



บทความวิจัย

บทความจากงานประชุมวิชาการทางวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 26 (TlChE2016)

ผลของหมู่ฟังก์ชันและความขรุขระบนพื้นผิวของแก้วพอร์นต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยวิธีการสร้างแบบจำลองมอนติคาร์โล

ชลธิรา บุญฟุ้ง นิพัทธ์ เกตุประเสริฐ ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย และ อติชาต วงศ์กอบลาภ*
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

*ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0-4422-4490 อีเมล: atichat@us.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2018.01.010

รับเมื่อ 1 มิถุนายน 2560 ตอรับเมื่อ 30 สิงหาคม 2560 เผยแพร่ออนไลน์ 12 มกราคม 2561

© 2018 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ด้วยแก้วพอร์น โดยใช้วิธีการสร้างแบบจำลองระดับโมเลกุลด้วยวิธีมอนติคาร์โล (Monte Carlo) โดยจำลองการดูดซับแก๊สที่มีขนาดรูพอร์นระหว่าง 10 ถึง 60 Å ที่อุณหภูมิ 283 K จนถึงความดันสูงสุด 4500 kPa เพื่อศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันที่มีผลต่อพฤติกรรมการดูดซับแก๊สภายในรูพอร์น โครงสร้างแก้วพอร์นจะถูกจำลองให้มีผนังสองด้านขนานกันและมีระยะห่างระหว่างผนังทั้งสองเท่ากับความกว้างของรูพอร์น แต่ละโมเลกุลของผลึกซิลิโคนเตตระออกไซด์ (SiO_2) บนผนังจะจัดเรียงตัวกันแบบเตตระฮีดรอลซึ่งอาจจะปรากฏหมู่ฟังก์ชันหรือไม่มีหมู่ฟังก์ชัน ผลการทดลองพบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สที่ความดันต่ำจะมีปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นหมู่ฟังก์ชันไม่มีผลต่อการดูดซับ CO_2 ในขณะที่พื้นผิวขรุขระจะช่วยให้การดูดซับแก๊สเริ่มเกิดขึ้นที่ความดันต่ำกว่า

คำสำคัญ: การดูดซับ, แก้วพอร์น, คาร์บอนไดออกไซด์, มอนติคาร์โล, หมู่ฟังก์ชัน

การอ้างอิงบทความ: ชลธิรา บุญฟุ้ง นิพัทธ์ เกตุประเสริฐ ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย และ อติชาต วงศ์กอบลาภ, “ผลของหมู่ฟังก์ชันและความขรุขระบนพื้นผิวของแก้วพอร์นต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยวิธีการสร้างแบบจำลองมอนติคาร์โล,” วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปีที่ 28, ฉบับที่ 1, หน้า 113–121, ม.ค.-มี.ค. 2561.

Effects of Functional Group and Surface Roughness on Adsorption of Carbon Dioxide in Porous Glass by Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study

Chontira Boonfung, Niphat Ketprasoet, Chaiyot Tangsathitkulchai and Atichat Wongkoblalp*

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

*Corresponding Author, Tel. 0-4422-4490, E-mail: atichat@sut.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2018.01.010

Received 1 June 2017; Accepted 30 August 2017; Published online: 12 January 2018

© 2018 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

Abstract

Adsorption of carbon dioxide in porous glass with different widths varying from 10-60 Å at 283 K are studied in this research using Monte Carlo simulation method. The molecular model of porous glass is assumed to be composed of SiO₄ crystal and the atoms in it are laid in different planes. Two layers of crystal are parallel and perpendicular to the z-axis, the distance between these crystal layers is defined as the pore width (H). The porous glass surfaces are contained either functional groups or defects, it is found that the adsorption increases rapidly at low pressures and then it gradually increases with pressure. The functional groups show insignificant effect on adsorption isotherm, while an early onset in adsorption isotherm is observed in the case of surface roughness.

Keywords: Adsorption, Carbon Dioxide, Functional Group, Monte Carlo Simulation, Porous Glass

Please cite this article as: C. Boonfung, N. Ketprasoet, C. Tangsathitkulchai, and A. Wongkoblal, "Effects of functional group and surface roughness on adsorption of carbon dioxide in porous glass by grand canonical Monte Carlo simulation study," *The Journal of KMUTNB*, vol. 28, no. 1, pp. 113–121, Jan.–Mar. 2018 (in Thai).

1. บทนำ

หนึ่งในความสนใจที่นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรได้ให้ความสนใจในขณะนี้ก็คือ การพัฒนาสารดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากอุตสาหกรรมเพื่อให้ปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยสู่บรรยากาศลดลงซึ่งจะช่วยลดสภาวะโลกร้อนหรือสภาวะเรือนกระจกนั่นเอง แก้วพรุนนับว่าเป็นวัสดุดูดซับที่น่าสนใจชนิดหนึ่ง เพราะว่าเป็นวัสดุที่มีความต้านทานต่อความร้อนสูง ความต้านทานทางกลสูง และมีเสถียรภาพต่อการเปลี่ยนแปลงทางเคมี การศึกษานี้ได้นำแบบจำลองแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo; GCMC) มาใช้ในการอธิบายถึงกลไกของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายในแก้วพรุนที่มีและไม่มีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว รวมถึงพื้นผิวที่ขรุขระ เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาสารดูดซับต่อไป

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวอย่างของแก๊สเรือนกระจกและองค์ประกอบของแก๊สที่ปล่อยจากโรงงานอุตสาหกรรมที่มีผลต่อภาวะโลกร้อน การศึกษานี้จึงอาจเป็นแนวทางหนึ่งในการปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุแก้วพรุนเพื่อใช้ในการดูดซับแก๊สเรือนกระจก

2. วิธีการวิจัย

ในส่วนนี้อธิบายถึงวิธีการจำลองระดับโมเลกุลด้วยวิธีมอนติคาร์โล เพื่อศึกษาการจำลองการดูดซับ CO_2 ในแบบจำลองแก้วพรุน โมเลกุลของ CO_2 ถูกจำลองให้มีโครงสร้างแบบเส้นตรงประกอบด้วยศูนย์กลางของแต่ละอะตอม 3 ศูนย์กลาง (3-centered Lennard Jones) และมีขั้วคู่ที่อะตอมออกซิเจนด้วย เป็นแบบจำลองที่เสนอโดย Harris and Yung [1] พลังงานระหว่างโมเลกุลสามารถคำนวณได้โดยสมการ Lennard-Jones [2] แบบจำลองของวัสดุแก้วพรุนสมมติให้ผนังทั้งสองด้านของรูพรุนของแก้วขนานกัน โดยที่ผนังแต่ละด้านจะจัดเรียงตัวตามโครงสร้างผลึกของซิลิคอนเตตระออกไซด์ (SiO_2) มีซิลิคอนอะตอมเป็นจุดศูนย์กลางของโครงสร้างและถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนสี่อะตอมทั้ง 4 มุมของทรงสี่หน้ากระจายตัวบนผนังของของแข็งและมีประจุเป็นลบ ในขณะที่ซิลิคอนอะตอมมีประจุเป็นบวก ระยะห่างระหว่างออกซิเจนอะตอม เท่ากับ 3.06 Å และมีมุมระหว่าง

O-Si-O เป็น 147° [3] ในขณะที่หมู่ฟังก์ชันที่ใช้คือหมู่ OH การจำลองระดับโมเลกุลที่ใช้ในการศึกษานี้คือวิธีการ GCMC [4] โดยกำหนดปริมาตรของแบบจำลองเป็นขนาดของรูพรุน (Pore Volume) ความดันหรือค่าศักย์เคมี (Chemical Potential) และอุณหภูมิ (Temperature) เพื่อที่จะหาสมมูลของการดูดซับที่ความดันหนึ่งๆ

2.1 รูปแบบของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

รูปร่างของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษานี้ถูกจำลองให้มีโครงสร้างแบบเส้นตรงประกอบด้วยศูนย์กลางของแต่ละอะตอม 3 ศูนย์กลาง (3-centered Lennard Jones) และมีขั้วคู่ที่อะตอมออกซิเจนด้วยเป็นแบบจำลองที่เสนอโดย Harris and Yung [1] สำหรับแบบจำลองนี้มีค่าความยาวของพันธะ C-O เท่ากับ 1.16 Å และมุมระหว่างพันธะ O-C-O เท่ากับ 180° ค่าพลังงานระหว่างโมเลกุลสามารถคำนวณได้โดยสมการ Lennard-Jones [2] และพลังงานระหว่างประจุคำนวณจากกฎของคูลอมป์ (Coulomb's Law) ดังแสดงในสมการที่ (1) และ (2) ตามลำดับ ค่าพารามิเตอร์ของโมเลกุลของ CO_2 , SiO_2 และหมู่ฟังก์ชัน OH ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 [3], [4]

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

โดยที่ $r_i - r_j$ คือ ระยะห่างระหว่างโมเลกุลทั้งสอง σ_{ij} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางที่โมเลกุลทั้งสองชนกัน (Collision Diameter) และ ϵ_{ij} คือ พลังงานต่ำสุดที่โมเลกุลทั้งสองจะอยู่กันอย่างเสถียร (Energy Well Depth), k_b คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann สำหรับการศึกษาเมื่อระยะห่างที่เกินกว่า 5 เท่าของเส้นผ่านศูนย์กลางที่โมเลกุลทั้งสองชนกัน ($5\sigma_{ij}$) หรือเรียกว่าค่า Cut Off Radius เมื่อระยะห่างระหว่างอะตอมหรือประจุมากกว่า Cut Off Radius แล้วพลังงานระหว่างอะตอมทั้งสองจะมีค่าเป็นศูนย์ ทั้งนี้จะถูกนำมาใช้เพื่อลดเวลาในการคำนวณแรงกระทำระหว่างโมเลกุล เนื่องจากถ้าระยะห่างระหว่างโมเลกุลมีค่าเกินค่านี้ แล้วจะทำให้แรงกระทำระหว่างโมเลกุลทั้งสองมีค่าน้อยมากจนสามารถ

ตัดทิ้งได้ การคำนวณแรงกระทำระหว่างประจุสามารถคำนวณได้โดยสมการ Coulombs' Law

$$U_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i q_j}{r^{ij}} \quad (2)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ สภาพยอมของสุญญากาศ (Permittivity of Free Space), r^{ij} คือ ระยะห่างระหว่างประจุทั้งสองและ q คือ ประจุของแต่ละอะตอม

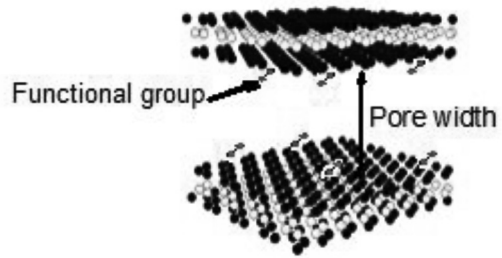
2.2 รูปแบบของวัสดุแก้วพรุน

แก้วพรุนจะถูกจำลองให้ผนังทั้งสองด้านของรูพรุนของแก้วขนานกัน และมีระยะห่างระหว่างผนังทั้งสองด้านเท่ากับความกว้างของรูพรุน (Pore Width) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 โดยที่ผนังแต่ละด้านจะจัดเรียงตัวตามโครงสร้างผลึกของซิลิคอนเตตระออกไซด์ (SiO_2) มีซิลิคอนอะตอมเป็นจุดศูนย์กลางของโครงสร้างและถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนสี่อะตอมทั้ง 4 มุมของทรงสี่หน้ากระจายตัวบนผนังของแข็งและมีประจุเป็นลบ ในขณะที่ซิลิคอนอะตอมมีประจุเป็นบวก ระยะห่างระหว่างออกซิเจนอะตอม เท่ากับ 3.06 Å และมีมุมระหว่าง O-Si-O เป็น 147° [5] ในขณะที่หมู่ฟังก์ชันที่ใช้คือหมู่ OH มีค่าประจุลบเท่ากับ $-0.64e$ และประจุบวกเท่ากับ $+0.45e$ โดยมีมุมระหว่าง O-H เป็น 109.5° [6] และการจำลองระดับโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการศึกษานี้คือวิธีการ Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) [7].

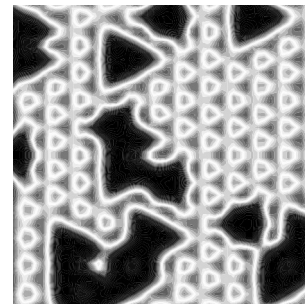
ตารางที่ 1 ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองโมเลกุลของ CO_2 , SiO_2 และ OH [3] และ [4]

Site	ϵ/k_b [K]	σ [Å]	q [e]
C (CO_2)	28.129	2.757	+0.6512
O (CO_2)	80.507	3.033	-0.3256
O (silica)	185.0	2.708	-0.36
Si (silica)	0.0	0.0	+0.18
O (OH)	79.0	3.10	-0.64
H (OH)	30.0	1.30	+0.45

สำหรับแบบจำลองวัสดุแก้วพรุนที่มีพื้นผิวขรุขระจะมีโครงสร้างเหมือนกับแบบจำลองที่ได้กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตาม



รูปที่ 1 แบบจำลองโครงสร้างของวัสดุแก้วพรุนซึ่งจัดเรียงตัวแบบผลึก SiO_2 และมีหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว



รูปที่ 2 แบบจำลองโครงสร้างของวัสดุแก้วพรุนซึ่งพื้นผิวขรุขระ

ในการสร้างผิวขรุขระ โปรแกรมการสร้างแบบจำลองของแข็ง จะทำการสุ่มตั้งอะตอมของซิลิคอนบางตัวออก รวมถึงออกซิเจนที่อยู่รอบซิลิคอนอะตอมนั้นด้วย ทำให้เกิดเป็นหลุมขึ้นบนพื้นผิว จากนั้นทำให้หลุมใหญ่ขึ้นโดยตั้งอะตอมที่อยู่รายล้อมซิลิคอนตัวนั้นออกด้วย ในการทดลองนี้จะให้รัศมีรายล้อมซิลิคอนอะตอม มีค่าเท่ากับ 1.55, 3.1 และ 4.65 Å เพื่อศึกษาถึงขนาดของหลุมของผิวขรุขระต่อการดูดซับแก๊สแบบจำลองผิวขรุขระได้แสดงไว้ในรูปที่ 2 โดยสีน้ำเงินแสดงถึงบริเวณพื้นผิวที่เป็นหลุม และสีเหลืองคือโมเลกุลของผลึก SiO_2

2.3 วิธีการจำลองการดูดซับแก๊สด้วยคอมพิวเตอร์

แบบจำลองแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (GCMC) นิยมใช้ในการจำลองการดูดซับแก๊ส โดยจะกำหนดค่าของอุณหภูมิ ปริมาตรของระบบและความดันหรือค่าศักย์เคมี (Chemical Potential) ของระบบ ซึ่งเมื่อถึงจุดสมดุลระหว่าง

สถานะแก๊สในระบบ (Bulk Phase) และสถานะของการดูดซับในรูพรุน (Adsorbed Phase) ค่าศักย์เคมีของทั้งสองสถานะจะมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจึงสามารถหาไอโซเทิร์มของการดูดซับออกมาได้ โดยแต่ละจุดของไอโซเทิร์มจะเริ่มจำลองตั้งแต่กล่องว่างเปล่าที่ไม่มีโมเลกุลใดเลยไปจนกระทั่งถึงจุดสมดุลที่จำนวนโมเลกุลในกล่องที่จำลอง ไม่มีการเปลี่ยนแปลงหรือเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

ความหนาแน่นของรูพรุน (Pore Density) เฉลี่ยสามารถให้นิยามว่าเป็นสัดส่วนของจำนวนอนุภาคหรือโมเลกุลที่ถูกดูดซับภายในรูพรุนต่อปริมาตรของรูพรุน ดังไว้ในสมการที่ (3) ส่วนความร้อนไอโซสเทอริกสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ (4) ซึ่งสมการนี้เหมาะสมกับการไหลในสถานะต่ำกว่าจุดวิกฤตและแก๊สที่ประพฤติตัวเป็นแก๊สในอุดมคติ สำหรับการไหลของงานนี้เหมาะสมที่จะใช้สมการนี้ในการหาความร้อนไอโซสเทอริก

$$\rho = \frac{N_{inside}}{V_{pore}} \quad (3)$$

$$q_{st} = \frac{\langle U \rangle \cdot \langle N \rangle - \langle U \cdot N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \cdot \langle N \rangle} + k_b \cdot T \quad (4)$$

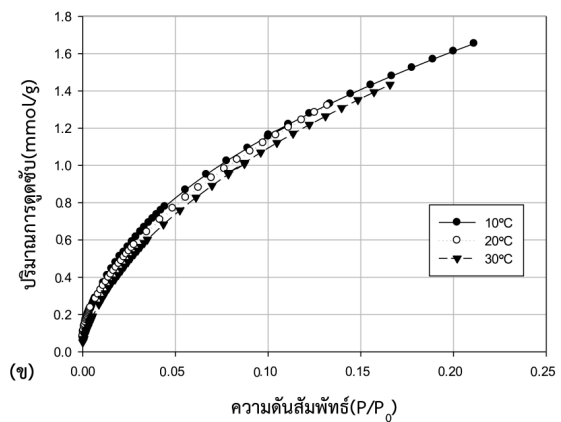
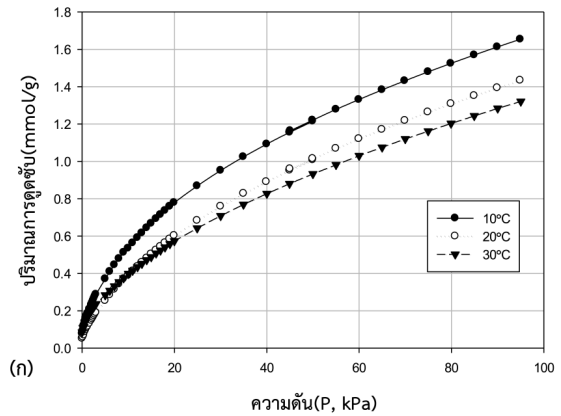
เมื่อ U คือ พลังงานของการจัดเรียง (Energy of Configuration) N คือ จำนวนของอนุภาค (Number of Particle) และเครื่องหมาย $\langle \rangle$ แสดงถึงค่าเฉลี่ย

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทความนี้เริ่มจากการแสดงการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ ในห้องปฏิบัติการในหัวข้อที่ 3.1 จากนั้นเป็นการนำเสนอแบบจำลองการดูดซับระดับโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์โดยศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันในหัวข้อที่ 3.2 สำหรับในหัวข้อที่ 3.3 จะแสดงผลการศึกษาการดูดซับบนแบบจำลองที่มีพื้นผิวแบบขรุขระ การเปรียบเทียบผลการทดลองในห้องปฏิบัติการและผลการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ได้แสดงไว้ในหัวข้อที่ 3.4

3.1 การดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในห้องปฏิบัติการ

ไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

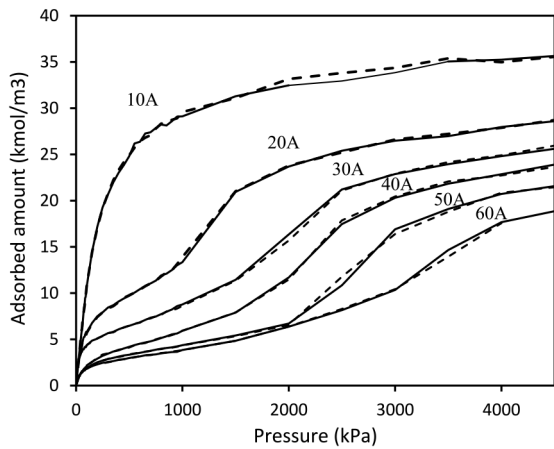


รูปที่ 3 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊ส CO₂ บนวัสดุแก้วพรุนสังเคราะห์จากแก้วลอย ที่อุณหภูมิต่างๆ

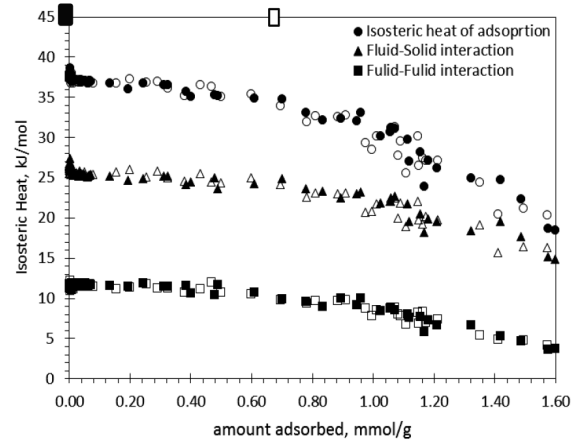
บนวัสดุแก้วพรุนที่อุณหภูมิ 10, 20 และ 30°C แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับกับความดันสัมบูรณ์ (P) และความดันสัมพันธ์ (P/P₀) ในรูปที่ 3 (ก) และ 3 (ข) ตามลำดับ พบว่าที่ความดันต่ำปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ และเมื่ออุณหภูมิของการดูดซับเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับจะลดลง เนื่องจากกระบวนการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุนเป็นกระบวนการคายความร้อนซึ่งมักจะพบได้ในกระบวนการดูดซับทางกายภาพ

3.2 ผลของหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับ CO₂ ด้วยแบบจำลองการดูดซับด้วยคอมพิวเตอร์

ในส่วนนี้จะแสดงไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊ส



รูปที่ 4 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวที่มีหมู่ฟังก์ชันและไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่ 283 K (— ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน - - มีหมู่ฟังก์ชัน)



รูปที่ 5 ความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับ CO₂ ในรูพรุนขนาด 30 Å ที่อุณหภูมิ 283 K โดยใช้แบบจำลอง GCMC ■ ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน □ มีหมู่ฟังก์ชัน

คาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวที่มีหมู่ฟังก์ชันและพื้นผิวที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน ที่รูพรุนขนาดต่างๆ กันโดยใช้แบบจำลอง GCMC เพื่อทำการวิเคราะห์ถึงผลของขนาดของรูพรุนและหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแก้วพรุนที่อุณหภูมิ 283 K โดยพิจารณารูพรุนขนาดตั้งแต่ 10 Å ถึง 60 Å จนไปถึงความดันที่ 4500 kPa ดังแสดงในรูปที่ 4

จากกราฟจะพบได้ว่าที่ความดันต่างๆ ปริมาณการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากโมเลกุลของแก๊สค่อยๆ ถูกดูดซับเข้าไปภายในรูพรุน จากนั้นการเปลี่ยนแปลงการดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ ถัดไป ยกเว้นรูพรุนขนาด 10 Å ไอโซเทิร์มการดูดซับของ CO₂ บนพื้นผิวทั้งสองแบบจะมีพฤติกรรมเหมือนกัน ดังนั้นหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของวัสดุแก้วพรุนไม่มีผลต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจาก SiO₄ และหมู่ฟังก์ชัน OH ต่างก็มีประจุจึงทำให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีขั้วประจุไฟฟ้าเช่นเดียวกัน สามารถเลือกดูดซับได้บนพื้นผิวของวัสดุแก้วพรุนและหมู่ฟังก์ชันได้ดีเหมือนกัน ดังแสดงได้ในความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับที่แสดงไว้ในรูปที่ 5 จากไอโซเทิร์มของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองของแก้วพรุนขนาดต่างๆ กัน พบว่าปริมาณการดูดซับสูงสุดที่ความดันสูงจะมีค่าลดลงเมื่อขนาดของ

รูพรุนมีค่ามากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากผลของการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่แตกต่างกันในรูพรุน (Packing Effects) จึงทำให้ความหนาแน่นของแต่ละรูพรุนที่ปริมาณการดูดซับสูงสุดแตกต่างกัน โดยที่ขนาดมากกว่า 10 Å จะสามารถจัดเรียงแบบชั้นเดียว (Mono Layer) ตลอดผนังของรูพรุนและจากนั้นจะทำการเรียงตัวเป็นชั้นๆ แต่ยังไม่ถึงสภาวะเกิดการควบแน่น (Capillary Condensation) โมเลกุลของแก๊สจึงยังไม่ได้อัดแน่นในรูพรุน

รูปที่ 5 แสดงค่าความร้อนไอโซสเทอริกการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ขนาดรูพรุน 30 Å ที่อุณหภูมิ 283 K ซึ่งพบว่าความร้อนไอโซสเทอริกจะมีค่าสูงในช่วงแรกแล้วหลังจากนั้นจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากแรงกระทำที่มากระหว่างโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับพื้นผิวของแก้วพรุนซึ่งประกอบด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์และแรงดึงดูดระหว่างประจุ เมื่อปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นแรงผลักดันระหว่างโมเลกุลของ CO₂ ก็จะมากขึ้นจึงส่งผลให้พลังงานการดูดซับของระบบโดยเฉลี่ยลดลงด้วย จากนั้นความร้อนไอโซสเทอริกจะลดลงอย่างช้าๆ เมื่อการดูดซับเพิ่มมากขึ้นอีกทั้งนี้เนื่องจากผลของโมเมนต์ความเป็นขั้ว (Quadrupole Moment) ของ CO₂ ซึ่งมีค่ามาก (-13.71x10⁴⁰ C-m²) จึงทำให้การดูดซับ

ระหว่างแก๊สกับพื้นผิวของแก้วพรุนอันเนื่องมาจากแรงดึงดูดระหว่างประจุมีค่ามากขึ้น

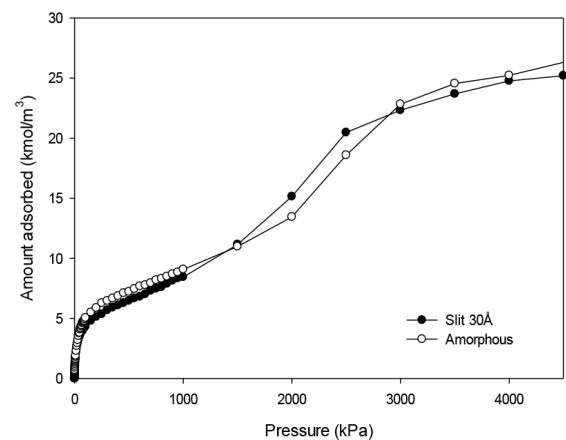
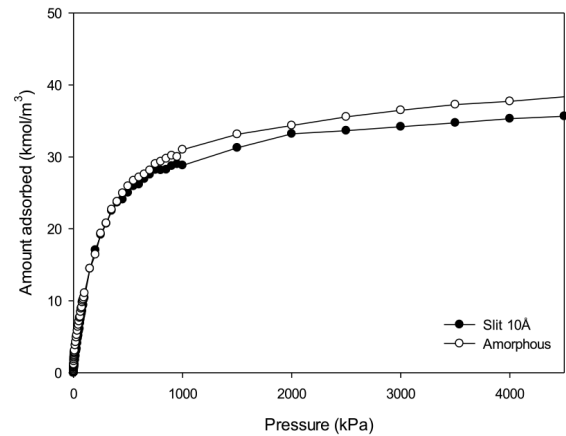
3.3 ผลของผิวขรุขระต่อการดูดซับ CO_2 ด้วยแบบจำลองการดูดซับด้วยคอมพิวเตอร์

รูปที่ 6 แสดงการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ในรูพรุนขนาด 10 Å และ 30 Å เปรียบเทียบระหว่างซิลิกาพรุน ที่มีพื้นผิวเป็นระเบียบกับพื้นผิวขรุขระ พบว่าพื้นผิวขรุขระนั้นสามารถที่จะดูดซับแก๊สได้มากกว่าทั้งรูพรุนขนาดเล็กและรูพรุนขนาดกลาง เนื่องจากพื้นผิวขรุขระนั้นมีพลังงานระหว่างของแข็งกับแก๊สที่มากกว่าพื้นผิวที่เป็นระเบียบ และแก๊สชอบที่จะไปอยู่บริเวณที่เกิดหลุมเกิดขึ้น ทำให้เกิดปรากฏการณ์โมเลกุลแก๊สติดกับดัก (Trapped) ที่ภายในหลุมขนาดที่พอเหมาะ จากนั้นจึงเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของซิลิกาพรุนแบบแผ่นขนาน เมื่อความดันสูงขึ้นถึงจุดหนึ่ง การดูดซับบนพื้นผิวทั้งสองจะไม่แตกต่างกัน

นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาถึงผลของความกว้างของหลุมหรือขนาดของหลุมบนผิวขรุขระ ที่มีต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทำการจำลองให้มีขนาดความกว้างของหลุมเท่ากับ 1.6 Å, 3.10 Å และ 4.65 Å และให้จำนวนของหลุมเท่ากับทั้งสามพื้นผิว พบว่าที่ความดันต่ำพื้นผิวขรุขระที่มีหลุมขนาดต่างๆ กันสามารถที่จะดูดซับแก๊สได้มากกว่าแบบพื้นผิวที่เป็นระเบียบ เนื่องจากความขรุขระทำให้มีจำนวนโมเลกุลของ SiO_4 ที่ล้อมรอบโมเลกุลของแก๊สมากกว่าผิวเรียบ พลังงานบนพื้นผิวขรุขระจึงมีค่ามากกว่าด้วย ทำให้โมเลกุลของแก๊สจึงชอบไปอยู่ในแต่ละหลุมหรือดูดซับที่แต่ละหลุมก่อน แต่เมื่อความดันของการดูดซับเพิ่มขึ้นไปเรื่อยๆ พบว่าความกว้างของหลุมเท่ากับ 3.10 Å สามารถที่จะดูดซับได้มากกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบและพื้นผิวขรุขระที่มีความกว้างขนาดอื่นๆ เนื่องจากความกว้างของหลุมมีขนาดพอเหมาะแก่การที่โมเลกุลของแก๊สจะเข้าไปอยู่ได้พอดี

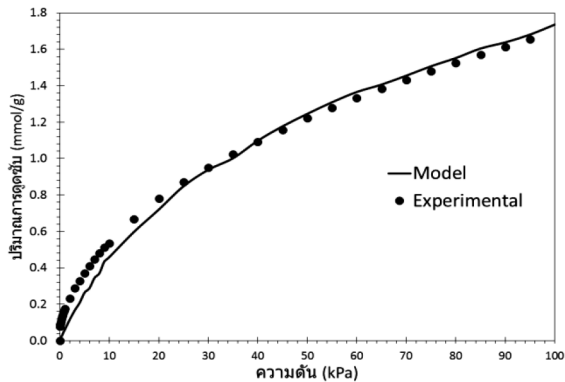
3.4 การเปรียบเทียบผลการดูดซับ CO_2 ในแก้วพรุนด้วยแบบจำลองคอมพิวเตอร์และการทดลองในห้องปฏิบัติการ

จากข้อมูลการทดลองในห้องปฏิบัติการดังแสดงไว้ในรูปที่ 3 และไอโซเทิร์มที่ได้จากการจำลองการดูดซับ



รูปที่ 6 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์บนพื้นผิวที่เรียบและพื้นผิวที่ขรุขระภายในรูพรุนขนาด 10 และ 30 Å

ด้วยแบบจำลองซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 4 ให้ลักษณะของกราฟไอโซเทิร์มการดูดซับที่คล้ายคลึงกัน กล่าวคือไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊ส CO_2 ในแก้วพรุนพบว่าเมื่อความดันเพิ่มขึ้น ปริมาณการดูดซับก็เพิ่มขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงได้นำวิธีการสำหรับการกระจายขนาดของรูพรุน (Pore Size Distribution; PSD) ซึ่งเสนอโดย Samios *et al.* [8] มาใช้ในการเปรียบเทียบผลการดูดซับด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ของ CO_2 ในรูพรุนขนาดต่างๆ กับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ โดยได้ทำการเปรียบเทียบปริมาณการดูดซับที่ละเอียดๆ ที่ความดันเดียวกันด้วยฟังก์ชัน Optimization ในโปรแกรม MATLAB



รูปที่ 7 ไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊ส CO_2 บนวัสดุแก้วพรุนที่ได้จากแบบจำลองและการทดลอง ที่อุณหภูมิ 283 K

รูปที่ 7 แสดงผลการเปรียบเทียบการทดลองการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ ซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีดำ กับไอโซเทิร์มที่ได้จากผลการรวมการดูดซับจากแบบจำลองการดูดซับ (Combined Isotherm) ซึ่งแสดงด้วยเส้นทึบสีดำ พบว่าผลการทดลองมีความสอดคล้องกันดีที่ความดันสูงๆ แต่ในช่วงความดันต่ำนั้น พบว่าผลจากการจำลองโดยแบบจำลองการดูดซับจะมีค่าน้อยกว่าผลจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ ทั้งนี้เนื่องจากในแก้วพรุนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) จึงทำให้พลังงานบนพื้นผิวของแก้วพรุนมีค่าสูงและสามารถดูดซับโมเลกุลของแก๊สได้มากกว่าแบบจำลองคอมพิวเตอร์ที่มีพื้นผิวของแก้วพรุนเป็นแบบผลึกของ SiO_4 แต่อย่างไรก็ตามแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์สามารถช่วยอธิบายปรากฏการณ์การดูดซับของ CO_2 ภายในแก้วพรุนได้เป็นอย่างดี

4. สรุป

จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของ OH บนพื้นผิวของแก้วพรุนเปรียบเทียบกับพื้นผิวที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของแก้วพรุนด้วยวิธีการสร้างแบบจำลองมอนติคาร์โล พบว่าแบบจำลองทั้งสองมีผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ต่างกัน เนื่องจากความมีประจุทั้งของ SiO_4 และ OH หรือปริมาณหมู่ฟังก์ชันมีจำนวน

น้อยเกินไป จึงทำให้ผลการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ไม่มีความแตกต่างกัน ในขณะที่การดูดซับที่ผิวขรุขระการดูดซับจะเกิดขึ้นที่ความดันต่ำกว่าในกรณีที่มีพื้นผิวเรียบเนื่องจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของ SiO_4 บริเวณหลุมกับโมเลกุลของแก๊สมีค่ามากกว่ากรณีพื้นผิวเรียบ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการที่โครงสร้างแบบอสัณฐานของรูพรุน จะสามารถดูดซับโมเลกุลของแก๊สได้ในปริมาณที่มากกว่าพื้นผิวแบบเป็นระเบียบในช่วงความดันต่ำๆ

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสถาบันวิจัยและศูนย์คอมพิวเตอร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับการสนับสนุนทางการเงินและซูเปอร์คอมพิวเตอร์สำหรับการประมวลผลการจำลอง และขอขอบคุณโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษกที่สนับสนุน คปก. รุ่นที่ 12 แก่นางสาวชลธิรา บุญฟุ้ง

เอกสารอ้างอิง

- [1] J. G. Harris and K. H. Yung, “Carbon dioxide’s liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 31, pp. 12021–12024, 1995.
- [2] D. D. Do and H. D. Do, “Pore characterization of carbonaceous materials by DFT and GCMC simulations: A review,” *Adsorption Science & Technology*, vol. 21, no. 5, pp. 389–423, 2003.
- [3] J. P. Jeffrey and J. I. Siepmann, “Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen,” *AIChE Journal*, vol. 47, no.7, pp. 1676–1682, 2001.
- [4] C. M. Tenney and C. M. Lastoskie, “Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in chemically and structurally heterogeneous porous carbons,” *AIChE Journal*, vol. 25, no. 4, pp. 343–354, 2003.



- [5] S. Calero, D. Dubbeldam, R. Krishna, B. Smit, T. J. H. Wlugt, J. F. M. Denayer, J. A. Martens, and T. L. M. Maesen, "Understanding the role of sodium during adsorption: A force field for alkanes in sodium-exchanged faujasites," *Journal of the America Chemical Society*, vol. 126, pp. 11377–11386, 2004.
- [6] Y. Liu and J. Wilcox, "Effects of surface heterogeneity on the adsorption of CO₂ in microporous carbons," *Environmental Science & Technology*, vol. 46, pp. 1940–1947, 2012.
- [7] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., New York: Academic Press, 2002.
- [8] S. Samios, A. K. Stubos, N. K. Kanellopoulos, R. F. Cracknell, G. K. Papadopoulos, and D. Nicholson, "Determination of micropore size distribution from grand canonical monte carlo simulations and experimental CO₂ isotherm data," *Langmuir*, vol. 13, pp. 2795–2802, 1997.

