

การศึกษาการดูดซับมีเทนและไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิลบนพื้นผิว
โดยแบบจำลองมอนติคาร์โล



นายภูซังค์ ศรีหรั่ง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2558

**STUDY OF METHANE AND HYDROGEN ADSORPTION
IN ACTIVATED CARBON WITH NICKEL ON ITS
SURFACE BY MONTE CARLO SIMULATION**



**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

การศึกษาการดูดซับมีเทนและไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิลบนพื้นผิว
โดยแบบจำลองมอนติคาร์โล

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ศ. ดร.ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(อ. ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์)

กรรมการ

(อ. ดร.นิคม กลมเกลี้ยง)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิมปิจำนงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรมการ

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

ภูษงค์ ศรีหลัง : การศึกษาการดูดซับมีเทนและไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิลบน
พื้นผิวโดยแบบจำลองมอนติคาร์โล (STUDY OF METHANE AND HYDROGEN
ADSORPTION IN ACTIVATED CARBON WITH NICKEL ON ITS SURFACE
BY MONTE CARLO SIMULATION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ, 88 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวใช้แกรนด์
คาโนนิคัลมอนติคาร์โล ในการศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ไฮโดรเจน และมีเทนในถ่านกัมมันต์
ที่มีนิกเกิลอยู่บนพื้นผิว โดยนิกเกิลได้ถูกจำลองไว้ที่บริเวณขอบของแผ่นกราฟีน ในปริมาณที่
แตกต่างกันตั้งแต่ 0-6% โดยน้ำหนัก จากนั้นจึงนำข้อมูลการดูดซับของไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน มา
ทำการวิเคราะห์หาการกระจายขนาดของรูพรุน(Pore Size Distribution) ของถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิล
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนพื้นผิวโดยใช้ MP-method ในแบบจำลองการดูดซับของไฮโดรเจนได้
ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 298 และ 323 เคลวิน และมีเทนได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 298, 303 และ 308
เคลวิน ได้ศึกษาการจำลองการดูดซับแก๊สบนแบบจำลองของถ่านกัมมันต์ที่มีขนาดต่างๆกันและผล
ของโลหะนิกเกิลต่อการดูดซับแก๊ส จากการศึกษาพบว่าผลจากการเติมหมู่โลหะนิกเกิลส่งผลให้เกิด
การดูดซับได้ดีขึ้นในช่วงที่มีความดันต่ำ ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวที่
เพิ่มขึ้น เมื่อนำข้อมูลการกระจายขนาดของรูพรุนมาสร้างไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทน จะพบว่า
ตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิล 1% จะมีปริมาณการดูดซับมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ไม่ผ่านการปรับปรุง
พื้นผิวถึง 27% ในส่วนของผลของอุณหภูมิที่ทำการดูดซับจะพบว่าปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตาม
อุณหภูมิที่ลดลง ซึ่งเป็นเหตุการณ์ปกติของการดูดซับทางกายภาพ พฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้น
แสดงให้เห็นว่าการเติมหมู่โลหะนิกเกิลบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะช่วยเพิ่มความสามารถในการ
ดูดซับมีเทนและไฮโดรเจนได้ดียิ่งขึ้น

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

PUCHONG SRILING : STUDY OF METHANE AND HYDROGEN
ADSORPTION IN ACTIVATED CARBON WITH NICKEL ON ITS
SURFACE BY MONTE CARLO SIMULATION. THESIS ADVISOR :
ASST. PROF. ATICHAT WONGKOBLAP, Ph.D., 88 PP

ACTIVATED CARBON/ADSORPTION/MONTE CARLO/SIMULATION/NICKEL

In this work, the activated carbon with nickel on its surface has been prepared and a Grand Canonical Monte Carlo simulation (GCMC) method is used to study the adsorption of nitrogen, hydrogen and methane on activated carbon whose surface contain nickel catalyst. Nickel is placed at the edge of graphene and varied from 0-6% by weight. Nitrogen adsorption isotherm at 77K were used to analyses the pore size distribution of activated carbons based catalyst using MP method. The simulation of hydrogen adsorptions were studied at 298 and 323K, while those of methane were studied at 298, 303 and 308K. The isotherm obtained by Monte Carlo simulation for various pore sizes were studied and the effect of nickel on carbon surfaces was also investigated. It was found that an early onset in adsorption isotherm was observed and the adsorption isotherm increased with an increase of nickel. The pore size distribution derived from nitrogen adsorption data was used to predict the adsorption isotherm for methane adsorption. Adsorption of methane on activated carbon with 1% nickel on surface was greater than that of homogeneous carbon about 27%. The temperature effect was found that the adsorption increased when the temperature decreased which is typically observed for physisorption. The nickel on surface of activated carbon can be used to enhance the adsorption of methane and hydrogen.

School of Chemical Engineering

Academic Year 2015

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงด้วยดี ผู้วิจัยกราบขอบพระคุณบุคคล กลุ่มบุคคลต่างๆที่คอยช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ หัวหน้าสาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้คำปรึกษา ให้คำแนะนำและคอยช่วยเหลือตลอดระยะเวลาที่ทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งช่วยตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์เล่มนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสฤตกุลชัย และอาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิรมณ์ ที่ได้ให้คำแนะนำเพื่อปรับปรุงแก้ไขวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ คุณศรัณย์ ดอกไม้กุล วิศวกรประจำศูนย์เครื่องมือด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการ ขอขอบคุณพี่น้องบัณฑิตศึกษาทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำมาโดยตลอด

กุชงค์ ศรีหรั่ง



สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทัศนวิสัยวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 กระบวนการคัดค้าน.....	5
2.1.1 ประเภทของการคัดค้าน.....	5
2.1.2 ชนิดของสารคัดค้าน.....	6
2.1.3 ไอโซเทิร์มของการคัดค้าน.....	7
2.1.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารคัดค้าน.....	10
2.2 ถ่านกัมมันต์.....	12
2.2.1 ความหมายของถ่านกัมมันต์.....	12
2.2.2 การผลิตถ่านกัมมันต์.....	14
2.3 แก๊สธรรมชาติ.....	15
2.4 เชื้อเพลิงไฮโดรเจน.....	18
2.5 แบบจำลองแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล.....	20
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	24

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	27
3.1	สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย	27
3.2	การเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการวิจัย	29
3.3	การวิเคราะห์คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์	31
3.4	การศึกษาการดูดซับที่เกิดขึ้นโดยใช้แบบจำลองมอนติคาร์โล.....	31
3.4.1	ตัวแปรพื้นฐานที่ใช้ในแบบจำลอง.....	31
3.4.2	คุณสมบัติของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ	32
3.4.3	สภาวะที่ใช้ในแบบจำลอง	34
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล	37
4.1	บทนำ	37
4.2	การศึกษาการดูดซับไนโตรเจน	37
4.2.1	ผลจากการศึกษาด้วยการทดลองในห้องปฏิบัติการ	37
4.2.2	ผลจากการศึกษาด้วยแบบจำลองมอนติคาร์โล.....	42
4.3	การศึกษาการดูดซับไฮโดรเจน.....	51
4.3.1	ผลของขนาดของรูพรุน	51
4.3.2	ผลของปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิว	52
4.3.3	ผลของอุณหภูมิ.....	54
4.3.4	การเปรียบเทียบกับผลการทดลองในงานวิจัยอื่น	55
4.4	การศึกษาการดูดซับมีเทน	56
4.4.1	ผลของขนาดของรูพรุน	56
4.4.2	ผลของปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิว	58
4.4.3	ผลของอุณหภูมิ.....	59
4.4.4	ผลจากการปรับปรุงค่าจากแบบจำลอง	60

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5	บทสรุปและข้อเสนอแนะ	63
5.1	สรุปผลงานวิจัย	63
5.2	ข้อเสนอแนะ	65
	รายการอ้างอิง	66
	ภาคผนวก	
	ภาคผนวก ก. บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างศึกษา	70
	ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณที่เกี่ยวข้อง	86
	ประวัติผู้เขียน	88



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของมีเทน	18
2.2 คุณสมบัติพื้นฐานของไฮโดรเจน	19
2.3 คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว	25
3.1 คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ทางการค้าจาก CGC-Gigantic	28
3.2 ตารางแสดงค่าคงที่ที่ใช้ในแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์	33
3.3 สภาพที่ใช้ในแบบจำลองตามสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิด	34
4.1 สมบัติของถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์	38
4.2 ปริมาตรของรูพรุนที่ได้จากการแบบจำลองเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลอง	47
2ก มวลโมเลกุลของสารต่างๆที่เกี่ยวข้อง	82
2ข ปริมาณของ Nickel nitrate hexahydrate ที่ต้องใช้ในถ่านกัมมันต์ 5 กรัม	82



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ชนิดของเส้นไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สตามการจำแนกโดย IUPAC.....	8
2.2 รูปร่างของรูพรุนแบบขนาน	13
2.3 โครงสร้างผลึกแกรไฟต์	14
2.4 ส่วนประกอบของแก๊สธรรมชาติ.....	16
2.5 ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	17
2.6 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของพลังงานโดยน้ำหนักต่อปริมาตร ของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ	19
2.7 แบบจำลองของรูปแบบรูพรุนแบบช่อง.....	23
2.8 การดูดซับไฮโดรเจนใน AX-21 ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน	26
3.1 วิธีการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดลอง	30
3.2 อะตอมของนิกเกิลบนแผ่นกราฟีน	32
3.3 แผนผังการคำนวณในโปรแกรมจำลองการดูดซับ	35
4.1 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์ชนิด AC170	40
4.2 ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์ชนิด AC171	40
4.3 การกระจายขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์จาก MP plot	41
4.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไนโตรเจนที่ได้จากแบบจำลอง ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	42
4.5 พฤติกรรมการดูดซับของไนโตรเจนที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนทั้งสองขนาด.....	44
4.6 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไนโตรเจนบนแบบจำลองของถ่าน ที่ขนาดรูพรุน 1.5 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน	45
4.7 ตำแหน่งของโมเลกุลที่เกิดการดูดซับที่ความดัน 10 Pa.....	46
4.8 ตำแหน่งโมเลกุลของไนโตรเจนที่เกิดการดูดซับที่ความดันต่างๆ	47
4.9 การกระจายขนาดของรูพรุนของตัวอย่าง AC170 และ AC171	49
4.10 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มของไนโตรเจนที่ได้จากแบบจำลองและการทดลองใน AC170	50
4.11 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มที่ได้จากแบบจำลองและการทดลองสำหรับ AC170H/Ni3	51

4.12	ไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนที่ได้จากแบบจำลอง ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน	52
------	--	----

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนจากแบบจำลอง ในรูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน	53
4.14 ตำแหน่งของไฮโดรเจนที่เกิดการดูดซับภายในรูพรุนที่ความดัน 400 kPa	54
4.15 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิและปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกัน	55
4.16 ไอโซเทิร์มของไฮโดรเจนจากแบบจำลองเปรียบเทียบกับผลการทดลองในงานวิจัยอื่น ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน	56
4.17 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่ได้จากแบบจำลอง ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน	57
4.18 ตำแหน่งของมีเทนที่เกิดการดูดซับภายในรูพรุนที่ความดัน 3 MPa.....	58
4.19 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนจากแบบจำลอง ที่ขนาดรูพรุน 0.7 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน	59
4.20 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่อุณหภูมิต่างๆ ภายในรูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตร	60
4.21 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่ผ่านการปรับปรุงค่าโดยใช้การกระจายขนาด ของรูพรุน ในตัวอย่าง AC170 และ AC171 ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน.....	61

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมจัดว่าเป็นปัญหาที่สำคัญในยุคปัจจุบัน สาเหตุส่วนใหญ่เป็นผลมาจากการกระทำของมนุษย์เพื่อความต้องการพื้นฐานและความสะดวกสบาย มนุษย์พัฒนาเทคโนโลยีต่างๆเพื่อสร้างความสะดวกสบายในการใช้ชีวิต ซึ่งสาเหตุของปัญหามลพิษสิ่งแวดล้อม นั้นเกิดมาจากการเพิ่มขึ้นของจำนวนประชากร ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยี และการขยายตัวของเศรษฐกิจ จากสาเหตุเหล่านี้จึงนำไปสู่อีกปัญหาที่ใหญ่กว่า นั่นคือ สภาวะเรือนกระจก มีสาเหตุมาจากแก๊สเรือนกระจก เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ที่มาจากการเผาไหม้จากยานพาหนะและโรงงานอุตสาหกรรม แก๊สมีเทนที่เกิดจากการย่อยสลายสิ่งมีชีวิต หรือแก๊สไนตรัสออกไซด์ที่เกิดจากการใช้ปุ๋ยในโตรเจนในการเกษตรกรรม จากปัญหาเหล่านี้ทำให้เกิดการพัฒนาเกี่ยวกับเทคโนโลยีพลังงานสะอาด ในปัจจุบันนี้พลังงานสะอาดถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวาง เช่น แผงโซลาร์เซลล์ที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้จากแสงอาทิตย์ พลังงานที่เกิดจากชีวภาพเพื่อนำไปใช้เป็นพลังงานทดแทน และยังมีพลังงานสะอาดอีกหลายชนิดที่ยังคงถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเป็นผลมาจากการที่พลังงานสะอาดบางชนิดมีต้นทุนที่สูงเกินไป หรือมีอันตรายจากการใช้งานมากเกินไป

พลังงานสะอาดและพลังงานทางเลือกเข้ามามีบทบาทสำคัญในยุคปัจจุบัน แก๊สธรรมชาติ นับเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของพลังงานที่นำมาใช้แทนน้ำมันเนื่องจากมีราคาถูก ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลอื่น นอกจากนี้ยังสามารถผลิตได้จากการหมักชีวมวล แก๊สธรรมชาติจะประกอบด้วยมีเทนเป็นส่วนประกอบหลัก และด้วยด้วยจุดเดือดของมีเทนที่ต่ำมาก (111.66 เคลวิน) ทำให้เกิดปัญหาในการกักเก็บและขนส่งตามมา การกักเก็บแก๊สธรรมชาติในปัจจุบันนั้นใช้วิธีอัดในถังที่มีความดันสูง (220 บาร์) ซึ่งเรียกกันว่า แก๊สธรรมชาติอัด (Compressed natural gas) ซึ่งใช้ในรถยนต์เป็นส่วนใหญ่ แต่ด้วยอันตรายเนื่องจากการอัดในความดันที่สูงมาก จึงใช้แก๊สหุงต้มแทน เพื่อใช้ความดันที่ต่ำลง แต่ก็มีราคาที่สูงกว่าแก๊สธรรมชาติ อีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการขนส่งแก๊สธรรมชาติ คือการเก็บไว้ในรูปของของเหลวซึ่งเรียกว่า แก๊สธรรมชาติเหลว (Liquefied natural gas) จะใช้ในการขนส่งในปริมาณที่มากเป็นหลัก จะพบได้มากในเรือที่ใช้ขนส่งแก๊สธรรมชาติ

พลังงานสะอาดอีกชนิดที่มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง และนำมาใช้จริงบางส่วนแล้วคือ ไฮโดรเจน เชื้อเพลิงไฮโดรเจนถูกนำไปใช้ในเซลล์ไฟฟ้าเคมี นำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงยานอวกาศ เป็นเชื้อเพลิงที่มีประสิทธิภาพ เนื่องจากเมื่อเกิดการเผาไหม้แล้วจะเกิดเพียงน้ำเท่านั้นจึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษ แต่ยังมีปัญหาในการผลิตและการกักเก็บ การผลิตไฮโดรเจนในระดับอุตสาหกรรมนั้นสามารถทำได้ด้วยกระบวนการรีฟอร์มมิ่ง ในการกักเก็บนั้น ก็เกิดปัญหาเช่นเดียวกันกับมีเทน เนื่องจากจุดเดือดที่ต่ำมาก (20.271 เคลวิน) ทำให้มีความยากในการกักเก็บ และการเก็บไฮโดรเจนนั้นต้องใช้ความดันที่สูงมาก ต้องเก็บไว้ในถังที่มีขนาดใหญ่จึงนำไปใช้ในรถยนต์ได้ยาก ส่งผลให้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีสำหรับเชื้อเพลิงเหล่านี้ เพื่อลดข้อจำกัดในการกักเก็บและการขนส่ง สามารถเก็บไว้ด้วยความดันที่ไม่สูงจนเกินไปและสามารถเก็บไว้ในอุณหภูมิห้องได้ วิธีหนึ่งที่ถูกนำเสนอคือการกักเก็บไว้ในวัสดุดูดซับที่มีรูพรุน

เป้าหมายของการกักเก็บมีเทนและไฮโดรเจนนั้น กรมพลังงานสหรัฐอเมริกา (U.S. Department of Energy) ได้ตั้งเป้าหมายในการกักเก็บมีเทนถูกกำหนดไว้ที่ 150 v/v ซึ่งเป็นปริมาตรของแก๊สมีเทนที่ถูกปล่อยออกมาที่อุณหภูมิห้อง (298 เคลวิน) เมื่อทำการลดความดันจาก 35 บาร์ไปเป็นความดันบรรยากาศ (1 บาร์) หรือมีปริมาณการดูดซับที่ 35% โดยน้ำหนัก ส่วนเป้าหมายของการกักเก็บไฮโดรเจนนั้นจะอยู่ที่ 70 กรัมต่อลิตร หรือ 7.5% โดยน้ำหนัก ทำให้มีการศึกษาวิจัยเพื่อศึกษาหาสารดูดซับที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในการกักเก็บมีเทนและไฮโดรเจน ซึ่งสารดูดซับที่เหมาะสมควรจะมีความสามารถในการดูดซับสูง มีพลังงานที่เกิดจากการดูดซับต่ำซึ่งมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิได้ยาก มีขนาดรูพรุนประมาณ 2 เท่าของโมเลกุล มีราคาถูกเป็นต้น ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุรูพรุนชนิดหนึ่งที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมากและมีราคาถูก และได้มีการวิจัยหลายงานได้มีการศึกษาการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ซึ่งก็พบว่ามีความสามารถในการดูดซับได้ดี การปรับปรุงพื้นผิวเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมที่จะพัฒนาความสามารถในการดูดซับของเชื้อเพลิงเหล่านี้ โดยที่ใช้ต้นทุนที่ไม่สูงจนเกินไป

ในงานวิจัยนี้จะทำการเติมหมู่โลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้หมู่โลหะนิกเกิล เนื่องจากนิกเกิลนั้นมีพลังงานกระตุ้น (Activation energy) เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า ใกล้เคียงกับปฏิกิริยาย้อนกลับ จะช่วยให้เกิดการดูดซับและคายซับได้ดีกว่าหมู่โลหะตัวอื่นๆ นอกจากนี้นิกเกิลยังมีพลังงานศักย์เคมีที่สูงมากจึงสามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับได้มากขึ้น ทำการเติมนิกเกิลในถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ได้จากบริษัท ซี ไอ แอนด์ จำกัด ด้วยวิธีการจุ่มชุบ ศึกษาสมบัติพื้นฐานด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือในห้องปฏิบัติการ รวมไปถึงสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์เพื่อจำลองการดูดซับและศึกษาถึงพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ในการงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์โดยรวมเพื่อศึกษาผลการการปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยนิกเกิล โดยเน้นการศึกษาโดยใช้แบบจำลองมอนติคาร์โล ซึ่งอาศัยหลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์สถิติ (Statistical thermodynamics) มาอธิบายพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุล

- 1.2.1 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับและคายซับมีเทนบนถ่านกัมมันต์
- 1.2.2 เพื่อศึกษาคูสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายนิกเกิล
- 1.2.3 เพื่อศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของมีเทนและไฮโดรเจนบนถ่านกัมมันต์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายนิกเกิล
- 1.2.4 เพื่อศึกษาปริมาณของนิกเกิลที่เหมาะสมต่อการดูดซับมีเทนบนถ่านกัมมันต์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในวิทยานิพนธ์นี้จะเป็นการใช้แบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์เพื่อมาอธิบายกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้น โดยเน้นไปที่พฤติกรรมของมีเทนและไฮโดรเจน ทำการเปรียบเทียบผลจากแบบจำลองกับผลการทดลองจากงานวิจัยอื่น เพื่อยืนยันความถูกต้องของแบบจำลองที่ใช้ โดยขอบเขตงานวิจัยมีดังนี้

- 1.3.1 ทำการปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยสารละลายนิกเกิลและทำการวิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว
- 1.3.2 ทำการศึกษาสภาวะการดูดซับของมีเทนที่อุณหภูมิ 298 303 และ 308 เคลวิน และปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่ 0 1 3 และ 5% โดยนำหน้าด้วยแบบจำลองมอนติคาร์โล
- 1.3.3 ศึกษากลไกการดูดซับของไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 298 และ 323 เคลวิน และมีปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิว 0 5 6% โดยนำหน้า และทำการเปรียบเทียบแบบจำลองกับผลการทดลองในงานวิจัยอื่น เพื่อยืนยันความถูกต้องของแบบจำลอง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา

1.4.1 ทราบพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองมอนติคาร์โลจำลองการดูดซับที่ความดันต่างๆกัน

1.4.2 ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการเติมหมู่โลหะในถ่านกัมมันต์ ซึ่งอาจช่วยให้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีของถ่านกัมมันต์ในอนาคตได้

1.4.3 ทำนายสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับมีเทนด้วยถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลายนิกเกิล

1.4.4 เป็นแนวทางในการปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ เพื่อเพิ่มความสามารถในการกักเก็บมีเทนมากขึ้น



บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กระบวนการดูดซับ

กระบวนการดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่สารถูกดูดซับในสถานะที่เป็นของเหลวหรือแก๊ส มาเกาะกับพื้นผิวที่เป็นของแข็งที่เป็นสารดูดซับ ความสามารถในการดูดซับขึ้นอยู่กับชนิดของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ ลักษณะของการดูดซับแบ่งออกได้เป็นสองประเภทคือ การดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี ซึ่งทั้งสองลักษณะนี้มีแรงกระทำต่อพื้นผิวของสารดูดซับในรูปแบบที่แตกต่างกัน กระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นบนพื้นผิว คุณสมบัติที่สำคัญของสารดูดซับที่ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับคือ พื้นที่ผิวจำเพาะ ซึ่งการที่พื้นที่ผิวจำเพาะจะขึ้นอยู่กับความพรุนของสารดูดซับนั้นๆด้วย

2.1.1 ประเภทของการดูดซับ

การดูดซับโดยทั่วไปจะถูกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท (Gregg and Sing, 1982) คือการดูดซับทางกายภาพ และการดูดซับทางเคมี

1. การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption) กระบวนการดูดซับประเภทนี้ถูกใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง การดูดซับทางกายภาพเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อน ที่เรียกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals force) ซึ่งเกิดจากการรวมแรง 2 ชนิดคือ แรงกระจาย (dispersion force) และแรงไฟฟ้าสถิต (electrostatics force) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดอย่างอ่อน ส่งผลให้เกิดการคายความร้อนค่อนข้างต่ำ โมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้เกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย นั่นหมายถึงการฟื้นฟูสภาพของสารดูดซับก็ทำได้ง่าย สารที่ถูกดูดซับนั้นสามารถดูดซับเป็นแบบหลายชั้น (multilayer) ได้โดยในชั้นแรกนั้นสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ และชั้นที่สองจะถูกดูดซับบนโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในชั้นแรก โดยจำนวนชั้นจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารถูกดูดซับ

2. การดูดซับทางเคมี (Chemical adsorption หรือ Chemisorption) เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อตัวถูกดูดซับกับสารดูดซับทำปฏิกิริยากัน ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของตัวถูกดูดซับเดิม ซึ่งเป็นการสร้างพันธะเคมีระหว่างสารที่ไปดูดซับกับพื้นผิวของสารดูดซับ พันธะเคมีเป็นพันธะที่แข็งแรงจึงทำให้มีความร้อนของการดูดซับสูง ทำให้การกำจัดตัวถูกดูดซับออกจากพื้นผิวทำได้ยาก และการดูดซับประเภทนี้เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer) เท่านั้น

2.1.2 ชนิดของสารดูดซับ

ในสารดูดซับแต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน การเลือกสารดูดซับที่เหมาะสมกับการใช้งานจึงเป็นสิ่งที่สำคัญ ความสามารถในการดูดซับนอกจากจะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวจำเพาะแล้วยังขึ้นอยู่กับการกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) อีกด้วย ช่วงของการกระจายขนาดของรูพรุนนั้นถูกแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่

- รูพรุนขนาดเล็ก (micropores): มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดกลาง (mesopores): มีขนาด 2-50 นาโนเมตร
- รูพรุนขนาดใหญ่ (macropores): มีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร

นอกจากนี้ รูพรุนขนาดเล็กยังถูกแบ่งย่อยออกเป็นสามช่วง ได้แก่

- อัลตราไมโครพอร์ (ultramicropores): มีขนาดเล็กกว่า 0.5 นาโนเมตร
- ไมโครพอร์ (micropores): มีขนาด 0.5-1.4 นาโนเมตร
- ซุปเปอร์ไมโครพอร์ (supermicropores): มีขนาดใหญ่กว่า 1.4-2 นาโนเมตร

การดูดซับส่วนใหญ่ จะเกิดขึ้นที่รูพรุนขนาดเล็กเนื่องจากการดูดซับภายในรูพรุนขนาดเล็ก โมเลกุลของสารถูกดูดซับจะอยู่ใกล้กับผนังของสารดูดซับมาก ส่งผลให้มีแรงดึงดูดที่มากขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้การที่สารดูดซับมีรูพรุนขนาดเล็กมาก จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากเมื่อเทียบกับรูพรุนขนาดอื่นๆ การดูดซับที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนขนาดเล็กเป็นการดูดซับที่เรียกว่าการเติมเต็มในรูพรุน (pore filling) ส่วนรูพรุนขนาดกลางและรูพรุนขนาดใหญ่จะมีผลต่อการดูดซับแก๊สน้อยมาก แต่จะมีความสำคัญมากหากสารถูกดูดซับเป็นของเหลว ในการดูดซับแก๊ส รูพรุนขนาดกลางและรูพรุนขนาดใหญ่จะทำหน้าที่เป็นทางผ่านเพื่อนำแก๊สเข้าไปเกิดการดูดซับกับรูพรุนขนาดเล็กที่ภายในของสารดูดซับ ดังนั้นสารดูดซับที่ดีจึงต้องมีปริมาณของรูพรุนแต่ละขนาดที่เหมาะสม

สารดูดซับนั้นมีหลายชนิด แต่ที่เป็นที่นิยมในปัจจุบันคือ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ซีโอไลต์ (Zeolite) ซิลิกาเจล (Silica gel) อะลูมินา (Alumina) ถ่านกัมมันต์ถูกนำมาใช้งานและอุตสาหกรรมที่หลากหลาย ซิลิกาเจลและอะลูมินาส่วนใหญ่ถูกนำไปใช้เป็นสารดูดความชื้น ซีโอไลต์เป็นดูดซับที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา มีลักษณะเป็นผลึกและทนต่อความร้อนได้สูงและมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าถ่านกัมมันต์ สารดูดซับแต่ละชนิดมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่แตกต่างกัน มีการกระจายขนาดของรูพรุนที่ต่างกัน ดังนั้นการเลือกใช้งานสารดูดซับแต่ละชนิดจึงมีความแตกต่างกันตามจุดประสงค์ของงานที่นำไปใช้ นอกจากนี้ยังมีสารดูดซับชนิดอื่นๆ เช่น เรซินพอลิเมอร์ (polymer resin) ที่ถูกนำไปใช้ในเครื่องกรองน้ำ สารดูดซับประเภทแร่ดิน (Activated clay) ถูกนำไปใช้ในกระบวนการแยกสารที่เกี่ยวข้องกับน้ำมัน

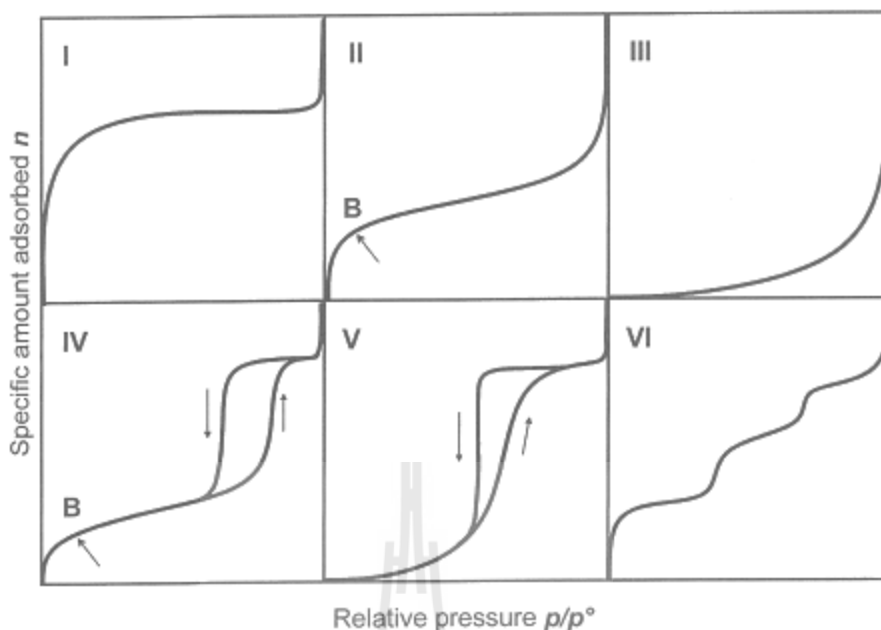
2.1.3 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ

การดูดซับเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับคือ อุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นของสารดูดซับ ชนิดของสารดูดซับ และสารดูดซับ แต่ปัจจัยที่มีผลมากที่สุดคือ อุณหภูมิและความดัน โดยทั่วไปมักจะควบคุมอุณหภูมิของการดูดซับให้คงที่ และศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของตัวดูดซับกับความดันหรือความเข้มข้นที่สมดุลของสารละลาย จะได้กราฟแสดงความสัมพันธ์ที่เรียกว่าไอโซเทิร์ม (Isotherm) โดยไอโซเทิร์มนั้นเป็นข้อมูลพื้นฐานที่สถานะสมดุล ใช้อธิบายถึงกลไกและปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนได้

สำหรับการดูดซับสารเพียงชนิดเดียว ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณการดูดซับที่สถานะสมดุลสำหรับระบบดูดซับแก๊สนั้น ปริมาณการดูดซับที่สมดุลจะขึ้นอยู่กับ ความดันของระบบ อุณหภูมิของระบบ ชนิดของสารดูดซับ และชนิดของสารดูดซับ ส่วนในระบบดูดซับในของเหลว นั้นจะขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นของสารดูดซับในสารละลาย อุณหภูมิของระบบ ชนิดของสารดูดซับ และชนิดของสารดูดซับ การดูดซับที่อุณหภูมิคงที่ โดยสารดูดซับและสารดูดซับเป็นชนิดเดิม นั้น ปริมาณการดูดซับจะขึ้นอยู่กับความดันหรือความเข้มข้นเท่านั้น จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะมีการนำข้อมูลไปสร้างไอโซเทิร์มของการดูดซับต่อไป

ในระบบดูดซับแก๊สที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต ปริมาณการดูดซับที่สถานะสมดุลนั้น จะขึ้นอยู่กับความดันสัมพัทธ์ ซึ่งสามารถเขียนออกมาในรูปของความสัมพัทธ์ได้ คือ ปริมาณการดูดซับเท่ากับ $f(P/P^0)_T$ โดย P/P^0 คือ ความดันสัมพัทธ์ และ P^0 คือ ความดันไออิ่มตัวของสารดูดซับตามอุณหภูมิของระบบดูดซับ

การศึกษาสมบัติของสารดูดซับ จะมีหลักการคือใช้การดูดซับของไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ที่ความดันต่างๆ เมื่อนำข้อมูลของการดูดซับที่สมดุลและความดันของระบบก็จะสามารถสร้างเส้นไอโซเทิร์มของการดูดซับได้ และยังสามารถนำข้อมูลนั้นมาคำนวณหาปริมาตรของรูพรุนได้อีกด้วย Brunauer, Deming และ Teller (Brunauer และคณะ, 1938) ได้จำแนกไอโซเทิร์มของการดูดซับที่รูปร่างแตกต่างกันออกเป็น 6 รูปแบบ ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งแสดงถึงรูปแบบไอโซเทิร์มของการดูดซับทั้งหมด (F. Rouquerol, "Adsorption by Powder & Porous Solid", Academic Press, London) โดยมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 2.1 ชนิดของเส้นไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สตามการจำแนกโดย IUPAC

แบบที่ 1 (Type I isotherm)

เรียกว่าไอโซเทิร์มแบบแลงมัวร์ จะมีลักษณะสำคัญคือจะเกิดการดูดซับที่รวดเร็วในช่วงที่มีความดันสัมพัทธ์ต่ำ เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น ปริมาณการดูดซับก็จะเริ่มคงที่ แสดงว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว จะพบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีความพรุน หรือหากเป็นสารดูดซับที่มีความพรุน ก็จะมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก เช่น ถ่านกัมมันต์บางชนิด หรือซีโอไลต์ สามารถพบได้ทั้งในการดูดซับทางเคมี และการดูดซับทางกายภาพ

แบบที่ 2 (Type II isotherm)

มีลักษณะกราฟแบบ sigmoidal shape มีลักษณะเป็นรูปตัวเอส (S-shaped isotherm) ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ในช่วงแรกนั้นจะเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็ว ในช่วงที่สองที่ต่อจากช่วงแรกนั้นจะมีการดูดซับเพิ่มเพียงเล็กน้อย ก่อนที่จะเกิดการดูดซับที่รวดเร็วอีกในช่วงที่สาม ซึ่งไอโซเทิร์มนี้จะเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น โดยจะเกิดการดูดซับที่ชั้นแรกก่อนทำให้เกิดการดูดซับได้เร็วในช่วงแรก และเมื่อทำการเพิ่มความดันเรื่อยๆก็จะทำให้เกิดการดูดซับมากกว่าหนึ่งชั้น ซึ่งเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (Multilayer adsorption) ปริมาณการดูดซับที่จุด B สามารถนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะได้จะพบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีความพรุนหรือหากมีความพรุน ก็จะเป็นรูพรุนขนาดกลาง และขนาดใหญ่ และมีการกระจายขนาดของรูพรุนซึ่งสามารถรองรับการดูดซับแบบหลายชั้น

แบบที่ 3 (Type III isotherm)

มีลักษณะแบบ J shape โค้งคล้ายกระจกั่ว เนื่องจากแรงดึงดูดไม่แข็งแรง ซึ่งก็คือแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารดูดซับมีค่าน้อยกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับเอง โดยที่ความดันต่ำๆจะทำให้เกิดการดูดซับได้น้อย แต่เมื่อเพิ่มความดัน เนื่องจากแรงระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับเองที่มากกว่า จะช่วยให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น และเมื่อเกิดการดูดซับหลายชั้นก็จะทำให้แรงดึงดูดระหว่างสารดูดซับด้วยกันเอง ทำให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นเช่นกัน ไอโซเทิร์มแบบนี้สามารถพบได้ในสารดูดซับที่ไม่มีรูพรุน หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่

แบบที่ 4 (Type IV isotherm)

มีลักษณะคล้ายกับแบบที่ 2 ในช่วงแรก แต่เมื่อความดันถึงจุดหนึ่งจะเกิดการดูดซับอย่างรวดเร็วทำให้กราฟชันขึ้น และเมื่อความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1 กราฟก็จะมีความชันลดลงจนกระทั่งคงที่ แต่เมื่อลดความดันนั้น จะพบว่าเส้นไอโซเทิร์มของการคายซับ (Desorption) จะอยู่เหนือเส้นไอโซเทิร์มของการดูดซับ ทำให้เกิดวงฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งเกิดการการควบแน่นในหลอดรูเล็ก (Capillary condensation) ซึ่งภายในรูพรุนสารดูดซับจะอยู่ในรูปของของเหลว ซึ่งที่ผิวหน้าส่วนที่เว้าจะมีแรงดึงดูดทำให้การคายซับนั้นต้องลดความดันมากกว่าปกติ และเมื่อความดันสัมพัทธ์ต่ำลงเส้นกราฟของการคายซับก็จะกลับมาอยู่ในเส้นเดียวกันกับเส้นของการดูดซับ ไอโซเทิร์มแบบนี้จะพบในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง

แบบที่ 5 (Type V isotherm)

มีลักษณะคล้ายแบบที่ 3 แต่มีวงฮิสเทอรีซิสเกิดขึ้นด้วย ในช่วงที่ความดันสัมพัทธ์สูงเส้นไอโซเทิร์มอาจจะมีลักษณะคงที่หรือเพิ่มขึ้นก็ได้ และเกิดขึ้นเมื่อแรงดึงดูดระหว่างสารดูดซับเองมีค่ามากกว่าแรงดึงดูดระหว่างสารดูดซับกับสารดูดซับ ส่วนใหญ่จะพบในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง หรือรูพรุนขนาดเล็ก

แบบที่ 6 (Type VI isotherm)

มีลักษณะเป็นแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) เป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นของสารดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับที่มีความสม่ำเสมอของแรงระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารดูดซับ ซึ่งในแต่ละขั้นนั้นจะแสดงลักษณะของการดูดซับในแต่ละชั้น

2.1.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารดูดซับ

ในปัจจุบันการวิเคราะห์คุณสมบัติของสารดูดซับนิยมใช้ในโครเจนเป็นหลัก เพื่อใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายขนาดของรูพรุนรวมถึงสมบัติที่สำคัญอื่นๆของสารดูดซับ ข้อมูลเหล่านี้เป็นข้อมูลสำคัญต่อการเลือกสารดูดซับมาใช้งาน โดยในหัวข้อนี้จะเน้นไปที่การคำนวณคุณสมบัติที่สำคัญได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ และการกระจายขนาดของรูพรุน

พื้นที่ผิวจำเพาะเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของสารดูดซับ วิธีที่เป็นที่นิยมคือการใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊ส ใช้วิธีวัดเชิงปริมาตร (volumetric method) โดยใช้แก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน สมการที่นิยมนำมาคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะคือสมการ BET

สมการ BET ได้รับการพัฒนาโดย Brunauer, Emmett, Teller (1938) ซึ่งสามารถใช้ในการดูดซับแบบหลายชั้นได้ และได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ยังถูกใช้เป็นสมการพื้นฐานในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ สมการ BET นั้นเป็นการนำสมการของแลงมัวร์มาประยุกต์ใช้ จึงใช้สมมติฐานเดียวกันกับสมการของแลงมัวร์ 2 ข้อ คือ พลังงานของการดูดซับไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้น และไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในแต่ละชั้น ซึ่งจะแสดงออกมาเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{P}{V(P - P^0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (2.1)$$

เมื่อ	P^0	คือ ความดันไออิ่มตัวของสารที่ถูกดูดซับ ที่อุณหภูมิของการดูดซับ
	V	คือ ปริมาณของตัวถูกดูดซับที่สมดุล ณ ความดัน P (mol/g)
	V_m	คือ ปริมาณสารที่ถูกดูดซับที่เรียงตัวแบบชั้นเดียวบนพื้นที่ผิวของสารดูดซับ (mol/g)
	C	คือ ค่าคงที่ไร้หน่วยที่มีความสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับโดยที่

$$C = \exp \left[\frac{\Delta H_A - \Delta H_L}{RT} \right] \quad (2.2)$$

เมื่อ	ΔH_A	คือ ความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียว
	ΔH_L	คือ ความร้อนของการควบแน่น
	R	คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (Gas constant)
	T	คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{P}{V(P^0 - P)}$ และ $\frac{P}{P^0}$ จะได้กราฟเส้นตรง ที่มี ความชันคือ $\frac{C-1}{CV_m}$ และจุดตัดแกนคือ $\frac{1}{CV_m}$ ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาค่า C และ V_m ได้ จากนั้นสามารถคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะได้จากสมการที่ 2.3

$$A = V_m N_A a_m \quad (2.3)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของการดูดซับ (m^2/g)
 V_m คือ ปริมาณการดูดซับสูงสุด (mol/g)
 N_A คือ ตัวเลขอาโวกาโดร (6.023×10^{23} โมเลกุลต่อโมล)
 a_m คือ พื้นที่หน้าตัดของหนึ่งโมเลกุลของสารถูกดูดซับ

สมการ BET จะใช้ได้ในช่วงที่ความดันสัมพัทธ์มีค่า $0.05 - 0.35$ เพราะที่ความ สัมพัทธ์สูงกว่า 0.35 มีการดูดซับที่รูพรุนขนาดกลาง ซึ่งเป็นการดูดซับโดยความแน่นในหลอดรูเล็ก ทำให้มีการเรียงตัวในรูปแบบที่แตกต่างจากสมมติฐานในสมการ BET

สมการ Dubinin-Radushkevich (DR) เป็นสมการที่นิยมใช้ในการอธิบายการดูดซับ ของแก๊สหรือไอบนของแข็งที่มีรูพรุนขนาดเล็ก สมการนี้ถูกพัฒนาขึ้นโดยใช้พื้นฐานการดูดซับ แบบ Potential Theory ซึ่งจะพิจารณาว่ามีสนามพลังงานเกิดขึ้นระหว่างสารถูกดูดซับในสถานะ แก๊สกับพื้นผิวของสารดูดซับที่เรียกว่า Potential force field สนามพลังที่เกิดขึ้นในแต่ละเส้นจะมี พลังงานเท่ากัน และเพิ่มมากขึ้นเมื่อเส้นพลังงานห่างออกจากผิวสารดูดซับออกไป

t-plot วิธีนี้ถูกนำเสนอ โดย Lippens และ de Boer ในปี 1965 มีหลักการคือความหนา ของชั้นฟิล์มที่เกิดการดูดซับโดยไม่จำกัดจำนวนชั้น (t) จะขึ้นอยู่กับความดันสัมพัทธ์ ดังสมการ (2.4)

$$t_{\text{flat}} = f(P/P^0) \quad (2.4)$$

ความหนาของฟิล์มที่เกิดการดูดซับจะมีความแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับลักษณะของรู พรุน สำหรับรูพรุนที่มีลักษณะเป็นพื้นเรียบเมื่อเกิดการดูดซับ ปริมาณการดูดซับและความหนาของ ชั้นฟิล์มจะมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง จากวิธีนี้จะสามารถคำนวณหาปริมาตรของรูพรุน พื้นที่ผิว ทั้งหมด และพื้นที่ผิวภายนอกได้

BJH (Barret, Joyner and Halenda) เป็นสมการที่ใช้คำนวณหาการกระจายขนาดรูพรุนในของแข็งที่มีรูพรุนขนาดกลาง โดยใช้สมการของเคลวินสำหรับการควบแน่นในหลอดรูเล็ก (Kelvin equation for capillary condensation) ซึ่งเสนอสมการมา 2 แบบคือ รูพรุนที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอก และรูพรุนที่เป็นแผ่นขนาน

วิธี MP ถูกนำเสนอโดย Brunauer และคณะเมื่อปี 1986 วิธีนี้จะมองว่าเกิดการดูดซับที่ผนังทั้งสองด้านของรูพรุนและมาบรรจบที่ตรงกลางของรูพรุน ความหนาของชั้นฟิล์มสามารถคำนวณได้ด้วยความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นฟิล์มและความดันสัมพัทธ์ วิธีนี้สามารถนำมาคำนวณหาการกระจายขนาดของรูพรุนและพื้นที่ผิวสำหรับไอโซเทิร์มแบบที่ 1 การคำนวณจะเริ่มจากการนำไอโซเทิร์มที่ได้จากการวิเคราะห์มาแปลงให้อยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับและความหนาของชั้นฟิล์ม และคำนวณหาพื้นที่ผิวที่ยังไม่เกิดการดูดซับที่ความดันต่างๆ

การใช้แก๊สไนโตรเจนที่ 77 เคลวิน ยังเป็นที่นิยมใช้อย่างแพร่หลายในการศึกษาสมบัติของวัสดุที่มีรูพรุน แต่อย่างไรก็ตามสำหรับรูพรุนที่มีขนาดเล็กมาก (น้อยกว่า 0.8 นาโนเมตร) ก็จะเกิดปัญหาเนื่องจากการแพร่ ดังนั้นจึงมีการนำคาร์บอนไดออกไซด์ไปใช้แทนแก๊สไนโตรเจน จึงเป็นอีกทางเลือกสำหรับการนำไปศึกษาสมบัติของวัสดุรูพรุน

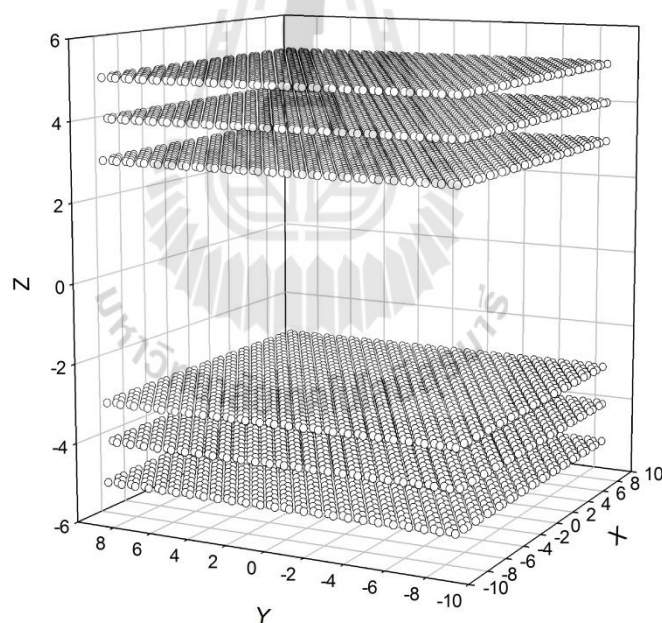
2.2 ถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) เป็นวัสดุที่มีความพรุนและพื้นที่ผิวมาก มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบหลัก เป็นสารดูดซับที่ดีสำหรับระบบดูดซับแก๊สหรือของเหลว สามารถผลิตได้จากการนำวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นส่วนประกอบนำมาเผาและกระตุ้นในสภาวะต่างๆ โดยวัตถุดิบที่แตกต่างกัน สภาวะในการเผาและกระตุ้นที่ต่างกัน ถ่านกัมมันต์ที่ได้ก็จะมีคุณสมบัติที่แตกต่างกัน

2.2.1 ความหมายของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์เป็นคาร์บอนอสัณฐาน สามารถผลิตได้จากการนำวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น กะลามะพร้าว เมล็ดลำไย นำมาเผาในสภาวะไร้อากาศ และนำไปผ่านกระบวนการกระตุ้น (Activation) โดยใช้แก๊ส เช่น ไนโตรเจน หรือ คาร์บอนไดออกไซด์ จนทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของรูพรุน ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวภายในเพิ่มมากขึ้น ทำให้มีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น ถ่านกัมมันต์จัดเป็นคาร์บอนที่ไม่เป็นแกรไฟต์ (non-graphite carbon) มีโครงสร้างพื้นฐานที่คล้ายแกรไฟต์แต่มีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของแกรไฟต์ซึ่งประกอบด้วยชั้นของอะตอมคาร์บอนในรูปแบบของวงเบนซินที่เรียกว่าชั้นกราฟีน (Graphene layer) โดยแต่ละชั้นจะวางตัวขนาน และเหลื่อมกันในรูปแบบ AB AB AB และมีระยะห่างระหว่าง

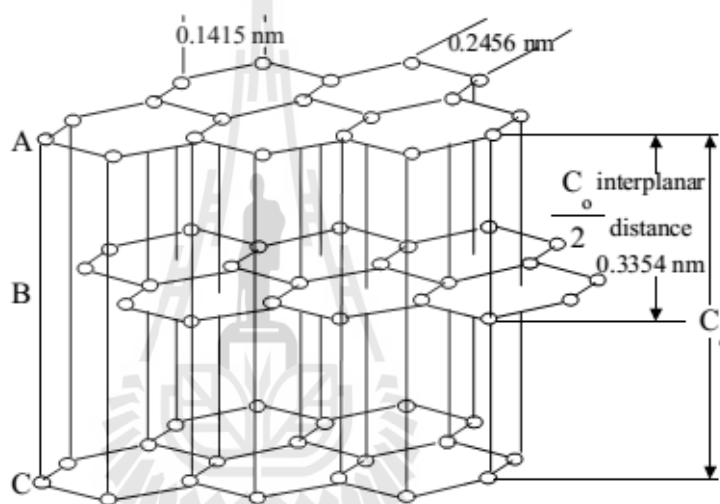
ชั้นเท่ากับ 0.3354 นาโนเมตร อะตอมของคาร์บอนภายในชั้นกราฟีนอยู่ห่างกันเป็นระยะ 0.142 นาโนเมตร และยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ (Covalent bond) ในขณะที่กราฟีนแต่ละชั้นยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals) ซึ่งเป็นแรงดึงดูดที่อ่อนมาก จึงทำให้ภายในโครงสร้างของแกรไฟต์จะเกิดจุดบกพร่อง (Defect) ในโครงสร้างที่จุดนี้ได้ง่าย โครงสร้างของถ่านกัมมันต์ซึ่งประกอบด้วยผลึกแกรไฟต์ที่อยู่กันเป็นกลุ่มๆ และซ้อนเหลื่อมกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ทำให้มีช่องว่างระหว่างชั้นมาก ดังรูป 2.3 โดยช่องว่างนั้น ทำให้เกิดรูพรุนที่มีลักษณะไม่แน่นอน เช่น แบบแผ่นขนาน (slit shape) แบบท่อ (capillary shape) แบบตัววี (V-shape) หรือแบบคอขวด (bottle shape) รูพรุนเหล่านี้จะเกิดลึกเข้าไปในเนื้อถ่านกัมมันต์อย่างไม่เป็นระเบียบและความลึกที่ไม่แน่นอน และมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่แตกต่างกัน รูพรุนขนาดเล็กมีความสัมพันธ์กับค่าพื้นผิวจำเพาะจึงมีความสำคัญในการดูดซับมาก การแสดงปริมาณรูพรุนแต่ละขนาดจะใช้การกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) ซึ่งปริมาณของรูพรุนแต่ละขนาดจะขึ้นอยู่กับวัตถุดิบและวิธีการกระตุ้น



รูปที่ 2.2 รูปร่างของรูพรุนแบบขนาน

วัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบทุกชนิด สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตถ่านกัมมันต์ได้ แต่ควรเลือกใช้วัตถุดิบที่มีปริมาณคาร์บอนสูง ปริมาณสารอนินทรีย์ต่ำ และราคาถูก วัตถุดิบตามธรรมชาติ เช่น ไม้เนื้ออ่อน ไม้เนื้อแข็ง แกลบข้าว กะลามะพร้าว กะลาปาล์ม เป็นที่นิยมในการนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ ซึ่งรูพรุนนั้นจะเกิดในช่วงการกระตุ้นด้วยแก๊สออกซิไดซ์ ซึ่งเป็น

การกำจัดสารอินทรีย์ต่างๆออกจากช่องว่างของถ่านที่เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น รวมทั้งเกิดการจัดเรียงและเคลื่อนย้ายอะตอมหรือกลุ่มอะตอมเพื่อให้เกิดช่องว่างที่มีความสามารถในการดูดซับ รูพรุนขนาดใหญ่จะทำหน้าที่เป็นทางผ่านของสารที่ถูกดูดซับไปยังรูพรุนขนาดกลางและรูพรุนขนาดเล็ก จึงมีผลต่ออัตราเร็วในการดูดซับ รูพรุนขนาดกลางนั้นเหมาะกับการนำไปใช้ในกระบวนการดูดซับของเหลวและมีความสำคัญเมื่อเป็นการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์สูงๆ ส่วนรูพรุนขนาดเล็กมีหน้าที่ในการดูดซับจึงมีผลต่อความสามารถในการดูดซับที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ แต่มีความสำคัญมากในการดูดซับไอและแก๊ส ความสามารถในการดูดซับนอกจากจะขึ้นกับพื้นที่ผิวแล้วยังขึ้นกับลักษณะของพื้นผิวอีกด้วย



รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกแกรไฟต์

2.2.2 การผลิตถ่านกัมมันต์

ในการผลิตถ่านกัมมันต์ประกอบด้วยขั้นตอนหลัก 3 ขั้นตอน คือ การเตรียมวัตถุดิบ คาร์บอนในเซชัน (Carbonization) และการกระตุ้น (Activation) วัตถุดิบที่นำมาใช้จะขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการ เช่น ต้องการดูดซับแก๊สควรใช้วัตถุดิบที่มีความหนาแน่นของคาร์บอนสูงอย่างกะลามะพร้าว หากต้องการดูดซับสารละลายควรใช้วัตถุดิบที่ไม่มีความหนาแน่นมากเช่น ไม้เนื้ออ่อน เป็นต้น

การกระตุ้นเป็นการเพิ่มความพรุนและพื้นที่ผิว ทำให้ถ่านกัมมันต์มีประสิทธิภาพในการดูดซับที่ดีขึ้น การกระตุ้นแบ่งออกเป็น 2 วิธี ได้แก่ วิธีการกระตุ้นทางกายภาพและวิธีการกระตุ้นทางเคมี ซึ่งแต่ละวิธีจะประกอบด้วยขั้นตอนต่างๆดังนี้

- **วิธีการกระตุ้นทางกายภาพ**

ประกอบด้วยสองขั้นตอนหลัก ได้แก่ ขั้นตอน queเรียกว่าคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนแก่วัตถุดิบในที่อับอากาศที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส จะได้ของแข็งที่มีสีดำเรียกว่าถ่านชาร์ (char) คาร์บอนไนเซชันเป็นขั้นตอนการพัฒนาารุพุน โดยอาศัยความร้อนทำให้สารต่างๆที่ไม่ใช่คาร์บอนเกิดการสลายตัวทางเคมี เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน และไนโตรเจน ออกมาในรูปของแก๊สและของเหลวทำให้ถ่านชาร์มีสัดส่วนของคาร์บอนสูงกว่าวัตถุดิบที่ดั้งเดิม ซึ่งถ่านที่ได้นั้นจะมีความสามารถในการดูดซับค้ำเนื่องจากยังมีน้ำมันดิน (Tar) ตกค้างอยู่ในรูพรุนหรือเกาะอยู่บนพื้นผิว เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวจึงจำเป็นต้องนำถ่านชาร์ไปผ่านกระบวนการกระตุ้น ในกระบวนการกระตุ้นส่วนใหญ่นิยมใช้แก๊สออกซิไดซ์ เช่น ไอน้ำอิ่มตัว (Steam) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สออกซิเจน (O_2) หรืออากาศ (Air) ที่อุณหภูมิกระตุ้นในช่วง 800 – 1000 องศาเซลเซียส อะตอมคาร์บอนในถ่านจะเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (Gasification) ส่งผลให้เกิดรูพรุนใหม่หรือขยายรูพรุนเดิมให้กว้างขึ้น

- **วิธีการกระตุ้นทางเคมี (chemical activation)**

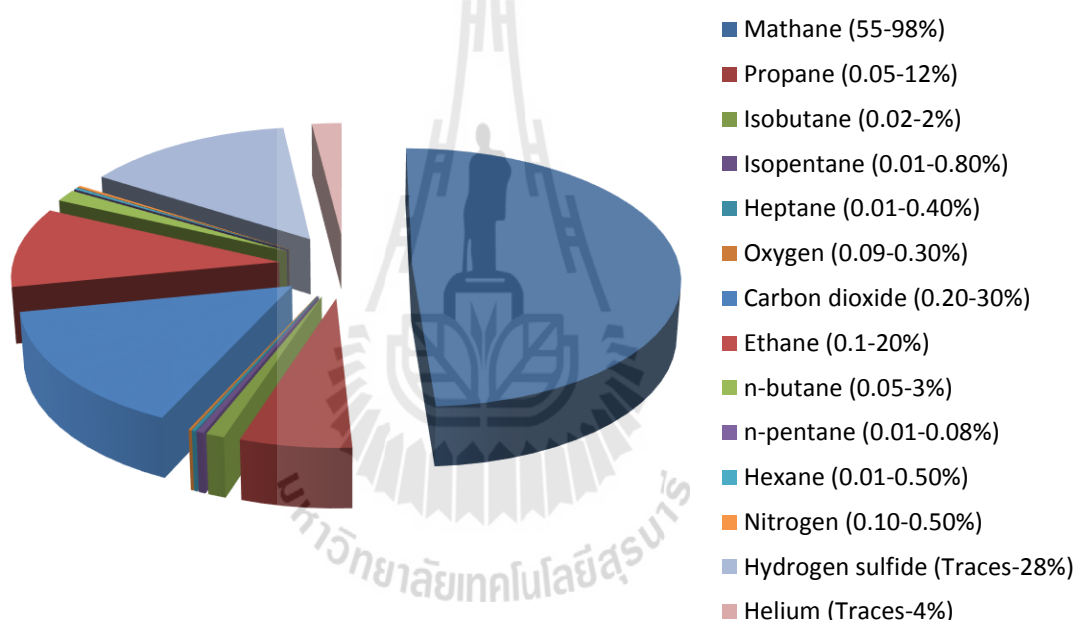
เป็นวิธีการผลิตถ่านกัมมันต์แบบขั้นตอนเดียว โดยการผสมวัตถุดิบกับสารเคมี ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นแล้วนำไปผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันในช่วงอุณหภูมิ 400 ถึง 600 องศาเซลเซียส ได้แก่ สารอนินทรีย์ประเภทอัลคาไลน์ โลหะอัลคาไลน์ สารประกอบคาร์บอนเนต สารประกอบเบสและกรดบางชนิด สารเคมีที่นิยมกระตุ้นส่วนใหญ่เป็นสารดูดน้ำ (Dehydrating agent) ได้แก่ ซิงค์คลอไรด์ (ZnCl_2) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) เป็นต้น เมื่อเกิดคาร์บอนไนเซชัน สารอินทรีย์ในวัตถุดิบจะเกิดการสลายตัวและมีการเชื่อมโยงของโครงสร้างทำให้เกิดโครงข่ายของรูพรุน และสารระเหยบางประเภทไม่สามารถหลุดออกจากโครงสร้างนี้ได้ ทำให้ได้เนื้อถ่านเพิ่มขึ้น และเกิดทาร์น้อยลง เมื่อนำถ่านกัมมันต์มาล้างด้วยน้ำ หรือกรดก็จะทำให้เกิดรูพรุนเพิ่มขึ้นมาได้อีก ข้อเสียของวิธีการกระตุ้นทางเคมีทำให้มีสารเคมีตกค้างอยู่ในถ่านกัมมันต์ทำให้ต้องใช้เวลาในการล้างสารเคมีออก

2.3 แก๊สธรรมชาติ

แก๊สธรรมชาติมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นส่วนใหญ่ เพราะเกิดจากการทับถมแปรสภาพของซากพืชซากสัตว์เป็นเวลานาน ทำให้เกิดแก๊สต่างๆ ได้แก่ แก๊สไนโตรเจน แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์รวมอยู่ด้วย ในรูปที่ 2.4 แสดงส่วนประกอบของแก๊สธรรมชาติ แก๊สธรรมชาติที่ได้จากแต่ละแหล่งนั้นอาจจะประกอบด้วยแก๊สมิเทน หรืออาจมีแก๊สชนิดอื่นปนอยู่บ้าง ขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมของแหล่งธรรมชาติแต่ละแห่ง แต่โดยทั่วไปแล้วแก๊ส

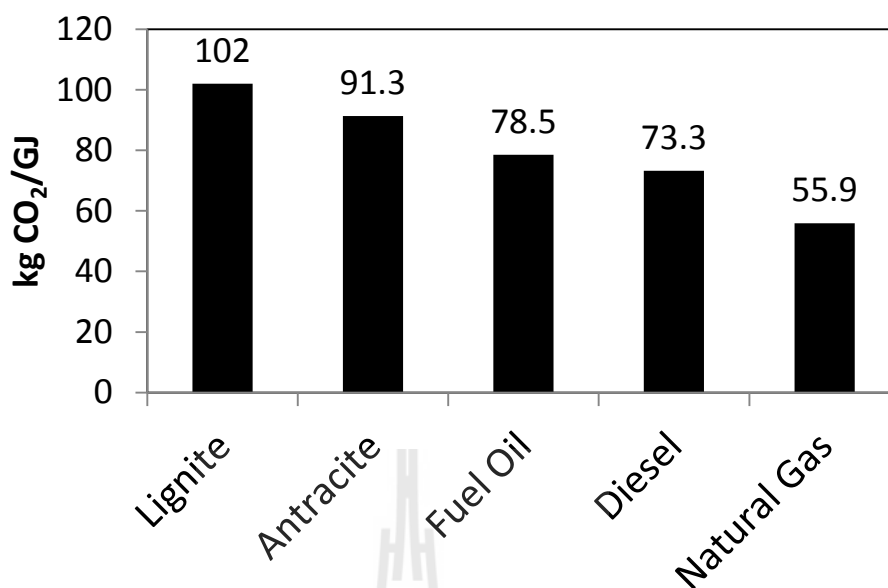
ธรรมชาติจะประกอบด้วยแก๊สมีเทนมากกว่า 70 เปอร์เซ็นต์ และมีแก๊สไฮโดรคาร์บอนชนิดอื่นปนอยู่บ้าง ซึ่งหากประกอบด้วยแก๊สมีเทนในปริมาณที่สูง จะเรียกว่าแก๊สแห้ง (Dry gas) แต่ถ้ามีปริมาณของแก๊สจำพวกโพรเพน บิวเทนมากจะเรียกว่าแก๊สชื้น (Wet gas) แก๊สธรรมชาติที่ประกอบด้วยแก๊สมีเทนในปริมาณที่สูงนั้น จะมีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิและความดันบรรยากาศปกติ

ในช่วงที่น้ำมันดิบมีอยู่มากมายนั้น แก๊สธรรมชาติแทบจะเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ แต่ในปัจจุบันที่น้ำมันดิบมีปริมาณลดลงเรื่อยๆ แก๊สธรรมชาติจึงเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกถูกนำมาใช้แทนน้ำมันมากขึ้น เช่น การนำมาใช้กับรถประจำทางของขนส่งมวลชน สำหรับในภาคอุตสาหกรรมก็มีการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงอย่างแพร่หลาย เนื่องจากราคาที่ถูกลง และมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าเชื้อเพลิงชนิดอื่น



รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบของแก๊สธรรมชาติ

จากการที่แก๊สธรรมชาตินั้นมีส่วนประกอบของมีเทนในปริมาณที่มาก ทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลตัวอื่นๆ ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งแสดงปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงแต่ละตัว (Natural Gas and Climate Change Policy) จะพบว่าแก๊สธรรมชาตินั้นมีปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ต่อพลังงานที่ได้จากการเผาไหม้ต่ำที่สุด ซึ่งแสดงถึงการส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่น้อยกว่าเชื้อเพลิงอื่น แต่ก็มีข้อจำกัดจากการที่เป็นแก๊สนั้น ต้องใช้พื้นที่ในการจัดเก็บมาก หรือใช้ความดันที่สูงในการจัดเก็บ ทำให้เกิดปัญหาในการจัดเก็บและการขนส่ง นักวิจัยจึงได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการกักเก็บมีเทนที่อุณหภูมิและความดันต่ำเพื่อลดข้อจำกัดเหล่านี้



รูปที่ 2.5 ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

การกักเก็บแก๊สธรรมชาติ

การกักเก็บแก๊สธรรมชาติในปัจจุบันจะเป็นการอัดไว้ในถังที่มีความดันสูงที่เรียกกันว่า CNG (Compressed Natural Gas) ซึ่งมีการนำไปใช้ในรถยนต์ โดยอัดที่ความดันประมาณ 200 บาร์ ซึ่งเป็นความดันที่สูงมากทำให้มีความเสี่ยงที่จะเกิดอันตรายในการใช้งาน และอีกวิธีหนึ่งคือการจัดเก็บในรูปของของเหลวโดยใช้อุณหภูมิต่ำ ที่เรียกกันว่า LNG (Liquefied Natural Gas) ซึ่งเก็บไว้ที่อุณหภูมิประมาณ -153 องศาเซลเซียส โดยส่วนใหญ่ LNG จะใช้ในการขนส่งเป็นหลัก ทั้งสองวิธีข้างต้นนั้นจะพบว่าต้องใช้อุณหภูมิที่ต่ำหรือความดันที่สูง จึงได้มีการศึกษาวิธีการกักเก็บที่จะช่วยให้สามารถกักเก็บแก๊สธรรมชาติได้ที่อุณหภูมิห้องและความดันที่ต่ำเพื่อความสะดวกในนำไปใช้ วิธีหนึ่งที่ถูกนำเสนอคือการดูดซับไว้ในวัสดุรูพรุนหรือ ANG (Adsorbed Natural Gas) เป็นการกักเก็บมีเทนโดยการดูดซับไว้ในวัสดุดูดซับ

มีงานวิจัยต่างๆศึกษาและได้สรุปถึงคุณสมบัติของวัสดุดูดซับที่เหมาะสมกับการนำไปใช้ดูดซับแก๊สธรรมชาติ ซึ่งควรมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

1. มีความสามารถในการดูดซับที่สูง
2. มีอัตราส่วนของการดูดซับต่อการคายซับที่สูง
3. มีรูพรุนขนาดประมาณ 0.8 นาโนเมตร หรือมีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลของมีเทนประมาณ 2 เท่า เพื่อให้เกิดการคายซับได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง (ขนาดโมเลกุลของมีเทน คือ 0.254 นาโนเมตร)

4. มีความร้อนจากการดูดซับต่ำและมีค่าความร้อนจำเพาะที่สูง เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิให้น้อยที่สุด เพราะจะส่งผลต่อการดูดซับและการคายซับได้
5. มีค่าการถ่ายเทมวลที่เหมาะสม
6. เป็นตัวดูดซับที่ไม่ชอบน้ำ
7. ราคาไม่แพง

ประสิทธิภาพของสารดูดซับที่ใช้ในการดูดซับมีเทนเพื่อใช้ในรถยนต์นั้นจะอธิบายด้วยตัวแปรที่เรียกว่า “delivery” ซึ่งหมายถึงปริมาณของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมาเมื่อลดความดันจาก 35 บาร์ ไปเป็น 1 บาร์ ที่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่งปีเมื่อปี 1990 หน่วยงาน United State Department of Energy (USDOE) ได้มีการกำหนดเป้าหมายของค่า delivery ที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้ในรถยนต์ คือ 150 v/v ที่ความดัน 35 บาร์ และอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส (Cook และคณะ, 1999) ซึ่งหมายถึงปริมาณของแก๊สที่ถูกปล่อยออกมา เช่น 150 v/v คือปริมาตรของแก๊สธรรมชาติที่ถูกปล่อยออกมา 150 ลูกบาศก์เมตร ต่อปริมาตรของตัวดูดซับภายในถังขนาด 1 ลูกบาศก์เมตร

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติพื้นฐานของมีเทน

มวลโมเลกุล (molecular weight)	16.043 g/mol
จุดเดือด ที่ความดันบรรยากาศ	-161.48 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิวิกฤติ	-82.59 องศาเซลเซียส
ความดันวิกฤติ	45.99 bar

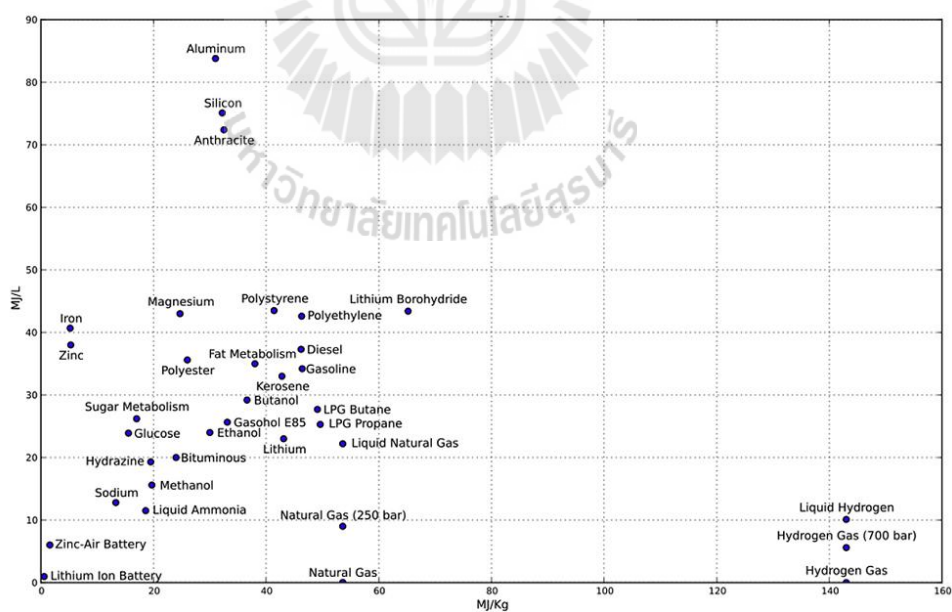
2.4 เชื้อเพลิง ไฮโดรเจน

ขณะที่ทั่วโลกได้ทำการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับพลังงานทดแทนและพลังงานสะอาด เชื้อเพลิงไฮโดรเจนก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่ง เนื่องจากไฮโดรเจนเมื่อเกิดการเผาไหม้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำ ไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์และสารพิษอื่นๆ ในอดีตไฮโดรเจนถูกนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในยานอวกาศ ไฮโดรเจนเป็นธาตุที่เบาจึงสามารถตอบโจทย์กับการใช้เป็นเชื้อเพลิงในยานอวกาศได้อย่างดี ในปัจจุบันเมื่อเทคโนโลยีมีความก้าวหน้ามากขึ้นเรื่อยๆ การใช้เชื้อเพลิงไฮโดรเจนในชีวิตประจำวันจึงไม่ใช่เรื่องไกลตัวอีกต่อไป ไฮโดรเจนถูกนำมาใช้เป็นเซลล์เชื้อเพลิงในรถยนต์ระบบไฮบริด จะพบว่ามีความร้อนที่สูงขึ้น สามารถประหยัดน้ำมันได้เพิ่มขึ้น แต่ข้อจำกัดของเชื้อเพลิงประเภทนี้คือการบรรจุเชื้อเพลิงในถังเก็บ เนื่องจากไฮโดรเจนมีจุดเดือดที่ต่ำมาก ส่งผลให้การกักเก็บในถังนั้นเป็นไปได้ยาก โดยคุณสมบัติพื้นฐานของไฮโดรเจนได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติพื้นฐานของไฮโดรเจน

มวลโมเลกุล (molecular weight)	2.0159 g/mol
จุดเดือด ที่ความดันบรรยากาศ	-252.78 องศาเซลเซียส
อุณหภูมิวิกฤติ	-240.01 องศาเซลเซียส
ความดันวิกฤติ	12.96 bar

จากตารางจะพบว่าไฮโดรเจนนั้นมีจุดเดือดที่ต่ำและมีขนาดของโมเลกุลที่เล็กมาก การเก็บในรูปของเหลวจึงเป็นไปได้ยากวิธีการกักเก็บไฮโดรเจนในปัจจุบันจะทำการอัดในถังที่มีความดันสูงถึง 700 bar หรือเก็บไว้ในถังเก็บก๊าซเหลวที่เย็นยิ่งยวด โดยจะเก็บไว้ที่อุณหภูมิ -253 องศาเซลเซียส เก็บที่ความดัน 6-350 bar การเก็บด้วยวิธีการดังกล่าวจะทำให้ไฮโดรเจนมีความหนาแน่นพลังงาน(energy density) ต่ำปริมาณเพียง 8.4 MJ/L เมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงฟอสซิลที่มีความหนาแน่นพลังงานสูงถึง 34.6 MJ/L จะทำให้ไม่คุ้มค่าและไม่เหมาะกับการนำไปใช้งานจริง แต่เมื่อเปรียบเทียบโดยใช้ความหนาแน่นพลังงานโดยน้ำหนัก ไฮโดรเจนที่มีน้ำหนักเบาจะมีความหนาแน่นของพลังงานสูงถึง 143 MJ/kg ซึ่งสูงกว่าเชื้อเพลิงฟอสซิลถึงสามเท่าดังที่แสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การเปรียบเทียบความหนาแน่นของพลังงานโดยน้ำหนัก(MJ/kg)ต่อปริมาตร(MJ/L)ของเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ (New Energy and Fuel, 2009)

ทางเลือกที่น่าสนใจในการกักเก็บไฮโดรเจนคือการดูดซับไว้ในของแข็ง วิธีที่นิยมใช้คือการนำหมู่โลหะเช่น Pd Pt Ni มาดูดซับ แต่ด้วยโลหะมีน้ำหนักมากจึงไม่เหมาะกับการนำไปใช้งาน ในปี 2010 กรมพลังงานสหรัฐอเมริกา (US Department of Energy) จึงได้กำหนดเป้าหมายในการกักเก็บไฮโดรเจน แบ่งเป็นเป็นปริมาณการกักเก็บโดยน้ำหนักคือ 7.5% โดยน้ำหนักและ 70 กรัม/ลิตร โดยปริมาตร กำหนดอุณหภูมิอยู่ที่ -40 ถึง 85 องศาเซลเซียส มีความดันในการจ่ายไฮโดรเจนจากถังกักเก็บอย่างน้อย 12 bar และใช้เวลาเติมไม่เกิน 5 นาที

2.5 แบบจำลองแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล

วิธีมอนติคาร์โลเป็นการนำหลักการของอุณหพลศาสตร์สถิติ (Statistical Thermodynamics) มาใช้ประยุกต์ในการศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับบนพื้นผิวของของแข็ง เป็นการอาศัยหลักการของความน่าจะเป็น โดยการสุ่มเหตุการณ์ต่างๆ และทำการคำนวณเพื่อตรวจสอบว่าสามารถเกิดขึ้นได้จริง มีการกำหนดค่า พลังงานศักย์ทางเคมี (Chemical potential, μ) ปริมาตร (Volume, V) และ อุณหภูมิ (Temperature, T) ของระบบ และทำการคำนวณพลังงานของระบบ เมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอนุภาคหรือมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของอนุภาค ระบบจะคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไป โดยมีหลักการคือ ถ้าพลังงานของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าต่ำกว่าระบบเดิม ระบบก็จะเปลี่ยนไปตามรูปแบบ (Configuration) ใหม่ จะทำการจำลองซ้ำๆ จนกระทั่งพลังงานของระบบไม่เปลี่ยนแปลง ที่แสดงว่าระบบเข้าสู่สมดุล (Equilibrium) ตามสภาวะที่กำหนดให้ ระบบมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจาก 3 เหตุการณ์คือ การใส่โมเลกุลเข้าไป (Insertion) การดึงโมเลกุลออกมา (Deletion) และการย้ายตำแหน่งของโมเลกุล (Displacement move) ซึ่งเหตุการณ์ต่างๆที่เกิดขึ้น จะสามารถอธิบายได้ตามสมการต่อไปนี้

ในหนึ่งครั้งของการจำลองการดูดซับโดยใช้วิธีมอนติคาร์โลจะประกอบด้วยทางเลือกหนึ่งในสามของเหตุการณ์ที่จะเกิดขึ้นทั้งหมดด้วยความน่าจะเป็นที่เท่ากัน โดยในแต่ละกรณีนั้น อาจจะเป็น เพิ่มจำนวน ลดจำนวน หรือการย้ายตำแหน่งสำหรับ โมเลกุลที่ถูกสุ่มขึ้นมา ซึ่งจำนวนครั้งในการสุ่มอาจมากถึง 2×10^7 ครั้ง จากนั้นก็จะสามารถคำนวณหาปริมาณการดูดซับเฉลี่ย และ พลังงานของระบบเฉลี่ย

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

$$\text{Insertion} \quad P = \min \left\{ 1, \frac{V}{A^3(N+1)} \exp \left[\frac{\mu - U(N+1) + U(N)}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.4)$$

$$\text{Deletion} \quad P = \min \left\{ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \left[\frac{-\mu + U(N+1) - U(N)}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.5)$$

$$\text{Displacement move} \quad P = \min \left\{ 1, \exp \left[- \frac{U(N+1) - U(N)}{k_B T} \right] \right\} \quad (2.6)$$

เมื่อ P คือ ความน่าจะเป็น

V คือ ปริมาตรของ Simulation box

N คือ จำนวนของโมเลกุล

μ คือ พลังงานศักย์ทางเคมี

และ Λ คือ Thermal de Broglie wavelength ซึ่งสามารถคำนวณตามสมการได้ดังนี้

Thermal de Broglie wavelength

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi \cdot MW \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.7)$$

เมื่อ k_B คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck Constant) ($6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$)

เมื่อจำลองการดูดซับในระบบของแก๊สกับของแข็ง หรือ แก๊สกับแก๊สนั้น ต้องมีการคำนวณแรงระหว่างโมเลกุลด้วย ในระบบของแก๊สกับแก๊สนั้นจะพิจารณาจากจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองตัว จะใช้สมการของ Lennard-Jones เพื่อคำนวณแรงระหว่างโมเลกุล (Jones & Gunnarsson, 1989) ดังสมการต่อไปนี้

$$U_{12,6}(r) = -4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} \right] \quad (2.8)$$

เมื่อ U_{ij} คือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารทั้งสองชนิด

ε_{ij} คือ พลังงานสูงสุดของการดึงดูดระหว่างโมเลกุล

σ_{ij} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางที่โมเลกุลทั้งสองชนกัน

r คือ ระยะห่างระหว่างโมเลกุล

แต่สมการของ Lennard-Jones ยังไม่ได้คำนึงถึงผลที่เกิดขึ้นจากประจุไฟฟ้าของแต่ละอะตอม จึงทำให้สมการ สามารถใช้ได้กับสารที่ไม่มีขั้วหรือมีสภาพความเป็นขั้วต่ำ จึงต้องมีการปรับปรุงสมการเพื่อให้การคำนวณมีความถูกต้องมากขึ้น สมการที่นำมาใช้คือ 2nd order Feynman-

Hibbs correction (R.Feynman and P.Hibbs,1965) โดยนำสมการของ Lennard-Jones 12-6 มาทำการปรับปรุง จะได้สมการใหม่ดังสมการที่ 2.9

$$U_{all}(r) = U_{12,6} + \left(\frac{(h/2\pi)^2}{24\mu_m k_B T} \right) \nabla^2 (U_{12,6}) \quad (2.9)$$

เมื่อ	U_{all}	คือ	พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ
	ε_{ij}	คือ	พลังงานสูงสุดของการดึงดูดระหว่างโมเลกุล
	σ_{ij}	คือ	เส้นผ่านศูนย์กลางที่โมเลกุลทั้งสองชนกัน
	T	คือ	อุณหภูมิของระบบที่เกิดการดูดซับ
	h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck constant)
	k_B	คือ	ค่าคงที่ของ Boltzmann
	μ_m	คือ	มวลลดทอน(Reduced mass) สามารถคำนวณได้ตามสมการ 2.10

$$\mu_m = \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

เมื่อ m_i และ m_j คือ มวลของอะตอมที่เกิดการดูดซับ

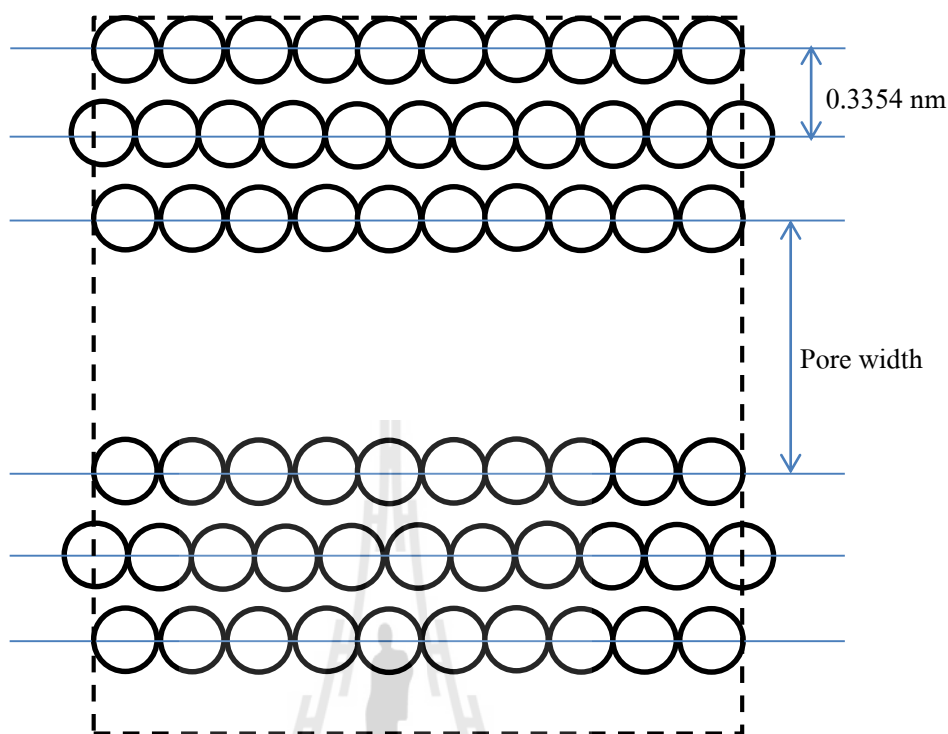
โดยปกติแล้วในระบบจะมีแรงกระทำระหว่างสารดูดซับและสารถูกดูดซับ ส่งผลให้ตัวของโมเลกุลนั้นไม่อยู่นิ่ง การคำนวณด้วยมวลลดทอนจะมองให้อีกโมเลกุลอยู่นิ่ง และอีกโมเลกุลนั้น จะถูกคำนวณด้วยมวลลดทอน จึงช่วยเพิ่มความถูกต้องของการคำนวณให้กับระบบที่มีสองโมเลกุลได้

ในระบบแก๊สและของแข็งนั้น การคำนวณหาตัวแปรต่างๆจะทำการคำนวณตาม Lorentz-Berthlot (LB) rule ซึ่งสามารถนำมาคำนวณได้ดังสมการที่ 2.9

$$\varepsilon_{sf} = \sqrt{\varepsilon_{ss} \varepsilon_{ff}} \text{ และ } \sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \quad (2.11)$$

รูปแบบของพื้นผิวด้านกัมมันต์

ในการสร้างแบบจำลองระดับโมเลกุลนั้นนั้น แบบจำลองของของแข็งและแก๊สมีความสำคัญมาก เพราะจะเป็นการกำหนดความสามารถในการดูดซับ ในด้านกัมมันต์ส่วนใหญ่จะทำการจำลองในรูปแบบของแกรไฟต์ ซึ่งในรูพรุนแบบช่อง (Slit pore) แบบจำลองของแกรไฟต์จะมีลักษณะเป็นแผ่นกราฟีน 3 ชั้น โดยมีรูพรุนอยู่ตรงกลาง ค่าคงที่ σ_{gg} เท่ากับ 0.34 นาโนเมตร และมี ε/k_B เท่ากับ 28 K ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แบบจำลองของรูปแบบของรูพรุนแบบช่อง

แก๊สไนโตรเจน

ในงานวิจัยนี้แก๊สไนโตรเจนจะมีลักษณะคล้ายคัมเบล มีอะตอมของไนโตรเจนสองอะตอมต่อกันเป็นเส้นตรง มีค่าคงที่ σ_{gg} ซึ่งก็คือเส้นผ่านศูนย์กลางที่โมเลกุลทั้งสองชนกัน โดยไนโตรเจนจะมีค่าเท่ากับ 0.331 นาโนเมตร และมี ϵ/k_B เท่ากับ 37.3 K (Bohn and Lustig, 1986, Aysa et al, 2006) เมื่อ k_B คือค่าคงที่ของ Boltzmann เครื่องมือที่ช่วยลดเวลาในการคำนวณของแบบจำลองคือการกำหนด cut off radius ซึ่งถ้าระยะห่างระหว่างโมเลกุลมากกว่าค่าที่กำหนดนี้ จะถือว่าให้โมเลกุลทั้งสองนั้น ไม่มีแรงระหว่างโมเลกุลต่อกัน

แก๊สไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนในงานวิจัยนี้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมและไม่มีขั้ว มีค่าคงที่ σ_{gg} เท่ากับ 0.2958 นาโนเมตร และมี ϵ/k_B เท่ากับ 36.7 K (Darkrim et al, 1998)

แก๊สมีเทน

มีเทนจะถูกจำลองให้มีโครงสร้างเป็นทรงกลมและไม่มีขั้ว โดยใช้แบบจำลอง 1 center Lennard Jones มีค่าคงที่ σ_{gg} เท่ากับ 0.373 นาโนเมตร และมี ϵ/k_B เท่ากับ 148 K (Sun et al, 1992, Do et al, 2010)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปี 1997 SHAOBIN WANG และ G.Q.(MAX) LU ได้ทำการศึกษาสมบัติของถ่านกัมมันต์ หลังจากการล้างถ่านกัมมันต์ด้วยกรดและปรับปรุงพื้นผิวถ่านกัมมันต์ทางการค้า เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการรีฟอร์มมิ่งซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ผลิตไฮโดรเจน เนื่องจากพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะประกอบด้วยธาตุต่างๆบนพื้นผิว หากนำไปปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้หมู่โลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยาอื่นๆได้ ถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่จะนำมาเติมหมู่โลหะจึงต้องนำมาผ่านการล้างด้วยกรด ในการล้างกรดนั้นจะใช้กรด 3 ชนิด ได้แก่ กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดไนตริก (HNO_3) หลังจากการล้างถ่านกัมมันต์ด้วยกรดนั้นจะพบว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้น มีปริมาตรรูพรุนรวมเพิ่มขึ้น และมีปริมาณเถ้าที่ลดลง กรดที่ให้ผลดีโดยมีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมากที่สุดคือ กรดไฮโดรฟลูออริก แต่เมื่อเติมหมู่โลหะ นิกเกิลโดยใช้ นิกเกิลไนเตรท กลับทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการล้างด้วยกรดมีพื้นที่ผิวจำเพาะและ ปริมาตรรูพรุนที่ลดลง และด้วยชนิดของกรดที่แตกต่างกัน จะส่งผลให้ปริมาณของนิกเกิลที่ยึดเกาะ อยู่บนพื้นผิวแตกต่างกันด้วย โดยถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ผ่านการล้างด้วยกรด เมื่อทำการเติมหมู่โลหะ จะมีนิกเกิลอยู่บนพื้นผิวมากที่สุด

ปี 2005 H.Tanaka et al. ทำการศึกษาคู่ควบไฮโดรเจนบนพื้นผิวคาร์บอนแบบกรวย (SWNH) และแบบสลิต ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน ทำการทดลองและใช้แบบจำลอง GCMC โดยคำนึงถึงผลของ quantum effect มีการคำนวณแรงระหว่างโมเลกุลโดยใช้ Feynman-Hibbs correction (FH) เพื่ออธิบายกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้น เมื่อเปรียบระหว่างการคำนวณแบบปกติ พบว่าการใช้ FH นั้นจะทำให้ค่าจากแบบจำลอง มีความใกล้เคียงกับการทดลองจริงมากขึ้น

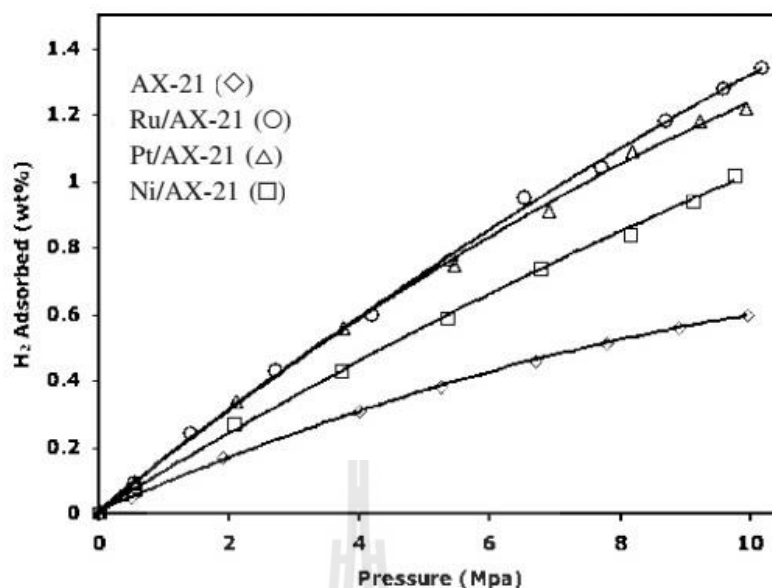
ปี 2006 M.Zielinski และคณะได้ศึกษาเกี่ยวกับการกักเก็บไฮโดรเจนบนถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ปรับปรุงพื้นที่ผิวด้วยนิกเกิลโดยการจุ่มชุบ โดยใช้ นิกเกิลไนเตรท (Nickel Nitrate) และ นิกเกิลอะซิเตท (Nickel Acetate) จากการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนโดยใช้ BET และ DR method จะพบว่าการใช้ นิกเกิลประมาณ 1% โดยน้ำหนักนั้น ไม่มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุน แต่เมื่อปริมาณนิกเกิลมากเกินไป จะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและ ปริมาตรของรูพรุนลดลงเนื่องจากเกิดการปิดกั้นรูพรุนโดยนิกเกิล แต่ปริมาณนิกเกิลที่มากนั้นจะช่วยให้ไฮโดรเจนเกิดการดูดซับและคายซับได้ดีกว่าถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณนิกเกิลน้อยในอุณหภูมิที่เท่ากัน และยังพบอีกว่าการใช้ นิกเกิลไนเตรทหรือนิกเกิลอะซิเตทในการปรับปรุงพื้นผิวนั้นจะ ให้ผลที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว

Sample	BET surface	Pore volume cm ³ /g	H ₂ storage at 293K	
	area m ² /g		H/Ni (mol/mol)	
			20 bar	30 bar
1Ni/AC-A	1107	0.595	18.19	23.38
5Ni/AC-A	705	0.402	2.89	4.29
1Ni/AC-N	1071	0.595	17.02	30.96
5Ni/AC-N	856	0.455	2.78	5.36

จากตารางที่ 2.3 1Ni/AC-A หมายถึง ตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิล 1% และทำการจุ่มชุบโดยใช้ นิกเกิลอะซีเตต และ 1Ni/AC-N หมายถึง ตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิล 1% และทำการจุ่มชุบโดยใช้ นิกเกิลไนเตรต จากข้อมูลที่ได้ พบว่าที่ความดันสูง ไฮโดรเจนเกิดการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ที่ถูก ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลไนเตรตมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลอะซีเตต แสดงถึงความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวโดยนิกเกิลไนเตรต ดีกว่าถ่านที่ปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้นิกเกิลอะซีเตต

ปี 2008 Lifeng Wang และ Ralph T. Yang ได้ทำการศึกษาการกักเก็บไฮโดรเจนโดยใช้ วิธีการดูดซับบนพื้นผิวคาร์บอนที่มี Ruthenium (Ru) Platinum (Pt) และ Nickel (Ni) ในงานวิจัยนี้ จะใช้พื้นผิวคาร์บอนสองชนิดคือ Templated carbon (TC) และ superactivated carbon (AX-21) ทำ การปรับปรุงพื้นผิวด้วยหมู่โลหะ 6% และทำการศึกษาไอโซเทิร์มของไฮโดรเจนบนตัวอย่างเหล่านี้ จะพบว่าการเติมหมู่โลหะ Ru Pt Ni ใน Templated carbon จะเพิ่มปริมาณการดูดซับที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน จาก 0.8% โดยน้ำหนักเป็น 1.12, 1.33 และ 1.43% ตามลำดับ เมื่อเติมหมู่โลหะลงใน AX-21 จะเพิ่มปริมาณการดูดซับที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน จาก 0.6% โดยน้ำหนักเป็น 1.02 1.22 และ 1.30% ตามลำดับ จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเติมหมู่โลหะบนพื้นผิวคาร์บอนนั้น ช่วยเพิ่ม ประสิทธิภาพในการดูดซับไฮโดรเจนได้อย่างชัดเจน เมื่อศึกษาไอโซเทิร์มจะพบว่าเป็นไอโซเทิร์ม แบบที่ 1 มีลักษณะเป็นเส้นโค้งเล็กน้อย ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การดูดซับไฮโดรเจนใน AX-21 ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน

ปี 2013 Alfonso Policicchio และคณะ ได้มีการศึกษาการกักเก็บมีเทนที่ความดันต่ำและอุณหภูมิห้องด้วยการใช้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูง (High Surface Area Activated Carbon) โดยเริ่มต้นจากการนำผงเซลล์โลหะมาทำการอัดเป็นเม็ดแล้วทำการคาร์บอนไนเซชัน และกระตุ้นทางกายภาพซึ่งจะทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวสูงโดยไม่ใช้ตัวประสาน จากงานวิจัยนี้พบว่าถ่านกัมมันต์ที่มีความสามารถในการดูดซับสูงที่สุดไม่ใช่ถ่านกัมมันต์ที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุด แต่เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีขนาดรูพรุนประมาณ 0.9 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่าโมเลกุลของมีเทนประมาณ 2 เท่า งานวิจัยนี้ยังศึกษาเกี่ยวกับความสามารถในการดูดซับและการคายซับทำให้พบว่าถ่านกัมมันต์นั้นเมื่อนำมาดูดซับมีเทนและทำการคายซับแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ใหม่ได้โดยที่ประสิทธิภาพไม่ลดลง เป้าหมายงานนี้เป็นการศึกษาเป็นแนวทางการนำถ่านกัมมันต์เพื่อนำไปใช้ดูดซับมีเทนและนำไปใช้ในรถยนต์จริงในอนาคต

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการศึกษาวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์โดยเติมหมู่โลหะนิกเกิลลงบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทางการค้าและวัดคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้ว อีกทั้งมีการทดสอบความสามารถในการดูดซับมีเทนโดยใช้เครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) และมีการจำลองการดูดซับที่เกิดขึ้นโดยใช้แบบจำลองมอนติคาร์โล สถานที่ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย ได้แก่ อาคารศูนย์เครื่องมือ 4 อาคารศูนย์เครื่องมือ 5 ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ซึ่งสามารถแบ่งการดำเนินงานวิจัยเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ดังนี้

3.1 สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

- 1) เครื่องเขย่าแนวราบแบบควบคุมอุณหภูมิ (Shaking water bath) ยี่ห้อ Labnet รุ่น SWB 5050
- 2) ตู้อบยี่ห้อ Memmert รุ่น 600
- 3) เครื่องชั่งน้ำหนัก ความละเอียดต่อนิยามที่ตั้งาแหน่งยี่ห้อ Sartorius รุ่น BP221S
- 4) เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส (pH meter) ยี่ห้อ Eutech Instrument รุ่น pH 510
- 5) โถดูดความชื้น (Desiccator)
- 6) เตาเผา รุ่น Carbolite
- 7) เตาให้ความร้อน รุ่น Cimarec 3
- 8) เครื่อง BELSORP-miniII

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

- 1) นิกเกิลไนเตรท เฮกซะไฮเดรต (Nickel Nitrate Hexahydrate; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- 2) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric; HCl)
- 3) ไนโตรเจนเหลว (Nitrogen; N_2)

3.1.3 ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการวิจัย

ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นถ่านกัมมันต์ทางการค้า (Commercial activated carbon) จากบริษัท ซี ไจแกนติก จำกัด โดยมีวัตถุดิบคือกะลามะพร้าว ผ่านกระบวนการเผาในสภาวะไร้อากาศ และกระตุ้นโดยใช้ไอน้ำ จากนั้นนำถ่านที่ได้มาวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้น ก่อนนำออกจำหน่ายต่อไป ถ่านที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ AC170 และ AC171 มีขนาด 4x8 mesh เมื่อเปรียบเทียบกับกันจากสมบัติเบื้องต้น จากตารางที่ 3.1 จะพบว่า AC170 มีจุดเด่นอยู่ที่ความแข็ง เมื่อนำไปปรับปรุงพื้นผิวจะมีเศษแตกหักน้อยมาก และ AC171 มีจุดเด่นอยู่ที่ความสามารถในการดูดซับ butane และ iodine ที่มากกว่า AC170 แสดงถึงพื้นที่ผิวของ AC171 ที่มากกว่า AC170 อย่างชัดเจน

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ทางการค้าจากบริษัท CGC-Gigantic

PARAMETER	UNIT	RESULT		METHOD
		560914-170	560914-171	
MOISTURE	%	1.6	1.7	ASTM D 2867
ASH CONTENT	%	1.9	3.0	ASTM D 2866
pH VALUE		9.9	10.2	ASTM D 3838
APPARENT DENSITY	g/cm ³	0.53	0.46	ASTM D 2854
BUTANE ACTIVITY	%	18.5	27.5	ASTM D 5742
IODINE ADSORPTION	mg/g	942.9	1241.2	ASTM D 4607
HARDNESS NUMBER	%	99.5	98.5	ASTM D 3802
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION	%			ASTM D 2862
	+4	2.2	1.9	
	4-8	92.0	91.8	
	-8	5.8	6.3	

หมายเหตุ จากเอกสารของบริษัท ซี ไจแกนติก จำกัด

3.2 การเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการวิจัย

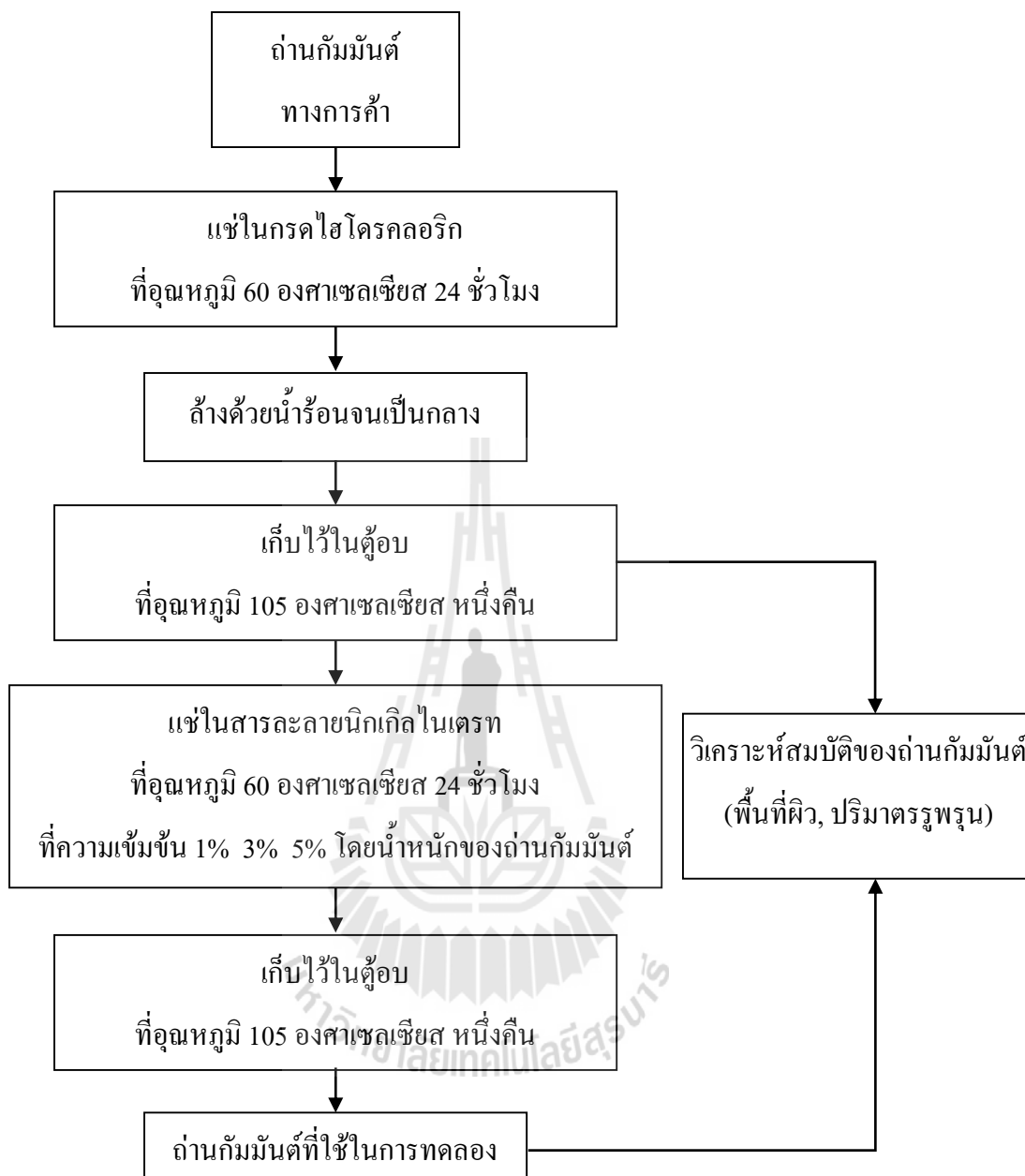
ขั้นตอนการล้างด้วยกรด

- 1) นำถ่านกัมมันต์ทางการค้า AC170 และ AC171 อบในเตาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนการนำมาปรับปรุงพื้นผิว
- 2) นำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการอบ ตัวอย่างละ 10 กรัม แช่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 2 โมลต่อลิตร ในขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิด โดยใช้ปริมาณของกรด 100 มิลลิลิตร (อัตราส่วนของสารละลายกรด 10 มิลลิลิตรต่อถ่านกัมมันต์ 1 กรัม) นำไปเขย่าและให้ความร้อนในเครื่องเขย่าแนวราบแบบควบคุมอุณหภูมิ โดยใช้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3) เมื่อครบ 24 ชั่วโมง ทำการล้างกรดที่ยังค้างในถ่านกัมมันต์ด้วยน้ำร้อน วัดค่า pH เพื่อวัดปริมาณกรดที่เหลือ ทำซ้ำเรื่อยๆจน pH = 7
- 4) เมื่อ pH เป็นกลางแล้วนำถ่านกัมมันต์เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 103 ถึง 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้เย็นตัวในโถดูดความชื้น

ขั้นตอนการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล

การปรับปรุงพื้นผิวนั้นจะใช้ นิกเกิลไนเตรท $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ปริมาณของนิกเกิลไนเตรท 1% 3% และ 5% โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนของสารละลายนิกเกิลไนเตรท 5 มิลลิลิตร ต่อถ่านกัมมันต์ 1 กรัม

- 1) ทำการชั่งนิกเกิลไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) น้ำหนัก 0.0991 กรัม 0.2973 กรัม และ 0.4954 กรัม สำหรับใช้ในตัวอย่างที่มีนิกเกิล 1% 3% และ 5% ตามลำดับ
- 2) นำนิกเกิลไนเตรทที่ทำกรชั่ง ละลายในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตรในขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิด
- 3) นำถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการล้างกรดแล้ว 2 กรัม เติมลงในขวดรูปชมพู่
- 4) นำไปเขย่าและให้ความร้อนในเครื่องเขย่าแนวราบ ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 5) เมื่อครบ 24 ชั่วโมง นำถ่านออกมาใส่ในปิกรอร์ขนาดเล็ก และเก็บในตู้อบที่อุณหภูมิ 103 ถึง 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวในโถดูดความชื้น



รูปที่ 3.1 การเตรียมน้ำมันที่ใช้ในการทอด

3.3 การวิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์

วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างรูพรุน เพื่อหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตร และการกระจายขนาดของรูพรุน โดยใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -196 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว BELSORP mini II โดยมีการคำนวณสมบัติต่างๆดังนี้

- ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะคำนวณด้วยสมการ BET
- คำนวณปริมาตรรูพรุนรวมจากปริมาณการดูดซับของไนโตรเจนที่ความดันสัมพัทธ์ 0.99
- คำนวณปริมาณรูพรุนขนาดเล็กคำนวณด้วย BET
- วิเคราะห์การกระจายขนาดของรูพรุน (Pore Size Distribution) โดยใช้ MP method

3.4 การศึกษาการดูดซับที่เกิดขึ้นโดยใช้แบบจำลองมอนติคาร์โล

ในการศึกษาโดยใช้แบบจำลองนั้น จะใช้วิธีมอนติคาร์โล โดยมีการกำหนดสภาวะต่างๆที่ใช้ในการจำลอง ได้แก่ ความดันหรือค่าศักย์ทางเคมี อุณหภูมิและปริมาตรของระบบ เพื่อที่จะนำมาคำนวณหาปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้น โดยใช้โปรแกรม Visual Fortran ซึ่งในการกำหนดสภาวะเพื่อทำการจำลองแต่ละครั้ง จะได้แต่ละจุดในไอโซเทิร์มของการดูดซับนั่นเอง ตัวแปรต่างๆที่จำเป็นในการคำนวณมีอยู่ 3 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นสภาวะที่ใช้ในการดูดซับ ส่วนคุณสมบัติของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ ส่วนตัวแปรพื้นฐานที่ใช้ในแบบจำลอง โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.4.1 ตัวแปรพื้นฐานที่ใช้ในแบบจำลอง

ในแบบจำลองจะมีการใช้ตัวแปรต่างๆเพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้น

- อุณหภูมิ เพื่อใช้กำหนดอุณหภูมิของระบบที่ใช้ในการดูดซับ
- ความดัน เพื่อกำหนดความดันของระบบ ซึ่งความดันนี้จะนำไปสู่การคำนวณ

พลังงานศักย์เคมี โดยใช้สมการ Johnson Equation of State

- ปริมาตร จะถูกคำนวณมาจากขนาดของรูพรุนและพื้นที่ในการดูดซับโดยการกำหนดคุณสมบัติของสารดูดซับ

- ปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิว เพื่อกำหนดถึงรูปแบบของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในแบบจำลอง

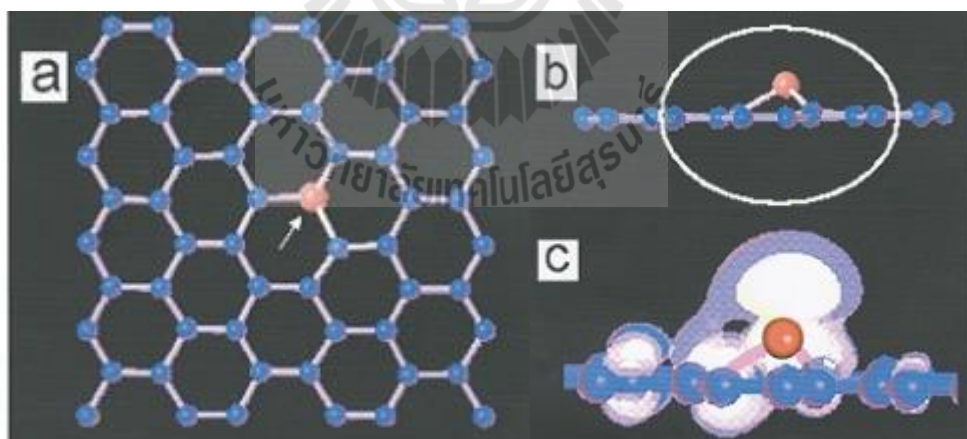
3.4.2 คุณสมบัติของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ

ก) สารดูดซับ

- สารดูดซับในงานวิจัยนี้จะเป็น อะตอมของคาร์บอน และอะตอมของนิกเกิล
- รูปร่างของแบบจำลองที่ใช้ในงานวิจัยนี้ใช้รูปแบบรูปทรงแปดเหลี่ยม
- จำนวนชั้นของกราฟีนมีทั้งหมด 3 ชั้นต่อหนึ่งด้าน สำหรับถ่านกัมมันต์
- กราฟีนแต่ละชั้นมีระยะห่างของ 0.3354 นาโนเมตร

ในส่วนของแบบจำลองของนิกเกิลบนถ่านกัมมันต์นั้น จะมีพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนและอะตอมของนิกเกิล โดยมีรูปร่างดังรูปที่ 3.2

จากรูป a จะแสดงตำแหน่งของอะตอมนิกเกิลที่อยู่บนกราฟีน โดยอะตอมของนิกเกิลจะอยู่แทนตำแหน่งของอะตอมคาร์บอน แต่ด้วยระยะห่างระหว่างพันธะของนิกเกิล-คาร์บอน (0.22 นาโนเมตร) ที่มากกว่าระยะห่างของ คาร์บอน-คาร์บอน (0.142 นาโนเมตร) ทำให้อะตอมของนิกเกิลจะยกตัวขึ้นมา โดยมุมพันธะระหว่าง คาร์บอน-นิกเกิล-คาร์บอน จะเป็น 98 องศา (F. Banhart et al, 2000) เพื่อความง่ายในการสร้างแบบจำลอง ในการเติมนิกเกิลบนพื้นผิวนั้น จะให้นิกเกิลอยู่ห่างจากอะตอมของคาร์บอน 0.22 นาโนเมตร โดยอยู่บนพื้นผิวของด้านที่เกิดการดูดซับ



รูปที่ 2 อะตอมของนิกเกิลบนแผ่นกราฟีน

ข) สารถูกดูดซับ

- สารถูกดูดซับในงานวิจัยนี้คือ มีเทน ไนโตรเจน และไฮโดรเจน
- รูปร่างของโมเลกุลของสารดูดซับ มีเทนและไฮโดรเจนจะใช้รูปแบบโมเลกุลเดี่ยว โดยคิดเป็น 1-Center Lennard-Jones ส่วนไนโตรเจนจะคิดเป็น 2-Center Lennard-Jones

ค่าคงที่ที่ใช้ในการคำนวณในแบบจำลองสำหรับสารดูดซับและสารถูกดูดซับในงานวิจัยนี้จะแสดงข้อมูลสรุปในตารางที่ 3.2 โดยจะแสดงถึงระยะที่โมเลกุลชนกันและพลังงานศักย์เคมี

ตารางที่ 3.2 ตารางแสดงค่าคงที่ที่ใช้ในแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

Molecule	σ (nm)	ϵ/k_B (K)	แหล่งอ้างอิง
CH ₄	0.373	148	Sun et al. (1992) Do et al. (2010)
N ₂	0.331	37.3	Bohn and Lustig (1986) Aysa et al. (2006)
H ₂	0.2958	36.7	Darkrim et al. (1998) Gotzais et al. (2010)
Ni	0.252	6022.3	Zhen and Davies (1983) Hildebrand (2008)
Carbon wall	0.34	28	Ruthven (1984)



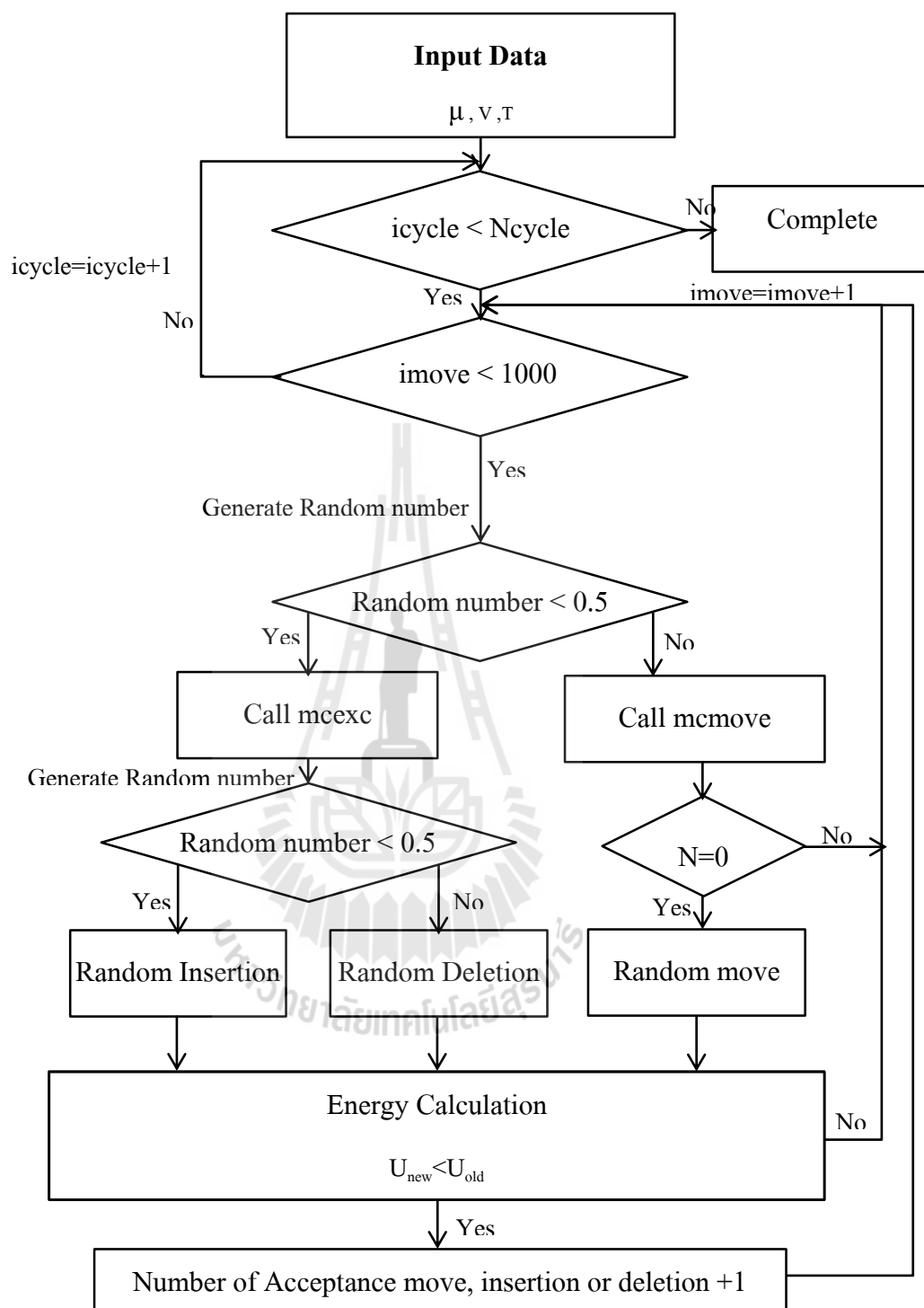
3.4.3 สภาพที่ใช้ในแบบจำลอง

สภาพที่ใช้ในแบบจำลองนั้น ได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.3 ที่แสดงถึงสภาพต่างๆที่ใช้ในสารถูกดูดซับแต่ละชนิด โดยสารถูกดูดซับแต่ละชนิดจะมีช่วงของความดัน อุณหภูมิ และปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวที่แตกต่างกันไป งานวิจัยนี้จะเน้นไปที่การดูดซับมีเทนเป็นหลัก สภาพที่ใช้จำลองการดูดซับของมีเทนจึงครอบคลุมถึงการดูดซับในตัวอย่างอื่นๆด้วย

ตารางที่ 3.3 สภาพที่ใช้ในแบบจำลองตามสารถูกดูดซับแต่ละชนิด

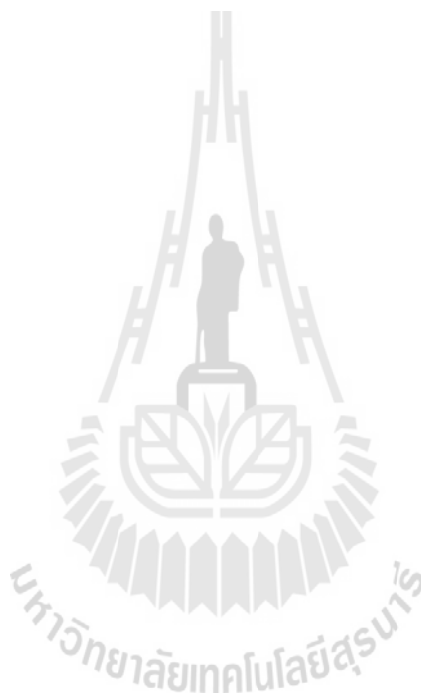
ตัวแปรที่ทำการศึกษา	ค่าของตัวแปรที่ทำการศึกษา
อุณหภูมิ (เคลวิน)	N ₂ 77 H ₂ 298 323 CH ₄ 298 303 308
ความกว้างของรูพรุน (นาโนเมตร)	0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00, 1.10, 1.20, 1.30, 1.40, 1.50, 1.60, 1.70, 1.80, 1.90, 2.00, 2.50, 3.00
ความยาวของแผ่นคาร์บอน (นาโนเมตร)	6
จำนวนรอบที่ทำการคำนวณ	20000
ความดันเริ่มต้น	0.01 bar
ความดันสุดท้าย	N ₂ 1 bar H ₂ 100 bar CH ₄ 50 bar
ปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิว	N ₂ 0% 1% 3% 5% โดยน้ำหนัก H ₂ 0% 5% 6 % โดยน้ำหนัก CH ₄ 0% 1% 3% 5% โดยน้ำหนัก

จากนั้นก็จะนำข้อมูลเหล่านี้มาคำนวณ โดยกรณีที่เกิดขึ้นใน GCMC ทั้งหมดจะมีอยู่ 3 แบบคือ การดูดซับซึ่งเป็นการเพิ่มจำนวนอนุภาค (Insertion) การคายซับ ซึ่งเป็นการลดจำนวนอนุภาค (Deletion) และการย้ายตำแหน่งบนพื้นผิวของของแข็ง (Displacement move) ด้วยความน่าจะเป็นที่เท่าๆกัน โดยอาศัยการสุ่มตัวเลขระหว่าง 0 ถึง 1 เพื่อทำการสุ่มวิธีการจากทั้ง 3 แบบนี้



รูปที่ 3.3 แผนผังการคำนวณในโปรแกรมจำลองการดูดซับ

ในรูปที่ 3.3 ได้แสดงถึงผังการทำงานของโปรแกรมที่จำลองการดูดซับ โดยแผนผังนี้แสดงให้เห็นถึงการใช้ในการสุ่มตัวเลข โดยมีการสุ่ม 2 ครั้ง ครั้งแรกสุ่มเพื่อเลือกที่จะเกิดการย้ายตำแหน่งอนุภาค (mcmove) หรือเกิดการแลกเปลี่ยนอนุภาค (mcexc) เมื่อเกิดการย้ายตำแหน่ง โปรแกรมจะทำการเปรียบเทียบพลังงานของตำแหน่งที่ย้ายไปใหม่กับตำแหน่งเดิม หากการย้ายไปตำแหน่งใหม่นั้นทำให้ระบบมีพลังงานสูงกว่า การเคลื่อนย้ายไปตำแหน่งใหม่ก็จะถูกยกเลิกและนำตำแหน่งโมเลกุลเดิมมาใช้ หากการสุ่มครั้งแรกเกิดการแลกเปลี่ยนอนุภาค จะมีการสุ่มอีกครั้งเพื่อเลือกที่จะเกิดการเพิ่มจำนวนอนุภาคหรือลดจำนวนอนุภาค เมื่อทำการคำนวณพลังงานรวมของระบบแล้วพบว่าพลังงานรวมภายในระบบมีค่าลดลง การเพิ่มหรือลดจำนวนอนุภาคนั้นก็จะได้รับการยอมรับ



บทที่ 4

ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

4.1 บทนำ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการดูดซับที่เกิดขึ้นจากการดูดซับแก๊สไนโตรเจน มีเทนและไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ทางการค้า จากบริษัท ซี ไอ แอนด์ คาร์บอน จำกัด จังหวัดนครราชสีมา ทำการปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทางการค้าด้วยหมู่โลหะนิกเกิล และศึกษาพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นด้วยข้อมูลจากการทดลอง และแบบจำลองมอนติ คาร์โล รวมทั้งศึกษาผลของขนาดของรูพรุน ผลของอุณหภูมิ และผลของปริมาณนิกเกิลต่อความสามารถในการดูดซับแก๊สทั้งสามชนิด

4.2 การศึกษาการดูดซับไนโตรเจน

ในส่วนของการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของไนโตรเจนได้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาในห้องปฏิบัติการ โดยใช้เครื่อง Belsorp miniII ทำการวัดไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนบนถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ ที่ 77 เคลวิน เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ และวิเคราะห์ปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็กด้วย BET สำหรับส่วนที่สอง เป็นการศึกษาการดูดซับแก๊สบนแบบจำลองของถ่านกัมมันต์โดยใช้วิธีการมอนติ คาร์โล เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ขนาดของรูพรุนต่อการดูดซับแก๊สไนโตรเจน ผลของปริมาณนิกเกิลต่อการดูดซับแก๊สไนโตรเจน และศึกษาการกระจายขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดลอง

4.2.1 ผลจากการศึกษาด้วยการทดลองในห้องปฏิบัติการ

ทำการวัดไอโซเทิร์มการดูดซับของไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์แต่ละชนิด โดยถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่ใช้ในการทดลองนั้นมี 2 ชนิด ได้แก่ AC170 และ AC171 ซึ่งถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิดนี้จะมีสมบัติพื้นฐานที่แตกต่างกัน จากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้นำไปวิเคราะห์เพื่อคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ BET และปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก

เมื่อนำไอโซเทิร์มการดูดซับที่ได้มาวิเคราะห์หาพื้นที่ BET และ t-plot จะสามารถคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะ BET และปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็ก ผลการทดลองแสดงไว้ตามตารางที่ 4.1 จากข้อมูลที่ได้ จะพบว่า ตัวอย่าง AC170 เมื่อนำมาทำการปรับปรุงพื้นผิวแล้วจะพบว่ามีปริมาตรรวมของรูพรุนลดลง ในส่วนของ AC170H ตัวอย่างนี้เป็นตัวอย่างที่ผ่านการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกเพื่อกำจัดสารอนินทรีย์อื่นๆที่อยู่ในถ่านกัมมันต์เพื่อป้องกันปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการจากการเติมหมู่โลหะ โดยการล้างกรดจะมีผลทำให้ปริมาตรหรือพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น แต่ในส่วนของ การล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกจะมีผลต่อการเพิ่มปริมาตรของรูพรุนในช่วงของรูพรุนขนาดเล็กน้อยมาก(G.Q. Max Lu, 1996) จึงส่งผลให้การล้างด้วยกรดในถ่านตัวอย่าง AC170 ที่มีปริมาณถ่านน้อย ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ ไม่มีปริมาตรและพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยหมู่โลหะนิกเกิล จะพบว่า AC170H/Ni1 เป็นตัวอย่างมีการเติมนิกเกิลลงไป 1% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET ลดลง การเติมนิกเกิลบนพื้นผิวส่งผลให้นิกเกิลบางส่วนไปปิดกั้นอยู่ที่บริเวณปากทางเข้าของรูพรุน ทำให้แก๊สเกิดการดูดซับภายในรูพรุนนั้นไม่ได้ จึงทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรของถ่านกัมมันต์ลดลง เมื่อเติมหมู่โลหะนิกเกิลลงไป ปริมาณที่มากขึ้น ก็ทำให้เกิดการปิดกั้นรูพรุนที่มากขึ้นตามไปด้วย ส่งผลให้มีปริมาตรรวมและพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

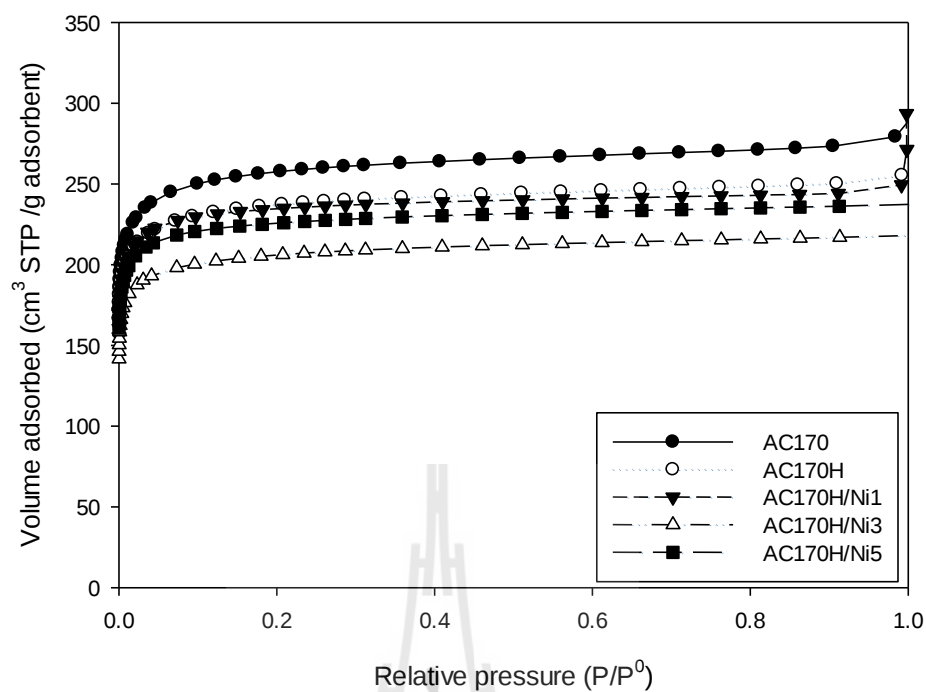
ในตัวอย่าง AC171 จะพบว่าเมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวโดยการล้างด้วยกรดแล้วพบว่า AC171H มีปริมาตรของรูพรุนและพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้น เนื่องจาก AC171 นั้นเป็นตัวอย่างที่มีพื้นที่ผิวมากกว่า มีปริมาณถ่านสูงกว่า และมีโครงสร้างการกระจายขนาดของรูพรุนที่แตกต่างจากตัวอย่าง AC170 เมื่อผ่านกระบวนการล้างด้วยกรด จึงส่งผลให้สิ่งเจือปนที่ยังคงค้างอยู่ในรูพรุนมีปริมาณลดลง เมื่อนำไปผ่านกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิลนั้นส่งผลให้ AC171H/Ni1 มีปริมาตรของรูพรุนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเติมนิกเกิลทำให้โครงสร้างภายในรูพรุนเปลี่ยนไป แต่เมื่อทำการเติมหมู่โลหะนิกเกิลลงไป ปริมาณที่เพิ่มขึ้น ในตัวอย่าง AC171H/Ni3 และ AC171H/Ni5 จะทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรวมมีค่าลดลง เนื่องจากการปิดกั้นรูพรุนที่เกิดจากการเติมหมู่โลหะนิกเกิลในปริมาณที่มากเกินไป

ตารางที่ 4.1 สมบัติของถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์

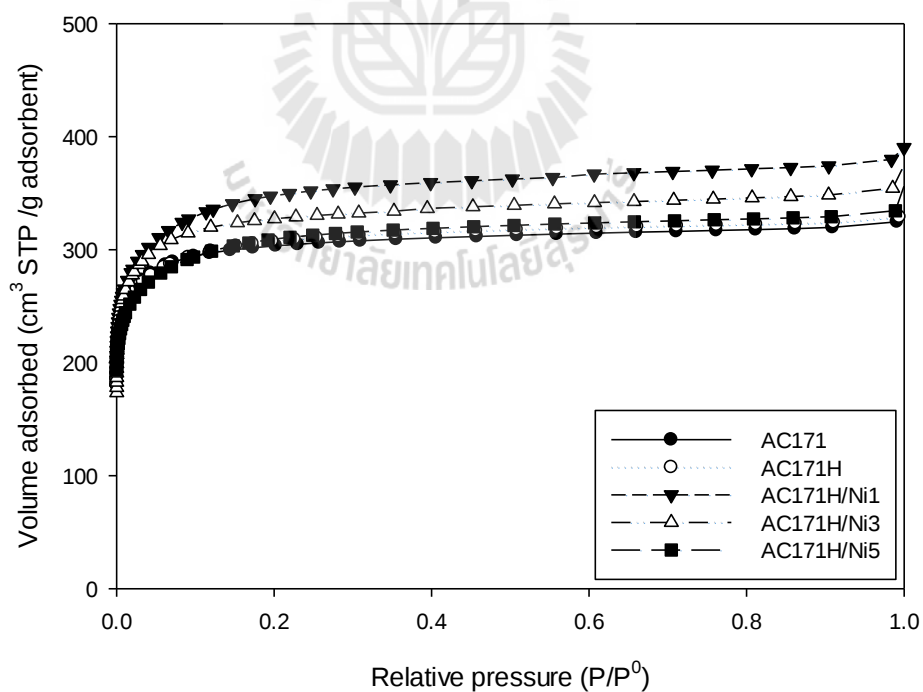
Sample	Total pore volume (cm ³ /g)	Micro pore volume (cm ³ /g)	Micro pore%	BET (m ² /g)
AC170	0.4375	0.3812	87.131	989.71
AC170H	0.3947	0.355	89.942	888.73
AC170H/Ni1	0.3855	0.3444	89.339	910.9
AC170H/Ni3	0.337	0.306	90.801	770.67
AC170H/Ni5	0.3669	0.335	91.306	856.93
AC171	0.5019	0.4545	90.556	1157.8
AC171H	0.5084	0.4585	90.185	1161
AC171H/Ni1	0.5937	0.5161	86.929	1307.4
AC171H/Ni3	0.558	0.4821	86.398	1239.6
AC171H/Ni5	0.5205	0.4695	90.202	1155.2

ไอโซเทิร์มที่ได้จากการทดลองแบ่งออกเป็นสองส่วนดังรูปที่ 4.1 คือไอโซเทิร์มการดูดซับไนโตรเจนในถ่าน AC170 และรูปที่ 4.2 คือไอโซเทิร์มการดูดซับไนโตรเจนในถ่าน AC171 ซึ่งในตัวอย่าง AC170 จะพบว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นจะเป็นไอโซเทิร์มแบบที่ 1 กราฟมีความชันมากในช่วงแรก แสดงว่ามีรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก และเกิดการดูดซับที่รูพรุนขนาดเล็กก่อน ตัวอย่างที่มีความสามารถในการดูดซับแก๊สไนโตรเจนสูงที่สุดคือ ตัวอย่าง AC170 ซึ่งก็คือถ่านกัมมันต์ที่ยังไม่ทำการปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งความสามารถในการดูดซับนั้นสอดคล้องกับปริมาตรรวมของรูพรุน เมื่อมีปริมาตรรวมของรูพรุนมากขึ้นก็จะทำให้เกิดการดูดซับที่มากขึ้นตามไปด้วย

ในตัวอย่าง AC171 ก็เช่นกัน เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวแล้วจะส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับที่มากขึ้น และความสามารถในการดูดซับนั้นก็สอดคล้องกับพื้นที่ผิวจำเพาะ BET และปริมาตรรวมของรูพรุน เมื่อสมบัติเหล่านี้มีค่ามากขึ้น ก็จะส่งผลให้เกิดการดูดซับที่ดีขึ้นตามไปด้วย

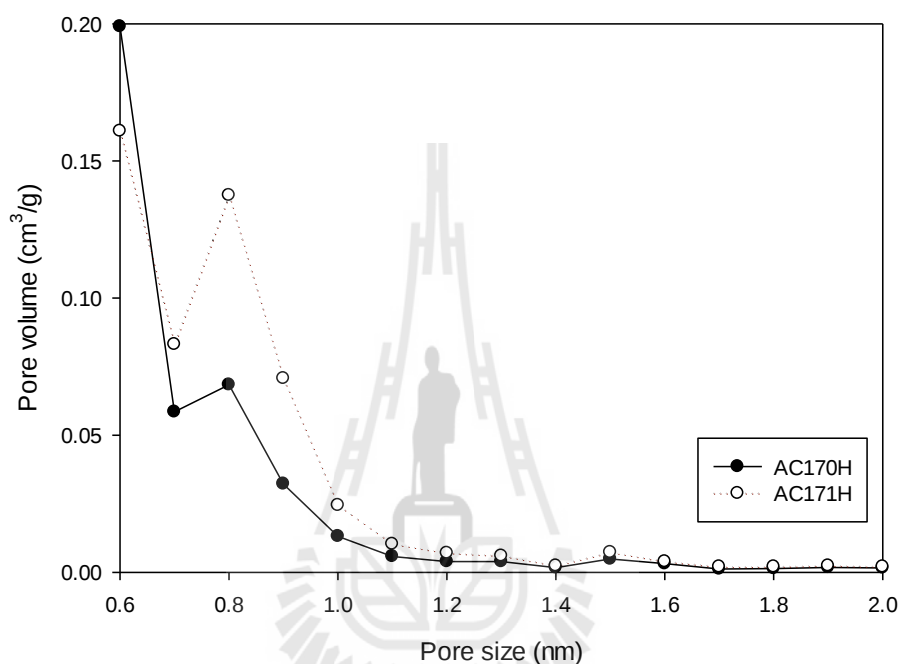


รูปที่ 4.1 ไอโซเทอรั่มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์ชนิด AC170



รูปที่ 4.2 ไอโซเทอรั่มของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์ชนิด AC171

เมื่อทำการศึกษาการกระจายขนาดของรูพรุนโดยใช้ซอฟต์แวร์ BEL Master ซึ่งเป็นซอฟต์แวร์ที่ใช้กับเครื่องทดลองการดูดซับ Belsorp mini เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ถึงพฤติกรรม การดูดซับที่เกิดขึ้นในแต่ละตัวอย่าง ส่วนนี้จะศึกษาโดยใช้ Micropore analysis (MP Method) ซึ่งเป็นฟังก์ชันเดียวที่แสดงถึงการกระจายขนาดของรูพรุนในช่วงของรูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า 2 นาโนเมตร)



รูปที่ 4.3 การกระจายขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์จาก MP plot

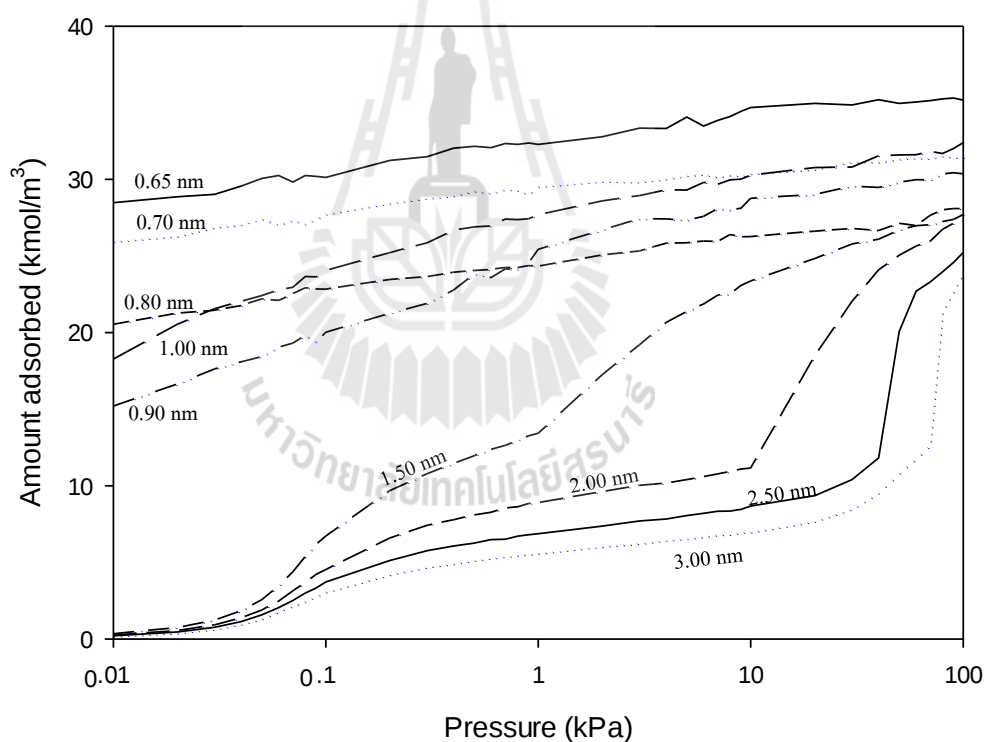
จากรูปที่ 4.3 แสดงถึงการกระจายขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิด โดยชี้ให้เห็นถึงความแตกต่างของโครงสร้างภายใน ตัวอย่าง AC171H ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณการดูดซับไนโตรเจนมากกว่า จะมีปริมาตรรูพรุนของขนาด 0.8 นาโนเมตร มากกว่าตัวอย่าง AC170H แต่ที่รูพรุนขนาด 0.6 นาโนเมตร ตัวอย่าง AC170H กลับมีปริมาตรของรูพรุนขนาดนี้มากกว่า AC171H แสดงให้เห็นว่าขนาดของรูพรุนที่มีผลต่อการดูดซับมากที่สุดคือรูพรุนขนาด 0.8 นาโนเมตร

4.2.2 ผลจากการศึกษาด้วยแบบจำลองมอนติ คาร์โล

ในส่วนนี้จะเป็นการศึกษาโดยใช้แบบจำลองมอนติ คาร์โล เพื่อจำลองการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆ ด้วยรูพรุนแบบช่อง ซึ่งเป็นรูพรุนอย่างง่าย โดยทำการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ต่อปริมาณการดูดซับไนโตรเจน ในการทดลองนี้ ได้ทำการศึกษาผลของขนาดของรูพรุน ปริมาณของนิกเกิลต่อการดูดซับ และนำแบบจำลองการดูดซับที่ได้ไปใช้หาการกระจายขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์

1. ผลของขนาดของรูพรุน

ได้ทำการศึกษาโดยใช้แบบจำลองมอนติ คาร์โล ทำการศึกษาการดูดซับไนโตรเจนในรูพรุนของถ่านขนาดตั้งแต่ 0.65 นาโนเมตร ถึง 3.0 นาโนเมตร ที่ 77 เคลวิน และไอโซเทิร์มการดูดซับที่ได้จากการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.4

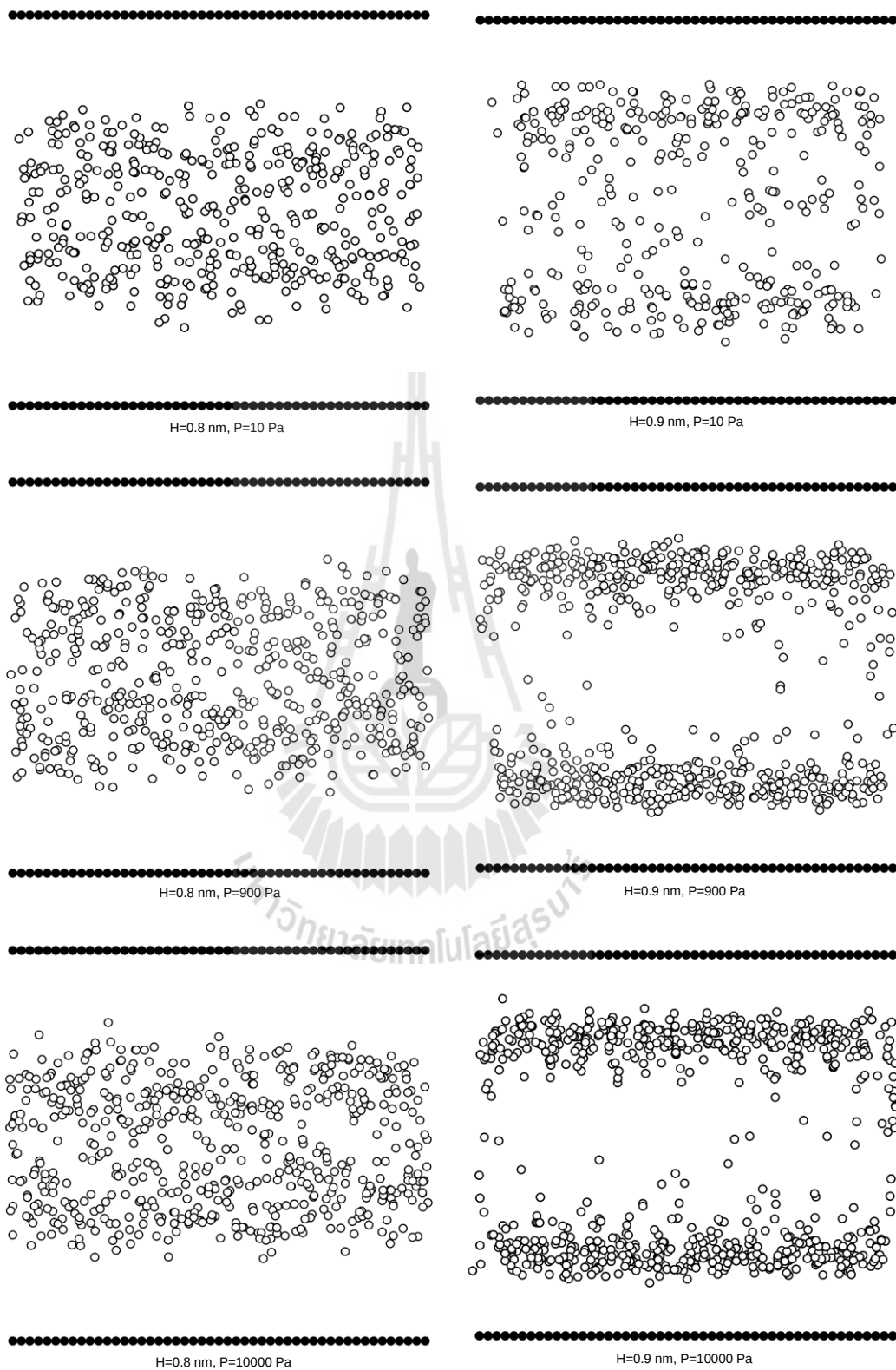


รูปที่ 4.4 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไนโตรเจนที่ได้จากแบบจำลอง ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

จะพบว่ารูพรุนขนาดเล็กที่สุด (0.65 นาโนเมตร) จะมีปริมาณการดูดซับที่มากกว่ารูพรุนขนาดอื่น เนื่องจากการดูดซับจะเกิดขึ้นในรูพรุนขนาดเล็กก่อน เป็นผลมาจากรูพรุนมีขนาดเล็กมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของไนโตรเจนกับผิวของถ่านมาก การดูดซับที่เกิดขึ้นมีลักษณะการดูดซับเป็นแบบเติมเต็มรูพรุน (pore filling) เนื่องจากขนาดของโมเลกุลของไนโตรเจน

ในแบบจำลองคือ 0.332 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเหมาะสมที่จะทำให้บรรจุลงภายในรูพรุนขนาด 0.65 นาโนเมตร ได้เต็มพอดี ส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับที่มากกว่ารูพรุนขนาดใหญ่ แต่ที่รูพรุนขนาด 0.9 นาโนเมตร นั้น เมื่อความดันต่ำจะมีปริมาณการดูดซับน้อยกว่ารูพรุนขนาด 0.8 นาโนเมตร แต่เมื่อความดันเพิ่มขึ้นในระดับหนึ่ง (ประมาณ 900 Pa) ทำให้ที่รูพรุนขนาด 0.9 นาโนเมตร เริ่มจะมีปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกับรูพรุนขนาด 0.8 นาโนเมตร และที่ความดันสูงขึ้นไปอีก รูพรุนขนาด 0.9 นาโนเมตร ก็จะมีปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้นมากกว่ารูพรุนขนาด 0.8 นาโนเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวที่เกิดขึ้นในขณะที่เกิดการดูดซับภายในรูพรุน เมื่อเกิดความแตกต่างในการจัดเรียงตัวของโมเลกุลภายในรูพรุนที่มีขนาดแตกต่างกัน จึงทำให้เกิดจุดตัดของไอโซเทิร์ม

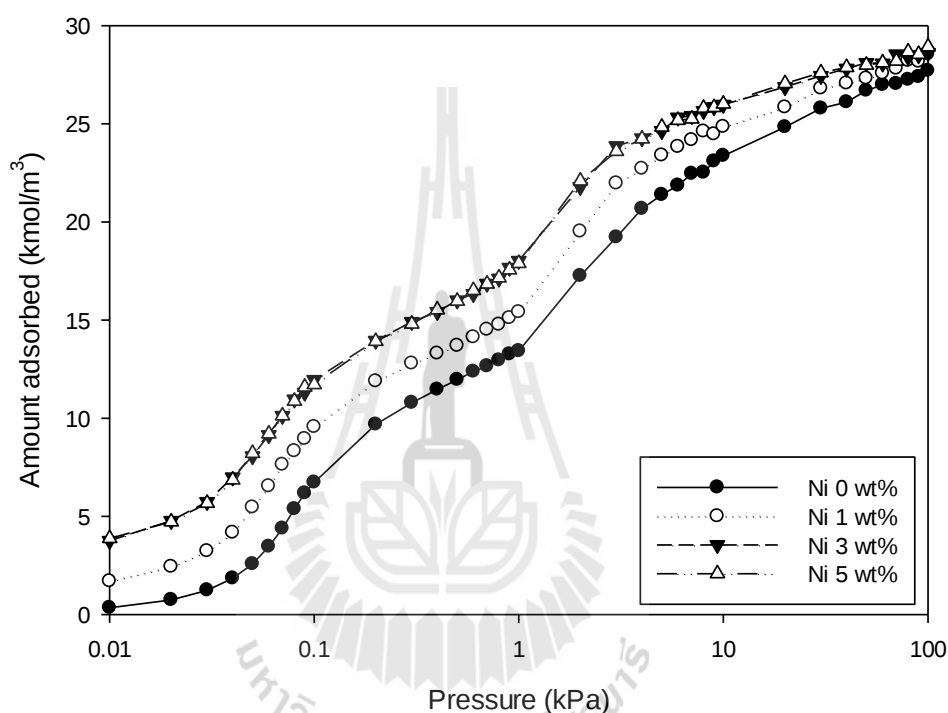
ในช่วงที่เกิดจุดตัดของไอโซเทิร์ม แสดงถึงพฤติกรรมของการจัดเรียงตัวของไนโตรเจนที่เปลี่ยนแปลงไป ดังรูปที่ 4.5 แสดงถึงพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดภายในรูพรุนทั้งสองขนาดที่ความดันต่างกัน ที่ความดัน 10 Pa ซึ่งเป็นช่วงที่มีความดันต่ำ พฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนทั้งสองแบบนั้น จะมีรูปแบบคล้ายกันคือเกิดการดูดซับในลักษณะที่โมเลกุลของไนโตรเจนกระจายทั่วรูพรุน แต่ในรูพรุนขนาด 0.9 นาโนเมตร จะมีไนโตรเจนที่ผิวมากกว่าบริเวณส่วนกลางของรูพรุนเล็กน้อย เนื่องจากที่ผิวจะเป็นบริเวณที่มีแรงดึงดูดมากที่สุด ในช่วงนี้ปริมาณการดูดซับภายในรูพรุนขนาดใหญ่จะยังน้อยกว่ารูพรุนขนาดเล็ก เมื่อศึกษาที่ความดัน 900 Pa ซึ่งเป็นช่วงที่มีปริมาณการดูดซับของรูพรุนทั้งสองขนาดมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อศึกษาพฤติกรรมที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนจะพบว่าที่รูพรุนขนาดเล็กมีโมเลกุลของไนโตรเจนส่วนใหญ่อยู่บริเวณช่วงกลางของรูพรุน เนื่องจากรูพรุนขนาดเล็กนั้นมีแรงดึงดูดสูงมากอยู่แล้วและไนโตรเจนที่อยู่ภายในนั้นจัดวางตัวได้แบบมีพื้นที่จำกัด โมเลกุลส่วนใหญ่จึงอยู่ภายในบริเวณที่มีพื้นที่ว่างอยู่ ในขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่นั้นมีพื้นที่ว่างจำนวนมาก ทำให้บรรจุโมเลกุลของไนโตรเจนลงไปได้หลายรูปแบบ ประกอบกับพื้นผิวที่มีแรงดึงดูดมากกว่าบริเวณอื่นๆ ทำให้โมเลกุลของไนโตรเจนอยู่ที่บริเวณพื้นผิวมากกว่าที่ช่องว่างของรูพรุน ในช่วงนี้ถึงแม้จะมีปริมาณการดูดซับที่ใกล้เคียงกัน แต่รูพรุนขนาดใหญ่นั้นยังเหลือช่องว่างสำหรับการดูดซับอีกมาก ที่ความดันสูงขึ้นไปอีกที่รูพรุนขนาดใหญ่จะยังเกิดการดูดซับเพิ่มขึ้นได้อีก เมื่อศึกษาที่ความดัน 10000 Pa จะมีพฤติกรรมการดูดซับเช่นเดียวกับที่ความดัน 900 Pa แต่มีความหนาแน่นของโมเลกุลที่บริเวณต่างๆมากขึ้น



รูปที่ 4.5 พฤติกรรมการดูดซับของไนโตรเจนที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนทั้งสองขนาด

2. ผลของปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิว

เป็นการศึกษาผลของการเพิ่มนิกเกิลลงบนพื้นผิวของแบบจำลองถ่านกัมมันต์รูปที่ 4.6 จะแสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวในปริมาณที่แตกต่างกัน โดยได้ทำการศึกษาที่ปริมาณนิกเกิล 0% 1% 3% และ 5% ต่อน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ โดยใช้แบบจำลองมอนติคาร์โลศึกษาการดูดซับแก๊สไนโตรเจนในถ่านที่มีขนาดของรูพรุนที่ 1.5 นาโนเมตร

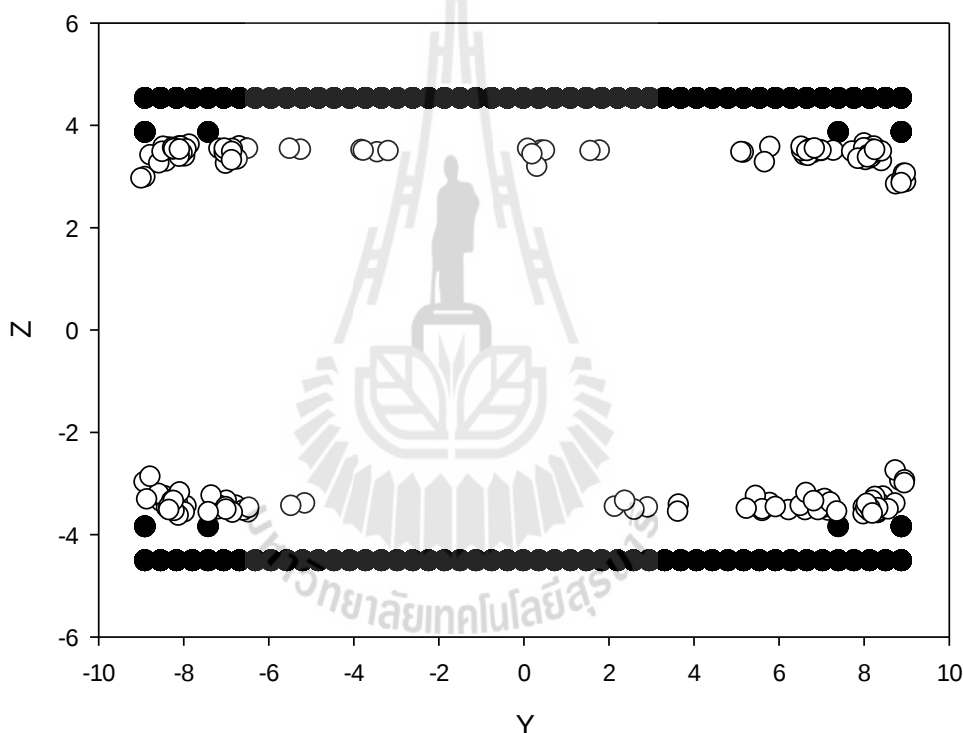


รูปที่ 4.6 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไนโตรเจนในแบบจำลองของถ่านที่มีขนาดรูพรุน 1.5 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน

จากรูปที่ 4.6 จะพบว่า การมีหมู่โลหะนิกเกิลบนพื้นผิว จะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับในช่วงความดันต่ำได้มากขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของนิกเกิลมีค่าพลังงานศักย์เคมีที่สูงกว่าโมเลกุลของคาร์บอนมาก (215 เท่า) จึงช่วยให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของนิกเกิลและไนโตรเจนมากกว่าแรงดึงดูดของคาร์บอนและไนโตรเจน แต่เมื่อเกิดการดูดซับที่ความดันสูงขึ้นจนใกล้เคียงกับความดันไอของไนโตรเจน (ความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1) ความสามารถในการดูดซับของทุกตัวอย่าง จะมีค่าใกล้เคียงกัน เพราะปริมาตรของรูพรุนของแต่ละตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน ถึงแม้ว่านิกเกิลจะช่วยให้เกิดการดูดซับได้ดี แต่ก็ไม่ได้ทำให้ปริมาตรของรูพรุนมากขึ้น ซึ่งที่ความดันสัมพัทธ์ใกล้เคียง 1 จะเกิดควบแน่นภายในรูพรุนเป็นส่วนใหญ่ ปริมาณการดูดซับ

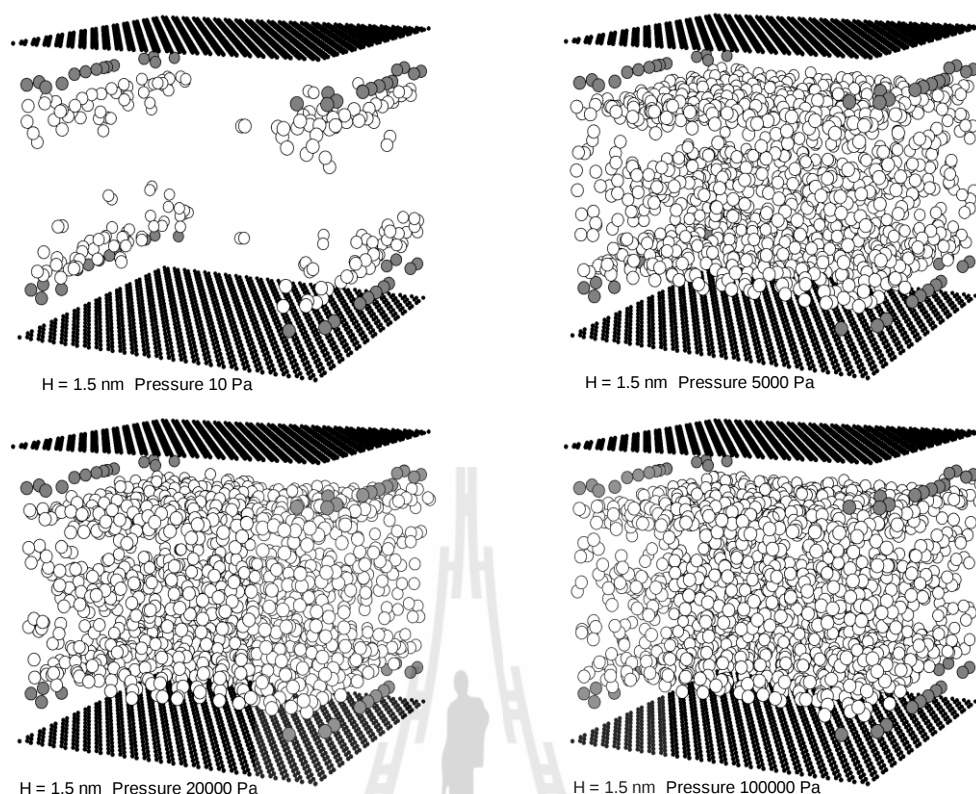
ในช่วงนั้นจึงขึ้นอยู่กับปริมาตรรวมของตัวอย่าง เมื่อปริมาตรของตัวอย่างใกล้เคียงกัน ปริมาณการดูดซับจึงใกล้เคียงกัน

รูปที่ 4.7 จะแสดงภาพของโมเลกุลของไนโตรเจนที่เกิดการดูดซับบนพื้นผิวของคาร์บอนที่มีนิกเกิล ในสภาวะสมดุลโดยมีความดันที่ต่ำมาก (10 Pa) พบว่าโมเลกุลของไนโตรเจนส่วนใหญ่จะอยู่ที่บริเวณโมเลกุลของนิกเกิลเป็นส่วนใหญ่ แสดงว่าการดูดซับเกิดขึ้นที่บริเวณของนิกเกิลก่อนเป็นอันดับแรก สาเหตุที่ทำให้เกิดการดูดซับที่โมเลกุลของนิกเกิลก่อน เป็นผลจากพลังงานศักย์เคมีของโมเลกุลของนิกเกิลที่มากกว่าพลังงานศักย์เคมีของโมเลกุลของคาร์บอน จึงทำให้เกิดการดึงดูดกับโมเลกุลของไนโตรเจนได้ดีกว่า



รูปที่ 4.7 ตำแหน่งของโมเลกุลที่เกิดการดูดซับที่ความดัน 10 Pa

เมื่อศึกษาถึงตำแหน่งโมเลกุลของไนโตรเจนที่ความดันต่างๆ จะเห็นได้ชัดเจนว่าการดูดซับนั้นจะเริ่มเกิดขึ้นที่บริเวณของโมเลกุลนิกเกิลก่อน เมื่อความดันสูงขึ้น ปริมาณของไนโตรเจนที่เกิดการดูดซับก็จะมากขึ้นตามไปด้วย ตามรูปที่ 4.8 ที่แสดงถึงตำแหน่งของไนโตรเจนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ที่ความดันต่างๆ สีขาวคือโมเลกุลของไนโตรเจน และสีดำคือพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ โดยมีโมเลกุลของนิกเกิลอยู่บนพื้นผิว



รูปที่ 4.8 ตำแหน่งโมเลกุลของไนโตรเจนที่เกิดการดูดซับที่ความดันต่างๆ

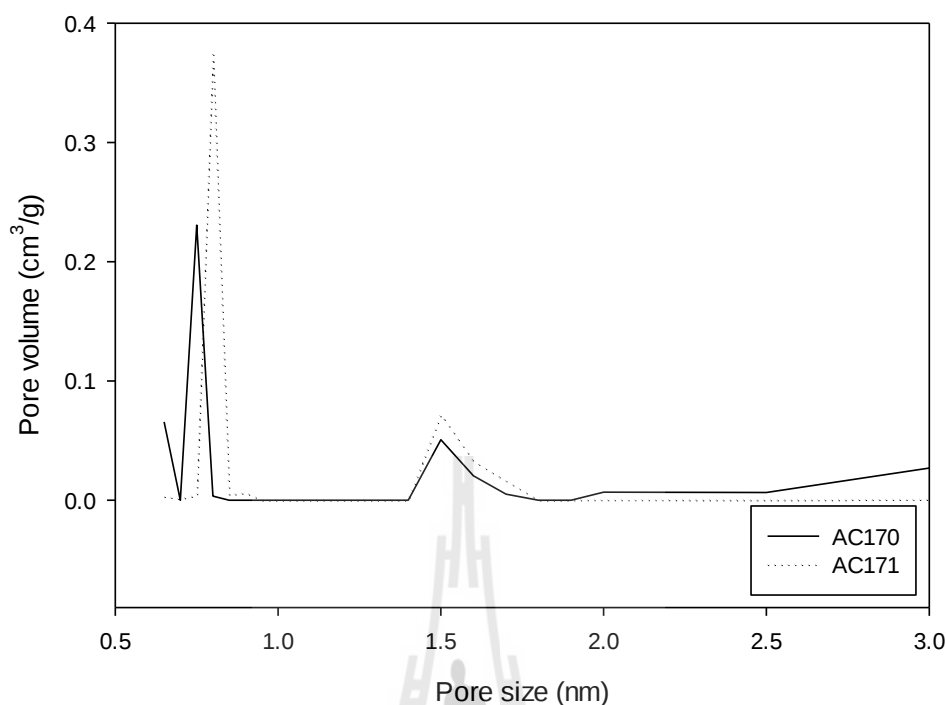
3. การศึกษาการกระจายขนาดของรูพรุน

การศึกษาโดยการทำแบบจำลองด้วยรูพรุนขนาดเดียว ไม่สามารถอธิบายพฤติกรรมที่เกิดขึ้นจริงในถ่านกัมมันต์ได้ เพราะในถ่านกัมมันต์จะประกอบด้วยรูพรุนหลายขนาด มีรูปร่างหลายแบบ มีโครงสร้างที่ไม่แน่นอน การสร้างแบบจำลองจึงต้องมีการคำนึงถึงผลที่เกิดขึ้นจากขนาดของรูพรุนต่างๆด้วย ในงานวิจัยนี้จะใช้รูพรุนแบบช่อง ซึ่งเป็นรูพรุนอย่างง่ายแต่สามารถอธิบายพฤติกรรมการดูดซับได้ดี โดยจะเน้นที่รูพรุนขนาดเล็กเพราะถ่านกัมมันต์จะประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ การกระจายขนาดของรูพรุนที่ได้จากแบบจำลองเกิดจากการนำข้อมูลการดูดซับแก๊สในรูพรุนขนาดต่างๆของแบบจำลองเข้ามาทำการคำนวณค่า เพื่อให้ได้ไอโซเทิร์มจากแบบจำลองที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง เมื่อทำการปรับปรุ่ค่าจะสามารถคำนวณหาปริมาตรรวมของรูพรุนจากแบบจำลองได้ ถ้าแบบจำลองเหมาะสมแล้วผลที่ได้เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าจริงควรมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้วิเคราะห์กับการทดลองจริง โดยตารางที่ 4.2 ได้แสดงถึงปริมาตรรวมของรูพรุนที่ได้จากแบบจำลองเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลองจากเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ BET จะพบว่าปริมาตรรวมที่ได้จะมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าแบบจำลอง

การดูดซับของไนโตรเจนในรูพรุนแบบช่อง สามารถอธิบายพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นในถ่านกัมมันต์ได้เป็นอย่างดี

ตารางที่ 4.2 ปริมาตรของรูพรุนที่ได้จากการแบบจำลองเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลอง

Sample	Pore volume (cm ³ /g)	
	Experiment	Simulation
AC170	0.4375	0.4216
AC170H	0.3947	0.3927
AC170H/Ni1	0.3855	0.3866
AC170H/Ni3	0.337	0.3416
AC170H/Ni5	0.3669	0.3660
AC171	0.5019	0.4975
AC171H	0.5084	0.5002
AC171H/Ni1	0.5937	0.5412
AC171H/Ni3	0.558	0.5431
AC171H/Ni5	0.5205	0.5145

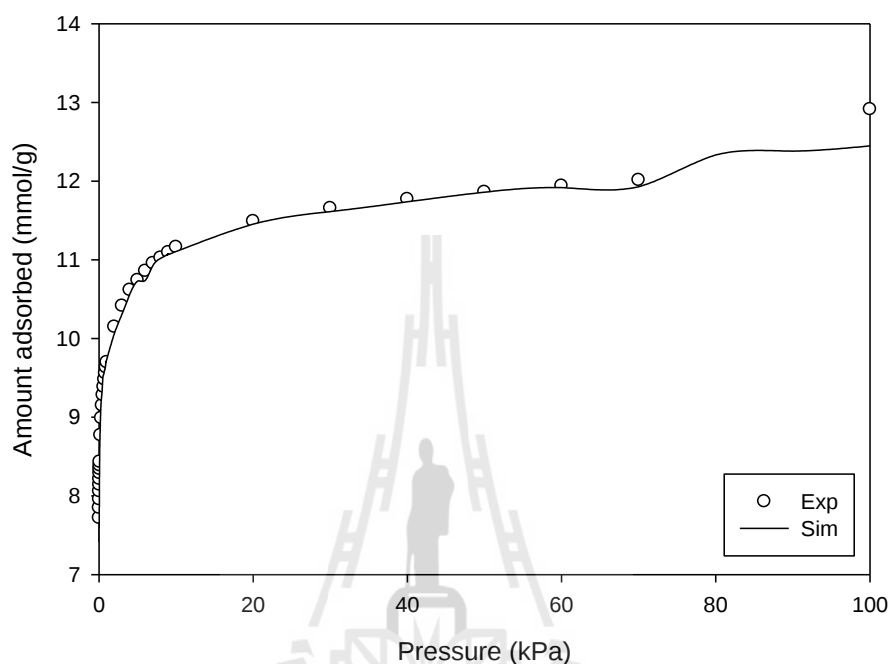


รูปที่ 4.9 การกระจายขนาดของรูพรุนของตัวอย่าง AC170 และ AC171

ในรูปที่ 4.9 แสดงการกระจายขนาดของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ตัวอย่าง AC170 และ AC171 จากแบบจำลองมอนติคาร์โล พบว่า AC170 และ AC171 มีรูพรุนส่วนใหญ่อยู่ในช่วงของรูพรุนขนาด 0.75 นาโนเมตรและ 0.8 นาโนเมตรตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกันจะพบว่า AC171 มีปริมาตรของรูพรุนขนาดเล็กมากกว่า AC170 จึงส่งผลให้ AC171 มีพื้นที่ผิวจำเพาะ BET มากกว่า AC170

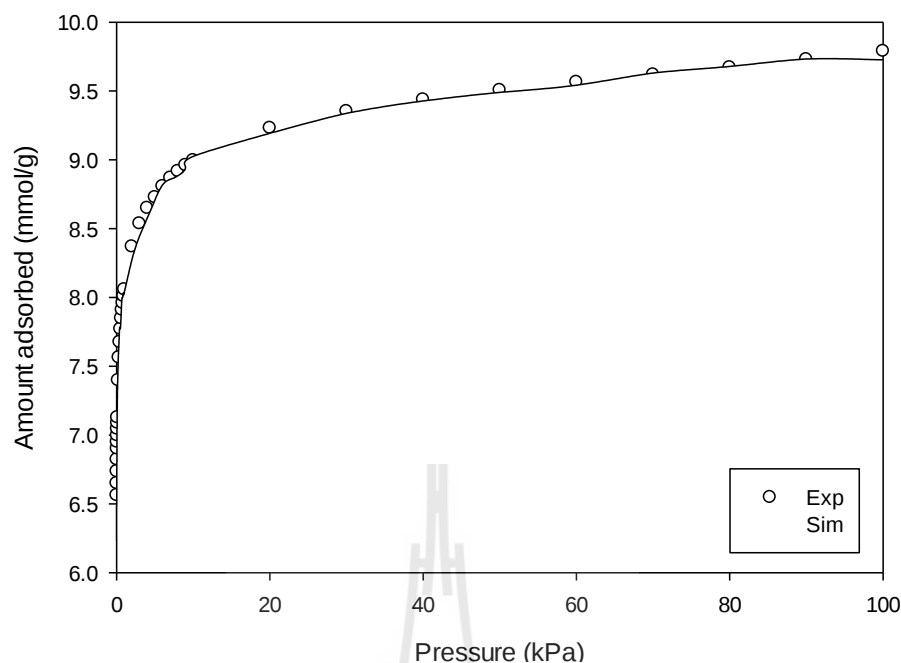
เมื่อนำการกระจายขนาดของรูพรุนที่คำนวณได้และไอโซเทิร์มการดูดซับไนโตรเจนในรูพรุนขนาดต่างๆ ไปทำนายไอโซเทิร์มของการดูดซับไนโตรเจนบนถ่านกัมมันต์ จะพบว่าไอโซเทิร์มที่ได้จากแบบจำลองนั้น มีแนวโน้มใกล้เคียงกับไอโซเทิร์มที่ได้จากการทดลอง ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.10 ไอโซเทิร์มของการดูดซับของไนโตรเจนที่ได้จากแบบจำลองเปรียบเทียบกับ การทดลองในตัวอย่าง ถ่าน AC170 ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน พบว่าในช่วงที่ความดันต่ำ ไอโซเทิร์มที่ได้จากแบบจำลองมีค่าใกล้เคียงกับการทดลอง แต่เมื่อความดันสูงขึ้น ไอโซเทิร์มจากแบบจำลองเริ่มมีค่าที่แตกต่างกับการทดลอง อย่างไรก็ตามก็ยังมีแนวโน้มเหมือนกัน เนื่องจากในแบบจำลองนั้นจะประกอบด้วยช่วงของรูพรุนขนาดเล็กเป็นส่วนใหญ่ (0.65 นาโนเมตร ถึง 3.0 นาโนเมตร) จึงอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในรูพรุนขนาดใหญ่ได้ไม่ดีเท่าที่ควร และการดูดซับที่ความดันสูงนั้นจะเกิดการควบแน่นภายในรูพรุน ในส่วนนี้รูพรุนขนาดใหญ่จะเข้ามามีบทบาทต่อปริมาณการดูดซับมาก

ขึ้น แบบจำลองที่มีช่วงของรูพรุนที่น้อยอาจจะอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้ไม่ดีเท่าที่ควร อย่างไรก็ตามก็สามารถแสดงถึงแนวโน้มของพฤติกรรมการดูดซับแก๊สในถ่านกัมมันต์ได้เป็นอย่างดีเพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาการดูดซับต่อไป



รูปที่ 4.10 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มของไนโตรเจนที่ได้จากแบบจำลอง และการทดลองใน AC170

รูปที่ 4.11 แสดงผลการดูดซับไนโตรเจนในแบบจำลองรูพรุนเปรียบเทียบกับ การดูดซับในถ่านกัมมันต์ AC170H/Ni3 ซึ่งเป็นถ่านที่มีปริมาณนิเกิลบนพื้นผิว 3% ดังรูปที่ 4.11 ตลอดเส้นของไอโซเทิร์มแบบจำลองมีค่าใกล้เคียงกับการทดลอง แต่มีจุดสุดท้ายที่ค่าที่ได้จากแบบจำลองมีความแตกต่างจากการทดลอง เป็นผลมาจากช่วงของรูพรุนที่ทำการศึกษาจากแบบจำลองนั้นมีช่วงที่น้อยเกินไป ดังที่ได้อธิบายไว้ข้างต้น



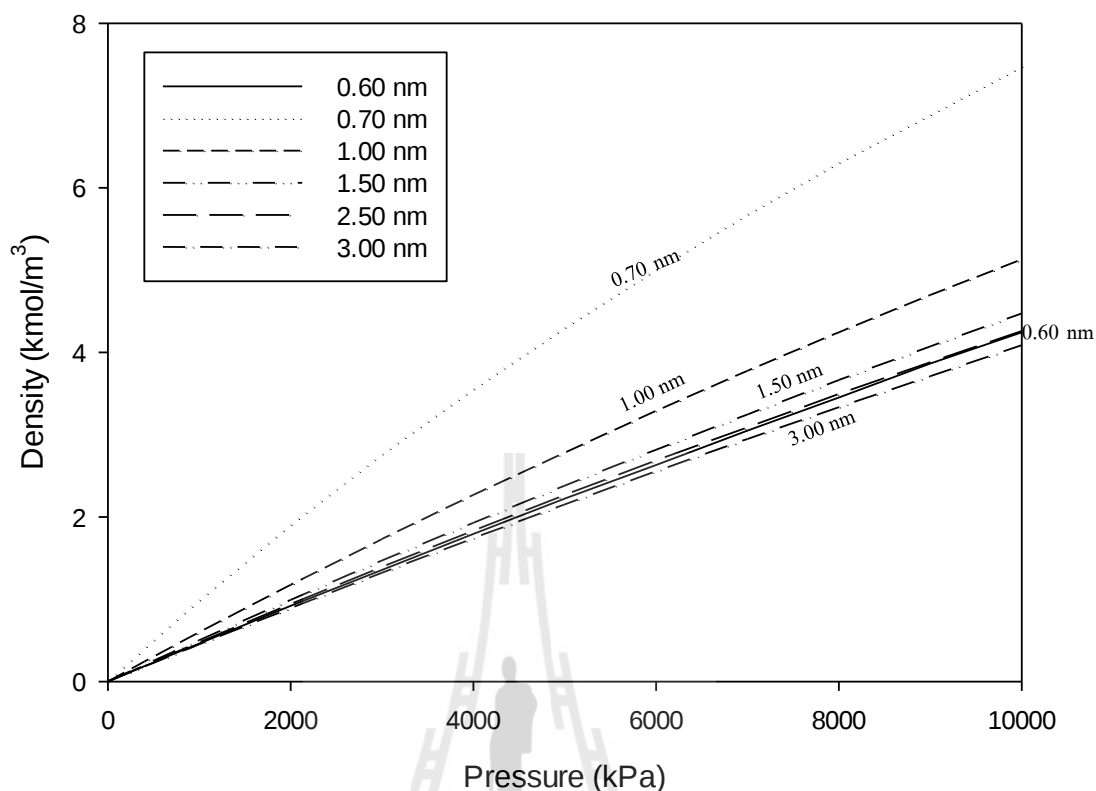
รูปที่ 4.11 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มที่ได้จากแบบจำลองและการทดลองสำหรับ AC170H/Ni3

4.3 การศึกษาการดูดซับไฮโดรเจน

การศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนเป็นการศึกษาโดยใช้แบบจำลองการดูดซับไฮโดรเจนในรูพรุนแบบช่อง และผลจากการทดลองจากงานวิจัยของ Lifeng Wang (2008) ที่ทำการทดลองการดูดซับในช่วงความดัน 0.1 MPa ถึง 10 MPa ในถ่านกัมมันต์ AX-21 และทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกเกิล 6% โดยน้ำหนัก การศึกษานี้จะเป็นการนำผลการทดลองที่ได้จากแบบจำลองมาเปรียบเทียบกับผลจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อยืนยันความถูกต้องของแบบจำลองพื้นผิวที่สร้างขึ้นมา โดยทำการศึกษาดัชนีแปรต่างๆ ได้แก่ ผลของขนาดของรูพรุน ผลของอุณหภูมิการดูดซับ และผลของปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวต่อปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้น

4.3.1 ผลของขนาดของรูพรุน

ทำการศึกษาโดยใช้แบบจำลองมอนติ คาร์โล ในการศึกษาการดูดซับไฮโดรเจนในรูพรุนที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน ขนาดของรูพรุนที่ใช้อยู่ในช่วง 0.6 นาโนเมตร ถึง 3.0 นาโนเมตร เพื่อศึกษาผลของการดูดซับที่เกิดขึ้นในรูพรุนขนาดต่างๆ รูปที่ 4.12 ได้แสดงถึงไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนที่ได้จากแบบจำลองสำหรับรูพรุนขนาดต่างๆกัน



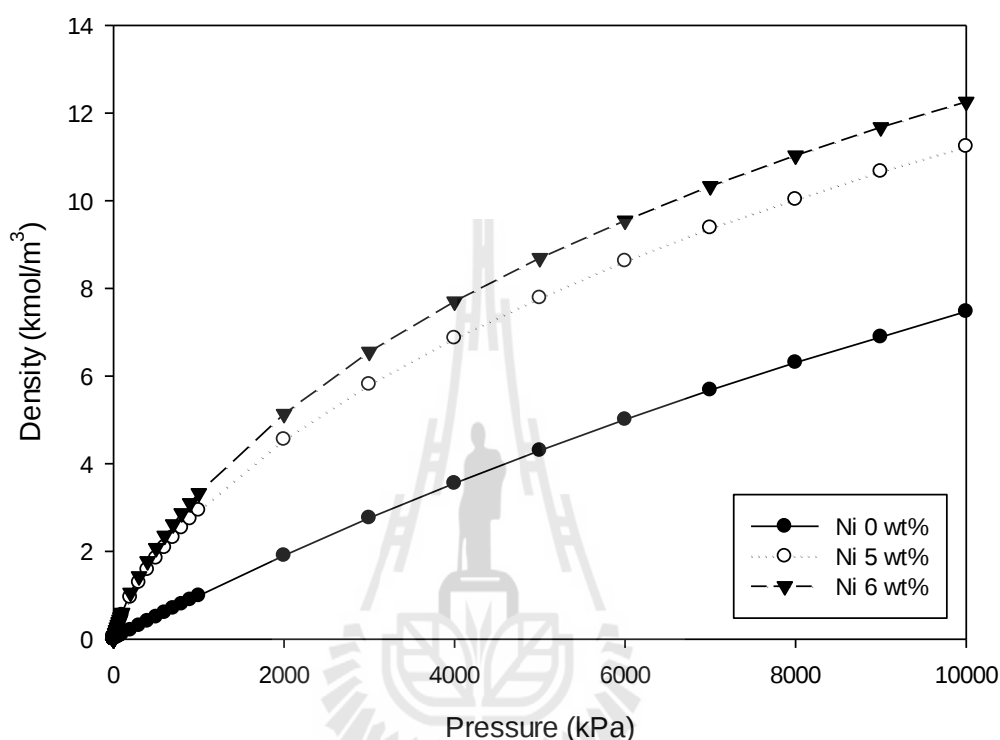
รูปที่ 4.12 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนที่ได้จากแบบจำลอง ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน

จะพบว่ารูพรุนที่มีปริมาณการดูดซับไฮโดรเจนสูงสุดคือรูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตร ซึ่งไม่ใช่รูพรุนที่มีขนาดเล็กที่สุด แต่เป็นรูพรุนที่มีขนาดเหมาะสมกับการดูดซับไฮโดรเจน เนื่องจากเป็นรูพรุนที่สามารถบรรจุโมเลกุลของไฮโดรเจนลงไปได้แน่นที่สุด รูพรุนขนาด 0.6 นาโนเมตร นั้นมีขนาดเล็กเกินไปที่โมเลกุลของไฮโดรเจนจะเกิดการจัดเรียงตัวได้แบบหลายชั้น ส่วนรูพรุนขนาดใหญ่ที่สุด (3 นาโนเมตร) จะมีปริมาณการดูดซับน้อยที่สุด เนื่องจากรูพรุนขนาดใหญ่จะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับผนังภายในรูพรุนน้อยกว่ารูพรุนขนาดเล็ก

4.3.2 ผลของปริมาณนิกิลบนพื้นผิว

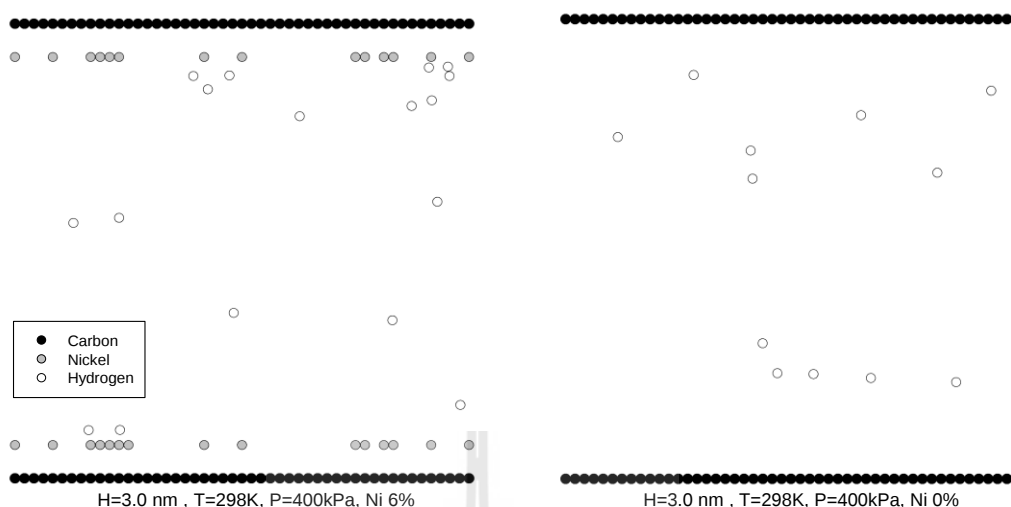
การศึกษาผลของปริมาณนิกิลบนพื้นผิวต่อการดูดซับแก๊สในถ่านกัมมันต์สามารถทำการศึกษาโดยให้ปริมาณนิกิลแตกต่างกันบนพื้นผิวของรูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตรที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน ซึ่งเป็นช่วงที่มีปริมาณการดูดซับสูงสุดของแต่ละตัวอย่าง จากรูปที่ 4.13 จะพบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนที่ปริมาณนิกิลบนพื้นผิวมากจะมีปริมาณการดูดซับไฮโดรเจนมากขึ้นตามไปด้วย สำหรับถ่านตัวอย่างที่ไม่มีนิกิลจะมีปริมาณการดูดซับที่น้อยมาก

แต่เมื่อเพิ่มปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิว 6% จะมีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านตัวอย่างที่ไม่มีนิกเกิล ที่ความดัน 10 MPa จะมีปริมาณการดูดซับไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นถึง 64% ซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มากขึ้นที่เกิดจากการเติมนิกเกิลลงบนพื้นผิว



รูปที่ 4.13 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนจากแบบจำลองในรูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน

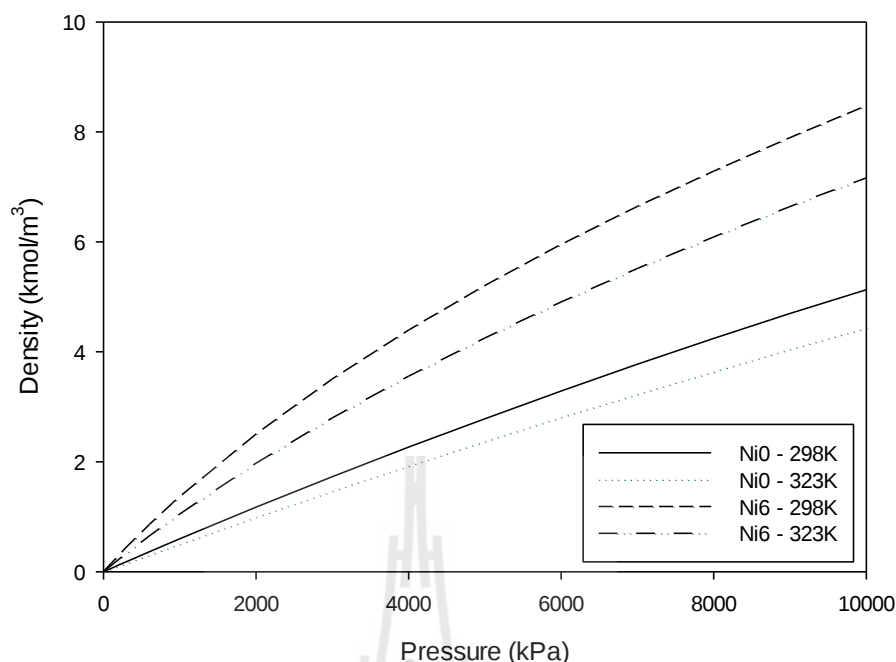
เมื่อศึกษาถึงพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนโดยนำพิกัดของโมเลกุลของไฮโดรเจนที่เกิดการดูดซับ มาสร้างภาพจำลองภายในรูพรุน ที่ความดัน 400 kPa ซึ่งเป็นความดันที่มีปริมาณของไฮโดรเจนมากพอที่จะสังเกตถึงพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้นได้ชัดเจน ซึ่งต่างจากไนโตรเจนที่มีจำนวนโมเลกุลที่เกิดการดูดซับมาก จึงสามารถใช้ความดันที่ต่ำมากในการศึกษาได้จากรูปที่ 4.14 จะพบว่าไฮโดรเจนจะเกิดการดูดซับในบริเวณที่มีนิกเกิลเป็นส่วนใหญ่ก่อน เนื่องจากโมเลกุลของนิกเกิลมีค่าพลังงานศักย์เคมีที่สูงกว่าโมเลกุลของคาร์บอน 177 เท่า ไฮโดรเจนจึงเลือกที่จะดึงดูดกับนิกเกิลก่อน เมื่อไม่มีนิกเกิลบนพื้นผิว โมเลกุลของไฮโดรเจนจะเกิดการดูดซับในบริเวณที่ห่างออกจากพื้นผิวเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบกับกันจะพบว่าเมื่อมีการเติมนิกเกิลจะช่วยให้มีปริมาณของไฮโดรเจนที่เกิดการดูดซับมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 4.14 ตำแหน่งของไฮโดรเจนที่เกิดการดูดซับภายในรูพรุนที่ความดัน 400 kPa

4.3.3 ผลของอุณหภูมิ

จากนั้นจึงได้ทำการศึกษาการดูดซับแก๊สที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน และ 323 เคลวิน โดยมีปริมาณของนิกเกิลบนพื้นผิว 6% และที่ไม่มีเลย รูปที่ 4.15 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนที่สภาวะต่างๆ ค้นพบว่าในทุกตัวอย่างจะมีพฤติกรรมการดูดซับแบบเดียวกันคือ เป็นการดูดซับแบบชั้นเดียวเนื่องจากในสภาวะที่เกิดการดูดซับนั้น ไฮโดรเจนจะมีสถานะเป็นของไหลวิกฤต ($P_c=1.313 \text{ MPa}$, $T_c=33.19 \text{ เคลวิน}$) จึงทำให้ไม่เกิดการควบแน่นภายในรูพรุน และเมื่อเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่แตกต่างกันนั้น จะพบว่าการดูดซับในสภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำจะมีปริมาณการดูดซับที่มากกว่าการดูดซับในสภาวะที่มีอุณหภูมิสูง แสดงว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นในทุกตัวอย่างเป็นการดูดซับทางกายภาพ ถึงแม้จะมีการเติมนิกเกิลบนพื้นผิวก็ยังคงเป็นการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งเป็นผลดีในการคายซับเพราะการดูดซับทางกายภาพนั้น จะเกิดการคายซับได้ง่ายกว่าการดูดซับทางเคมี และการดูดซับที่อุณหภูมิต่ำส่งผลให้ไฮโดรเจนมีสถานะเป็นของไหลวิกฤต ไอโซเทิร์มของการดูดซับและการคายซับจึงซ้อนทับกัน

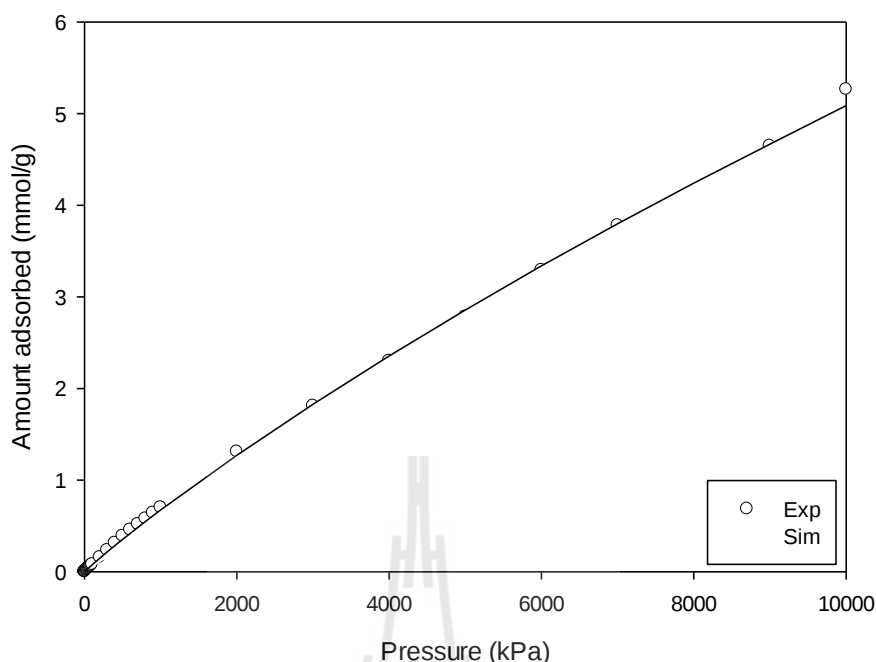


รูปที่ 4.15 ไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนที่อุณหภูมิและปริมาณนิกเกิลที่แตกต่างกัน

4.3.4 การเปรียบเทียบกับผลจากการทดลองในงานวิจัยอื่น

หลังจากได้ศึกษาไอโซเทิร์มการดูดซับไฮโดรเจนในแบบจำลองรูพรุนในหัวข้อที่ผ่านมาแล้ว ในหัวข้อนี้จะเป็นการเปรียบเทียบกับผลการทดลองจริงเป็นสิ่งที่จำเป็นเพื่อยืนยันความถูกต้องของแบบจำลองที่สร้างขึ้นมา มีการศึกษาการเพิ่ม หมู่โลหะต่างๆ เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนในหลายงานวิจัย (L.Wang, 2008) โดยมีวัตถุประสงค์คือการพัฒนาเพื่อนำไปใช้ในการกักเก็บแก๊สไฮโดรเจน เพื่อใช้ในยานพาหนะ ในหลายงานวิจัยได้มีการนำถ่านกัมมันต์มาปรับปรุงพื้นผิวด้วยหมู่โลหะ ถ่านกัมมันต์ AX-21 ซึ่งเป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 1-2 นาโนเมตร และมีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก ได้ถูกนำมาใช้ในการเติมหมู่โลหะนิกเกิลเข้าไปด้วยเพื่อใช้ในการดูดซับไฮโดรเจน ดังนั้นผลการทดลองจากงานวิจัยนี้จึงเหมาะสมที่จะนำมาเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากแบบจำลองเพื่อยืนยันความถูกต้องของแบบจำลองการดูดซับในรูพรุนแบบช่อง

รูปที่ 4.16 ได้แสดงถึงไอโซเทิร์มที่ได้จากแบบจำลองจากงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับผลการทดลองจากงานวิจัยอื่นที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน จะพบว่า เส้นไอโซเทิร์มที่ทำนายจากแบบจำลองสามารถลากผ่านจุดของการทดลองได้เกือบทุกจุด แสดงว่าค่าที่ได้จากแบบจำลองนั้น สามารถนำมาใช้อธิบายถึงพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้นจริงได้



รูปที่ 4.16 ไอโซเทิร์มของไฮโดรเจนจากแบบจำลองเปรียบเทียบกับผลการทดลองในงานวิจัยอื่น ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน

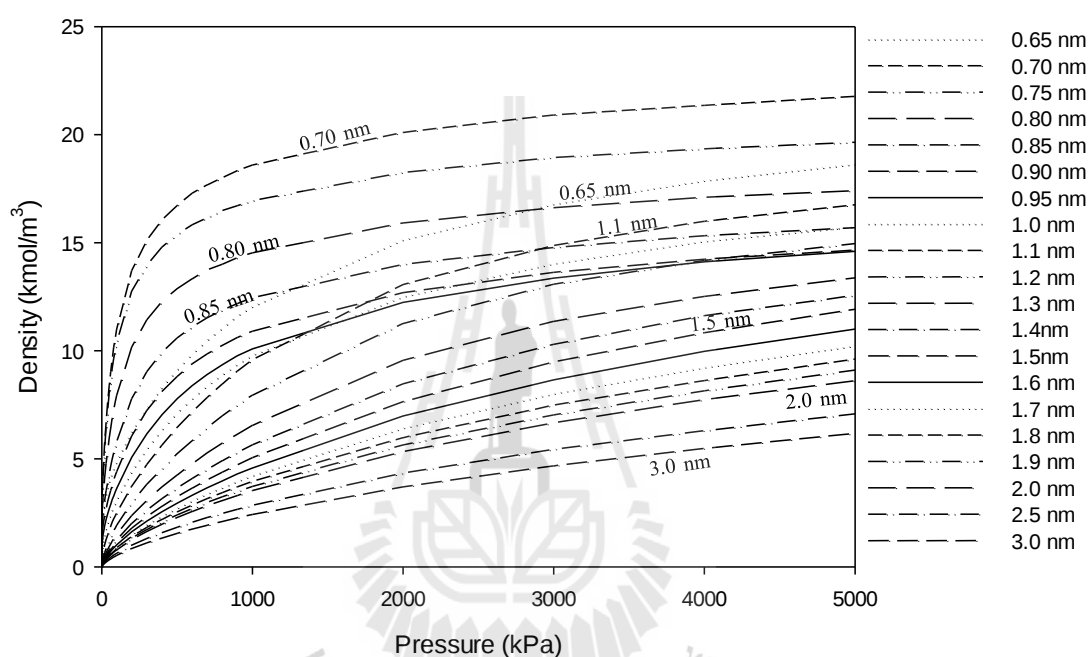
4.4 การศึกษาการดูดซับมีเทน

ส่วนของการศึกษาการดูดซับมีเทนจะแบ่งการศึกษาตัวแปรต่างๆ ออกเป็น 3 ส่วนและเพิ่มส่วนของการปรับปรุ่ค่าจากแบบจำลองเพื่อให้สอดคล้องกับการดูดซับที่เกิดขึ้นจริง ทำการศึกษาการดูดซับในรูพรุนทั้ง 20 ขนาด ในช่วงความดัน 10 Pa ถึง 5 MPa อุณหภูมิที่ทำการศึกษาคือ 298 เคลวิน, 303 เคลวิน และ 308 เคลวิน

4.4.1 ผลของขนาดของรูพรุน

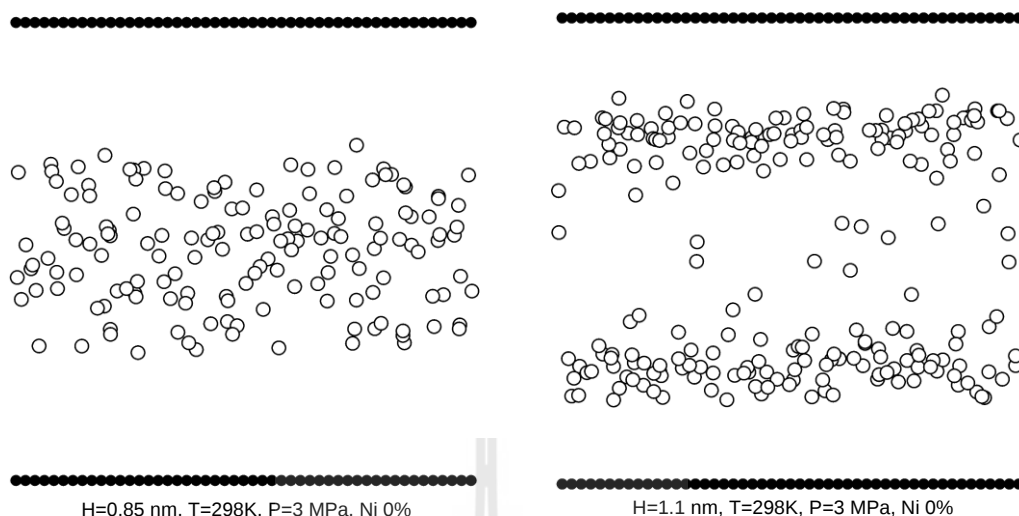
ขนาดของรูพรุนที่ใช้ในการทำการศึกษานี้มีทั้งหมด 20 ขนาด อยู่ในช่วง 0.65 นาโนเมตร ถึง 3.0 นาโนเมตร ทำการจำลองการดูดซับมีเทนในรูพรุนที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน โดยใช้แบบจำลองมอนติ คาร์โล การดูดซับในรูพรุนที่ไม่มีนิกเกิลอยู่บนพื้นผิว สำหรับรูพรุนขนาดต่างๆกัน ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.17 จะพบว่ารูพรุนที่เกิดการดูดซับมากที่สุดคือรูพรุนขนาด 0.70 นาโนเมตร ซึ่งไม่ใช่รูพรุนที่มีขนาดเล็กที่สุดในการศึกษา แต่มีปริมาณการดูดซับมากที่สุดเนื่องจากรูพรุนขนาด 0.70 นาโนเมตร มีขนาดของรูพรุนใหญ่พอที่จะบรรจุมีเทนลงไปได้อย่างหนาแน่น โดยมีช่องว่างน้อยที่สุด แต่เมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่มากขึ้นจะพบว่าปริมาณการดูดซับที่ลดลง จะเห็นได้ชัดที่รูพรุนขนาด 3.0 นาโนเมตร เป็นรูพรุนที่ใหญ่ที่สุดสำหรับการศึกษานี้จะมีปริมาณการดูดซับที่

น้อยกว่าที่รูพรุนขนาดอื่นๆ เพราะรูพรุนขนาดใหญ่จะมีแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวกับมีเทนน้อยกว่า แรงดึงดูดที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนขนาดเล็ก เมื่อสังเกตขนาดของรูพรุนช่วงอื่นๆ จะพบว่าการข้ามเส้นของไอโซเทิร์มที่รูพรุนขนาด 0.85 นาโนเมตร และ 1.1 นาโนเมตร ที่ความดันประมาณ 3 MPa และเมื่อความดันสูงขึ้น ปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนขนาด 1.1 นาโนเมตรจะมากกว่า ปริมาณการดูดซับภายในรูพรุนขนาด 0.85 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า เนื่องจากการจัดเรียงตัวภายในรูพรุนที่แตกต่างกัน



รูปที่ 4.17 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่ได้จากแบบจำลอง ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน

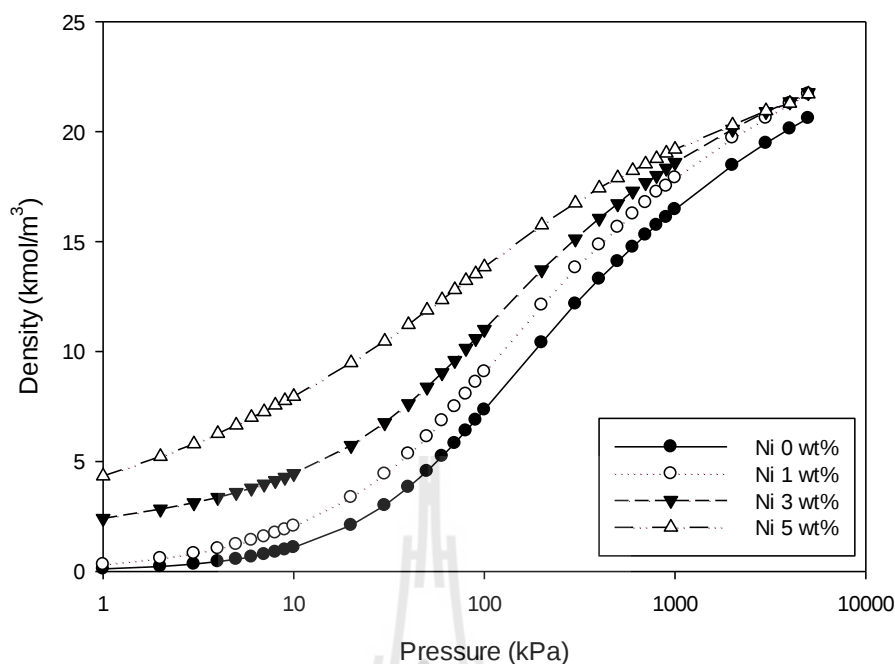
จากการข้ามเส้นของไอโซเทิร์มที่รูพรุนขนาด 1.1 นาโนเมตรกับรูพรุนขนาด 0.85 นาโนเมตร ส่งผลให้การดูดซับภายในรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กว่ามีปริมาณการดูดซับที่มากกว่า ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนทั้งสองขนาด ที่ความดัน 3 MPa จะพบว่าภายในรูพรุนทั้งสองขนาดมีการจัดเรียงตัวภายในรูพรุนที่แตกต่างกัน ที่รูพรุนขนาดเล็กจะมีการดูดซับส่วนใหญ่อยู่ในบริเวณตรงกลางของรูพรุนอย่างหนาแน่น ทำให้มีช่องว่างที่เกิดการดูดซับน้อยกว่ารูพรุนขนาดใหญ่ ที่การดูดซับส่วนใหญ่เกิดขึ้นที่ผิวของคาร์บอน จึงมีพื้นที่เหลือเพื่อรองรับการดูดซับได้มากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก



รูปที่ 4.18 ตำแหน่งของมีเทนที่เกิดการดูดซับภายในรูพรุนที่ความดัน 3 MPa

4.4.2 ผลของปริมาณนิเกิลบนพื้นผิว

รูปที่ 4.19 แสดงถึงไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สมีเทนในแบบจำลองถ่านที่มีปริมาณนิเกิลบนพื้นผิวต่าง ๆ กันที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน ภายในรูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตร ที่ความดัน 10 Pa ถึง 5 MPa จะพบว่าในแบบจำลองที่ไม่มีนิเกิลบนพื้นผิว จะมีปริมาณการดูดซับน้อยที่สุด เมื่อทำการเพิ่มหมู่โลหะนิเกิลเข้าไปจะเกิดการดูดซับได้มากขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณนิเกิลบนพื้นผิวมากขึ้นไปอีกก็จะมีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้น ที่ความดันต่ำๆ เช่น ที่ความดัน 1 kPa จะมีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นถึง 38 เท่า เมื่อเพิ่มความดันไปถึง 5MPa จะพบว่าปริมาณการดูดซับที่ไม่แตกต่างกัน การเติมหมู่โลหะนิเกิลนั้นจึงมีส่วนช่วยให้เกิดการดูดซับได้ดีขึ้นในช่วงที่มีความดันต่ำ เนื่องจากแรงกระทำระหว่างมีเทนและนิเกิลที่มากขึ้น แต่เมื่อนิเกิลกับมีเทนจับกันเพียงพอแล้ว ผลของการดูดซับจะมาจากแรงกระทำระหว่างแก๊สกับแก๊สเป็นส่วนใหญ่ จึงทำให้ในช่วงความดันสูงนั้นจะมีปริมาณการดูดซับที่ไม่แตกต่างกัน

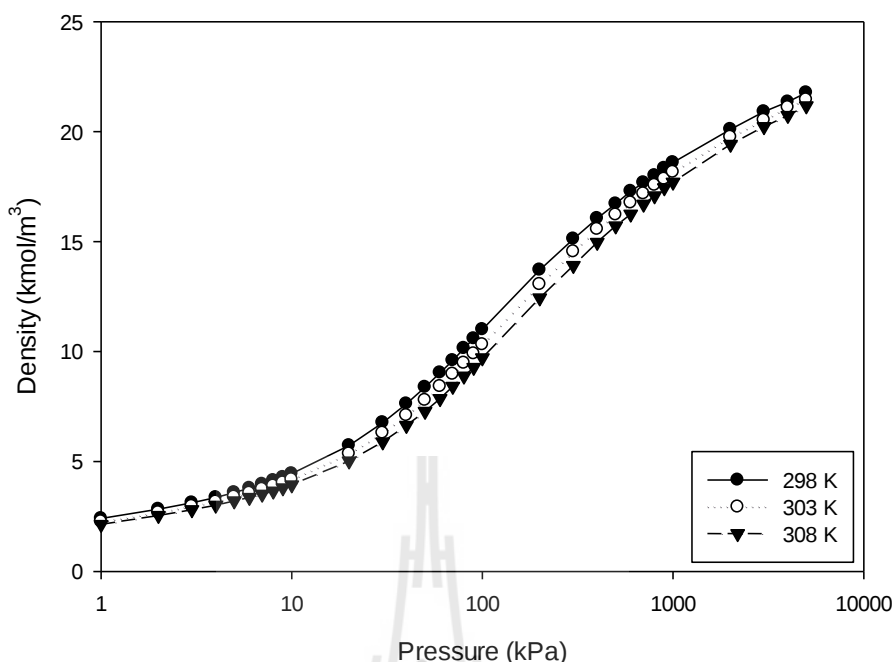


รูปที่ 4.19 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนจากแบบจำลองที่ขนาดรูพรุน 0.7 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน

4.4.3 ผลของอุณหภูมิ

ทำการศึกษาการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิต่างๆ ภายในรูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตร ปริมาณนิเกิล 3% ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.20 จะพบว่าที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน ซึ่งเป็นช่วงที่มีอุณหภูมิต่ำที่สุดจะมีปริมาณการดูดซับที่มากกว่าอุณหภูมิอื่นๆ และปริมาณการดูดซับจะลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จึงสามารถสรุปได้ว่าการดูดซับที่เกิดขึ้นเมื่อมีการเติมนิกเกิลนั้น เป็นการดูดซับทางกายภาพ เพราะกระบวนการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับที่ลดลง ในขณะที่การดูดซับทางเคมีนั้นเป็นกระบวนการดูดความร้อน เมื่อมีอุณหภูมิสูงขึ้นจะมีปริมาณการดูดซับมากขึ้น

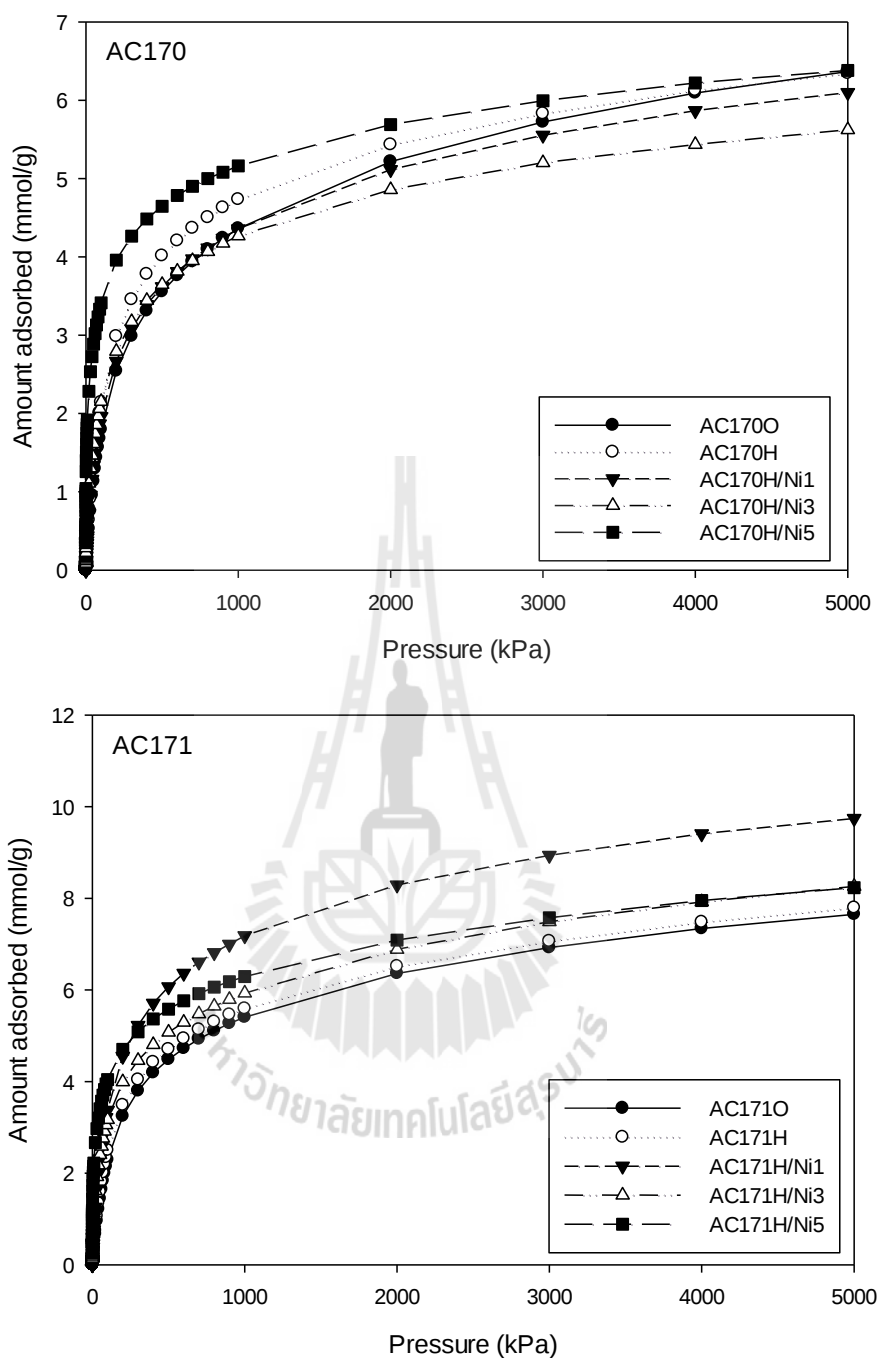
ปริมาณการดูดซับที่แต่ละอุณหภูมิต่างกันน้อย การนำไปใช้งานจริง ไม่จำเป็นที่จะต้องใช้อุณหภูมิที่ 298 เคลวิน เพราะที่อุณหภูมินี้มีปริมาณการดูดซับมากกว่าที่อุณหภูมิ 308 เคลวิน เพียง 3% เท่านั้น



รูปที่ 4.20 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่อุณหภูมิต่างๆ ภายในรูพรุนขนาด 0.7 นาโนเมตร

4.4.4 ผลจากการปรับปรุงค่าจากแบบจำลอง

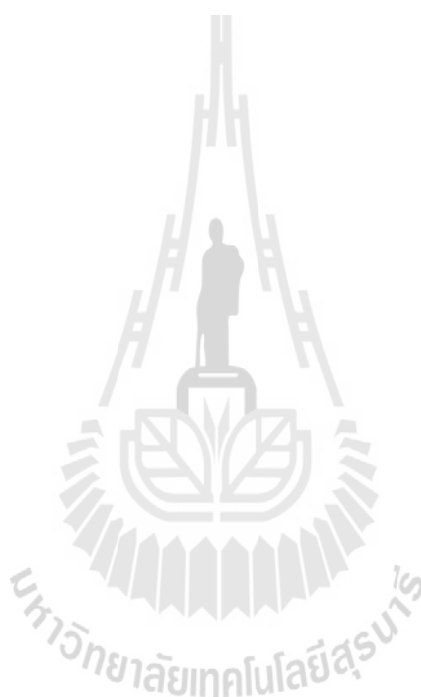
เนื่องจากการศึกษาการดูดซับมีเทนบนถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิลบนพื้นผิวนั้น ยังไม่มีงานวิจัยใดได้ทำการทดลองในห้องปฏิบัติการมาก่อน จึงไม่มีผลการทดลองเพื่อนำมาเปรียบเทียบกับแบบจำลอง ดังนั้นไอโซเทิร์มในส่วนนี้จะเป็นการนำค่าที่ได้จากแบบจำลองมาปรับปรุงโดยใช้การกระจายขนาดรูพรุนของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองการดูดซับด้วยไนโตรเจน โดยรูปที่ 4.21 แสดงถึงไอโซเทิร์มที่ผ่านการปรับปรุงค่าเพื่อให้สอดคล้องกับพฤติกรรมดูดซับที่เกิดขึ้นจริง ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน ความดันที่ทำการศึกษายู่ในช่วง 10 Pa ถึง 5 MPa สำหรับถ่านตัวอย่าง AC170 และ AC171 จากรูปถ่านของตัวอย่าง AC170 จะพบว่าการเพิ่มปริมาณของนิกเกิลจะช่วยให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้นในช่วงความดันต่ำๆ แต่ที่ความดันสูงนั้น ปริมาณการดูดซับของมีเทนในถ่านตัวอย่าง AC170 และ AC170H กลับมีปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้นจนกระทั่งมากกว่าถ่านตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิล 1% ถึง 3% และมีค่าใกล้เคียงกับถ่านที่มีนิกเกิล 5% เนื่องจากการเติมหมู่โลหะนั้น ทำให้รูพรุนมีช่องว่างลดลงจึงเกิดการดูดซับได้น้อยลงตามไปด้วย และลักษณะของตัวอย่าง AC170 เป็นถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 0.75 นาโนเมตร การเติมหมู่โลหะนิกเกิลจึงมีผลต่อการลดปริมาตรของรูพรุนมากขึ้น แต่ตัวอย่างที่ 5% นั้นมีปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกับตัวอย่างที่ไม่มีนิกเกิล เพราะปริมาณนิกเกิลที่ใส่ลงไปนั้น ช่วยเพิ่มแรงดึงดูดให้เกิดการดูดซับมากขึ้น



รูปที่ 4.21 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่ผ่านการปรับปรุงค่าโดยใช้การกระจายขนาดของรูพรุน ในตัวอย่าง AC170 และ AC171 ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน

จากการดูดซับในถ่านตัวอย่าง AC171 จะพบว่าการเพิ่มหมู่โลหะนิกเกิลจะส่งผลให้มีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยที่ปริมาณการดูดซับมีเทนสูงที่สุดคือการดูดซับในถ่านตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิล 1% จะพบว่าที่ความดัน 5MPa จะมีปริมาณการดูดซับมากกว่าถ่าน

ตัวอย่างที่ไม่ทำการปรับปรุงพื้นผิวถึง 27% ไอโซเทิร์มการดูดซับที่มีค่าน้อยที่สุดคือการดูดซับใน ถ่านกัมมันต์ที่ไม่มีนิกเกิลบนพื้นผิว เนื่องจากมีแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวและมีเทนลดลงตามไปด้วย สำหรับการดูดซับในถ่านที่มีปริมาณนิกเกิลที่ 3% และ 5% พบว่าปริมาณการดูดซับที่ไม่แตกต่างกัน มากนัก ปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากลักษณะของถ่านตัวอย่าง AC171 ที่มีปริมาตรของ รูพรุนส่วนใหญ่อยู่ที่ 0.8 นาโนเมตร เมื่อเติมหมู่โลหะนิกเกิลจึงทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง แต่มี ขนาดพอดีที่จะบรรจุโมเลกุลของมีเทนไว้ได้อย่างหนาแน่น ทำให้การเติมนิกเกิลในตัวอย่างนี้ สามารถเพิ่มปริมาณการดูดซับได้



บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ทางการค้า ให้เหมาะกับการนำไปใช้ดูดซับแก๊สมีเทนและไฮโดรเจน โดยใช้ถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่มีคุณสมบัติแตกต่างกัน คือ AC170 ที่มีพื้นที่ผิวน้อย และ AC171 ที่มีพื้นที่ผิวมาก นำมาปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้วิธีการจุ่มด้วยนิกเกิลไนเตรท นำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นและทำการสร้างแบบจำลองการดูดซับแก๊สไนโตรเจน มีเทน และไฮโดรเจน เพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้นภายในรูพรุน โดยสามารถสรุปผลการศึกษาดังต่อไปนี้

5.1.1 ผลของการเติมหมู่โลหะนิกเกิล

1. เมื่อทำการศึกษาภายในห้องปฏิบัติการ ในตัวอย่าง AC171 ที่มีการเติมนิกเกิล 1%, 3%, 5% จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะคือ 1307.4 1239.6 และ 1155.2 m^2/g ตามลำดับ และมีปริมาตรรวมของรูพรุนคือ 0.5937, 0.558 และ 0.5205 cm^3/g ตามลำดับ ปริมาณนิกเกิลบนพื้นผิวที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรวมของรูพรุนที่ได้จากการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการมีค่าลดลง
2. ในแบบจำลอง ปริมาณนิกเกิลที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณการดูดซับแก๊สไนโตรเจน มีเทน และไฮโดรเจน ในช่วงที่ความดันต่ำ มีค่ามากขึ้นอย่างชัดเจน ในตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิลมากที่สุด จะมีปริมาณการดูดซับที่มากที่สุดในทุกตัวอย่าง

5.1.2 ผลของขนาดของรูพรุน

ผลของขนาดรูพรุนเป็นการศึกษาโดยใช้แบบจำลอง ศึกษาโดยใช้แก๊สไนโตรเจน ไฮโดรเจนและมีเทน โดยทั่วไปปริมาณการดูดซับของแก๊สภายในรูพรุนจะขึ้นอยู่กับขนาดของรูพรุน โดยรูพรุนที่มีขนาดเล็กจะมีปริมาณของแก๊สภายในรูพรุนมากกว่ารูพรุนขนาดใหญ่

1. ไอโซเทิร์มการดูดซับของไนโตรเจนที่ได้จากแบบจำลองที่รูพรุนขนาดต่างๆ แสดงให้เห็นว่ารูพรุนขนาดเล็กที่สุด (0.65 นาโนเมตร) จะดูดซับไนโตรเจนภายในรูพรุนได้มากที่สุด และรูพรุนขนาดใหญ่ที่สุด (3.0 นาโนเมตร) จะมีความหนาแน่นของไนโตรเจนภายในรูพรุนน้อยที่สุด และมีไอโซเทิร์มที่รูพรุนบางขนาดที่เกิดการข้ามเส้นของไอโซเทิร์ม

2. ไอโซเทิร์มการดูดซับของไฮโดรเจนที่ได้จากแบบจำลองที่รูพรุนขนาดต่างๆ แสดงให้เห็นว่ารูพรุนขนาดที่เหมาะสมในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนคือรูพรุนขนาด 0.70 นาโนเมตร ที่มีปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนภายในรูพรุนมากกว่ารูพรุนขนาดเล็กที่สุดที่ทำการศึกษา (0.65 นาโนเมตร) และรูพรุนเกิดการดูดซับของแก๊สไฮโดรเจนน้อยที่สุดคือรูพรุนขนาด 3.0 นาโนเมตร

3. ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่ได้จากแบบจำลองที่รูพรุนขนาดต่างๆ แสดงให้เห็นว่ารูพรุนขนาดที่เหมาะสมในการดูดซับแก๊สมีเทนคือรูพรุนขนาด 0.70 นาโนเมตร เป็นรูพรุนที่มีเกิดการดูดซับของแก๊สมีเทนภายในรูพรุนมากที่สุด และรูพรุนที่มีปริมาณของแก๊สมีเทนน้อยที่สุดคือรูพรุนขนาด 3.0 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่ที่สุดที่ทำการศึกษา

5.1.3 ผลของอุณหภูมิ

การศึกษานี้ได้ใช้แบบจำลองการดูดซับในการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อไอโซเทิร์ม พบว่าการดูดซับเป็นกระบวนการคายความร้อน ปริมาณการดูดซับจึงเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ทำการดูดซับลดลง

1. ปริมาณการดูดซับไฮโดรเจนในตัวอย่างที่มีนิกเกิล 6% และตัวอย่างที่ไม่มีนิกเกิลบนพื้นผิว จะมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ทำการดูดซับมีค่าลดลง ที่อุณหภูมิ 298K จะมีปริมาณการดูดซับมากกว่าที่อุณหภูมิ 323K โดยมีปริมาณการดูดซับที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน

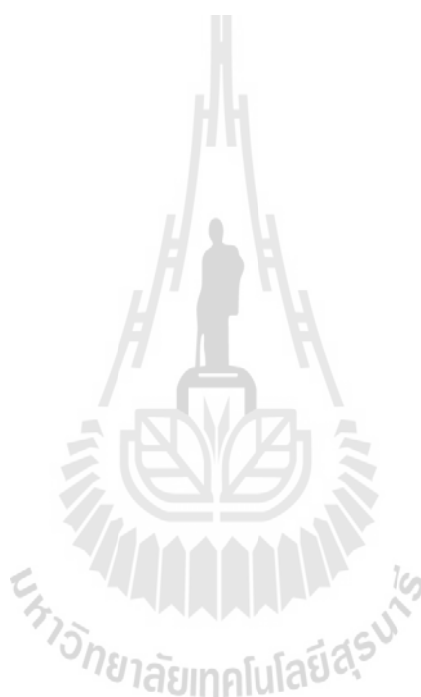
2. ปริมาณการดูดซับมีเทนภายในรูพรุนขนาดเดียวกันที่อุณหภูมิ 298K 303K และ 308K ที่อุณหภูมิต่ำที่สุด (298K) จะมีปริมาณการดูดซับที่มากที่สุด

5.1.4 การปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์โดยใช้ข้อมูลจากการทดลอง

เมื่อทำการปรับปรุงค่าโดยใช้ค่าการกระจายขนาดของรูพรุนที่ได้จากการนำข้อมูลจากการวิเคราะห์มาสร้างขึ้นจะได้ไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนบนถ่านกัมมันต์ที่มีรูพรุนขนาดต่างๆ รวมอยู่ด้วย แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่มีปริมาณการดูดซับมากที่สุดคือตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิล 1%

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาโดยใช้เครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) เพื่อศึกษาถึงไอโซเทอร์มการดูดซับมีเทนที่เกิดขึ้นจริง เพื่อเปรียบเทียบกับไอโซเทอร์มที่ทำการปรับปรุงค่าขึ้นมา
2. เพิ่มการศึกษาโดยใช้สมการในการคำนวณแรงระหว่างโมเลกุลอื่นๆ เช่น Morse potential เพื่อทำการปรับปรุงให้แบบจำลองมีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้นไป
3. ศึกษาโดยใช้เครื่องมือภายในสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน เพื่อศึกษาถึงโครงสร้างภายในตัวอย่างถ่านกัมมันต์เพื่อนำมาสร้างแบบจำลองที่มีความสมบูรณ์



รายการอ้างอิง

- ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสติย์กุลชัย(2554). **กระบวนการดูดซับสาร**. นครราชสีมา: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- A.E. Galashev and V.A. Polukhin. (2013). **Computer Simulation of Thin Nickel Films on Single-layer Graphene**. Physics of the solid State. 55(11):2250-2255.
- A.E. Galashev. (2013). **Computer Simulation of the Thermal Stability of Nickel Films on Two-layer Graphene**. High Temperature. 52(5):670-676.
- A. Gotzias, H. Heiberg-Andersan, M.Kainourgiakis, Th.Steriotis.(2010). **Grand canonical Monte Carlo simulation of hydrogen adsorption in carbon cones**. Applied Surface Science. 256:5226-5231.
- A.V. Verkhovtsev, S. Schramm, and A.V. Solov'yov. (2014). **Molecular dynamics study of the stability of a carbon nanotube atop a catalytic nanoparticle**. The European Physical Journal D. 68(9):246.
- A. Wongkoblap, D.D. Do. (2006). **The effects of energy sites on adsorption of Lennard-Jones fluid and phase transition in carbon slit pore of finite length a computer simulation study**. Journal of Colloid and Interface Science. 297:1-9.
- A. Wongkoblap, W. Intomya, W. Somrup, S. Charoensuk, S. Junpirom, and C. Tansathitkulchai. (2010). **Pore size distribution of carbon with different probe molecules**. ENGINEERING JOURNAL. 14(3):45-56
- Brunauer S., Emmett P.H. & Teller E. (1938). **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**. Journal the American Chemical Society. vol.60:309-319.
- Cook T.L., Komodromos C.,Quinn D.F. & Ragan S. (1999). **Adsorbent Storage for Natural Gas Vehicles, In:Carbon material for Advance Technology**. Pergamon Press Inc: 269-302.
- C. Solar, A.G. Blanco, A. Vallone, and K. Sapag.(2010).**Adsorption of methane in porous materials as the basis for the storage of natural gas**. Available online: <http://www.intechopen.com>

- D. Dubbeldam, S. Calero, T.J.H. Vlugt, R. Krishna, T.L.M. Maesen, and B.Smit. (2004). **United Atom Force Field for Alkanes in Nanoporous Materials**. J. Phys. Chem. 108:12301-12313.
- DO D.D & DO H.D. (2003). **Adsorption of supercritical fluid in non-porous and porous carbon: analysis of adsorbed phase volume and density**. Carbon. 41(9):1777-1791.
- D.J. Durbin, C.Malardier-Jugroot.(2013). **Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications**. International journal of hydrogen energy. 38:14595-14617
- DW. Siderius and D. Gelb. (2011). **Extension of the Steele 10-4-9 potential for adsorption calculations in cylindrical, spherical, and other pore geometries**. J.Chem.Phys. vol.135
- E. Salehi, V. Taghikhani, C Ghoybi, E. Nemati Lay. (2007). **Theoretical and Experimental Study on the Adsorption and Desorption of Methane by Granular Activated Carbon at 25 °C**. Journal of Natural Gas Chemistry. 16:415-422.
- F. Banhart, J.-C. Charlier, and P.M. Ajayan.(2000). **Dynamic Behavior of Nickel Atom in Graphitic Networks**. The American Physical society. 84(4):686-689.
- Frenkel D. & Smit, B. (2002). **Understanding molecular simulation: From algorithms to applications**. Academic Press.
- F. E. Hildebrand, R. Abeyaratne. (2008). **An Atomistic Investigation of the Kinetics of Detwinning**. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 56(4):1296-1319
- George P. Lithoxoos, A. Labropoulos, L.D. Peristeras, N.Kanellopoulos, J.Samios, and I.G.Economou. (2010). **Adsorption of N₂, CH₄, CO and CO₂ gases on single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study**. The Journal of Supercritical fluids. 55:510-523
- G. Zollo and F. Gala. (2012). **Atomic Modeling of Gas Adsorption in Nanocarbons**. Journal of Nanomaterials. 1-32
- H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yodasaka, S. Iijima, and K. Kaneko.(2005). **Quantum Effects on Hydrogen Isotope Adsorption on Single-Wall Carbon Nanohorns**. J. AM. CHEM. SOC. 127:7511-7516

- Jason Deckman and Vladimir A.Mandelstam. (2009). **Effect of Quantum Delocalization on Structural Changes in Lennard-Jones Clusters.** J. Phys. Chem. A,0.
- K. M. Thomus. (2007). **Hydrogen adsorption and storage on porous materials.** Catalysis Today. 120:389-398
- K. Mosher, Jiajun He, Yangyang Liu, Erik Rupp, and Jenifer Wilcox. (2013). **Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and gas shale systems.** International Journal of Coal Geology. 109:36-44.
- Lifeng Wang and Ralph T. Yang.(2008) **New sorbents for hydrogen storage by hydrogen spillover – a review.** Energy Environ.Sci. 1:268-279
- Lifeng Wang and Ralph T. Yang.(2008). **Hydrogen Storage Properties of Carbons Doped with Ruthenium, Platinum, and Nickel Nanoparticles.** J.Phys.Chem. 112:12486-12494
- M.A. Nieva, M.M. Villaverde, A. Monzon, T. F. Garetto, A. J. Marchi. (2014). **Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts.** Chemical Engineering Journal. 235:158-166
- M. Rahmati and H. Modarress. (2009). **Grand canonical Monte Carlo simulation of isotherm for hydrogen adsorption on nanoporous siliceous zeolites at room temoerature.** Applied Surface Science. 255:4773-4778
- M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. (2005). **Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon.** Catalyst Communications. 6:777-783
- Policicchio A, Maccallini E, Ciuchi F, Aloise A. (2013). **Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications.** Fuel. 104:813-821.
- P. Jena.(2011). **Material for Hydrogen Storage: Past. Present, and Future.** The journal of Physical Chemistry Letters. 2:206-211
- P. Kowalczyk, H. Tanaka, R. Holyst, K. Kaneko, T. Ohmori, and J. Miyamoto. (2005). **Storage of Hydrogen at 303 K in Graphene Slitlike Pores from Grand Canonical Monte Carlo Simulation.** J. Phys. Chem. B. 109:17174-17183

- Q. Wang, and J.K. Johnson.(1998). **Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores.** Journal of Chemical Physics. 110(1):577-586
- R. Orinakova and A. Orinak. (2011). **Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage.** Fuel. 90:3123-3140
- R.T. Yang.(2003). **Adsorbents Fundamentals and Applications.** John Wiley & Sons, Inc, Publication.
- Shaobin Wang, G.Q. Lu. (1998). **Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon.** Carbon. 36:283-292.
- Y. Gensterblum, A. Busch, B. Krooss. (2013). **Adsorption of H₂O, CH₄, and CO₂ on organic materials from a molecular scale.** Fuel.
- Y. Matsumura and T. Nakamori. (2004). **Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature.** Applied Catalysis A: General. 258:107-114
- Y. Z. Lin, J. Sun, J. Yi, JD Lin, H. B. Chen, and D.W. Liao.(2002).**Energetics of chemisorption and conversion of methane on transition metal surface.** Journal of Molecular Structure.587:63-71

ภาคผนวก ก

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา



รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

- A. Wongkoblap, P. Sriling, N. Komkliang and C. Tangsathitkulchai **“The effect of temperature on adsorption of water in activated carbon”**, Oral presentation in The Thai institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry (TiChE2013). 17th -18th October 2013, Khon Kaen, Thailand.
- P. Sriling and A. Wongkoblap **“The Effect of Nickel on adsorption of methane in activated carbon”**, Oral presentation in The Thai institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry (TiChE2014). 18th-19th December 2014
- P. Sriling, A. Wongkoblap, C. Tangsathitkulchai, (2016). **Computer simulation study for methane and hydrogen adsorption on activated carbon based catalyst**. Adsorption. 1-9.





Computer simulation study for methane and hydrogen adsorption on activated carbon based catalyst

P. Sriling¹ · A. Wongkoblap¹ · C. Tangsathitkulchai¹

Received: 16 October 2015 / Revised: 4 January 2016 / Accepted: 8 January 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract In this study, a Grand Canonical Monte Carlo simulation method is used to study the adsorption of nitrogen, methane and hydrogen on activated carbon (AC) whose surfaces contain nickel catalyst. For the solid model, nickel are placed at the edge of carbon surfaces and varied from 0 to 6 %. In addition the simulation results together with the measured isotherm data for nitrogen at 77 K are used to derive the pore size distribution (PSD) of activated carbons based catalyst, which are in reasonable agreement with PSDs obtained from density functional theory method. The simulation of hydrogen adsorptions are carried out at 298 and 323 K, while those of methane are at 298, 303 and 308 K. The simulation results obtained for various pore sizes represent the commensurate and incommensurate packing which results in crossing of isotherms for pores of different sizes. An early onset in adsorption of methane on AC based catalyst is then observed and the maximum adsorption capacity in the case of catalyst is also greater than that of homogeneous carbon due to the stronger interaction between fluid and metal. The concentration of Ni on carbon surfaces is also investigated and it is found that the adsorption isotherm increases with an increase of Ni concentration which differs from the experimental data of N₂. While the temperature effect is found that the adsorption increases when the temperature decrease which is typically observed for physical adsorption. The similar adsorption behavior are also observed in the case of hydrogen, justifying that nickel on AC surfaces can be used

to enhance the adsorption of methane and hydrogen which may be developed for energy storage.

Keywords Activated carbon · Adsorption · Catalyst · Monte Carlo simulation · Nickel

1 Introduction

The development of absorbent for methane and hydrogen storage as a vehicular fuel has been an attractive research area because the combustion produces less emission of pollutants such as sulfur and nitrogen oxide compared with gasoline. Not only facing the environmental problems but also gradual depletion of fossil fuels, has served as a driving force to develop new strategies for using non-fossil, clean, and long term alternative fuels. Therefore the research of adsorbents for energy storage remains an active research area worldwide. Hydrogen has become one of the energy resources as a replacement for fossil fuels because its benefit is protection the atmosphere from carbon dioxide emissions from conventional vehicles. On-board storage of hydrogen is important development to ensure the effective use of hydrogen. The four general approaches for on-board vehicle applications are liquid hydrogen, compressed hydrogen gas, metal hydrides, and carbon adsorbents. Hydrogen storage of liquid hydrogen, compressed hydrogen and metal hydride, could not be proven as a practical method to compete with conventional cars, and carbon nanotubes could not be confirmed to be a promising carrier of hydrogen for industrial purpose (Zhou et al. 2004a; Zieliński et al. 2005). On the other hand, adsorptive storage of hydrogen on activated carbon (AC) still seems interesting (Zhou et al. 2004b). Activated carbon has been considered for on-board storage of hydrogen as a result of

✉ A. Wongkoblap
atichat@sut.ac.th

¹ School of Chemical Engineering, Institute of Engineering,
Suranaree University of Technology,
Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

Zhou and Zhou (1998), Shindo et al. (2003). The activated carbon modification of either increasing the interaction energy of the adsorption sites (Xia et al. 2009; Wu et al. 2010) or increasing the surface area (Ma et al. 2001) have been proposed to increase hydrogen storage capacity (Mohammadhosseini et al. 2013). Therefore, a new approach to store hydrogen is an urgent task, the transition metals used as catalysts in the preparation of carbons may play a role in the hydrogen uptake (Lueking and Yang 2003; Zieliński et al. 2005; 2007). The theoretical limits for storage in carbon as well as the optimal pore dimension of the carbon have been reviewed by Yang (2003).

Methane storage could play a key role in fuel cell technology if an effective catalyst is developed for direct methane fuel cell (Yang 2003; Policicchio et al. 2013). Most catalysts are synthesized for methane reforming to valuable hydrocarbon such as ethylene or synthesis gas, and the metals used in catalyst are Pt, Rh, Ru, Ir, Ni, and Cu. In this study, Ni is used as metal on activated carbon based catalyst due to that the activation energy of forward reaction is quite near that of reverse reaction (Lin et al. 2002). Therefore, this study intends to synthesize the activated carbon based catalyst to be an alternative way for energy storage. The metallic activity on carbon will be investigated by using a Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation method. In this paper, the adsorption isotherms of nitrogen at 77 K, methane and hydrogen at 298 and 323 K are obtained for pore widths of 0.6–3 nm by the GCMC simulation. These widths represent the micropore and mesopore commonly observed in activated carbon. The simulation results will be compared against the experimental data obtained for a commercial activated carbon in the absence or presence of nickel.

2 Experimental method

The preparation of Ni catalyst supported on activated carbon was reported in the literature (Wang and Lu 1997; 1998; Zieliński et al. 2005), therefore the brief method will be presented in this paper. A commercial activated carbon (AC) supplied by CGC was treated with 2 N HCl (10 ml/g of AC) at 60 °C for 24 h in order to remove inorganic impurities. After the treatment, sample were washed with distilled water and dried in air at 103–105 °C for 24 h, and it got ready for preparation of catalyst. The catalysts were prepared by a wet impregnation method, which the precursor was impregnated with an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ containing 1 g Ni per 100 ml of H_2O (1wt % of Ni). The sample 5 g was impregnated with 50 ml of aqueous solution at 60 °C for 24 h. The textural parameters of the catalyst were determined by N_2 sorption

at 77 K, using Belsorp-mini apparatus (BEL Japan). Specific surface area and specific pore volume were determined according to BET method.

3 Computational methodology

3.1 Fluid models

The molecular shape of methane is similar to spherical model due to non-polar molecular and less electrostatic interaction between carbon and hydrogen atom thus the interaction energy between fluids is calculated by using the Lennard-Jones (LJ) 12-6 equation (Sadus 1999; Frenkel and Smit 2002). The potential energy of interaction between fluid particle and either carbon atom or Ni atom is also calculated using the Lennard-Jones 12-6 equation. The LJ parameters for methane used in this study are 0.373 nm and 148.0 K for the collision diameter (σ_{H}) and the energy well depth (ϵ_{H}/k), respectively (Jorgensen et al. 1984).

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

where φ_{ij} is the interaction energy between sites i and j on two molecules, r_{ij} , ϵ_{ij} and σ_{ij} are the distance between the two sites, the well depth of the interaction potential and the collision diameter of sites, respectively, and k is Boltzmann's constant.

The Murthy et al.'s nitrogen model is used in this study, it is treated as two dispersive sites located at the centers of nitrogen atoms which the separation distance is 0.11 nm, a positive charge at the centre of symmetry of the molecule and two negative charges at the nitrogen atoms. The molecular parameters of this model are the collision diameter of 0.332 nm, the energy well depth of 36.4 K, the electrostatic value of positive charge of 0.810e and that of negative charge of $-0.405e$ (Murthy 1983). Beside the interaction among LJ sites, the interaction between two charges takes the form of a Coulomb law of electrostatic interaction (Frenkel and Smit 2002).

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

where ϵ_0 is the permittivity of free space.

In this study, hydrogen molecule is treated as structureless spherical particle. Therefore the interaction between hydrogen molecules, hydrogen and carbon atom and hydrogen and Ni can be calculated from LJ potential. We also use the Feynman–Hibbs (FH) effective potential which introduced quantum corrections to the statistical properties predicted from GCMC simulations in this study (Tanaka et al. 2005).

$$\varphi_{FH} = \varphi_{ij} + \left(\frac{h^2}{24\mu kT} \right) \nabla^2 \varphi_{ij} \quad (3)$$

where $\mu = m/2$ is the reduced mass of a pair of interacting molecules. The energy well depth and collision diameter for hydrogen are 36.7 K and 0.2958 nm, respectively (Gu et al. 2001).

3.2 Solid model

The solid model used in this study is the carbon-based adsorbents' structure whose pores typically have a slit-shaped geometry. A simple slit pore of finite length is modeled as a parallel pair of finite length walls which consist of graphite layers and perpendicular to the z-axis (Wongkoblaph et al. 2005). Each of two walls consists of three graphene layers, and these layers are stacked on top of each other with an interlayer spacing of 0.3354 nm. The width H of this slit pore model is defined as the distance between a plane passing through all carbon atom centers of the outmost layer of one wall and the corresponding plane of the other wall. We choose values for pore width from 0.6 to 3 nm, to represent the micropore and mesopore in activated carbons. The configuration of carbon atoms in each layer takes the form of condensation of aromatic rings of six carbon atoms and the adjacent carbon-carbon distance is 0.142 nm (Ruthven, 1984; Patrick, 1995; Do 1998). The LJ parameters for carbon, σ_{ss} and ϵ_{ss}/k , are 0.34 nm and 28 K, respectively. It is reported in the literature that the heteroatoms chemically combined with carbon atoms on the graphene layers are mainly located at the edges and corners (Skalny et al. 1971), the acid treatment can influence the surface properties of nickel catalysts by moving nickel atoms from edge to the inner pore (Wang and Lu 1998). However in this paper, we choose only nickel atoms positioned at the edges of carbon surfaces to study the effects of nickel on adsorption of methane and hydrogen. The LJ dispersive site of nickel is located at a distance of 0.22 nm from the graphene layer and it is perpendicular to the pore wall (Galasheva and Polukhinb 2013). The Ni collision diameter and energy well depth used in this study are 0.22808 nm and 6022.3 K, respectively (Hildebrand and Abeyaratne 2008).

3.3 Simulation method

We adopt the Metropolis algorithm in the Monte Carlo (MC) simulation (Frenkel and Smit 2002) and the GCMC ensemble is used to obtain the adsorption isotherms of N_2 , CH_4 and H_2 . The simulation box for this ensemble is a finite length carbon slit pore, and has a linear dimension of 6 nm in x and y directions. We assume that the top and the bottom of the simulation box are two walls of the slit pore,

and each wall consists of three graphene layers, for clarity we show only one graphene layer for each wall, as shown in Fig. 1. In this figure, grey spheres represent carbon atoms while white spheres represent nickel atoms which allocated at the pore mouth. This simulation box represents the edge topology of impurity used in this study. We specify the volume of the box (i.e. pore volume), the chemical potential and the temperature of the system to obtain the adsorption equilibrium. One GCMC cycle consists of one thousand displacement moves and attempts of either insertion or deletion with equal probability. Twenty thousand cycles are typically needed for the system to reach equilibrium, and additional 20,000 cycles are used to obtain ensemble averages. For each point on the adsorption branch, we use an empty box as the initial configuration, and the simulation is carried out until the number of particles in the box does not change (in statistical sense). In the finite length pores, the usual periodic boundary conditions are not applied. Instead the particle move is rejected if the attempted displacement puts the selected particle outside the simulation box. 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). Although there are some differences between the spherical and two-center Lennard-Jones models for the adsorption behavior of nitrogen on carbonaceous materials, the adsorption energies for the spherical model are close to those for the non-spherical model at 74 K and a significant difference can be observed at 90 K (Bottani and Bakaev 1994). However in this study, the adsorption of nitrogen in activated carbons are carried out at its boiling point of

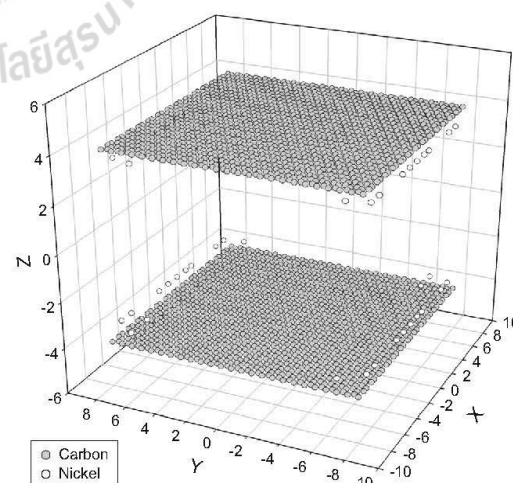


Fig. 1 The schematic simulation box used in this study

77 K, which the quadrupole may not affect the calculation of bulk pressure corresponding to the chemical potential.

4 Results and discussion

We shall start our discussion by presenting the experimental data for N_2 at 77 K and the physical properties of activated carbon based catalysts obtained from nitrogen adsorption isotherms. Next we shall discuss the adsorption isotherms of CH_4 , H_2 at 298 K and that of N_2 at 77 K in finite length pore with different widths to show the effects of pore width on the adsorption isotherm and then later the effects of nickel and its concentration on carbon surface on the adsorption isotherm for methane and hydrogen. And then the adsorption isotherms obtained using GCMC at different temperatures will be compared. Finally the simulation results of H_2 and N_2 in finite length pore and measured isotherm data will be used to characterize these activated carbon samples and compare with pore size distribution (PSD) determined by using nitrogen adsorption isotherms at 77 K. These PSDs will be used in the molecular models to predict the adsorption isotherms of methane in AC based catalysts.

4.1 Porous properties of the adsorbent

The structural properties of activated carbons in the presence and absence of nickel determined from nitrogen adsorption isotherms at 77 K are shown in Table 1, while the adsorption isotherms of nitrogen at 77 K in activated carbon based catalysts are presented in semi-log and linear scales in Fig. 2a and b, respectively. The similar behaviour can be observed for all samples, the experimental data show a gradual increase in that of isotherm at low relative pressures. This is a typical isotherm observed for many micropore adsorbents corresponding to the porous properties of activated carbons used in this study, which contains micropore about 99 % and larger pores about 1 %. We have found that the adsorption of nitrogen in activated carbon in the presence of Ni are greater than that in the absence of Ni and this is due to the greater surface area and

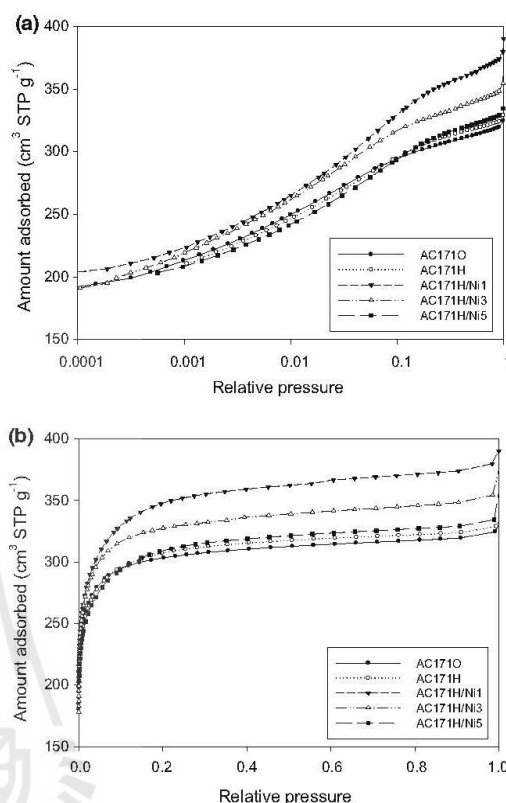


Fig. 2 Adsorption isotherms of N_2 at 77 K in modified and unmodified activated carbons, **a** semi-log and **b** linear scales

pore volume of modified activated carbon, an early onset in adsorption isotherm in the case of AC contained Ni is due to the greater interaction between metal and nitrogen molecules. Another observation is that the adsorption capacity of N_2 in activated carbon with Ni content decreases with the increase of nickel loading which is similar to those observed for hydrogen uptake in AC supported Ni catalyst (Zieliński et al. 2005). This may be indicated that the maximum capacity for energy storage

Table 1 Porous properties of adsorbents used in this study

Sample preparation	Sample code	BET area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Micro pore volume (cm^3/g)	Meso and macro pore volume (cm^3/g)
Original AC	171O	1157.8	0.5134	0.5084	0.0050
AC with acid treatment	171H	1161.0	0.5219	0.5019	0.0200
AC contained 1 % Ni	171H/Ni1	1307.4	0.5937	0.5924	0.0013
AC contained 3 % Ni	171H/Ni3	1239.6	0.5580	0.5534	0.0046
AC contained 5 % Ni	171H/Ni5	1155.2	0.5264	0.5205	0.0059

Adsorption

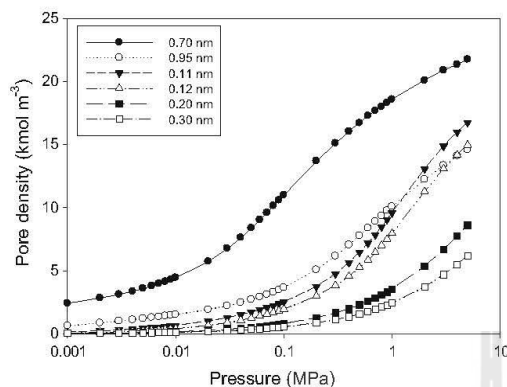


Fig. 3 Adsorption isotherms for CH_4 in slit pore of various pore width with Ni loading 3 % at 298 K

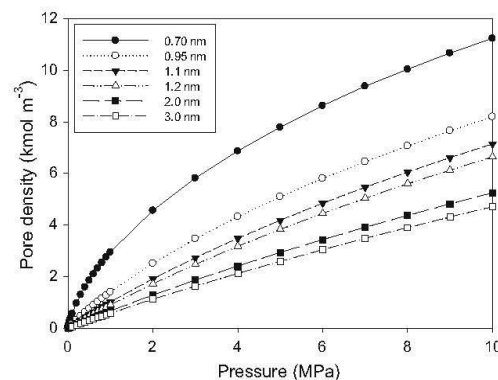


Fig. 4 Adsorption isotherms for H_2 in slit pore of various pore width with Ni loading 5 % at 298 K

depends on the properties of AC rather than the dispersion of Ni.

Treatment of AC with acid solution results in the removal of inorganic compounds and lead to the increase of BET area and total pore volume. Impregnation of Ni on carbon surfaces also generally enhances the BET area and total pore volume due to an increase of surface of Ni particles. However they are declined by an increase of nickel concentration, and this is due to the Ni blocking at the pore edges which is also observed in the study of Zieliński et al. (2005). Larger Ni loading (5 %) almost does not change the BET area and pore volume while low Ni loading of 1 or 3 % show a significantly increase of both area and total pore volume.

4.2 Simulation isotherms

The simulation isotherms versus pressures for CH_4 and H_2 at 298 K and those for N_2 at 77 K in single carbon slit pores of various pore widths (from 0.6 to 3 nm) are obtained by using the GCMC method, as shown in Figs. 3, 4 and 5, respectively. The simulation isotherms of CH_4 and H_2 in the slit pore model show the continuous pore filling of a single layer. The isotherm drops with increasing of pore widths and this is due to the weak interaction between fluid and solid as the pore width increases. However the number of molecules adsorbed in the larger micropores increases with pore width. The cross in adsorption isotherms is also observed, at pressures lower than 1000 kPa the adsorption of methane in 0.95 nm width is greater than that in 0.11 nm width, however the opposite is true when

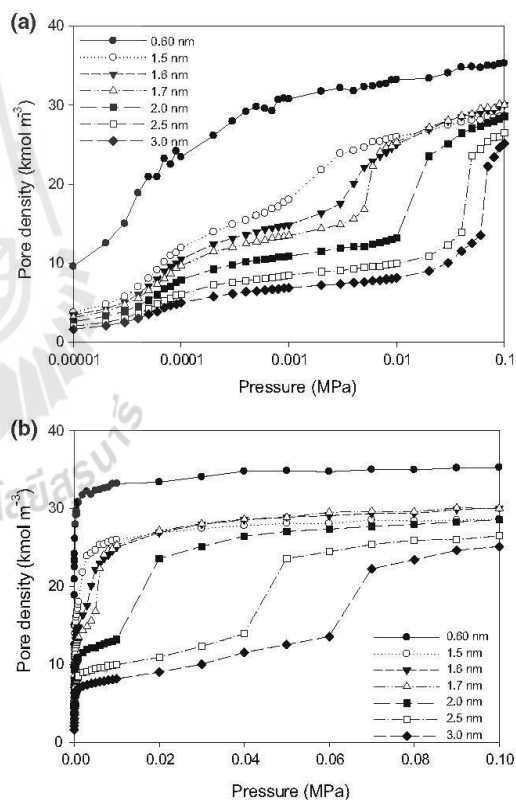


Fig. 5 Adsorption isotherms for N_2 in slit pore of various pore width with Ni loading 3 % at 77 K **a** semi-log and **b** linear scales

pressures greater than 1000 kPa. In the case of hydrogen adsorption, this behavior is observed in 0.6 and 0.9 nm widths, it is also observed for pore width of 0.85 nm and widths range between 1.5 and 2 nm for nitrogen isotherms. This is due to the packing effect that leads to the difference in maximum density in each pore.

The high maximum density of 0.65 nm pore for H_2 and N_2 is due to the reason that fluid particles can tightly fit inside the pore as a single layer. While the high maximum density for CH_4 is occurred in 0.7 nm pore because the diameter of methane ($\sigma_{ff} = 0.373$ nm) is larger than those of H_2 ($\sigma_{ff} = 0.2958$ nm) and N_2 ($\sigma_{ff} = 0.332$ nm). Therefore the maximum gas uptake depends on the pore size that can be fitted tightly with the single layer of adsorbate, temperature and specific surface area. For larger pores, fluid molecules can form a monolayer along the pore wall and then the additional layers next to the monolayer. In the case of nitrogen adsorption, the monolayer and pore filling mechanism can be observed for the larger pore widths and the clear capillary condensation is observed for the width larger than 1.7 nm.

4.3 Effects of Ni loading on adsorption isotherm

Having seen the effects of pore width on the adsorption isotherm, now we examine how the Ni loading influents the methane and hydrogen storages in activated carbon based catalyst at room temperature. The adsorption isotherms of CH_4 and H_2 at different Ni contents obtained for 0.7 nm width using the GCMC method are shown in Figs. 6 and 7, respectively. The early onset of adsorption isotherm can be observed due to the stronger interaction between nickel and fluid which is similar to that found in the experimental

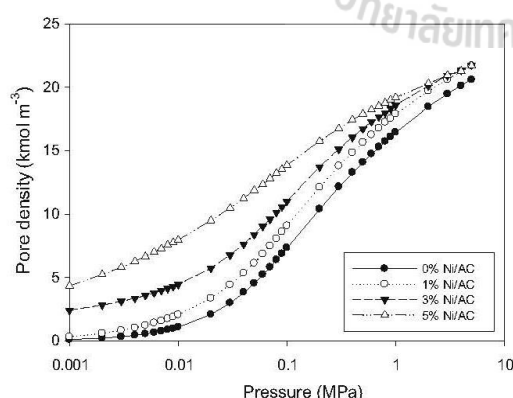


Fig. 6 Adsorption isotherms for CH_4 in slit pore of 0.7 nm width with various nickel loading at 298 K

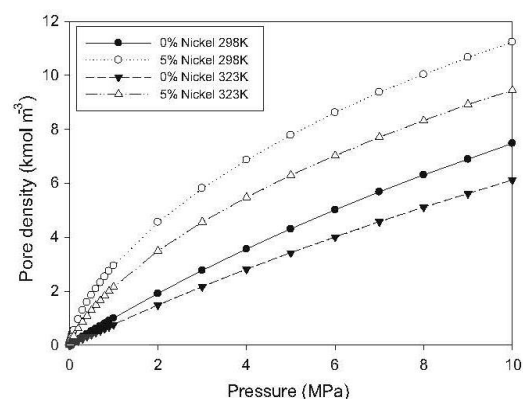


Fig. 7 Adsorption isotherms for H_2 in slit pore of 0.7 nm width with different Ni loadings and temperatures

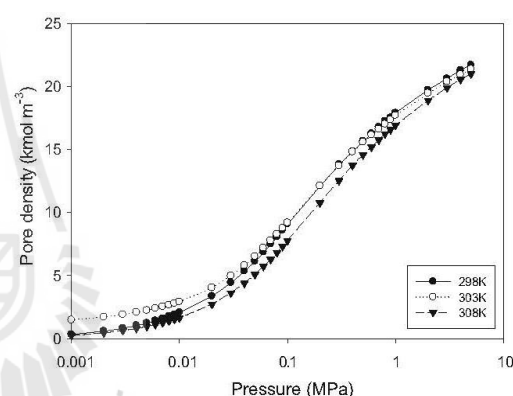


Fig. 8 Adsorption isotherms for CH_4 in slit pore of 0.7 nm width with 1 % nickel loading for various temperatures

study of N_2 adsorption. In the absence of Ni, hydrogen can be adsorbed in small amount of 1.8 kmol/m^3 at 2000 kPa and is increased to 2.6 kmol/m^3 at 3000 kPa. However, in the presence of Ni, the hydrogen adsorption dramatically increases to 5 and 6.5 kmol/m^3 at 2000 and 3000 kPa, respectively, which is greater than the homogeneous AC about 1.5 times.

In the case of CH_4 adsorption, the isotherms at low pressures show the significant effect of Ni loading on the adsorbed amount, however this effect becomes less at higher pressures. For example at pressure 10 kPa, methane adsorption in homogeneous pore is about 1 kmol/m^3 while that in heterogeneous pore with Ni content of 1, 3 and 5 % is 2, 4 and 8 kmol/m^3 , respectively. When the pressure reaches at 3000 kPa, the adsorption capacity for these three heterogeneous pores are closed to 22 kmol/m^3 and that for

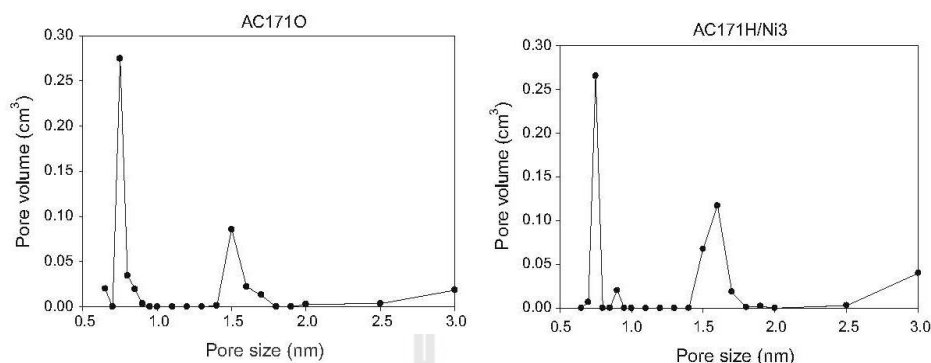


Fig. 9 Pore size distribution obtained for AC1710 and AC171H/Ni3 using the adsorption isotherms of N_2 at 77 K

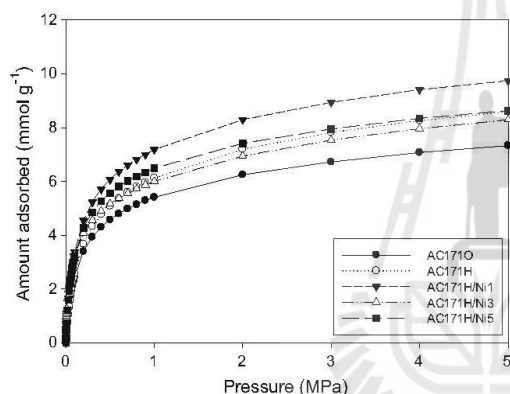


Fig. 10 The predicted adsorption isotherms for methane at 298 K in AC based catalyst with different Ni content

homogeneous pore is about 20 kmol/m^3 . The methane uptake at low pressures for heterogeneous pore is greater than 1 times and it decreases to less than 1 times at higher pressures. It is noted that in the case of simulation study, the methane uptake increases with an increase of Ni loading. This is due to the favorable adsorption of fluid around Ni particle because of the stronger affinity of the metal towards fluid. Therefore, when the concentration of Ni increases, the adsorption isotherm also increases because of the more available stronger energy sites for fluid to interact with. However the simulation results are different from that observed in the experimental data that N_2 and H_2 uptakes decrease with the increase of Ni content as discussed in Sect. 4.1. This may be due to the pore blocking effect which can be observed in the experiment

study (Zieliński et al. 2005; 2007) while this effect is not taken into account in the simulation study.

4.4 Temperature effects on gas adsorption

Now turn to how the temperature effects on the adsorption behavior of methane and hydrogen on carbon based catalyst. The adsorption isotherms for CH_4 at 298, 303 and 308 K in slit pore of 0.7 nm width with Ni loading of 1 % are obtained by using the GCMC method as shown in Fig. 8 while those for H_2 are shown in Fig. 7. The adsorption isotherms show the continuous pore filling of a single layer and this is due to the supercritical fluid behavior of methane and hydrogen at room temperature range. However the adsorption isotherm decreases by increasing temperature which usually observed in the physical adsorption. This is due to that the adsorption is the exothermic process and the adsorbed molecules acquire the greater energy to evaporate. It is noted that in the case of methane adsorption at low coverages (pressures $\leq 0.05 \text{ MPa}$), the methane adsorption at 303 K is greater than that at 298 K while the opposite is true. This may be due to that at 303 K, methane molecules are nucleated around nickel atoms, once cluster are large enough, and then methane molecules enter the pore, following the pore-filling mechanism. However, at 298 K, methane grows across the pore, forming a bridge which prevents methane molecules entering the pore interior. This may be suggested that the rate of formation of methane around nickel atoms in micropore is kinetically controlled. This behaviour is also observed in the adsorption of water in carbonaceous solids (Horikawa and Sakao 2013; Wongkoblap et al. 2013). We will investigate this unusual behaviour with

other different configurations of nickel positions, and will present the results in a future communication.

4.5 Pore size distribution (PSD) analysis

The determination of PSD developed based on GCMC simulations and measured isotherm data proposed by Samios et al. (1997) is used in this study. The set of simulation results are compared against the corresponding experimental isotherm counterpart by using an optimization method. The PSD obtained by using adsorption isotherms of nitrogen at 77 K for AC171O and AC171HNI3 AC are shown in Fig. 9. The total pore volume using the GCMC for AC171O and AC171HNI3 is 0.5075 and 0.5431 cm³/g, respectively, which are similar to that of 0.5134, and 0.5580 cm³/g using the density functional theory (DFT) method for the corresponding carbons. The PSDs derived from N₂ adsorption data are used in the molecular models to predict the adsorption isotherms for methane adsorption in AC based catalysts at 298 K as shown in Fig. 10. The predicted isotherms agree quite well with the experimental data as we can see that the decrease of methane uptake with an increase of nickel concentration, justifying that use of simple adsorbent model to predict the adsorption capacity for methane uptake.

5 Conclusions

The adsorptions of CH₄, H₂ and N₂ in finite-length carbon slit pores in the presence and absence of Ni have been presented in this paper. The adsorption in heterogeneous pore is greater than that in homogeneous pore for both observed in the experimental and simulation studies. The experimental study shows that when Ni content increases the adsorption decreases while the opposite is observed in the simulation study. However the PSDs derived from N₂ adsorption isotherms and the GCMC simulation results can be used to derive the isotherm for methane uptake and good agreement can be observed.

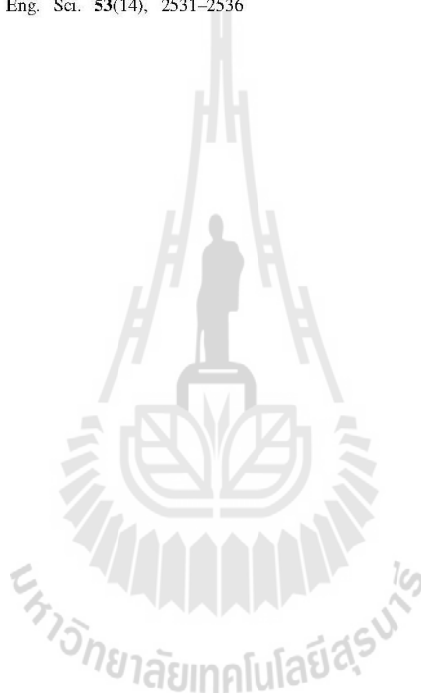
Acknowledgments This work is supported by Suranaree University of Technology via Institute of Research and Development, under the Grant Number 14/2556.

References

- Bottani, E., Bakaev, V.: The grand canonical ensemble monte carlo simulation of nitrogen on graphite. *Langmuir* **10**, 1550–1555 (1994)
- Do, D.D.: *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, New Jersey (1998)
- Frenkel, D., Smit, B.: *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, New York (2002)
- Galasheva, A.E., Polukhin, V.A.: Computer simulation of thin nickel films on single-layer graphene. *Phys. Solid State* **55**(11), 2368–2373 (2013)
- Gu, C., Gao, G.H., Yu, Y.X., Mao, Z.Q.: Simulation study of hydrogen storage in single walled carbon nanotubes. *Int. J. Hydrog. Energy* **26**, 691–696 (2001)
- Hildebrand, F.E., Abeyaratne, R.: An atomistic investigation of the kinetics of detwinning. *J. Mech. Phys. Solids* **56**(4), 1296–1319 (2008)
- Horikawa, T., Sakao, N., Do, D.D.: Effects of temperature on water adsorption on controlled microporous and mesoporous carbonaceous solids. *Carbon* **56**, 183–192 (2013)
- Johnson, J.K., Zollweg, J.A., Gubbins, K.E.: The Lennard-Jones equation of state revisited. *Mol. Phys. J.* **78**(3), 591–618 (1993)
- Jorgensen, W.L., Madura, J.D., Swenson, C.J.: Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638 (1984)
- Lin, Y.Z., Sun, J., Yi, J., Lin, J.D., Chen, H.B., Liao, D.W.: Energetics of chemisorption and conversion of methane on transition metal surfaces. *J. Mol. Struct.* **587**, 63–71 (2002)
- Lueking, A., Yang, R.T.: Hydrogen storage in carbon nanotubes: residual metal content and pretreatment temperature. *AIChE* **49**(6), 1556–1568 (2003)
- Ma, Z.K., Kyotani, T., Liu, Z., Terasaki, O., Tomita, A.: Very high surface area microporous carbon with a three-dimensional nanoscale structure: synthesis and its molecular structure. *Chem. Mater.* **13**, 4413–4415 (2001)
- Mohammadhosseni, A., Boulet, P., Kuchta, B.: Grand canonical monte carlo modeling of hydrogen adsorption on phosphorus-doped open carbon framework. *Adsorption* **19**, 869–877 (2013)
- Murthy, C.S., O'Shea, S.F., McDonald, I.R.: *Mol. Phys.* **50**, 531 (1983)
- Patrick, J.W.: *Porosity in Carbons*. Edward Arnold, London (1995)
- Pollicicchio, A., Maccallini, E., Agostino, R.G., Ciuchi, F., Aloise, A., Giordano, G.: Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications. *Fuel* **104**, 813–821 (2013)
- Ruthven, D.M.: *Principles of Adsorption & Adsorption Process*. Wiley, New York (1984)
- Sadus, R.J.: *Molecular Simulation of Fluids, Theory, Algorithms and Object-Oriented*. Elsevier Science B.V., Amsterdam (1999)
- Samios, S., Stubos, A.K., Kanellopoulos, N.K., Cracknell, R.F., Papadopoulos, G.K., Nicholson, D.: Determination of micropore size distribution from grand canonical monte carlo simulations and experimental CO₂ isotherm data. *Langmuir* **13**, 2795–2802 (1997)
- Shindo, K., Kondo, T., Arakawa, M., Sakurai, Y.: Hydrogen adsorption/desorption properties of mechanically milled activated carbon. *J. Alloys Compd.* **359**, 267–271 (2003)
- Skalny, J., Bodor, E.E., Brunauer, S.: Investigations of a complete pore-structure analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **37**(2), 476–483 (1971)
- Tanaka, H., Kanoh, H., Yudasaka, M., Lijima, S., Kaneko, K.: Quantum effects on hydrogen isotope adsorption on single-wall carbon nanohorns. *J. Am. Chem. Soc.* **127**(20), 7511–7516 (2005)
- Wang, S., Lu, G.Q.: Effects of oxide promoters on metal dispersion and metal-support interactions in Ni catalysts supported on activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 5103–5109 (1997)
- Wang, S., Lu, G.Q.: Effects of acid treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon. *Carbon* **36**, 283–292 (1998)
- Wongkoblap, A., Junpirom, S., Do, D.D.: Adsorption of Lennard-Jones fluids in carbon slit pores of a finite length. A computer simulation study. *Adsorpt. Sci. Technol.* **23**(1), 1–18 (2005)

Adsorption

- Wongkoblap, A., Tangsathitkulchai, C., Klomklang, N., Do, D.D., Ngernyen, Y.: Characterization of single wall carbon nanotubes and activated carbon with water adsorption in finite-length pore models. *Eng. J.* **17**(4), 93–109 (2013)
- Wu, M., Cao, C., Jiang, J.Z.: Light non-metallic atom (B, N, O and F)-doped graphene: a first-principles study. *Nanotechnology* **21**, 505202–505208 (2010)
- Xia, Y., Walker, G.S., Grant, D.M., Mokaya, R.: Hydrogen storage in high surface area carbons: experimental demonstration of the effects of nitrogen doping. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16493–16499 (2009)
- Yang, R.T.: *Adsorbents Fundamentals and Applications*. Wiley, New Jersey (2003)
- Zhou, L., Zhou, Y.: Linearization of adsorption isotherms for high pressure applications. *Chem. Eng. Sci.* **53**(14), 2531–2536 (1998)
- Zhou, L., Zhou, Y., Sun, Y.: Enhanced storage of hydrogen at the temperature of liquid nitrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* **29**, 319–322 (2004a)
- Zhou, L., Zhou, Y., Sun, Y.: A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes. *Int. J. Hydrog. Energy* **29**, 475–479 (2004b)
- Zieliński, M., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., Bettahar, M.M.: Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon. *Catal. Commun.* **6**, 777–783 (2005)
- Zieliński, M., Wojcieszak, R., Monteverdi, S., Mercy, M., Bettahar, M.M.: Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 1024–1032 (2007)



ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24
 "Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"
 จ.เชียงใหม่ 18-19 ธันวาคม 2557



ผลของนิกเกิลต่อการดูดซับแก๊สมีเทนในถ่านกัมมันต์

ภูษงค์ ศรีหรั่ง และ อติชาต วงศ์กอบกลาง*

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา 30000

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน อีเมล atichat@sut.ac.th

บทคัดย่อ

จากปัญหาด้านการใช้พลังงานและปัญหาด้านมลพิษในปัจจุบัน ทำให้นักวิจัยหันมาสนใจพัฒนาสารดูดซับ (adsorbent) เพื่อใช้ในการกักเก็บแก๊สมีเทนเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงในรถยนต์มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเผาไหม้แก๊สมีเทนในเครื่องยนต์ก่อให้เกิดมลพิษที่ปล่อยสู่บรรยากาศน้อยกว่าน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งงานวิจัยด้านการใช้สารดูดซับในการกักเก็บแก๊สมีเทนยังคงเป็นหัวข้อวิจัยที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยทั่วโลก วิธีการกักเก็บมีเทนไว้ในเซลล์เชื้อเพลิงโดยใช้โลหะที่เจือปนด้วยนิกเกิลเป็นหัวข้อวิจัยที่สำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง คะตะลิสต์ส่วนใหญ่ได้พัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนรูป (reforming) จากแก๊สมีเทนไปเป็นสารอินทรีย์อื่นๆ และโลหะที่ใช้เป็นคะตะลิสต์ได้แก่ Pt, Rh, Ru, Ir, Ni and Cu สำหรับในการศึกษาครั้งนี้คะตะลิสต์ที่ใช้ประกอบด้วยถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นฐานและโลหะนิกเกิล (Ni) เป็นตัวช่วยเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องจากพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับของแก๊สมีเทนบนนิกเกิลมีค่าใกล้เคียงกันและไม่สูงมากนัก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์คะตะลิสต์ชนิดนี้ขึ้นมาเพื่อใช้ในการศึกษาการกักเก็บแก๊สมีเทน โดยทำการศึกษามูลของโลหะนิกเกิลบนถ่านกัมมันต์ต่อการดูดซับแก๊สมีเทนด้วยวิธีการสร้างแบบจำลองระดับโมเลกุลโดยวิธีมอนติคาร์โล (Monte Carlo Simulation) และนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการจากการทดลองพบว่านิกเกิลช่วยให้การดูดซับแก๊สมีเทนเริ่มขึ้นที่ความดันต่ำกว่าในกรณีที่มีถ่านกัมมันต์ที่ไม่มีนิกเกิลบนพื้นผิว ทั้งนี้เนื่องจากผลของพลังงานศักย์ระหว่างโลหะกับแก๊สมีเทนที่สูงขึ้นนั่นเอง แต่ปริมาณการดูดซับแก๊สสูงสุดบนถ่านกัมมันต์จะมากกว่าถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิลบนพื้นผิว ทั้งนี้เนื่องจากพื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับแก๊สลดลงจากการแทนที่ของโลหะ

นอกจากนี้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของนิกเกิลบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์มากขึ้นปริมาณการดูดซับสูงสุดของแก๊สมีเทนก็จะลดลงด้วยสุดท้ายได้ทำการศึกษามูลของอุณหภูมิต่อการดูดซับแก๊สมีเทนบนคะตะลิสต์ พบว่าปริมาณการดูดซับ ณ ความดันเดียวกันจะลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : การดูดซับ, ถ่านกัมมันต์, นิกเกิล, มีเทน, แบบจำลองระดับโมเลกุลโดยวิธีมอนติคาร์โล

1. บทนำ

ในปัจจุบันปัญหาด้านพลังงานและภาวะโลกร้อนได้ถูกกล่าวถึงอย่างกว้างขวาง ทำให้นักวิจัย รวมไปถึงโรงงานอุตสาหกรรมได้ทำการวิจัยและพัฒนาพลังงานทางเลือกที่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด และก๊าซธรรมชาติก็เป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่เหมาะสม เนื่องจากมีราคาที่ไม่สูงมาก มลพิษที่เกิดขึ้นหลังจากการเผาไหม้ต่ำ และนอกจากนี้ยังสามารถเกิดได้จากกระบวนการหมักที่เรียกว่าก๊าซชีววมวล (Biogas) และสัดส่วนของสารที่อยู่ภายในก๊าซธรรมชาติมากที่สุดก็คือมีเทน (Methane) ซึ่งทำให้เกิดข้อจำกัดในการใช้งานเนื่องจากการขนส่งที่ยาก เพราะต้องใช้อุณหภูมิที่ต่ำมาก หรือต้องใช้ความดันที่สูงมาก และอีกทางเลือกหนึ่งคือการใช้สารดูดซับ ทำให้สามารถกักเก็บไว้ได้ที่อุณหภูมิที่ไม่ต่ำจนเกินไปและยังใช้ความดันที่ต่ำกว่าอีกด้วย [1, 2]

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาดูดซับที่เหมาะสมต่อการนำมาใช้ในการกักเก็บก๊าซมีเทน และสารดูดซับที่น่าสนใจและเป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวาง ก็คือถ่านกัมมันต์ ด้วยพื้นที่ผิวที่มากกว่าสารดูดซับอื่นๆ จึงทำให้มีการนำถ่านกัมมันต์ไปใช้งานอย่างหลากหลาย แต่การจะนำถ่านกัมมันต์ไปใช้งานนั้น ก็อาจจะได้ประสิทธิภาพที่ยังไม่ดีเท่าที่ควร การปรับปรุงพื้นผิวจึงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการดูดซับได้ เพื่อที่จะทราบถึงกลไกของการดูดซับที่เกิดขึ้นนั้น การสร้างแบบจำลองทางด้าน

ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24
 "Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"
 จ.เชียงใหม่ 18-19 ธันวาคม 2557



โมเลกุล (Molecular simulation) ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถนำมาอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในระดับโมเลกุลได้

ในการศึกษาโดยสร้างแบบจำลองของถ่านกัมมันต์นั้น เนื่องจากถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างที่ซับซ้อน เพื่อให้ง่ายต่อการศึกษาก็ใช้แบบจำลองอย่างง่าย โดยกำหนดให้รูพรุนของถ่านกัมมันต์นั้นเป็นรูพรุนแบบช่อง (Slit pore) ด้วยขนาดที่แตกต่างกัน ใช้เพื่ออธิบายกลไกที่เกิดขึ้น โดยที่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์นั้นจะมีนิกเกิลอยู่บนพื้นผิว ซึ่งนิกเกิลนั้นจะช่วยให้เกิดการดูดซับได้ดีขึ้น แต่ถ้ามีปริมาณมากเกินไป ก็จะส่งผลให้เกิดการดูดซับน้อยลงได้เช่นกัน [3] ดังนั้นการใช้แบบจำลองจึงช่วยให้ทราบถึงปริมาณของนิกเกิลที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดการดูดซับได้มากที่สุด เพื่อนำไปใช้ในการทดลองจริงในห้องปฏิบัติการต่อไป

2. วิธีการทดลอง

ใช้หลักการของ Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) สำหรับแบบจำลองการดูดซับก๊าซในรูพรุนแบบช่อง (Slit pore) โดยมีรายละเอียดของแบบจำลองดังต่อไปนี้

2.1 รูปแบบของก๊าซมีเทน

รูปแบบของก๊าซมีเทนที่ใช้ในงานวิจัยนี้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมและไม่มีขั้ว ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองของ 1-center Lennard-Jones (LJ) พารามิเตอร์สำหรับใช้ในการจำลองโมเลกุลของมีเทนและโลหะนิกเกิลแสดงไว้ในตารางที่ 1 เมื่อจำลองการดูดซับนั้น จะต้องมีการคำนวณแรงกระทำระหว่างโมเลกุลโดยพิจารณาจากจุดศูนย์กลางของทั้งสองโมเลกุล ซึ่งสามารถคำนวณหาได้โดยใช้สมการของ Lennard-Jones 12-6 [4]:

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

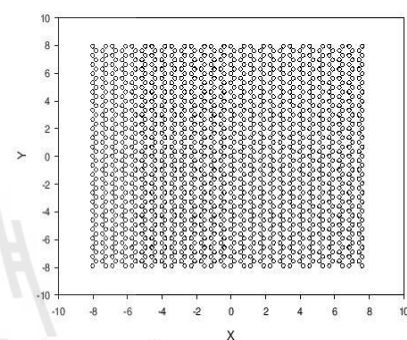
เมื่อ r คือระยะห่างระหว่างโมเลกุลทั้งสอง σ_{ij} คือเส้นผ่านศูนย์กลางที่ทำให้ทั้งสองโมเลกุลนี้ชนกัน (collision diameter) สำหรับมีเทนจะมีค่าเท่ากับ 0.373 nm และ ϵ_{ij} คือพลังงานต่ำสุดที่ทำให้โมเลกุลทั้งสองอยู่ร่วมกันได้อย่างเสถียร (Energy well depth) โดยมีมีเทนจะมีค่า $\epsilon_{ij}/k_B = 148.0$ K [5]

2.2 รูปแบบของพื้นผิวถ่านกัมมันต์

แบบจำลองของพื้นผิวถ่านกัมมันต์นั้นจะใช้รูพรุนแบบช่อง และมีความยาวจำกัด โดยผนังของรูพรุนจะขนานกันและตั้งฉากกับแกน z โดยที่ผนังแต่ละด้านจะมีโครงสร้างเป็นแผ่นแกรไฟต์ 3 แผ่นซ้อนกันโดยมีระยะห่างระหว่างแต่ละแผ่นคือ 0.3354 nm และแผ่นแกรไฟต์แต่ละแผ่นจะประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนจัดเรียงตัวกันเป็นวงแหวนซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน 6 อะตอมโดยมีระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมเท่ากับ 0.142 nm และมีขนาด

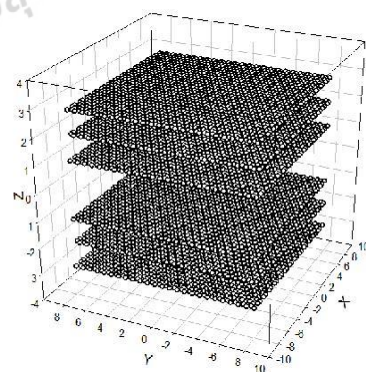
ของรูพรุนเท่ากับ H จำลองขนาดของรูพรุนตั้งแต่ 0.8 nm ถึง 3 nm ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 และ 2 สำหรับค่าพารามิเตอร์ของคาร์บอนได้แก่ เส้นผ่านศูนย์กลางคือ 0.34 nm และค่าพลังงานต่ำสุดที่สารจะอยู่ร่วมกันได้อย่างเสถียรคือ 28.0 K [4]

การปรับปรุงพื้นผิวถ่านกัมมันต์จะใช้โลหะทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์ ซึ่งโลหะที่เป็นคะตะลิสต์นั้นมีหลายตัว ในการศึกษาครั้งนี้จะใช้นิกเกิล (Ni) เนื่องจากมีพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับใกล้เคียงกัน ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการดูดซับได้มากขึ้น และเกิดการคายซับได้ไม่ยากจนเกินไป



รูปที่ 1 แบบจำลองพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

การเติมหมู่โลหะนิกเกิลบนพื้นผิวนั้น จะจำลองโดยการเพิ่มอะตอมของนิกเกิลที่บริเวณปากทางเข้าของรูพรุน โดยมีระยะห่างจากอะตอมของคาร์บอนตามแกน z คือ 0.22 nm และตั้งฉากกับแผ่นแกรไฟต์ โดยมีค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ได้แก่ เส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.252 nm และมีค่า ϵ_{ij}/k_B เท่ากับ 7.5 K [5]



รูปที่ 2 กล่องจำลอง (Simulation box)

ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24
 "Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"
 จ.เชียงใหม่ 18-19 ธันวาคม 2557

ตารางที่ 1 พารามิเตอร์ที่จำเป็นในการสร้างแบบจำลอง

atom	Collision diameter (nm)	ε/k_B (K)
C	0.34	28.0
CH ₄	0.373	148.0
Ni	0.252	7.5

2.3 แบบจำลองการดูดซับด้วยคอมพิวเตอร์

GCMC เป็นแบบจำลองที่นิยมใช้ในการจำลองการดูดซับของก๊าซ เนื่องจากมีพารามิเตอร์ต่างๆที่สอดคล้องกับระบบดูดซับจริง อันได้แก่ อุณหภูมิ ปริมาตรของระบบ และความดัน (ที่คำนวณมาจากค่าพลังงานศักย์เคมี) ซึ่งเมื่อถึงจุดสมดุลนั้น ค่าศักย์เคมีระหว่างเฟสของก๊าซในระบบและเฟสของของแข็งที่เกิดการดูดซับจะมีค่าเท่ากัน จึงสามารถหาไอโซเทิร์ม (Isotherm) ของการดูดซับได้ ในแต่ละจุดของไอโซเทิร์มนั้นจะมีการจำลองการดูดซับทั้งสิ้น 5,000 รอบ โดยแต่ละรอบจะมีการเคลื่อนที่แบบสุ่มเกิดขึ้น 1,000 ครั้งซึ่งประกอบไปด้วย การเปลี่ยนตำแหน่ง (Displacement move) การเติมโมเลกุลเข้าไป (Insertion) และการกำจัดโมเลกุลออก (Deletion) ด้วยความน่าจะเป็นที่เท่ากัน เริ่มจำลองตั้งแต่ไม่มีโมเลกุลภายในกล่องของแบบจำลองเลย จนกระทั่งถึงจุดสมดุลที่จำนวนของโมเลกุลในกล่องไม่มีการเปลี่ยนแปลง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ยเพื่อนำไปสร้างไอโซเทิร์มของการดูดซับต่อไป

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

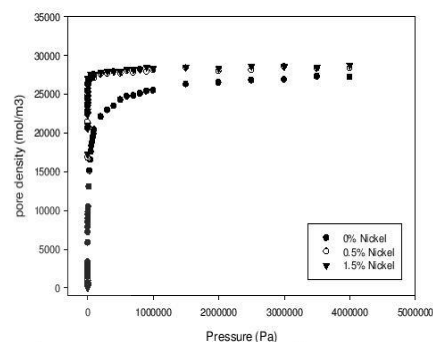
ในบทความนี้เป็นการศึกษาการดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์ซึ่งมีนิกลอยอยู่บนพื้นผิวในปริมาณต่างๆกันโดยใช้แบบจำลองการดูดซับระดับโมเลกุลมอนติคาร์โล ในหัวข้อที่ 3.1 จะเป็นการวิเคราะห์ผลของปริมาณนิกลอยต่อการดูดซับก๊าซมีเทน ที่อุณหภูมิ 278 K และในหัวข้อที่ 3.2 จะแสดงผลของขนาดรูพรุนต่อการดูดซับก๊าซมีเทน และสุดท้ายในส่วนที่ 3.3 จะแสดงผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกลอย

3.1 ผลของปริมาณนิกลอยต่อการดูดซับก๊าซมีเทน

รูปที่ 3 แสดงถึงไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สมีเทนในถ่านกัมมันต์ซึ่งมีปริมาณของนิกลอยบนพื้นผิวต่างๆ กัน ซึ่งได้จากแบบจำลองมอนติคาร์โลของรูพรุนขนาด 1.5 nm ที่อุณหภูมิ 278K พบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับก็เพิ่มขึ้นด้วย จากนั้นจะเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆจนกระทั่งค่อนข้างคงที่ที่สภาวะอิ่มตัว อย่างไรก็ตามจะสังเกตเห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวด้วยนิกลอยนั้น จะส่งผลให้เกิดการดูดซับได้ในปริมาณที่มากกว่าถ่านกัมมันต์ที่ไม่มีนิกลอยบนพื้นผิวที่ความดันเดียวกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของนิกลอยเป็น 1.5% โดยน้ำหนักนั้น จะพบว่าความสามารถในการดูดซับไม่แตกต่างจากปริมาณนิกลอยน้อยกว่าที่ 0.5% ดังนั้นในการศึกษาต่อจากนี้ไปจึงเลือกใช้ปริมาณนิกลอย 0.5% เป็น



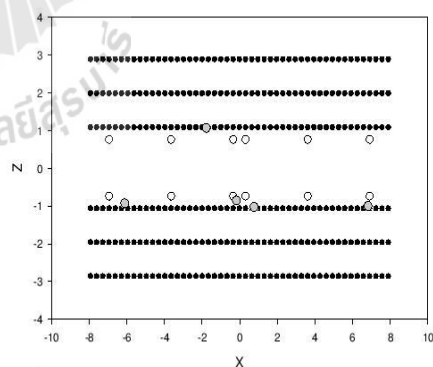
กรณีศึกษาเพื่อหาผลของขนาดรูพรุนและอุณหภูมิต่อการดูดซับแก๊สมีเทน



รูปที่ 3 ไอโซเทิร์มการดูดซับของก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิ 278 K

ขนาดรูพรุน 1.5 nm ที่ปริมาณนิกลอย 0%, 0.5% และ 1.5%

ปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้นนั้นเนื่องมาจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของมีเทนกับโลหะนิกลอยที่มากขึ้นบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ซึ่งสอดคล้องกับ snap shot ที่แสดงไว้ในรูปที่ 4 โดยสัญลักษณ์วงกลมสีดำแทนอะตอมของคาร์บอน ส่วนวงกลมสีเทาแทนอะตอมของนิกลอย และวงกลมสีขาวแทนโมเลกุลของมีเทน จากรูปแสดงถึงการดูดซับแก๊สมีเทนบนถ่านกัมมันต์ที่มีความกว้างของรูพรุนขนาด 1.5nm และมีความดัน 40Pa ซึ่งเป็นความดันที่ต่ำ จะพบว่าเกิดการดูดซับที่บริเวณที่มีอะตอมของนิกลอยก่อน



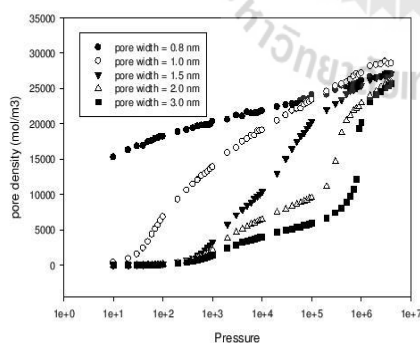
รูปที่ 4 Snap shot การดูดซับมีเทนในรูพรุนแบบช่อง

3.2 ผลของขนาดรูพรุนต่อการดูดซับ

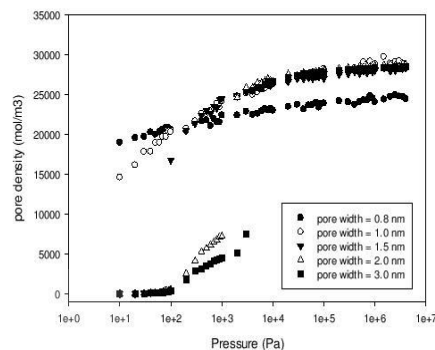
ความสัมพันธ์ของปริมาณการดูดซับมีเทนบนถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ปรับสภาพพื้นผิวและถ่านกัมมันต์ที่มีนิกลอย 0.5% บนพื้นผิวกับความดันเมื่อขนาดของรูพรุนแตกต่างกันได้แสดงไว้ในรูปที่ 5 และ 6 ตามลำดับ เพื่อศึกษาถึงผลของขนาดของรูพรุนต่อการดูดซับของแก๊สมีเทนบนถ่านกัมมันต์ ซึ่งจะพบว่าที่ความดันต่ำๆ

ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24
 "Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"
 จ.เชียงใหม่ 18-19 ธันวาคม 2557

ปริมาณการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กจะมากกว่าในรูพรุนขนาดใหญ่ เนื่องจากระยะห่างระหว่างผนังทั้งสองด้านของถ่านกัมมันต์มีค่าน้อย ดังนั้นจึงส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับพื้นผิวของคาร์บอนและนิกเกิลสำหรับรูพรุนขนาดเล็กจะมีค่ามากกว่ารูพรุนขนาดใหญ่ การดูดซับภายในรูพรุนขนาดเล็กกว่า 1.5nm ลักษณะของเส้นไอโซเทิร์มจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆและต่อเนื่อง ซึ่งจะเป็นกลไกการดูดซับแบบค่อยๆเติมเต็มเข้าไปในรูพรุน (pore filling) ในขณะที่รูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นลักษณะของเส้นไอโซเทิร์มจะค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆเนื่องจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นชั้นๆจนนำไปตามความยาวของแผ่นแกรไฟต์ที่เป็นผนังของรูพรุน (layering and pore filling) จากนั้นจะสังเกตเห็นว่าเส้นกราฟจะเปลี่ยนแปลงความชันอย่างรวดเร็วขึ้นเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟสจากเฟสแก๊สไปเป็นเฟสของเหลวซึ่งเป็นปรากฏการณ์ของการควบแน่นในรูพรุนเล็ก (capillary condensation) จากกราฟยังสังเกตพบว่าการดูดซับของเส้นไอโซเทิร์ม (cross isotherm) ระหว่างเส้นไอโซเทิร์มของรูพรุนขนาด 0.8 และ 1.0nm ที่ความดันสูงกว่า 0.5MPa ในกรณีการดูดซับบนถ่านกัมมันต์เนื้อเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากผลการบรรจุหรือจัดเรียงตัวของโมเลกุลของมีเทนในรูพรุน (Packing effect) กล่าวคือขนาดของรูพรุนขนาด 0.8nmสามารถบรรจุโมเลกุลของมีเทนได้เพียงชั้นเดียวเท่านั้นและยังมีที่ว่างซึ่งโมเลกุลไม่สามารถถูกดูดเข้าไปได้ถึงแม้ว่าจะเกิดการดูดซับได้ดีในช่วงแรก ในขณะที่รูพรุนขนาด 1.0nm โมเลกุลของแก๊สมีเทนสามารถจัดเรียงตัวได้ถึงสองชั้นพอดีจึงทำให้ปริมาณการดูดซับที่สภาวะอิ่มตัวมีค่ามากกว่ารูพรุนขนาดเล็ก



รูปที่ 5 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่อุณหภูมิ 278K บนแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวที่รูพรุนต่างๆ

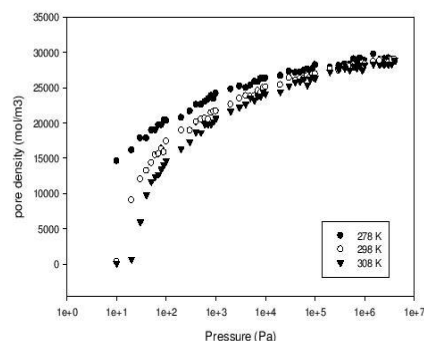


รูปที่ 6 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนที่อุณหภูมิ 278K บนถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณนิกเกิล 0.5% ที่ขนาดรูพรุนต่างๆ

ในขณะที่ถ่านกัมมันต์ที่มีการเติมนิกเกิลนั้นการข้ามกันของเส้นไอโซเทิร์มก็สามารถพบได้ แต่รูพรุนขนาด 0.8nm นั้นจะเกิดการดูดซับที่น้อยกว่าการดูดซับในรูพรุนขนาดใหญ่ และยังพบว่าการดูดซับที่น้อยกว่าถ่านกัมมันต์ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวอีกด้วย ทั้งนี้เนื่องจากการเติมนิกเกิลลงไปส่งผลให้นิกเกิลบางส่วนไปปิดกั้นทางแพร่ผ่านของแก๊สเข้าไปในรูพรุน ทำให้พื้นที่การดูดซับมีค่าลดลงส่งผลให้เกิดการดูดซับลดลงไปด้วย

3.3 ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับแก๊สมีเทน

รูปที่ 7 แสดงเส้นไอโซเทิร์มการดูดซับมีเทนในรูพรุนขนาด 1.5nm ซึ่งมีปริมาณนิกเกิลอยู่บนพื้นผิว 0.5% ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อพิจารณาจากความดันเดียวกัน จะพบว่าที่อุณหภูมิ 278K นั้นจะเกิดการดูดซับมากที่สุด และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณการดูดซับก็จะน้อยลงซึ่งมีพฤติกรรมเหมือนกับการดูดซับมีเทนบนถ่านกัมมันต์ที่ไม่ใส่โลหะบนพื้นผิว ทั้งนี้เนื่องจากการดูดซับมีเทนบนถ่านกัมมันต์เป็นกระบวนการดูดซับทางกายภาพและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นจึงส่งผลให้เกิดการดูดซับได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 7 ไอโซเทิร์มการดูดซับของมีเทนในรูพรุนขนาด 1.5nm ที่มีปริมาณนิกเกิล 0.5% ที่อุณหภูมิต่างๆ

ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24
 "Changes: Cleaner Energy, Leaner Processes, Better Living"
 จ.เชียงใหม่ 18-19 ธันวาคม 2557



4. สรุปผลการทดลอง

การดูดซับมีเทนนั้นจะเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ การเติมโลหะนิกเกิลเข้าไปบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์นั้นจะช่วยให้เกิดการดูดซับได้เร็วขึ้นที่ความดันต่ำๆ แต่เมื่อความดันสูงขึ้นปริมาณการดูดซับอาจจะน้อยลงได้เนื่องจากนิกเกิลทำให้พื้นที่ในการดูดซับน้อยลงสำหรับรูพรุนขนาดเล็ก โมเลกุลมีเทนจะถูกดูดซับที่บริเวณนิกเกิลก่อน สำหรับการศึกษาครั้งนี้พบว่าขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัยนี้คือที่ 1.0nm

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณกองทุนสนับสนุนการวิจัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้การสนับสนุนด้านการเงินสำหรับงานวิจัยนี้ และทางสถาบันวิจัยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีสำหรับการนำเสนอผลงานในครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Zhou Y, Wang Y, Chen H, Zhou L. Methane storage in wet activated carbon: studies on the charging/discharging process, Carbon, 43, 2005, 2007-2012.
- [2] Alfonso Policicchio, Enrico Maccallini, Raffaele Giuseppe Agostino, Federica Ciuchi, Alfredo Aloise, Girolamo Giordano. Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications, Fuel, 104, 2013, 813-821.
- [3] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. Hydrogen storage on nickel catalysts supported on amorphous activated carbon, Catalysis Communications, 6, 2005, 777-783.
- [4] D.D. Do, H.D. Do. Pore characterization of Carbonaceous Materials by DFT and GCMC: A Review, Adsorption Science and Technology Journal, 21, 2003, 269-302.
- [5] Todd R. Zeidler, Mark D. Allendorf, Jeffery A. Greathouse. Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Low-Pressure Methane Adsorption in Nanoporous Framework Materials for Sensing Applications, J. Phys. Chem. C, 116(5), 2012, 3492-3502.

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณที่เกี่ยวข้อง



วิธีการคำนวณปริมาณนิกเกิลที่ต้องใช้ในกระบวนการเติมหมู่โลหะนิกเกิล

ตารางที่ 1x มวลโมเลกุลของสารต่างๆที่เกี่ยวข้อง

Component	มวลโมเลกุล (MW) g/mol	ที่มา
Nickel	58.6934	Pubchem Open chemistry database
Nickel Nitrate Hexahydrate	290.79488	
Carbon	12.0107	

ให้ปริมาณของ Activated carbon เป็น 5 กรัม ต้องการตัวอย่างที่มีปริมาณนิกเกิล 5% โดยน้ำหนัก

ปริมาณนิกเกิลที่ต้องใช้ คำนวณได้จาก $\text{Weight}_{\text{AC}} \times \text{Nickel loading}$

$$(5g)(0.05) = 0.25g$$

ปริมาณ Nickel nitrate hexahydrate ที่ต้องใช้คำนวณได้จาก $\frac{MW_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{MW_{\text{Nickel}}} \times \text{ปริมาณนิกเกิล}$

$$\frac{290.79488}{58.6934} \times 0.25g = 1.2386g$$

ดังนั้น ปริมาณของ Nickel nitrate hexahydrate ที่ต้องใช้ในถ่านกัมมันต์ 5 กรัม คือ 1.2386 กรัม

ตารางที่ 2x ปริมาณของ Nickel nitrate hexahydrate ที่ต้องใช้ในถ่านกัมมันต์ 5 กรัม

ปริมาณนิกเกิล (Nickel loading)	ปริมาณ Nickel nitrate hexahydrate (กรัม)
1%	0.2477
3%	0.7432
5%	1.2386

ประวัติผู้เขียน

นายภูซงค์ ศรีหลัง เกิดเมื่อวันที่ 19 พฤศจิกายน พ.ศ. 2531 ณ จังหวัดมหาสารคาม สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้นที่โรงเรียนจุฬาภรณราชวิทยาลัย มุกดาหาร จังหวัดมุกดาหาร ระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียนนาแกสามัคคีวิทยา จังหวัดนครพนม เริ่มเข้าศึกษาในระดับ ปริญญาตรี เมื่อปีการศึกษา 2550 ในสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีสุรนารี จังหวัดนครราชสีมา ภายหลังสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรี ได้เข้าศึกษาต่อ ระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีในปีการศึกษา 2555

ในระหว่างที่ศึกษาได้มีการนำเสนอผลงานในหัวข้อ The effect of temperature on adsorption of water in activated carbon และ the effect of nickel on adsorption of methane in activated carbon มีการตีพิมพ์ผลงานในวารสารวิชาการในหัวข้อ Computer simulation study for methane and hydrogen adsorption on activated carbon based catalyst

