นิคม กลมเกลี้ยง : ผลกระทบของสัณฐานรูพรุนต่อการดูดซับของของไหลในคาร์บอนที่มีรูพรุน: การศึกษาโดยใช้แบบจำลอง มอนติ คาร์โล (EFFECTS OF PORE MORPHOLOGY ON THE ADSORPTION OF FLUID IN POROUS CARBONS: MONTE CARLO SIMULATION STUDY) อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย, 200 หน้า.

ในวิทยานิพนธ์นี้แสดงถึงผลการศึกษาผลกระทบของสัณฐานรูพรุนต่อพฤติกรรมการดูดซับของของไหลในคาร์บอนที่มีรูพรุนโดยใช้แบบจำลอง มอลติ คาร์โล งานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกได้เป็นสามส่วน โดยที่ส่วนแรก ทำการศึกษาพฤติกรรมการดูดซับของสารอะโรมาติคไฮโดรคาร์บอน ได้แก่ เบนซีน โทลูอีน และไซลีน (BTX) การจำลองแบบแกรนด์คาร์โนนิคัล มอลติ คาร์โล (GCMC) ถูกประยุกต์ใช้เพื่อตรวจสอบการดูดซับของเบนซีนบนแบบจำลองของของแข็งอย่างง่ายของพื้นผิวกราฟีน เพื่อให้เข้าใจถึงผลกระทบของแบบจำลองของของไหลต่าง ๆ ต่อไอโซเทอร์มของการดูดซับ (adsorption isotherm) ซึ่งพบว่า ไอโซเทอร์มของการดูดซับ และความร้อนของการดูดซับ (isosteric heat) ที่ได้จากผลของการจำลองนั้นสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ นอกจากนั้น พบว่า ลำดับสัมพรรคภาพ (affinity) ของการดูดซับในรูพรุนทรงกระบอกเหมือนกันกับกรณีของของพื้นผิว และรูพรุนที่มีรูปทรงเป็นแบบสลิท ลำดับสัมพรรคภาพดังกล่าวคือ เบนซีน น้อยกว่า โทลูอีน และน้อยกว่าไซลีน ตามลำดับ และพบว่ารูปทรงของพื้นผิวไม่มีผลต่อลำดับการบรรจุ (packing) โมเลกุลของของไหล (เบนซีน มากกว่า โทลูอีน และมากกว่าไซลีน ตามลำดับ)

ในส่วนที่สอง รูพรุนที่เชื่อมต่อกันซึ่งมีโครงสร้างและรูปทรงเรขาคณิตแบบต่าง ๆ คือ รูพรุนรูปทรงอย่างง่ายแบบสลิท รูพรุนเดี่ยวรูปทรงแบบสลิทที่ถูกปิดท้ายข้างหนึ่ง รูพรุนแบบรูทั้งสองมีขนาดต่างกันเชื่อมต่อกัน และแบบรูปขวด ได้ถูกจำลองขึ้นเพื่อศึกษาถึงไอโซเทอร์มของการดูดซับ วงรอบฮีสเตอริซิส (hysteresis loop) และการเปลี่ยนสมดุลวัฏภาค (equilibrium phase transition) ของอาร์กอน และเบนซีน โดยใช้การจำลองแบบบิน แกรนด์คาร์โนนิคัล มอลติ คาร์โล (*Bin*-GCMC) เพื่อศึกษาไอโซเทอร์มของการดูดซับและวงรอบฮีสเตอริซิส ในขณะเดียวกันได้ใช้วิธีการที่เรียกว่า ความหนาแน่นกลาง (Mid-Density scheme) เพื่อประยุกต์ใช้ในการหาจุดเปลี่ยนสมดุลวัฏภาคในรูพรุน พบว่า ปรากฏการณ์ยับยั้งรูพรุน (pore blocking) และการเกิดโพรงในรูพรุน (cavitation) ถูกควบคุมโดยขนาดของคอขวด และไม่ขึ้นอยู่กับความยาวของคอขวด เมื่อขนาดของคอขวดเล็กกว่าค่าวิกฤตแล้ว การเกิดโพรงในรูพรุนนั้นเป็นกลไกที่มีบทบาทเหนือกว่า แต่ถ้าขนาดของคอขวดใหญ่กว่าแล้ว ปรากฏการณ์ยับยั้งรูพรุนจะเป็นกลไกที่มีบทบาทเหนือกว่าแทน สำหรับการศึกษาการเปลี่ยนสมดุลวัฏภาคในรูพรุนที่เกิดปรากฏการณ์การยับยั้งรูพรุนและการเกิดโพรงในรู

พรุนนั้น พบว่า การเปลี่ยนสมดุลวัฏภาคในรูพรุนมีสามระยะ โดยที่ระยะแรกเป็นการเปลี่ยนลำดับที่สอง ซึ่งเกิดขึ้นในคอขวดและใกล้กับเส้นแขนงของการคายซับ ในขณะที่ระยะที่สามเป็นระยะที่เกี่ยวข้องกับโพรง (ตัวขวด) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแบบลำดับที่หนึ่งและเกิดขึ้นใกล้กับเส้นแขนงของการดูดซับ ส่วนระยะที่สองนั้น เป็นระยะที่เชื่อมระหว่างทั้งสองระยะที่อธิบายข้างต้นแล้วเข้าด้วยกันและอยู่ระหว่างเส้นแขนงของการดูดซับและการคายซับ

การดูดซับของน้ำในแบบจำลองของรูพรุนรูปขวดที่เปิดออกสู่บรรยากาศและในถ่านกัมมันต์ได้ถูกศึกษาในส่วนสุดท้ายนี้ พบว่า มีพฤติกรรมไม่ปกติสำหรับการดูดซับน้ำในคาร์บอนที่มีรูพรุนที่พบในงานวิจัยนี้มีอยู่สองพฤติกรรม พฤติกรรมแรกคือ พฤติกรรมที่ไม่ปกติของการไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของการดูดซับน้ำในถ่านกัมมันต์ โดยพฤติกรรมนี้เกิดขึ้นในช่วงของอุณหภูมิที่ใกล้กับจุดหลอมเหลวของน้ำ กล่าวคือ การดูดซับน้ำที่อุณหภูมิต่ำนั้นมีค่าน้อยกว่ากรณีที่อุณหภูมิสูง อีกปรากฏการณ์ที่ไม่ปกติของน้ำที่ถูกสังเกตเห็นคือ ปรากฏการณ์ปิดกั้นรูพรุน (pore blockage) ในรูพรุนรูปขวด ซึ่งปรากฏการณ์นี้ไม่ถูกพบในกรณีของของไหลอย่างง่าย เช่น อาร์กอน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา_____

ปีการศึกษา 2555 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา_____

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม_____

NIKOM KLOMKLIANG : EFFECTS OF PORE MORPHOLOGY ON THE ADSORPTION OF FLUID IN POROUS CARBONS: MONTE CARLO SIMULATION STUDY. THESIS ADVISOR : PROF. CHAIYOT TANGSATHITKULCHAI, Ph.D., 200 PP.

PORE MORPHOLOGY/ADSORPTION/POROUS CARBON/MONTE CARLO SIMULATION

The study of effects of pore morphology on the adsorption behavior of fluid in porous carbons using a Monte Carlo (MC) simulation method is presented in this thesis. This research is divided into three parts. The first part is focused on the adsorption behaviors of aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, and xylene (BTX). A grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation is applied to investigate the adsorption of benzene on a simple solid model of a graphene surface to see whether the different fluid models can affect the adsorption isotherm. It is found that the adsorption isotherm and isosteric heat obtained by simulation results are in good agreement with experimental data at various temperatures. In addition, the order of adsorption affinity in a cylindrical pore is the same as that for a surface and slit-pore (B < T < X) and the packing order is not affected by the surface curvature (B > T > X).

In the second part, connected pores with different pore structures and geometries, single slit-pore, single slit-pore closed at one end, two pores connected and bottle-pore are used to study the adsorption isotherm, hysteresis loop and equilibrium phase transition of of argon and benzene. A *Bin* grand canonical Monte Carlo (*Bin*-GCMC) simulation is introduced to investigate the adsorption isotherm

and hysteresis loop whereas the Mid-Density scheme is applied to determine the equilibrium phase transition in the pores. Pore blocking and cavitation are dictated by the size of the neck, and are somewhat insensitive to the neck length. When the neck size is smaller than some critical value, cavitation is the dominant mechanism; otherwise pore blocking is the mechanism for evaporation. The equilibrium phase transition in pores having pore blocking and cavitation is determined. We found that it has three stages; the first stage is exhibited second-order like transition indicated in the neck and closed to desorption branch while third stage is associated with the cavity exhibited as first-order transition and closed to adsorption branch. The second stage joining the other two stages and it falls between the adsorption and desorption branches.

The adsorption of water in a bottle pore model exposed to bulk and activated carbon is studied in the final part. There are two unusual behaviors for water adsorption in porous carbons found in this work. One is the unusual temperature dependence of water adsorption in activated carbon which is happened in the range of temperature where closed to melting point of water. The water uptake at low temperatures is lower than that at high temperatures. The other observation of water is that pore blockage in bottle-pore is occurred for water adsorption which is not found that for simple fluid like argon.

School of Chemical Engineering

Academic Year 2012

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

Co-Advisor's Signature _____