ปองพล ธีระชวาลวงศ์ : การศึกษาการดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และการกักเก็บก๊าซมีเทนใน MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) โดยการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน (CARBON DIOXIDE CAPTURE AND METHANE STORAGE IN MIL-53 (Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) AND MIL-101(Cr) BY SURFACE MODIFICATION HEAT TREATMENT: EXPERIMENT AND MOLECULAR SIMULATION STUDY) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.นิคม กลมเกลี้ยง

คำสำคัญ: เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล/การดูดซับ/คาร์บอนไดออกไซด์/มีเทน/การปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน/แบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล/กลไกการดูดซับในระดับโมเลกุล

ในปัจจุบันปัญหาภาวะโลกร้อนเกิดจากแก๊สเรือนกระจกสะสมในชั้นบรรยากาศ ได้แก่ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน เป็นต้น โดยแก๊สทั้งเหล่านี้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ เช่นใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมและพลังงานทางเลือก เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และกักเก็บแก๊สมีเทนโดยใช้ตัวดูดซับ MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล นอกจากนี้ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อนภายใต้สภาวะการไหลของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 473 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ (พื้นที่ผิว การกระจายตัวของรูพรุน ลักษณะของผลึก) และทางเคมี (ความเสถียรทางความร้อนและชนิดของหมู่ฟังก์ชัน) โดยอาศัยข้อมูลการดูดซับ/คายซับแก๊สไนโตรเจนที่ 77 K พบว่า MIL-101(Cr) มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด รองลงมาคือ MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) และ MIL-53(Fe) ตามลำดับ โดยมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 1852 1290 711 และ 28.26$m^2$/g ตามลำดับ อีกทั้งตัวดูดซับหลังการปรับปรุงพื้นผิวด้วยความร้อน (H2-MILs) มีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวดูดซับก่อนปรับปรุงพื้นผิว (P-MILs) เนื่องด้วยการสลายตัวของสิ่งแปลกปลอมในรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 273 และ 298 K จนถึงความดัน 1 bar พบว่าการดูดซับแก๊สทั้งคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนทั้งสองอุณหภูมิมีผลเหมือนกันคือ MIL-100(Cr) มีปริมาณการดูดซับสูงที่สุด รองลงมาคือ MIL-100(Fe) และ MIL-101(Cr) มีปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกันและ MIL-53(Fe) มีปริมาณการดูดซับน้อยที่สุด ถึงแม้ MIL-100(Cr) มีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า MIL-101(Cr) แต่กลับให้ปริมาณการดูดซับสูงที่สุดเนื่องด้วยขนาดรูพรุนของ MIL-100(Cr) มีการกระจายตัวรูพรุนในช่วง 0.5-1.0 nm ซึ่งเหมาะสมสำหรับการดูดซับมากกว่า MIL-101(Cr) โดยดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ละมีเทนมากถึง 2.76 และ 0.71mmol/g ตามลำดับ นอกจากนี้อาศัยแบบจำลองเชิงโมเลกุลแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล

(Grand Canonical Monte Carlo) ในการทำนายไอโซเทอมการดูดซับ พฤติกรรมการคายความร้อนจากการดูดซับและเพื่อเข้าใจกลไกการดูดซับในระดับโมเลกุล โดยพบว่าสามารถอธิบายกลไกการดูดซับตามพฤติกรรมการคายความร้อนของตัวดูดซับแบ่งได้เป็น 5 บริเวณ ได้แก่ 1) ดูดซับในซูเปอร์เททราฮีดรอน (Supertetrahedron) 2) ดูดซับบริเวณโลหะไม่อิ่มตัว (Open-metal sites) 3) ดูดซับบริเวณหน้าต่างห้าเหลี่ยมและหกเหลี่ยม 4) ถูกดูดซับจนเกือบเต็มรูพรุนขนาดเล็กก่อนรูพรุนขนาดใหญ่ และ 5) โมเลกุลของแก๊สถูกจัดเรียงตัวใหม่ภายในรูพรุน (Re-structure)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

PONGPON TEERACHAWANWONG: CARBON DIOXIDE CAPTURE AND METHANE STORAGE IN MIL-53(Fe) MIL-100(Cr) MIL-100(Fe) AND MIL-101(Cr) BY SURFACE MODIFICATION HEAT TREATMENT: EXPERIMENT AND MOLECULAR SIMULATION STUDY. THESIS ADVISOR: Assoc.Prof.Dr. NIKOM KLOMKLIAG, THESIS CO-ADVISOR: SOMSAK SUPASITMONGKOL

Keyword: hydrothermal/adsorption/carbon dioxide/methane/heat treatment/grand Canonical Monte Carlo simulation/adsorption mechanism in the molecular level

Currently, the global warming effect is caused by the accumulation of greenhouse gases, primarily carbon dioxide and methane. However, these gases can also be used for other purposes such as raw materials in industrial processes and alternative energy sources. So, this work studies carbon dioxide and methane adsorption in MIL-53(Fe), MIL-100(Cr), MIL-100(Fe), and MIL-101(Cr), which were synthesized by the hydrothermal method and surface-modified by heat treatment under a flow of hydrogen at 473 K for 2 hours. The prepared MILs were analyzed for physical properties (surface area, pore size distribution, and crystal shape) and chemical properties (thermal stability and functional group). The results of $N_2$ adsorption/desorption at 77 K showed that the modified MILs (H2-MILs) had a higher surface area than the MILs (P-MILs). The highest surface area was observed in MIL-101(Cr), and the surface area decreased in the order of MIL-100(Cr), MIL-100(Fe), and MIL-53(Fe), respectively. Moreover, the results of carbon dioxide and methane adsorption at 273 K and 298 K showed that MIL-100(Cr) had the highest amount of adsorption, and the quantity of adsorption decreased in the order of MIL-100(Fe), MIL-101(Cr), and MIL-53(Fe), respectively. Although MIL-100(Cr) had a lower surface area than MIL-101(Cr), it had the highest surface area because the pore size distribution ranges from 0.5 to 1.0 nm, which is suitable for $CO_2$ and $CH_4$ adsorption. The highest amount of carbon dioxide and methane adsorption was 2.76 and 0.71 mmol/g, respectively. The Grand Canonical Monte Carlo method was used to examine the adsorption isotherm, isosteric heat, and adsorption mechanism in the molecular level.

The results of isosteric heat were used to explain the adsorption mechanism of carbon dioxide and methane based on the variation implying five regions as 1) adsorbed in supertetrahedron, 2) adsorbed on open-metal sites, 3) adsorbed on windows of both small and large cages, 4) filled small cages before large cages, and 5) re-structured.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemical Engineering
Academic Year 2022

Student's Signature Pongpan Teerachawanwong
Advisor' Signature Nikom Klomkliang
Co-advisor's Signature Somsak Supasitmongkol