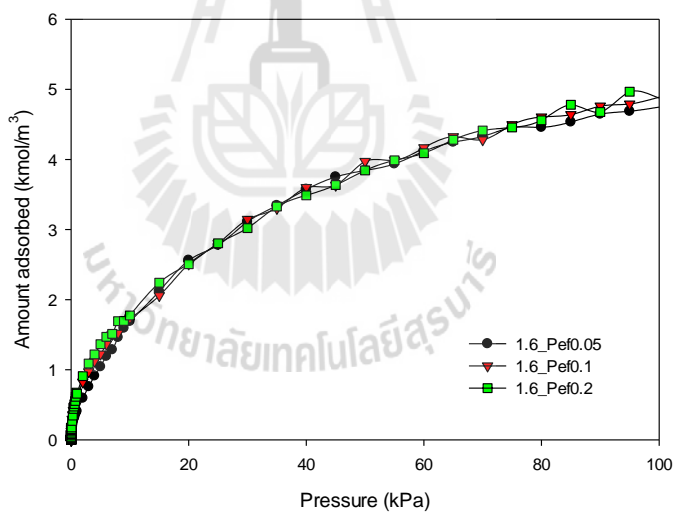


รูปที่ 6.21 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบขนาดของปากหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีจำนวนของการลุ่มเท่ากับ 0.1

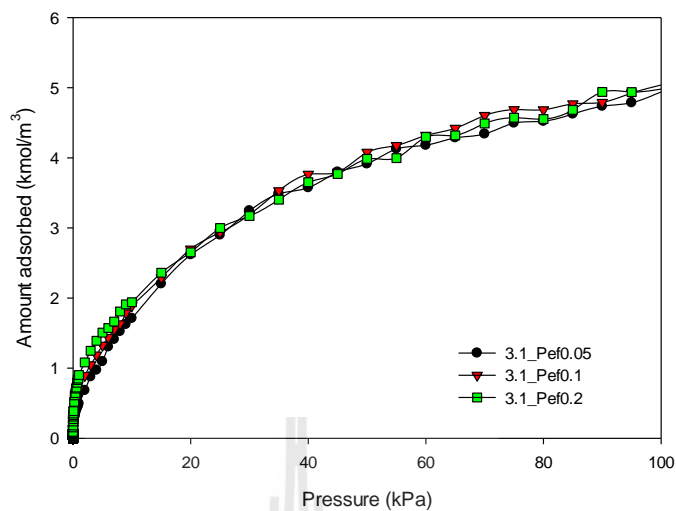




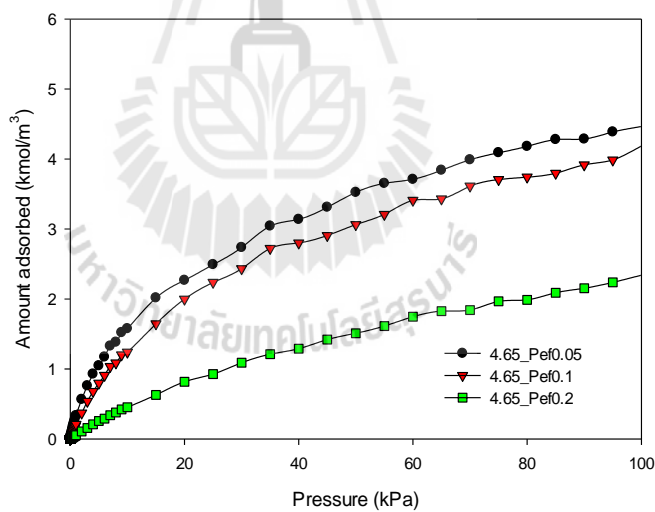
รูปที่ 6.22 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบขนาดของปากหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีจำนวนของการสุ่มเท่ากับ 0.2



รูปที่ 6.23 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบจำนวนของหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีขนาดหลุมเท่ากับ 1.6 Å



รูปที่ 6.24 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบจำนวนของหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีขนาดหลุมเท่ากับ 3.10 Å



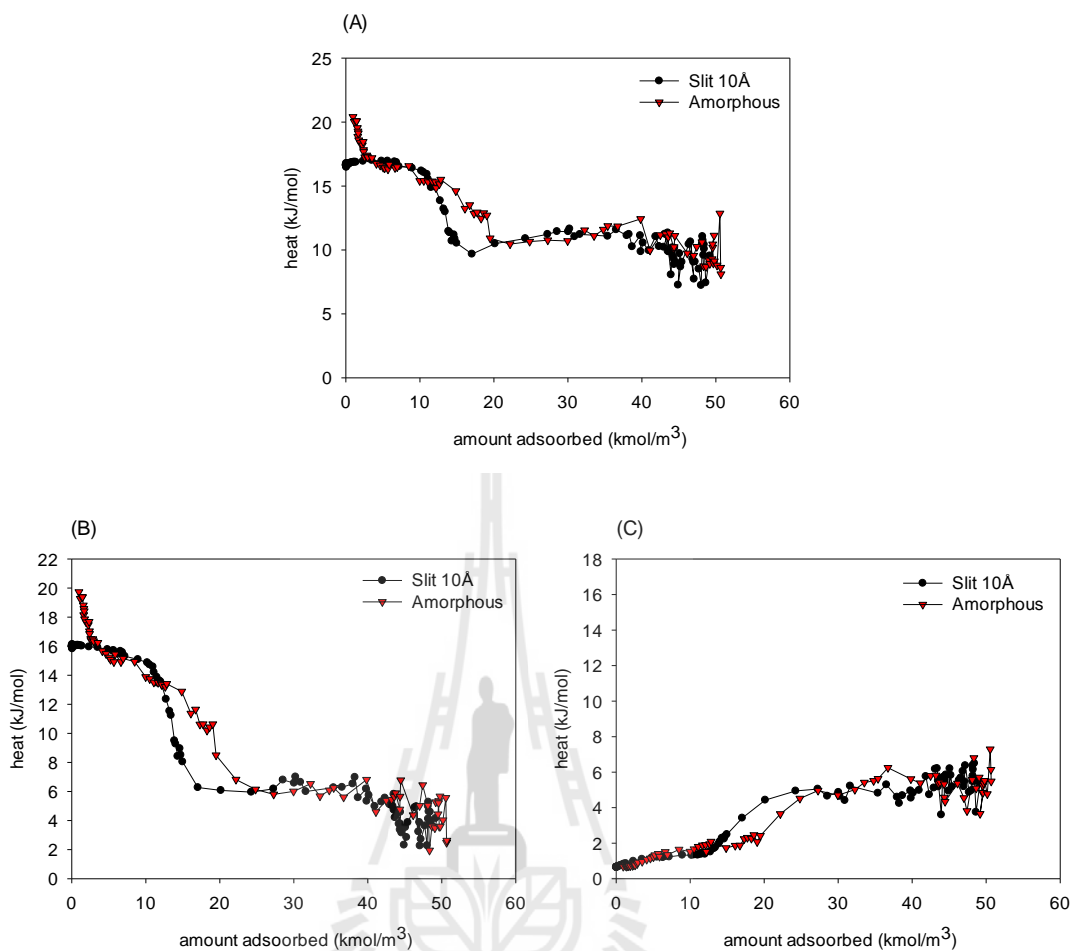
รูปที่ 6.25 ไอโซเทิร์มของการดูดซับเปรียบเทียบจำนวนของหลุมที่แตกต่างกัน โดยมีขนาดหลุมเท่ากับ 4.65 Å

#### 6.4.4 เปรียบเทียบความร้อนของการดูดซับระหว่างแบบแผ่นขนานและพื้นผิวขรุขระ

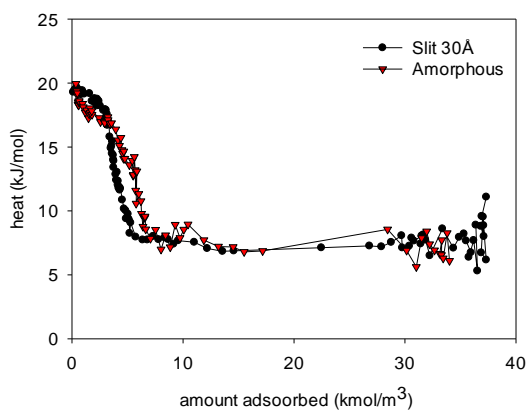
สำหรับการดูดซับแก๊สซึ่งสามารถแสดงได้ในรูปแบบของไอโซเทิร์มของการดูดซับและคุณสมบัติอีกหนึ่งที่ทำให้ทราบปรากฏการณ์การดูดซับได้อย่างชัดเจนและสอดคล้องกับผลของไอโซเทิร์มนั้นคือ ความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ ในบทนี้แสดงถึงความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ ที่เป็นผลรวมของพลังงานระหว่างของแข็งและของไหล และพลังงานระหว่างของไหลและของไหลด้วยกันเอง ในรายละเอียดซึ่งจะแสดงในข้างล่างนี้คือ การเปรียบเทียบผลของของแข็งที่มีพื้นผิวขรุขระที่มีปากหลุมขนาด  $3.10 \text{ \AA}$  และจำนวนการสุมหลุมเท่ากับ 0.1 ต่อการดูดซับแก๊สแต่ละชนิด

##### สำหรับการดูดซับในโตรเจน

พลังงานความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับแก๊สในโตรเจนที่อุณหภูมิ  $77 \text{ K}$  ในรูพรุนขนาด  $10 \text{ \AA}$ ,  $30 \text{ \AA}$  ดังแสดงรูปที่ 6.26 แสดงความร้อนของการดูดซับในโตรเจน โดยแสดงในรูปแบบความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ (A) พลังงานระหว่างของแข็งและของไหล (B) พลังงานระหว่างของไหลและของไหล (C) ที่ความกว้างรูพรุน  $10 \text{ \AA}$  และรูปที่ 6.27 แสดงความร้อนของการดูดซับในโตรเจนที่ความกว้างรูพรุน  $30 \text{ \AA}$  การดูดซับบนพื้นผิวที่ต่ำๆ พบว่า เปรียบเทียบความร้อนของการดูดซับด้วยพื้นผิวขรุขระจะมีพลังงานมากกว่าพื้นผิวแบบราบเรียบ เนื่องจากพลังงานของการดูดซับบนพื้นผิวที่มีลักษณะแบบขรุขระนั้น พลังงานจะมีความไม่สม่ำเสมอเกิดขึ้นที่บนพื้นผิว ทำให้โมเลกุลของแก๊สชอบที่จะพลังงานในการดูดซับมากกว่า หรือเกิดจากพลังงานของของแข็งและของแข็งที่มากกว่า ดูได้จากในรูปที่ 6.26 (C) และเห็นได้ชัดว่าผลของพลังงานระหว่างของไหลและของแข็งมีน้อยมากเมื่อดูใน รูปที่ 6.26 (B) ซึ่งสอดคล้องกับผลของไอโซเทิร์มของการดูดซับภายในของแข็งที่เป็นแบบระเบียบและแบบขรุขระ และพฤติกรรม การดูดซับในรูพรุนทั้ง 2 ขนาด แต่ละขนาดก็แสดงพฤติกรรมที่แตกต่างกัน โดยในรูพรุนขนาด  $10 \text{ \AA}$  ในพื้นผิวแบบราบเรียบแสดงลักษณะกราฟมีลักษณะนูนขึ้นเล็กน้อย เกิดจากการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กหรือเกิดปรากฏการณ์การเติมเต็มในรูพรุน ในขณะที่การดูดซับในพื้นผิวแบบขรุขระนั้นเกิดลักษณะค่อยๆลดลงเมื่อการดูดซับบนพื้นผิวมากขึ้น แสดงการดูดซับแบบเติมเต็มบนพื้นผิว หรือค่อยๆ เกิดการดูดซับให้เติมเต็มในแต่ละหลุมนั่นเอง



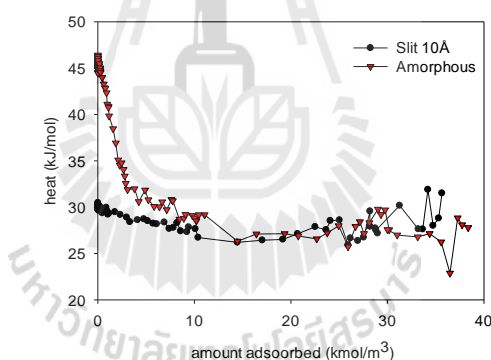
รูปที่ 6.26 แสดงความร้อนของการดูดซับไนโตรเจน โดยแสดงในรูปแบบความร้อนไอโซสแตียร์ของการดูดซับ (A) พลังงานระหว่างของแข็งและของไหล (B) พลังงานระหว่างของไหลและของไหล (C) ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å



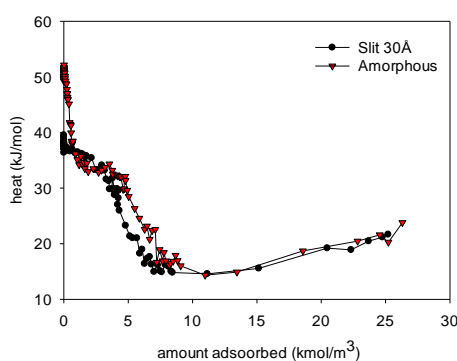
รูปที่ 6.27 แสดงความร้อนของการดูดซับไนโตรเจนที่ความกว้างรูพรุน 30 Å

### สำหรับการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ 283K

สำหรับพฤติกรรมการดูดซับด้วยพื้นผิวที่เป็นระเบียบและขรุขระด้วยการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในรูพรุนขนาด 10 Å, 30 Å ดังแสดงในรูปที่ 6.28, รูปที่ 6.29 ตามลำดับ ความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับมีลักษณะที่ภาระการดูดซับบนพื้นผิวดำๆจะมีค่ามาก และความร้อนของการดูดซับมีค่าลดลงเรื่อยๆ เมื่อภาระของการดูดซับมีเพิ่มขึ้น แต่การดูดซับด้วยพื้นผิวขรุขระมีค่ามากกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบที่ภาระการดูดซับต่ำ เนื่องจากพลังงานของความไม่สม่ำเสมอบนพื้นผิว ลักษณะคล้ายกับการดูดซับด้วยไนโตรเจน แต่สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์จะเห็นได้ชัดเจนว่าผลของพื้นผิวขรุขระให้พลังงานของการดูดซับได้มากกว่า เนื่องจากโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์มีศักย์ไฟฟ้ามากกว่าไนโตรเจนและในขณะที่โมเลกุลของของแข็งนั้นก็ยังมีประจุไฟฟ้าด้วย ทำให้พลังงานที่เกิดจากศักย์ไฟฟ้ามีส่วนสำคัญมากต่อการดูดซับ และเมื่อภาระของการดูดซับมากขึ้นจนเข้าใกล้ความดันอิ่มตัว พบว่าลักษณะของกราฟทั้ง 2 เข้าใกล้ค่าคงที่ค่าหนึ่ง เรียกว่าความร้อนของการควบแน่นของแก๊ส (liquefaction) ของแก๊ส ดังที่แสดงในตารางที่ 5.4 ความร้อนของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิด



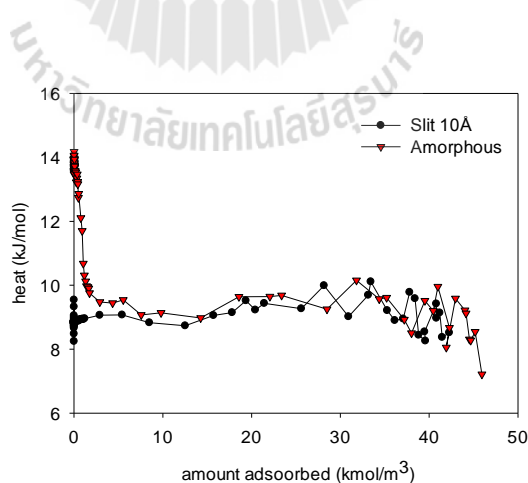
รูปที่ 6.28 แสดงความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความกว้างรูพรุน 10 Å



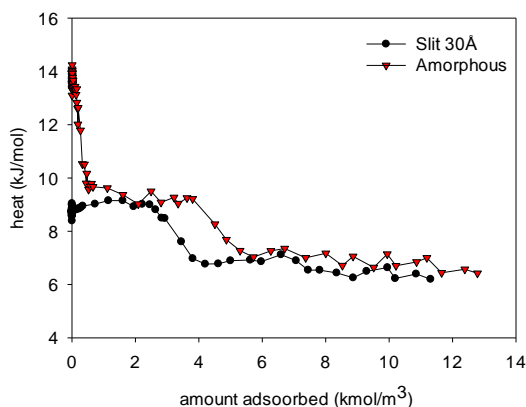
รูปที่ 6.29 แสดงความร้อนของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความกว้างรูพรุน 30 Å

### สำหรับการดูดซับอาร์กอน

สำหรับความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับแก๊สอาร์กอนที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในรูพรุนขนาด 10 Å, 30 Å แสดงในรูปที่ 6.30, รูปที่ 6.31 ตามลำดับ พบว่าทั้ง 2 รูพรุน ความร้อนของการดูดซับด้วยพื้นผิวแบบขรุขระมากกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ เนื่องจากพลังงานบนพื้นผิวขรุขระมากกว่า เหมือนลักษณะการดูดซับด้วยไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผ่านมา และลักษณะของการดูดซับภายในแต่ละรูพรุนแสดงพฤติกรรมที่แตกต่างกัน ในรูพรุนขนาด 10 Å พลังงานของการดูดซับด้วยพื้นผิวก่อนข้างน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับ การดูดซับแก๊สชนิดอื่น เนื่องจากโมเลกุลของอาร์กอนเป็น โมเลกุลที่ไม่มีศักย์ทางไฟฟ้า ทำให้ความร้อนของการดูดซับค่อนข้างน้อย และรวมไปถึงความสามารถในการดูดซับด้วย หรือแสดงในรูปแบบไอโซเทิร์มของการดูดซับ แต่เมื่อเปรียบเทียบพื้นผิวทั้ง 2 ชนิด พื้นผิวขรุขระก็ยังมีค่าสูงกว่า และแสดงลักษณะของการดูดซับเต็มเติมบนพื้นผิวเป็นส่วนใหญ่ ในขณะที่พื้นผิวแบบเป็นระเบียบแสดงลักษณะการเต็มเติมภายในรูพรุน และในรูพรุนขนาด 30 Å การดูดซับบนพื้นผิวแบบขรุขระก็ยังคงแสดงพฤติกรรมการดูดซับเหมือนกับภายในรูพรุนขนาด 10 Å แต่การดูดซับต่ำบนพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ พบลักษณะโค้งงอ ซึ่งแสดงพฤติกรรมการดูดซับการดูดซับบนพื้นผิวหรือการดูดซับภายในรูพรุนขนาดกลางเกิดขึ้น และกราฟทั้ง 2 แสดงเมื่อภาวะของการดูดซับที่ปริมาณมากๆ พบว่ามีค่าเข้าใกล้ค่าหนึ่ง เหมือนกับของไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ นั่นคือ ค่าความร้อนของการควบแน่นของแก๊ส



รูปที่ 6.30 แสดงความร้อนของการดูดซับอาร์กอนที่ความกว้างรูพรุน 10 Å



รูปที่ 6.31 แสดงความร้อนของการดูดซับอาร์กอนที่ความกว้างรูพรุน 30 Å

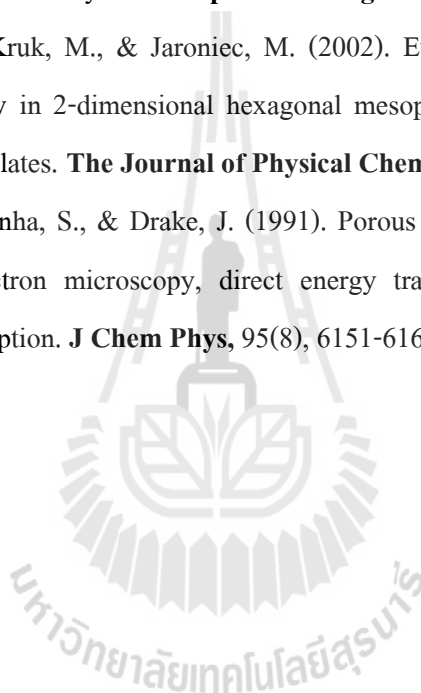
## 6.5 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และอาร์กอน พฤติกรรมการดูดซับของแก๊สแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุนซิลิกาแบบพื้นผิวขรุขระ ผลของพื้นผิวขรุขระทำให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุลของแก๊สและของไหลที่มากกว่าพื้นผิวแบบเรียบ ซึ่งของไหลเกิดปรากฏการณ์ติดกับดักบริเวณหลุม แสดงได้ด้วยไอโซเทิร์มของการดูดซับและความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ และเมื่อการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวอย่างเรียบร้อยแล้วพบว่าพฤติกรรมการดูดซับบนพื้นผิวที่เป็นเรียบและขรุขระสังเกตว่ามีลักษณะคล้ายกัน

## 6.6 รายการอ้างอิง

- Berenguer-Murcia, A., Garcia-Martinez, J., Cazorla-Amoros, D., Martinez-Alonso, A., Tascón, J., & Linares-Solano, A. (2002). About the exclusive mesoporous character of MCM-41. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 144, 83-90.
- Coasne, B., Galarneau, A., Di Renzo, F., & Pellenq, R. J. (2007). Effect of morphological defects on gas adsorption in nanoporous silicas. **The Journal of Physical Chemistry C**, 111(43), 15759-15770.

- Coasne, B., Grosman, A., Ortega, C., & Pellenq, R. (2002). Physisorption in nanopores of various sizes and shapes: a Grand Canonical Monte Carlo simulation study. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 144, 35-42.
- Coasne, B., & Pellenq, R.-M. (2004b). A grand canonical Monte Carlo study of capillary condensation in mesoporous media: Effect of the pore morphology and topology. **J Chem Phys**, 121(8), 3767-3774.
- Gelb, L. D., Gubbins, K. E., Radhakrishnan, R., & Sliwinski-Bartkowiak, M. (1999). Phase separation in confined systems. **Reports on Progress in Physics**, 62(12), 1573.
- Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., & Jaroniec, M. (2002). Evidence for general nature of pore interconnectivity in 2-dimensional hexagonal mesoporous silicas prepared using block copolymer templates. **The Journal of Physical Chemistry B**, 106(18), 4640-4646.
- Levitz, P., Ehret, G., Sinha, S., & Drake, J. (1991). Porous vycor glass: The microstructure as probed by electron microscopy, direct energy transfer, small-angle scattering, and molecular adsorption. **J Chem Phys**, 95(8), 6151-6161.





## บทที่ 7

### การหาปริมาตรรูพรุนรวมและการกระจายขนาดรูพรุน ด้วย GCMC simulation

#### 7.1 บทคัดย่อ

การศึกษาคุณสมบัติรูพรุนด้วยการวัดการกระจายขนาดรูพรุน ทั้งช่วงรูพรุนขนาดไมโคร และขนาดกลาง ด้วยการจำลองทางคอมพิวเตอร์ วิธีแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์โล (GCMC) สำหรับการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K ด้วยการดูดซับบนซิลิกาพรุนทั้งแบบเป็นระเบียบและแบบขรุขระ แสดงด้วยไอโซเทิร์มของการดูดซับในแต่ละความกว้างรูพรุน ที่ 10 – 60 Å ห่างกัน 10 Å เพื่อนำข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สทั้ง 2 ด้วยซิลิกาพรุน แต่ละความกว้างรูพรุน เปรียบเทียบด้วยการฟิตข้อมูลที่ได้จากการทำแบบจำลองกับข้อมูลจากห้องปฏิบัติการ รวมทั้งแสดงค่าปริมาตรรูพรุนรวมทั้ง 2 วิธี การดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจนในแต่ละรูพรุน พบว่ามีการดูดซับทั้งในรูพรุนขนาดเล็กที่ 10 Å และขนาดกลาง 30 Å - 60 Å ทั้งในซิลิกาพรุนทั้งแบบเป็นระเบียบและแบบขรุขระ ขณะที่การดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์มีการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กที่ 10 Å และ 20 Å และรูพรุนขนาดกลางที่ 30 Å ทั้งในซิลิกาพรุนแบบเป็นระเบียบและแบบขรุขระ สังเกตได้ว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะชอบดูดซับในรูพรุนขนาดเล็ก เนื่องจากโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์มีขนาดเล็กและมีความเป็นขั้วมากกว่าของไนโตรเจน และการดูดซับบนซิลิกาพรุนแบบขรุขระจะฟิตข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการได้ดีกว่า และมีรูปร่างกราฟที่ต่อเนื่องดีกว่าซิลิกาพรุนแบบเป็นระเบียบ ผลของการฟิตข้อมูลไอโซเทิร์มยังได้มาซึ่ง ปริมาตรรูพรุนรวม จากการดูดซับภายในซิลิกาพรุนแบบขรุขระ การดูดซับด้วยไนโตรเจน เท่ากับ 0.2804 cm<sup>3</sup>/g ส่วนการดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ เท่ากับ 0.2444 cm<sup>3</sup>/g

## 7.2 บทนำ

ลักษณะของโครงสร้างทั้ง ปริมาตรรูพรุน หรือ ขนาดของรูพรุน เป็นคุณสมบัติที่สำคัญอย่างยิ่งสำหรับตัวดูดซับ ดังนั้นการหาค่าคุณสมบัติของโครงสร้างรูพรุนของตัวดูดซับนั้นจึงมีความสำคัญอย่างยิ่ง ทั้งทางด้านทฤษฎี ตลอดจนทางด้านอุตสาหกรรมที่จะเลือกตัวดูดซับให้เหมาะสมกับความต้องการและเสริมประสิทธิภาพการทำงานอย่างสูงสุด ในเรื่องนี้เองทั้งดูดซับที่มีโครงสร้างรูพรุนขนาดไมโครและขนาดกลางมีหลายวิธีการที่ใช้ในการตรวจสอบคุณสมบัติ ซึ่งข้อมูลที่ถูกรายงานอย่างหนึ่งคือ การหาการกระจายขนาดรูพรุน ในทางตรงกันข้ามนั้นวิธีที่จะวิเคราะห์การวัดการกระจายขนาดรูพรุนที่ต่ำกว่า 2nm ในเทอมของการดูดซับที่นิยมใช้กันอยู่ทั่วไป โดยวิธีการ DR และ HK ใช้พื้นฐานของเทอร์โมไดนามิกส์ ส่วน MP ใช้วิธีการคำนวณมาจาก t-plot ส่วนการกระจายขนาดรูพรุนขนาดกลางนั้น จะใช้วิธี BJH

ด้วยวิธีการต่าง ๆ นั้นล้วนมีขีดจำกัด ทำให้ที่ผ่านมามีการศึกษาค้นคว้าหาการหาขนาดรูพรุนไมโครในวัสดุดูดซับ และการหาการกระจายขนาดรูพรุน ซึ่งอยู่บนพื้นฐานทางทฤษฎีที่เกี่ยวข้องหลายๆทฤษฎี นั่นก็คือ ทฤษฎีการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) อธิบายด้วยลักษณะของโมเลกุลแบบง่ายในพื้นที่ว่างอย่างจำกัด หลักการนี้ถูกใช้กันอย่างกว้างขวาง เพื่อที่จะวัดลักษณะ โครงสร้างรูพรุน ซึ่งได้ถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องตลอดมา อย่างไรก็ตามการที่จะอธิบายพฤติกรรมการดูดซับของโมเลกุลที่ถูกดูดซับได้อย่างแม่นยำนั้น สิ่งสำคัญของแบบจำลองนั้นประกอบไปด้วย การให้ความสำคัญของแต่ละอะตอมไฮโดรเจนของตัวดูดซับเป็นอย่างไร เพื่อแสดงลักษณะโครงสร้างที่แท้จริง หรือการให้ความสำคัญของประจุไฟฟ้าในอะตอมไฮโดรเจน ที่จะเป็นตัวแทนของการแสดงแต่ละโมเลกุลนั้นๆ ควรที่จะถูกใส่อย่างแม่นยำ นั่นคือขีดจำกัดความสามารถของทฤษฎีการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอลความหนาแน่น

เมื่อไม่นานนี้มีวิธีการจำลองทางคอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุล ที่ได้ถูกทำการศึกษาด้วยวิธีการแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โลโมลดิคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) ซึ่งเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีประสิทธิภาพ ด้วยการแสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับภายในตัวดูดซับ และหาการกระจายขนาดรูพรุนจากข้อมูลไอโซเทิร์ม (Davies, Seaton, & Vassiliadis, 1999) อย่างเช่นที่ได้รับการศึกษาคือ การศึกษากระบวนการควบแน่นภายในคาร์บอนรูพรุนนาโน ด้วยโมเลกุลแบบง่าย ของแก๊สฮีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีเหตุของ ผลของรูปร่างรู, ขนาด, อุณหภูมิ, ความเป็นขั้วของโมเลกุล และขนาดของโมเลกุล (Steriotis, Papadopoulos, Stubos, & Kanellopoulos, 2002)

Ravikovitch, Vishnyakov, Russo, and Neimark (2000) ใช้ไอโซเทิร์มของการดูดซับด้วยไนโตรเจนและอาร์กอนที่อุณหภูมิ 77 K และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K แสดง

การดูดซับบนคาร์บอนแบบแผ่นขนาดความกว้างตั้งแต่ 0.3 nm – 36 nm ตลอดจนสร้างการกระจายขนาดรูพรุน ด้วยการใช้ทฤษฎีการคำนวณด้วยฟังก์ชันนอลความหนาแน่นสำหรับไนโตรเจนและอาร์กอน และใช้แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุลแกรนด์คานอนิคอลมอนติคาร์ลสำหรับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแบบจำลอง 3 จุดศูนย์กลางเลนินาร์ดีโจน (Harris & Yung, 1995) พบว่ามีความแตกต่างกันของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิดและรวมไปถึงการกระจายขนาดของรูพรุนในคาร์บอนแต่ละตัวอย่าง ดังนั้น GCMC เป็นวิธีการหนึ่งที่จะเป็นสำหรับการวัดการกระจายขนาดของรูพรุนได้ รวมไปถึงการพัฒนาการประยุกต์กับตัวดูดซับชนิดอื่นๆ ซึ่งในส่วนนี้ยังมีผู้ศึกษาก่อนข้างน้อย

ในการศึกษานี้เพื่อที่จะศึกษาแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ด้วยระดับโมเลกุล รวมถึงการจำลองลักษณะของตัวดูดซับ นั้นหมายความว่า การศึกษาตัวดูดซับซิลิกาพรุนด้วยแบบจำลองของแข็งแบบแผ่นขนานที่มีพลังงานบนพื้นผิวอย่างมีพลังงานเท่ากันหรือเรียกว่า “แบบสมบูรณ์” และแบบมีพลังงานที่แตกต่างกันพื้นผิวด้วยการทำให้เกิดการชำระบนพื้นผิวหรือ เรียกว่า “แบบขรุขระ” ผลของของแข็งที่แตกต่างกัน ด้วยการวัดไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้แล้ว ผลของการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์จะถูกนำมาพิตกับข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการของ ซึ่งได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 2.6.1 เปรียบเทียบปริมาตรรูพรุนรวมทั้งได้จากวิธีการดั้งเดิม และเปรียบเทียบการกระจายรูพรุนของพื้นผิวแบบสมบูรณ์กับพื้นผิวขรุขระ

### 7.3 ระเบียบวิธีการ

ไอโซเทิร์มที่ได้จากการทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิที่ 283 K และ ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ในซิลิกาพรุนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวแบบเป็นระเบียบและพื้นผิวขรุขระ ในแต่ละความกว้างรูพรุน ตั้งแต่ 10 Å – 60 Å ห่างกัน 10 Å เพื่อที่จะเป็นตัวแทนของการดูดซับในแต่ละขนาดรูพรุน ไอโซเทิร์มที่ได้ในแต่ละรูพรุน ของแต่ละการดูดซับแก๊สนั้นจะถูกนำมาพิตกับข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการ ให้ได้ค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทดลองนั้นๆ ในกระบวนการของการพิตข้อมูลถูกทำด้วยวิธีการคำนวณเชิงตัวเลข ให้ได้มาซึ่งผลรวมกำลังสองของผลต่างระหว่างค่าจากการทดลองในห้องปฏิบัติการและแบบจำลองให้มิต้าน้อยที่สุด และสมการของการเปรียบเทียบระหว่างการทดลองและการจำลองตามสมการ 7.1 (Samios et al., 1997)

$$Q_i - \sum_{j=1}^k d_{ij}V_j \quad (7.1)$$

ในแต่ละความดันที่เท่ากัน  $P_i$

$$\begin{aligned}
 Q_i &= \text{ปริมาณการดูดซับในห้องปฏิบัติการ [mmol/g]} \\
 d_{ij} &= \text{ความหนาแน่นของของไหลในแต่ละรูพรุน} \\
 &\quad \text{ที่ระยะห่างระหว่างรู } H_j \text{ [cm}^3\text{/g]} \\
 V_j &= \text{ปริมาณการดูดซับในแต่ละรูพรุน} \\
 &\quad \text{ที่ระยะห่างระหว่างรู } H_j \text{ [kmol/m}^3\text{]}
 \end{aligned}$$

จำนวนของรูพรุนถูกกำหนดด้วยการเปลี่ยน  $j = 1$  จนถึง  $k$  และในการทดลองนี้มีขนาดรูพรุนระหว่าง 10 – 60 Å

เวกเตอร์ของ  $V$  คูณด้วย เวกเตอร์  $d$  จากนั้นหาผลรวมของแต่ละความดัน เพื่อที่จะหาผลต่างของผลรวมกำลังสองที่น้อยที่สุด ให้ได้มาซึ่งค่า ความหนาแน่นของของไหลในแต่ละรูพรุนที่ระยะห่างระหว่างรู  $H_j$  [cm<sup>3</sup>/g] ผลรวมของความหนาแน่นในแต่ละรูพรุน เรียกว่า ปริมาตรรูพรุนรวม (total pore volume)

## 7.4 ผลการทดลองและอภิปรายผล

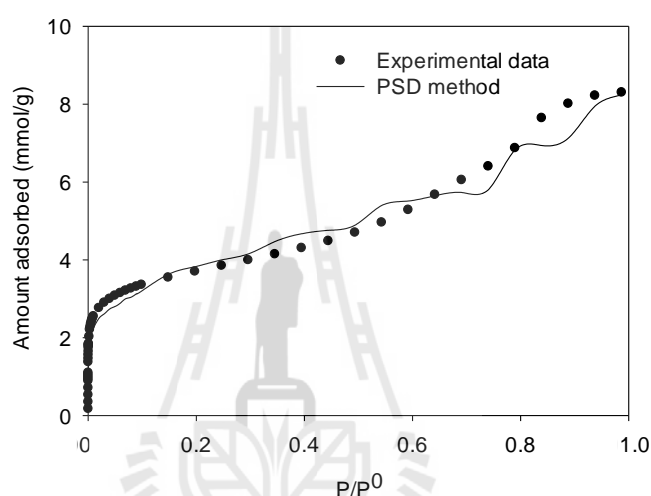
### 7.4.1 การกระจายขนาดรูพรุนด้วยการดูดซับบนซิลิกาพูนแบบเป็นระเบียบ

สำหรับไอโซเทิร์มที่ได้จากการดูดซับแก๊ส ด้วยความสัมพันธ์ของปริมาณการดูดซับภายในรูพรุน (kmol/m<sup>3</sup>) กับความดันสัมพัทธ์ ซึ่งได้มาจากการจำลองทางคอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุล ในการศึกษาขั้นนี้ ศึกษาจากการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิที่ 77 K และการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 283 K ภายในซิลิกาพูนแบบสมบูรณ์ ในการหาการกระจายขนาดรูพรุน

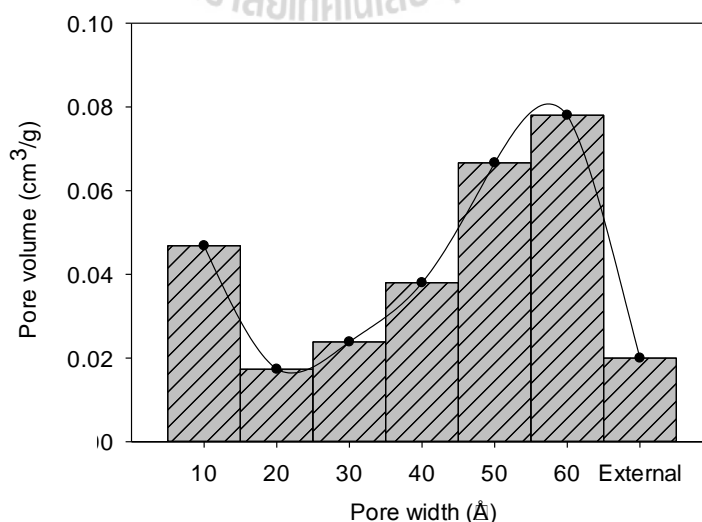
#### การดูดซับด้วยไนโตรเจน

การดูดซับด้วยไนโตรเจนภายในซิลิกาพูนที่มีความกว้างของรูพรุนเท่ากับ 10, 20, 30, 40, 50, และ 60 Å ข้อมูลในแต่ละรูพรุนถูกพิตกับข้อมูลการทดลองที่ได้จากห้องปฏิบัติการ ให้ได้มาซึ่งการกระจายขนาดรูพรุนและปริมาตรรูพรุนรวม ซึ่งแสดงในรูปที่ 7.1 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิที่ 77 K ด้วยซิลิกาพูนที่มีพื้นผิวแบบสมบูรณ์ แสดงการพิตข้อมูลที่ดีที่สุด ที่ความดันต่ำ การทำนายด้วยแบบจำลองมีค่าสูงกว่าจากการทดลอง เนื่องจากผลของความโค้งงอของตัวดูดซับที่แสดงถึงตัวดูดซับที่แท้จริงนั้นอาจมีรูปร่างทั้งแบบแผ่น แบบทรงกระบอก หรือโครงสร้างอสัณฐาน และเมื่อความดันมากขึ้น การพิตข้อมูลกับการทดลองในห้องปฏิบัติการไม่ค่อยต่อเนื่อง ผลของการดูดซับภายในรูพรุนขนาดกลางของไนโตรเจนเข้าใกล้ความดันอิ่มตัว ทำให้เกิดการควบแน่นคล้ายของเหลว ซึ่งทำให้เกิดพฤติกรรมที่ซับซ้อน

รูปที่ 7.2 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยไนโตรเจน ภายในซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวแบบสมบรูณ์ พบว่าไนโตรเจนเกิดช่วงบอดเกิดขึ้นที่ขนาดรูพรุน 0.95 - 1.9 nm พฤติกรรมนี้ยังพบได้กับหลายๆ งานวิจัยเช่นการดูดซับแก๊สไนโตรเจนด้วยวัสดุดูดซับชนิดคาร์บอน (Ravikovitch et al., 2000) ซึ่งแสดงการดูดซับแก๊สที่แตกต่างกัน ไนโตรเจนสามารถที่เข้าไปในรูพรุนขนาดเล็ก ซึ่งในขนาดรูพรุนที่ 10 Å แสดงการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กอย่างชัดเจน หรือเกิดปรากฏการณ์ควบแน่นภายในรูพรุน และชอบที่จะเกิดการดูดซับที่รูพรุนขนาดกลาง ตั้งแต่ 40 – 60 Å ตลอดจนปริมาตรรูพรุนในแต่ละรูพรุน ได้ว่า ปริมาตรรูพรุนรวม เท่ากับ 0.2948 cm<sup>3</sup>/g



รูปที่ 7.1 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิที่ 77 K ด้วยซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวแบบสมบรูณ์

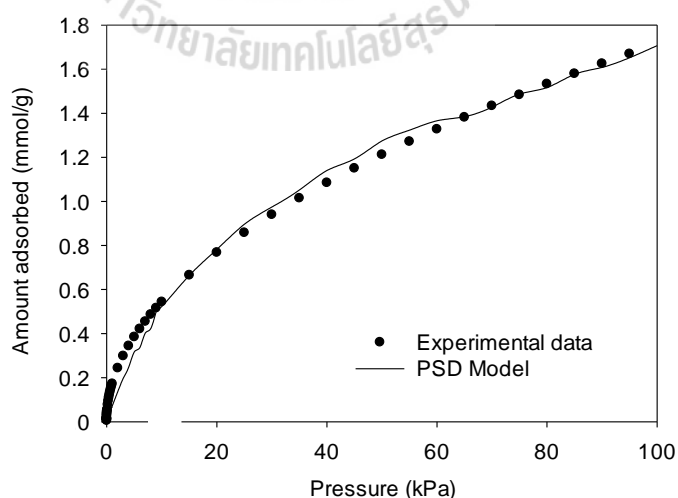


รูปที่ 7.2 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยไนโตรเจน ภายในซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวแบบสมบรูณ์

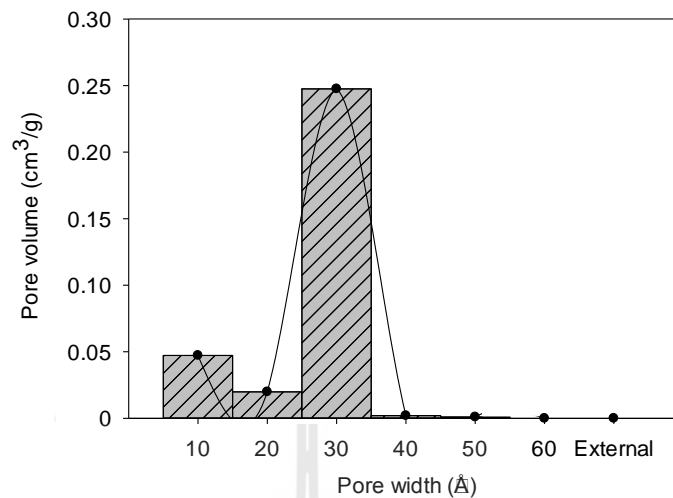
### การดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

สำหรับการดูดซับด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังที่แสดงรูปที่ 7.3 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิที่ 283 K ด้วยซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบสมบรูณ์ ในแต่ละรูพอร์ ไปจนถึงความดันที่ 100 kPa แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุล เมื่อพืดข้อมูลกับการทดลองในห้องปฏิบัติการ พบว่าข้อมูลสอดคล้องกันดี ในช่วงปริมาณการดูดซับต่ำ ๆ ยังพบว่าปริมาณการดูดซับด้วยแบบจำลองนั้นยังมีค่าต่ำกว่าการทดลองในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากผลของตัวดูดซับในความจริงแล้วมีผลของประจุเกิดขึ้น ทำให้ความสัมพันธ์ของแก๊พอร์ซิลิกา แสดงการดูดซับได้มากกว่าแบบจำลอง เนื่องจากแบบจำลองทดลองด้วยซิลิกาแผ่นขนาน

ในขณะที่รูปที่ 7.4 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพอร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบสมบรูณ์ พบว่าการดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ส่วนใหญ่เกิดขึ้นในรูพอร์ขนาดเล็ก ( $< 2 \text{ nm}$ ) เมื่อเปรียบเทียบกับ รูปที่ 7.2 แสดงการดูดซับด้วยไนโตรเจน และผลจากการพืดข้อมูลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ยังคงแสดงปริมาตรรูพอร์รวมเท่ากับ  $0.3122 \text{ cm}^3/\text{g}$  พบว่ามีค่ามากกว่าการดูดซับด้วยไนโตรเจน (Sweatman & Quirke, 2001) เนื่องจากโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีพลังงานการกระตุ้นที่มากกว่า จะสามารถเคลื่อนที่ไปยังบนพื้นผิวได้ดี และมีความสามารถในการดูดซับภายในรูเล็กด้วยโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์มีโมเลกุลที่เล็กกว่าไนโตรเจน และยังมีความเป็นขั้วของโมเลกุลที่มากกว่า



รูปที่ 7.3 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิที่ 283 K ด้วยซิลิกาพอร์ที่มีพื้นผิวแบบสมบรูณ์

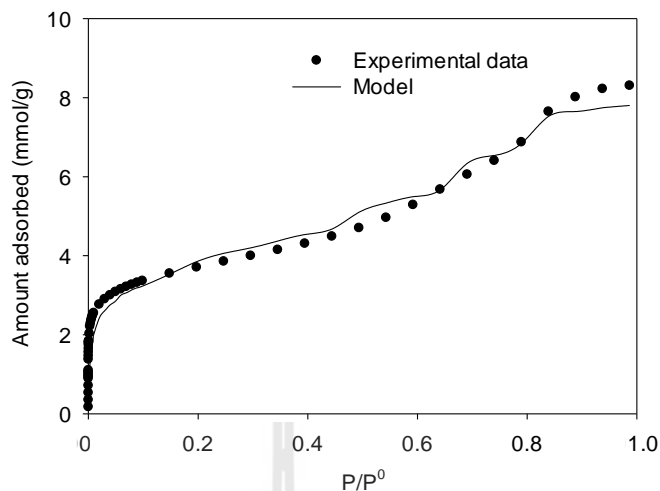


รูปที่ 7.4 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวแบบสมบูรณ

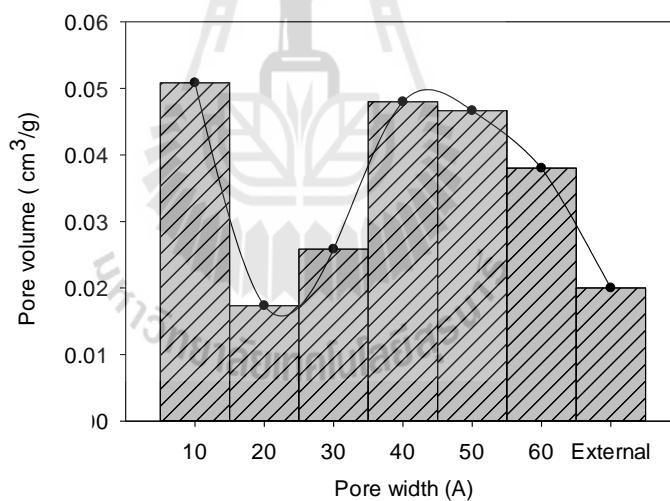
#### 7.4.2 การกระจายขนาดรูพรุนด้วยการดูดซับบนซิลิกาพรุนแบบขรุขระ การดูดซับด้วยไนโตรเจน

รูปที่ 7.5 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ด้วยซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ กราฟแสดงการเปรียบเทียบการฟิตข้อมูลที่ดีที่สุด ระหว่างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์กับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ พบว่าข้อมูลทั้ง 2 สอดคล้องกันดีมาก และเส้นกราฟมีความราบเรียบมากกว่า (Benoit Coasne et al., 2007) เมื่อเปรียบเทียบกับผลของของแข็งต่อการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ด้วยซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวเป็นระเบียบและแบบขรุขระ เนื่องจากผลของความโค้งงอของตัวดูดซับที่เป็นแบบแผ่นขนาน ดังนั้นซิลิกาพรุนแบบขรุขระจึงช่วยให้เกิดการดูดซับในซิลิกาพรุนที่เสมือนจริงมากกว่า

ตลอดจนการแสดงดูดซับในแต่ละรูพรุน ดังแสดงรูปที่ 7.6 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยไนโตรเจน ภายในซิลิกาพรุนที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ การดูดซับไนโตรเจนยังคงมีช่วงบอดกราฟในช่วง 0.95 - 1.9 nm เหมือนกับการดูดซับด้วยพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ และปริมาตรรูพรุนรวมด้วยการฟิตข้อมูลได้เท่ากับ 0.2804 cm<sup>3</sup>/g ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการดูดซับด้วยพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ



รูปที่ 7.5 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ด้วยซิลิกาพอร์นที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ



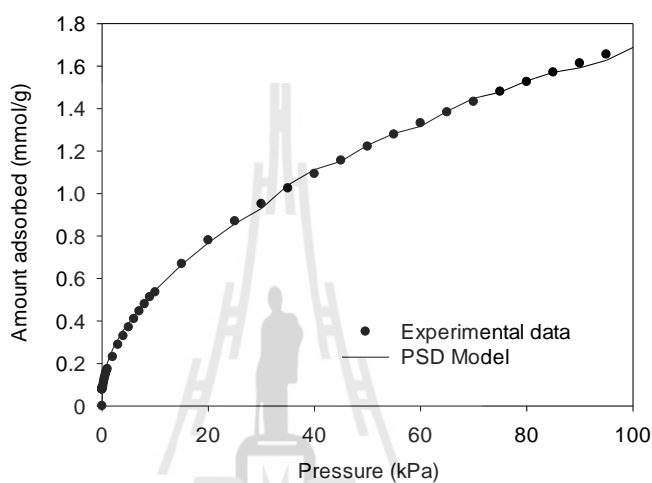
รูปที่ 7.6 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพอร์นด้วยไนโตรเจน ภายในซิลิกาพอร์นที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ

### การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

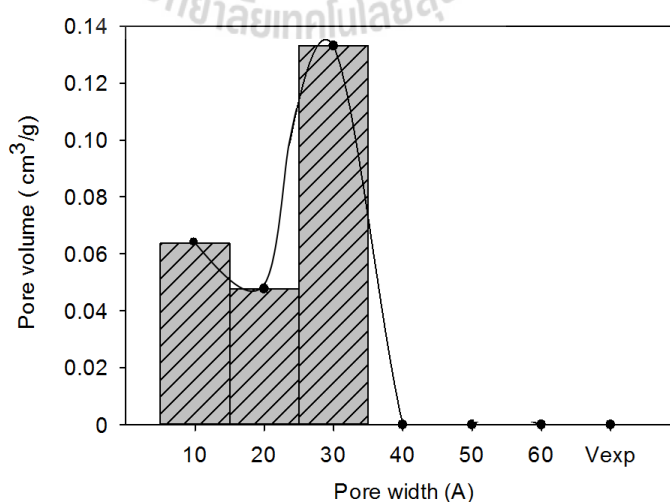
จากรูปที่ 7.7 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิที่ 283 K ด้วยซิลิกาพอร์นที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ ลักษณะกราฟที่ติดข้อมูลกับการทดลองในห้องปฏิบัติการ พบว่าสอดคล้องกันดีมากทุกช่วงของความดัน มีความราบเรียบของการเส้นข้อมูลดีเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟการดูดซับบนพื้นผิวแบบเรียบ (B Coasne & Pellenq, 2004b)



รูปที่ 7.8 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภายในซีลิกาพอร์นที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ ปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ  $0.2444 \text{ cm}^3/\text{g}$  เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นผิวแบบเรียบพบว่ามีค่าน้อยกว่า เนื่องจากปริมาณของการดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภายในซีลิกาพอร์นแบบพื้นผิวขรุขระนั้นมีพลังงานของการดูดซับมากกว่า ซึ่งผลของปริมาตรรูพรุนรวมนั้นสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์ปริมาตรรูพรุนขนาดกลางด้วยวิธี BJH รวมทั้งการวิเคราะห์ปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กด้วยวิธี t-plot และ วิธี MP



รูปที่ 7.7 แสดงการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิที่ 283 K ด้วยซีลิกาพอร์นที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ



รูปที่ 7.8 แสดงการดูดซับในแต่ละรูพรุนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ภายในซีลิกาพอร์นที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ

## 7.5 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการกระจายขนาดรูพรุนด้วยคอมพิวเตอร์วิธี GCMC ด้วยการดูดซับไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในซิลิกาพรุนแผ่นขนานที่มีพื้นผิวแบบเป็นระเบียบและขรุขระสามารถอธิบายการดูดซับของแก๊สในแต่ละรูพรุนได้ดี การพิตข้อมูลแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์กับข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการด้วยการดูดซับแก๊สไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ข้อมูลสอดคล้องกันดีมาก เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองทั้ง 2 การดูดซับด้วยไนโตรเจนจะให้ปริมาตรรูพรุนรวมมากกว่าการดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์จะดูดซับได้ดีภายในรูพรุนขนาดเล็ก และการดูดซับบนด้วยซิลิกาที่มีพื้นผิวแบบขรุขระจะให้ลักษณะกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่ต่อเนื่องดีกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ

## 7.6 รายการอ้างอิง

- Coasne, B., Galarneau, A., Di Renzo, F., & Pellenq, R. J. (2007). Effect of morphological defects on gas adsorption in nanoporous silicas. **The Journal of Physical Chemistry C**, 111(43), 15759-15770.
- Coasne, B., & Pellenq, R.-M. (2004b). A grand canonical Monte Carlo study of capillary condensation in mesoporous media: Effect of the pore morphology and topology. **J Chem Phys**, 121(8), 3767-3774.
- Davies, G., Seaton, N., & Vassiliadis, V. (1999). Calculation of pore size distributions of activated carbons from adsorption isotherms. **Langmuir**, 15(23), 8235-8245.
- Harris, J. G., & Yung, K. H. (1995). Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. **The Journal of Physical Chemistry**, 99(31), 12021-12024.
- Nimjaroen, C., Morimoto, S., & Tangsathitkulchai, C. (2009). Preparation and properties of porous glass using fly ash as a raw material. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 355(34-36), 1737-1741. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.06.016
- Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R., & Neimark, A. V. (2000). Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N<sub>2</sub>, Ar, and CO<sub>2</sub> adsorption isotherms. **Langmuir**, 16(5), 2311-2320.

- Samios, S., Stubos, A., Kanellopoulos, N., Cracknell, R., Papadopoulos, G., & Nicholson, D. (1997). Determination of micropore size distribution from grand canonical Monte Carlo simulations and experimental CO<sub>2</sub> isotherm data. **Langmuir**, 13(10), 2795-2802.
- Steriotis, T. A., Papadopoulos, G., Stubos, A., & Kanellopoulos, N. (2002). A Monte Carlo study on the structure of carbon dioxide adsorbed in microporous carbons. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 144, 545-552.
- Sweatman, M., & Quirke, N. (2001). Characterization of porous materials by gas adsorption at ambient temperatures and high pressure. **The Journal of Physical Chemistry B**, 105(7), 1403-1411.



## สรุปและข้อเสนอแนะ

### 8.1 สรุปผล

งานวิจัยนี้มุ่งหวังเพื่อศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับแก๊ส ได้แก่ ไนโตรเจน คาร์บอน-ไดออกไซด์ และอาร์กอน ภายในซิลิกาพอร์แบบแผ่นขนานที่มีพื้นผิวแบบสมบูรณ์และแบบขรุขระด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุล วิธีการแกรนด์คานอนิคอลมอดติคาร์โล (GCMC simulation) โดยการศึกษาการดูดซับแก๊สในไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K คาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K, 283 K, และ 393 K อาร์กอนที่อุณหภูมิ 87.3 K ภายในซิลิกาพอร์แบบแผ่นขนานมีโครงสร้างผลึกของซิลิกอนเตตระออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบรูปทรงพีระมิดสี่หน้า จัดเรียงตัวกันเป็นผลึกแบบเป็นระเบียบ และพื้นผิวแบบขรุขระถูกคลุมด้วยอะตอมซิลิกอน จากนั้นจึงดึงอะตอมออกซิเจนรอบตัว เป็นพื้นผิวที่มีความขรุขระเกิดขึ้น มีระยะห่างระหว่างรูพอร์ที่ขนาดเท่ากับ 10 Å- 60 Å ห่างกัน 10 Å จากนั้นทำการทดลองด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์เปรียบเทียบกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อเปรียบเทียบการวิเคราะห์ผลกับแบบจำลองอื่นๆ ที่ได้จากการดูดซับแก๊สในไนโตรเจน ซึ่งรายงานผลจากการหาพื้นที่ผิวโดยวิธีวิเคราะห์แลงมัวร์ และ BET ปริมาตรและการกระจายขนาดรูพอร์ขนาดกลางด้วยวิธี BJH ส่วนการหาปริมาตรรูพอร์ขนาดเล็กด้วยวิธีต่างๆ ทั้ง t-plot, DR, MP, และ HK และสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1 จากไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สในไนโตรเจนในห้องปฏิบัติการที่อุณหภูมิเท่ากับ 77 K วิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจากแลงมัวร์ได้ค่าเท่ากับ 330.0  $\text{m}^2/\text{g}$  ส่วนจากวิธี BET ได้เท่ากับ 302.7  $\text{m}^2/\text{g}$  การวิเคราะห์ปริมาตรและการกระจายขนาดรูพอร์ขนาดกลางด้วยวิธี BJH ได้ปริมาตรรูพอร์รวมเท่ากับ 0.2145  $\text{cm}^3/\text{g}$  และมีการกระจายขนาดรูพอร์ 20 - 50 Å การหาปริมาตรรูพอร์ขนาดเล็กด้วยวิธีต่างๆ ทั้ง t-plot, DR, MP, และ HK มีค่าปริมาตรขนาดรูพอร์เท่ากับ 0.028  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 0.1239  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 0.0032  $\text{cm}^3/\text{g}$ , และ 0.159  $\text{cm}^3/\text{g}$  ตามลำดับ เมื่อเทียบปริมาตรรูพอร์ขนาดเล็กกับรูพอร์ขนาดกลางแล้ว ก็บอกได้ว่าซิลิกาพอร์นั้นเป็นตัวดูดซับเป็นรูพอร์ขนาดกลาง สอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยวิธี BET จากการวิเคราะห์ส่วนประกอบของตัวดูดซับเลือกใช้ผลึกของ  $\text{SiO}_2$  ในการใช้เป็นแบบจำลองของผนังของแข็งในการจำลองการดูดซับด้วยคอมพิวเตอร์

2 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในโตรเจน และอาร์กอน ในซิลิกาพอร์นที่ถูกจำลองด้วยแบบแผ่นขนาน ที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งถูกแสดงด้วยไอโซเทิร์มของการดูดซับและความร้อนไอโซสเทียร์ แบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ด้วยวิธีแกรนด์คานอนิคอลมอลติคาร์โล ใช้อธิบายกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นในรูพอร์นซิลิกาได้ พบว่าแบบจำลองสามารถใช้อธิบายได้ดี และให้ผลสอดคล้องกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการดี พฤติกรรมของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับขนาดของรูพอร์น และผลของความเป็นขั้วของโมเลกุลของแก๊สมีผลต่อการดูดซับภายในซิลิกาพอร์น

3 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ในโตรเจน และอาร์กอน พฤติกรรมการดูดซับของแก๊สแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับขนาดของรูพอร์นซิลิกาแบบพื้นผิวขรุขระ ผลของพื้นผิวขรุขระทำให้เกิดแรงระหว่างโมเลกุลของแก๊สและของไหลที่มากกว่าพื้นผิวแบบสมบูรณ์ ซึ่งของไหลเกิดปรากฏการณ์ติดกับดักบริเวณหลุม แสดงได้ด้วยไอโซเทิร์มของการดูดซับและความร้อนไอโซสเทียร์ของการดูดซับ และเมื่อการเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวอย่างเรียบร้อยแล้วพบว่าพฤติกรรมการดูดซับบนพื้นผิวที่สมบูรณ์และขรุขระสังเกตว่ามีลักษณะคล้ายกัน

4 การกระจายขนาดรูพอร์นด้วยคอมพิวเตอร์วิธีแกรนด์คานอนิคอลมอลติคาร์โล โดยการดูดซับในโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ภายในซิลิกาพอร์นแผ่นขนานที่มีพื้นผิวแบบสมบูรณ์และขรุขระ การฟิตข้อมูลแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์กับข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการด้วยการดูดซับแก๊สในโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าข้อมูลสอดคล้องกันดีมาก โดยการดูดซับบนพื้นผิวแบบขรุขระด้วยในโตรเจนจะให้ปริมาตรรูพอร์นรวมเท่ากับ  $0.2804 \text{ cm}^3/\text{g}$  การดูดซับด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ให้ปริมาตรรูพอร์นรวมเท่ากับ  $0.2444 \text{ cm}^3/\text{g}$  โดยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะดูดซับได้ดีภายในรูพอร์นขนาดเล็กกว่า 1 นาโนเมตร และการดูดซับบนพื้นผิวรูพอร์นซิลิกาแบบขรุขระ จะให้ลักษณะกราฟการกระจายตัวของขนาดรูพอร์นที่ต่อเนื่องดีกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบ

## 8.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป

1 ศึกษาโครงสร้างของซิลิกาพอร์นด้วยแบบจำลองที่แตกต่างออกไป มีโครงสร้างเป็นทรงกระบอก ทรงกลม หรือโครงสร้างที่ซับซ้อน เพื่อศึกษาผลของความโค้งของรูพอร์นและการดูดซับในพื้นที่จำกัดที่แตกต่างกันต่อการดูดซับ

2 ใช้ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ด้วยวิธีนี้ นำไปประยุกต์ใช้กับการดูดซับแก๊สชนิดอื่นๆ ที่ต้องการศึกษาเพิ่มเติมได้

3 นำแบบจำลองซลิกาพอรุนแผ่นขนานที่ได้ นำไปพัฒนาแบบจำลองเพื่อศึกษาผลของ หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่มีผลต่อการดูดซับ ด้วยการเพิ่มกลุ่มของหมู่ฟังก์ชันอื่นๆ ที่ให้ผลต่อการดูดซับแก๊สที่แตกต่างกัน

4 นำแบบจำลองซลิกาพอรุนแผ่นขนานที่ได้ ไปประยุกต์ใช้กับการดูดซับแก๊สที่เป็น ระบบแก๊สผสม





ภาคผนวก ก

บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างที่ศึกษา

นิพัทธ์ เกตุประเสริฐ, จตุรพร นิ่มเจริญ, ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย และอดิชาติ วงศ์กอบลาภ, การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแก้วพอร์น โดยการทดลองและการจำลองด้วยวิธีมอนติคาร์โล, ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24 (นำเสนอผลงานปากเปล่า). 18-19 ธันวาคม 2557, เชียงใหม่, ประเทศไทย.

N. Ketprasoet, C. Nimjaroen, C. Tangsathitkulchai and A. Wongkoblap, Adsorption and Isosteric heat studies for adsorption of fluid on porous silica glass using GCMC simulation, Oral presentation in The 9th South East Asian Technical University Consortium (SEATUC) Symposium. July 27-30, 2015. Suranaree University of Technology, Thailand.

N. Ketprasoet, C. Nimjaroen, C. Tangsathitkulchai and A. Wongkoblap, Characterization of porous silica glass with carbon dioxide using Monte Carlo simulation. Oral presentation in Ninth International Symposium Surface Heterogeneity Effects in Adsorption and Catalysis on Solid (ISSHAC-9). July 17-23, 2015. Wroclaw, Poland.



## Adsorption and Isothermic heat studies for adsorption of fluid on porous silica glass using GCMC simulation

**N. Ketprasoet, C. Nimjaroen, C. Tangsathikulchai and A. Wongkoblap**  
**School of Chemical Engineering, Suranaree University of Technology**  
**Nakhon Ratchasima 30000, Thailand**

### ABSTRACT

In this study, the simulation for the adsorption of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), nitrogen (N<sub>2</sub>) and argon (Ar) on porous silica glass are presented. Porous glass represents an important adsorbents because of its high thermal stability and chemical resistance. The Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation method is used to investigate the adsorption behavior of different fluid on porous glass model. The molecular model of glass is assumed to be composed of SiO<sub>4</sub> crystal and the atoms in it are laid in different planes. The adsorption isotherm and isosteric heat obtained by GCMC are presented and compared against the experimental data for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorptions. An early onset in adsorption isotherm can be observed in the case of small pore width. The adsorption capacity depends on temperature, it increases by decreasing temperature. The adsorption of argon in larger pore is different from those of nitrogen and carbon dioxide, where the capillary condensation cannot be observed. The adsorption isotherms and heat of adsorption for polar and non-polar fluids are qualitatively different, due to its quadruple moment.

### 1. INTRODUCTION

The development of new advanced adsorbents for gas separation processes using adsorption technology has been of significant interest to scientists and engineer. However, these materials need to be characterized for a wide variety of gases. The interesting in porous glass was investigated, because these materials have a high thermal, mechanical, and chemical stability.

Molecular simulation method have been used to investigate the microscopic properties of confined fluid in nanopores of different geometries for a long time. For the purpose of modelling, silica pores can be assumed to be either parallel-walled of slits or simple cylinder pores with smooth or structureless walls. Nevertheless, in reality, porous silica glass are amorphous. However it is found in the literature that the simple pore model can be used to describe the adsorption behavior on porous glass quite well (Xiaoning and Xiaopeng, 2006).

Characterization of porous solids using adsorption has traditionally been conducted by comparing isotherms from experiment and theory. This can provide valuable information about adsorbents and their interactions with the adsorbates used. However, isotherms can be insensitive to some of the features of the adsorbents properties, meaning that they can be hard to elucidate using isotherms alone. Therefore an additional property such as heat of adsorption should be taken into account (Birkett & Do, 2008). In this paper we investigate the adsorption isotherm and heat of adsorption behavior for a simple model of porous silica glass, the finite-length slit pore with SiO<sub>4</sub> crystal. The common adsorbates used for characterization are CO<sub>2</sub> N<sub>2</sub> and argon which were used in this study too.

In this work, we construct a highly mimetic model of porous silica glass to show the adsorption behavior of single component, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Argon in different pore widths. In section 2, the mimetic model of porous glass and the fluid model are described, followed by simulation methodology for adsorption. In section 3, the experimental results for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorptions are presented first and then the effect of pore width and that of different fluid on adsorption behavior will be discussed. Concluding remark are summarized in section 4.

### 2 Model and method

#### 2.1 Preparation of porous glass and Experimental measurement

In this study, porous glass was prepared from coal fly ash. The heat treatment conditions of prepared porous glass were operated at temperature of 650°C and treatment time of 20 hours, the detail procedure was found in the literature (Nimjaroen et al., 2009). While experimental measurement of adsorption CO<sub>2</sub> was performed by using Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA). The number of pressure points were specified and the measurement of the adsorbed amount at equilibrium for a given temperature. And adsorption N<sub>2</sub> was carried out by BET analyzer where represent adsorption isotherm, BET area and pore volume of porous glass.

## 2.2 Fluid model

In this study, CO<sub>2</sub> is modeled as a 3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule having LJ interaction site on the atom and point charge to account for the quadrupole moment proposed by Harris and Yung (1995). The C-O bond length and O-C-O bond angle are fixed at the experimental value of 1.16Å and 180°, respectively. The parameter set for the CO<sub>2</sub> force field is listed in Table 1.

The N<sub>2</sub> force field consists of three site. Each nitrogen atom is modeled as Lennard-Jones site separated by the bond length of 1.10Å. The Lennard-Jones parameters for these sites are listed in Table 1. The gas-phase quadrupole moment of N<sub>2</sub> (Jeffrey and Siepmann, 2001) was produced by point charges of -0.482 *e* on each Lennard-Jones site. To maintain charge neutrality, a point charge of +0.964 *e* was placed at the center of mass (COM) of N<sub>2</sub> molecule.

Argon is modelled as a spherical Lennard-Jones particle (Maddox et al., 1995).

Table 1 Lennard-Jones Parameters and Partial Charge

Site	$\epsilon/k_b$ [K]	$\sigma$ [Å]	$q$ [ <i>e</i> ]
C (in CO <sub>2</sub> )	28.129	2.757	+0.6512
O (in CO <sub>2</sub> )	80.507	3.033	-0.3256
N (in N <sub>2</sub> )	36.0	3.31	-0.482
COM (in N <sub>2</sub> )	0.0	0.0	+0.964
Argon	119.8	3.410	0.0
O (in silica)	2.708	185	-0.36
Si (in silica)	0.0	0.0	+0.18

Where  $\epsilon$  and  $\sigma$  are the energy well depth and the collision diameter, respectively.  $k_b$  is the Boltzman's constant,  $q$  is the point charge on each site. A cut-off radius of five time the collision diameter of fluid is used in this study. The interaction energy between fluids is calculated using the Lennard-Jones 12-6 equation (Do et al., 2003).

$$U_{ij}(r) = 4 \cdot \epsilon_{ij} \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Where  $r$  is the separation distance. Beside the interaction between two LJ sites, the interaction between two charges should be taken into account for polar molecules of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. The interaction between two charges, each of which is on different molecule, takes the form of a Coulomb law of electrostatic interaction.

$$\phi_{ij}(r) = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{q^i \cdot q^j}{r^{ij}} \quad (2)$$

Where  $\epsilon_0$  is the permittivity of free space,  $r^{ij}$  is the distance between two charges  $i$  and  $j$ .

## 2.3 Solid model

The solid model used in this study is the SiO<sub>4</sub> crystal which formed tetrahedral structure, a silicon atom is at the center of a tetrahedron and the four oxygen atom are positioned at the vertices of the tetrahedron. These four sites represent the dispersive sites and have negative charge -0.36 *e* while the positive charge of +0.18 *e* is that of silicon atom (Burchart et al., 1992). The molecular parameter of SiO<sub>4</sub> used in this study are  $\epsilon_{ss}/k_b$  of 185.0K,

$\sigma_{ss}$  of 2.708Å (He and Seaton, 2003) and the angle of O-Si-O about 147° (Calero et al., 2004). Two layers of crystal are stacked on each other with the pore width (H). The configuration of the solid model is represented in Figure 1. The length of porous silica has linear dimension of 40Å in *x* and *y* directions.

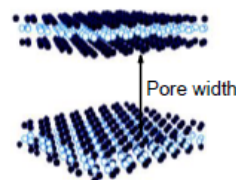


Figure 1 The porous silica model with SiO<sub>4</sub> crystal structure

## 2.3 Monte Carlo simulation

In this study, the Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation was used to investigate the adsorption isotherm and isosteric heat of adsorption on porous silica. The volume of the simulation box (i.e. pore volume), the chemical potential and the temperature of the system are specified to obtain the adsorption equilibrium. One GCMC cycle consists of one thousand displacement move and attempts of either insertion or deletion with equal probability. For an adsorption branch of the isotherm 30000 cycles are typically needed for the system to reach equilibrium, and additional 30000 cycles are used to obtain ensemble average, we use an empty box as the initial configuration, and the simulation is carried out until the number of particle in the simulation box does not change (in statistical sense). The pressure of the bulk gas corresponding to a given chemical potential are calculated from the equation of state proposed by Johnson et al. (1993). Isosteric heat of adsorption and pore density (adsorption capacity) were evaluated by equation 3 and 4, respectively.

$$q_{st} = \frac{\langle U \rangle \cdot \langle N \rangle - \langle U \cdot N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \cdot \langle N \rangle} + k \cdot T \quad (3)$$

$$\rho = \frac{N_{inside}}{V_{pore}} \quad (4)$$

Where  $U$  is energy of configuration,  $N$  is number of particle and  $\langle \rangle$  is defined as an average.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Experimental results

The adsorbed amount versus relative pressure ( $P/P_0$ ) for N<sub>2</sub> adsorption in porous silica glass derived from coal fly ash at 77K are present in Figure 2. The adsorption isotherm show type IV isotherm (type II with hysteresis loop) indicating that the adsorbent is dominantly mesoporous.

It is seen that the porous glass mostly composed of mesopores (87.6%), average pore size is 38 Å and its total pore volume is 0.293 cm<sup>3</sup>/g. In the chemical composition of prepared porous glass in our laboratory consist of SiO<sub>2</sub> of 70% and AlO<sub>2</sub> of 10%. Therefore, we choose the structure of SiO<sub>2</sub> as the solid model in our simulation.

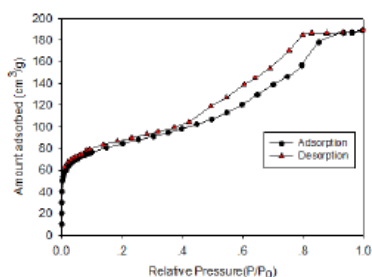


Figure 2 N<sub>2</sub> adsorption isotherm at 77K of prepared porous glass.

Furthermore, the adsorption isotherm of CO<sub>2</sub> obtained for porous glass at 283, 293 and 303K are shown in Figure 3. The same behavior can be observed, the experimental data show a gradual increase in that of isotherm at low pressure. The adsorption capacity decreases when the temperature increases. Indicating that the adsorption of CO<sub>2</sub> in porous silica is physical adsorption.

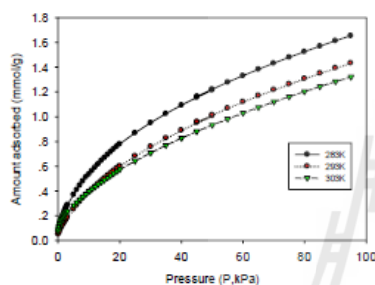


Figure 3 CO<sub>2</sub> adsorption isotherm at 283, 293 and 303K of prepared porous glass.

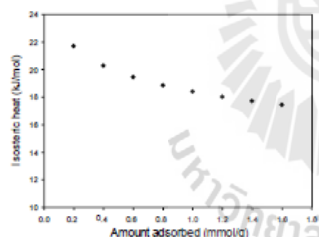


Figure 4 Isothermic heat of CO<sub>2</sub> adsorption of porous glass

The effect of CO<sub>2</sub> adsorption loading on the isothermic heat of adsorption is numerically obtained from Van't Hoff equation and its plot is shown in Figure 4. It is observed that the heat of adsorption decrease continuously with increasing CO<sub>2</sub> loading, and there is a tendency to approach a constant value at high loading. The heat adsorption is high initially owing to be strong interaction between the adsorbate molecule and the surface adsorption sites. At higher surface coverage, however, weak dispersive forces among adsorbate molecules start to play an important role, thus releasing less amount of heat of adsorption. The slow decrease of heat of adsorption with increased surface loading could result from the large value of permanent quadruple moment of CO<sub>2</sub> that could promote additional interaction with the polar surface of porous glass by electrostatic contribution.

### 3.2 GCMC simulation results

The simulation isotherm versus pressure for CO<sub>2</sub> at 283K, N<sub>2</sub> at 77K and Argon at 87.3K in porous silica of various pore width (from 10-60 Å) up to saturation pressure obtained by GCMC method, are shown in Figures 5, 6 and 7, respectively. While the isosteric heat of adsorption with loading for CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Ar are also shown in Figures 8, 9 and 10, respectively.

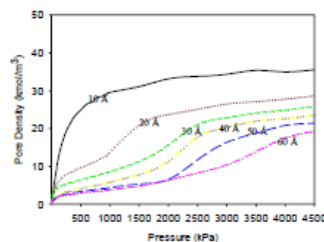


Figure 5 Simulation results of CO<sub>2</sub> in porous silica at 283K

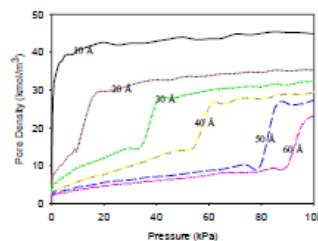


Figure 6 Simulation results of N<sub>2</sub> in porous silica at 77K

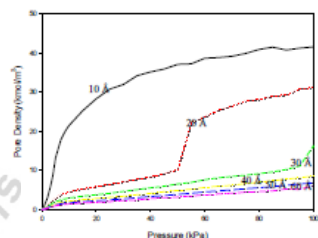


Figure 7 Simulation results of Argon in porous silica at 87.3K

The simulation isotherms of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and argon in the porous silica model show the single layer of particles in the pore width of 10Å. The maximum capacity at saturation condition decreases with increasing in pore widths. This may be due to the packing effect that leads to the difference in maximum density in each pore. For CO<sub>2</sub> adsorption in pore larger than 10 Å, CO<sub>2</sub> can form a monolayer along the pore wall and then the additional layer next to the monolayer, however the capillary condensation cannot be observed which differs from that observed for nitrogen and argon. In contrast for argon adsorption at pore larger than 30Å (see Figure 7), the surface affinity is very low the pore is not filled, even when the pressure approaches saturation vapour pressure. This phenomenon has been observed previously in the literature where weak adsorption occurs, for example, Thommes et al. (2002) found the argon adsorption in controlled pore glass (CPG) and Zukal (2006)

found the adsorption of krypton in silica. The effects of the surface affinity are also reflected in the plots of isosteric heat versus loading, where higher heat is observed for the stronger interaction between fluid and surface, especially in the sub-monolayer coverage region. At higher loadings, the heats are about the same, and this is due to that fluid–fluid interaction is dominant at high loadings.

The isosteric heat for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> is initially high and then decreases with loading which is the contribution of the fluid–solid interaction including the electrostatic force between charges. The isosteric heat obtained from simulation agrees well with the experimental result. However in the case of argon, the isosteric heat is less than those for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> and it increases with loadings until reaches the maximum and then decreases. At high loadings for all fluids, the isosteric heat becomes constant and close to the heat of liquefaction.

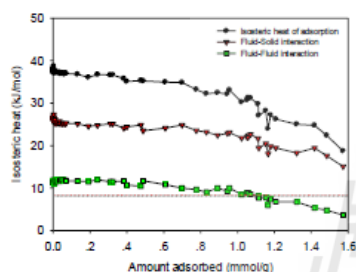


Figure 8 Isosteric heat of CO<sub>2</sub> adsorption using GCMC simulation

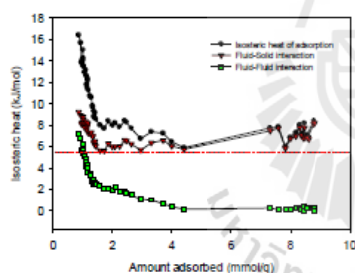


Figure 9 Isosteric heat of N<sub>2</sub> adsorption using GCMC simulation

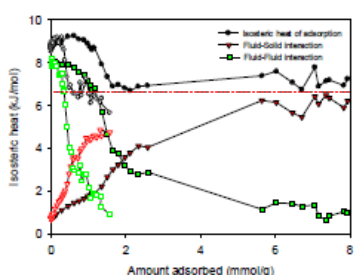


Figure 10 Isosteric heat of Argon adsorption using GCMC simulation at pore width 20 (filled symbols) and 50 Å (unfilled symbols)

The CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption from GCMC simulations were used to determine the pore size distribution (PSD). The total pore volume of 0.3064 cm<sup>3</sup>/g obtained for CO<sub>2</sub>

adsorption at 273K is quite closed to that of 0.2787 cm<sup>3</sup>/g obtained for N<sub>2</sub> adsorption at 77K. The combined isotherm obtained from PSD of both CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> are plotted against the experimental data and they are satisfied as shown in Figure 11 for CO<sub>2</sub> adsorption.

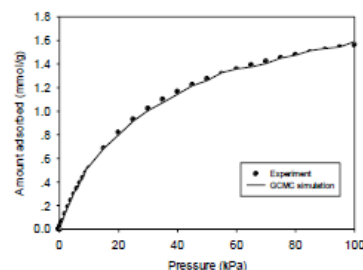


Figure 11 PSD for CO<sub>2</sub> adsorption

## Conclusion

We have studied adsorption isotherm and heats of adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and argon in porous silica model. The adsorption behavior depend on the pore width. The quadruple moment of fluid affects the adsorption in porous silica glass.

## Acknowledgement

We acknowledge School of Chemical Engineering and Institute of Research and Development, Suranaree University of Technology for financial support.

## Reference

- Birkett, G.R., and Do, D.D., *Langmuir*, 24, 4853-4856, 2008.
- Burchart, E. D., Vandegraaf, B., Vogt, E. T. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 88, 2761, 1992.
- Calero, S., Dubbeldam, D., Krishna, R., Smit, B., Vlucht, T.J.H., Denayer, J.F.M., Martens, J.A., Maesen, T.L.M., *Journal of the American Chemical Society*, 126(36), 11377-11386, 2004.
- Do, D.D. and Do, H.D., *Adsorption Science & Technology*, 21(5): 389-423, 2003.
- Harris, J.G., Yung, K.H., *Journal of Physical Chemistry*, 99(31), 12021-12024, 1995.
- He, Y. and Seaton, N.A., *Langmuir*, 19, 10132-10138, 2003.
- Jeffrey, J.P. and Siepmann J.I., *AIChE Journal*, Vol. 47, No. 7, July 2001.
- Johnson, J.K. Zollweg, J.A. Gubbins, K.E., *Molecular Physics*, 78(3), 591-618, 1993.
- Maddox M., Ulberg D. and Gubbins K.E., *Fluid Phase Equilibria*, 104145-158, 1995.
- Nimjaroen C., Morimoto S., Tangsathitkulchai C., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (34-36, 1737-1741), 2009.
- Thommes, M., Kohn Froba, R.M., *Appl. Surf. Sci.*, 196, (1-4), 239-249, 2002.
- Xiaoning Yang, Xiaopeng Yue, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 301, 166-173, 2007.
- Zukal, A., *Microporous Mesoporous Mater.*, 92, (1-3), 220-226, 2006.

## ประวัติผู้เขียน

นายนิพัทธ์ เกตุประเสริฐ เกิดเมื่อวันที่ 22 สิงหาคม พ.ศ. 2532 กำเนิดที่จังหวัดลำปาง ปัจจุบันอาศัยอยู่ที่จังหวัดนครราชสีมา เริ่มการศึกษาในระดับมัธยมศึกษาที่โรงเรียนราชสีมาวิทยาลัย แผนวิทย์-คณิต จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาเมื่อปี พ.ศ. 2551 และเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จปีการศึกษาในปี พ.ศ. 2556 จากนั้นเข้าศึกษาต่อในระดับหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิตวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำเร็จปีการศึกษาในปี พ.ศ. 2559

ในระดับปริญญาตรีมีประสบการณ์ศึกษาโครงการเรื่องการเกิดนิวคลีเอชันลำดับสอง (Secondary Nucleation Threshold) และช่วงเมตาเสเตเบิล (Metastable Zone Width) ของสารละลายโกลซิน ในความดูแลของ ศ. ดร.เอเดียน พลัด และเข้าสหกิจศึกษาในบริษัท PTT Global Chemical Public Company Limited (Aromatic 1) โครงการเรื่อง การคำนวณความดันภายในท่อและการทำสมดุลมวล ต่อมาในระดับมหาบัณฑิตทำการศึกษาวิทยานิพนธ์เรื่อง การศึกษาการดูดซับแก๊สในซิลิกาพอร์นโดยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ ในความดูแลของ ผศ. ดร.อดิชาต วงศ์กอบลาภ และ ศ. ดร.ชัชยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย ในขณะที่ศึกษายังมีประสบการณ์ผู้ช่วยวิจัยเกี่ยวกับการกำจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์จากแก๊สชีวภาพโดยวิธีดูดซับในเบดหนึ่งของถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวที่ชุ่มด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้โครงการสนับสนุนการพัฒนาเทคโนโลยีของอุตสาหกรรม-ไทย (ITAP) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ รวมถึงมีได้รับการนำเสนองานปากเปล่าทั้งระดับประเทศและระดับนานาชาติเกี่ยวกับการดูดซับ ทุนการศึกษาที่เคยได้ในระดับปริญญาตรีจากหอการค้าไทย - ญี่ปุ่น (JCC) และในระดับมหาบัณฑิตได้รับทุกจากคณาจารย์ได้รับทุนจากการวิจัยจากแหล่งทุนภายนอกจากกองทุนสนับสนุนการวิจัยและพัฒนา (OROG) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี