

ผลของการเติมสารประกอบเหล็กในถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับ
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน



นางสาวสุพรรณ อินทวงษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกลและระบบกระบวนการ
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
ปีการศึกษา 2565

EFFECT OF ADDITION OF IRON COMPOUNDS IN ACTIVATED
CARBON ON THE ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE AND
METHANE

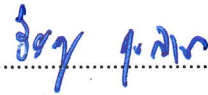


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Engineering in Mechanical and Process System Engineering
Suranaree University of Technology
Academic Year 2022

ผลของการเต็มสารประกอบเหล็กในถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับ
แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(อ. ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด)

ประธานกรรมการ



(รศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



(ศ. ดร.ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย)

กรรมการ



(อ. ดร.สพรณี จันท์ภิรมณ์)

กรรมการ



(รศ. ดร.ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและประกันคุณภาพ



(รศ. ดร.พรศิริ จงกล)

รักษาการแทนคณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

สุพรรณ อินทวงษ์ : ผลของการเติมสารประกอบเหล็กในถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน (EFFECT OF ADDITION OF IRON COMPOUNDS IN ACTIVATED CARBON ON THE ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE AND METHANE)
อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ, 118 หน้า.

คำสำคัญ : การดูดซับ; ถ่านกัมมันต์; คาร์บอนไดออกไซด์; มีเทน

วิทยานิพนธ์นี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็ก โดยวิธีการดำเนินงานแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก คือ การทดลองในห้องปฏิบัติการและการจำลองเชิงโมเลกุลที่อาศัยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ ซึ่งในการทดลองได้นำถ่านกัมมันต์ทางการค้ามาทำการปรับปรุงให้มีเหล็กเจืออยู่บนพื้นผิวโดยการเติมสารประกอบเหล็กแล้วนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติก่อนที่จะทำการทดลองดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K และ 298 K ควบคู่ไปกับการจำลองเชิงโมเลกุลโดยอาศัยแบบจำลองแกรนด์คาโนนิกมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) เพื่อช่วยให้เข้าใจกลไกและพฤติกรรมของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนได้ดียิ่งขึ้น ในการจำลองทางคอมพิวเตอร์ถ่านกัมมันต์ถูกจำลองให้เป็นแผ่นกราฟีนขนานกันหรือที่เรียกว่าแบบจำลองรูพรุนแบบแผ่น (slit pore) โดยทำการจำลองการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 K และ 298 K เช่นเดียวกับการศึกษาการดูดซับในห้องปฏิบัติการ รวมทั้งได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของขนาดความกว้างรูพรุนที่มีต่อการดูดซับแก๊ส สำหรับผลการทดลองพบว่าการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนเป็นการดูดซับทางกายภาพเป็นหลัก การเติมเหล็กในปริมาณที่สูงเกินไปที่ความเข้มข้น 15% และ 20% นั้นทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำลง แต่ที่ความเข้มข้น 1% เมื่ออุณหภูมิการดูดซับเท่ากับ 273 K เหล็กช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ 6% สำหรับการดูดซับ CO₂ ที่ความดัน 30 bar รวมถึงช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับถึง 20% สำหรับการดูดซับ CH₄ ที่ความดัน 35 bar ในส่วนของการจำลองทางคอมพิวเตอร์นั้นพบว่าหากอุณหภูมิในการดูดซับต่ำลง ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการดูดซับทางกายภาพ ผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กคือขนาด 6.5 Å และ 7.0 Å มีลักษณะเช่นเดียวกับผลที่ได้จากการทดลอง แต่การดูดซับในรูพรุนที่กว้างกว่าเช่นรูพรุนขนาด 15 Å ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณเหล็กที่เพิ่มขึ้น

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2565

ลายมือชื่อนักศึกษา..... สุพรรณ อินทวงษ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... อดิชาติ วงศ์กอบลาภ

SUPAWAN INTHAWONG : EFFECT OF ADDITION OF IRON COMPOUNDS IN
ACTIVATED CARBON ON THE ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE AND METHANE.

THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ATICHAT WONGKOBLAP, Ph.D. 118 PP.

Keywords : adsorption; activated carbon; carbon dioxide; methane

This thesis studied the adsorption of carbon dioxide and methane on activated carbon modified with iron on its surface. The operation method is divided into two parts: experimental and molecular simulation. For the experiment, various concentrations of iron compounds were added to commercial activated carbon. The properties of activated carbon were analyzed before carbon dioxide and methane adsorption experiments were carried out at 273 K and 298 K, coupled with molecular simulations based on the Grand Canonical Monte Carlo model (GCMC), to help better understand the mechanism and behavior of carbon dioxide and methane adsorption. Activated carbon was simulated in computer simulations as a parallel graphene sheet, also known as the slit pore model, by simulating at the same temperatures (273 K and 298 K) as in the experiment. The influence of pore width on gas adsorption was also investigated. In terms of experimental data, it was discovered that carbon dioxide and methane adsorption is primarily physical. The excessive amount of iron at concentrations of 15% and 20% led to decreased adsorption. However, at a concentration of 1% and an adsorption temperature of 273 K, iron enhanced the adsorption capacity by 6% for CO₂ adsorption at a pressure of 30 bar, and also raised the adsorption capacity by 20% for CH₄ adsorption at a pressure of 35 bar. In the computer simulation, it was discovered that when the adsorption temperature is decreased, the adsorption amount increases, which is a typical occurrence for physical adsorption. The effect of iron concentration on micropore adsorption at 6.5 Å and 7.0 Å correlates with the experimental results. However, with larger pore sizes, such as 15 Å, the adsorption amount increases as the iron content increases.

School of Chemical Engineering

Academic Year 2022

Student's Signature ศิวรรณ อินทวงศ์

Advisor's Signature อ. อติชาต วงศ์โกลาบ

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ ความช่วยเหลือและคำแนะนำอย่างดี ทั้งทางด้านวิชาการและด้านการดำเนินงานวิจัยจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ

รองศาสตราจารย์ ดร.อดิชาติ วงศ์กอบลาภ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้โอกาสทางการศึกษา ให้ความรู้ คำปรึกษาชี้แนะ อบรมสั่งสอน ตลอดจนสนับสนุนการดำเนินงานวิจัยอื่นๆ และคอยช่วยเหลือตลอดระยะเวลาในการทำวิทยานิพนธ์ ทั้งช่วยตรวจทาน ให้คำแนะนำ รวมถึงแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ให้ความถูกต้องจนเสร็จสมบูรณ์

อาจารย์ ดร.ธีระสุด สุขกำเนิด ศาสตราจารย์ ดร.ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย อาจารย์ ดร.สุพรรณิ จันทร์ภิมรมณ์ ที่ได้ให้คำปรึกษาชี้แนะแนวทางในการดำเนินการวิจัยและกรุณาสละเวลาตรวจแก้ไข ให้คำชี้แนะเพิ่มเติมในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

คณาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีทุกท่าน ที่ให้ความรู้ ให้คำปรึกษา แนะนำแนวทางทั้งด้านงานวิชาการและการดำเนินชีวิตตลอดจนสำเร็จการศึกษา

คุณศรัณย์ ดอกไม้กุล เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิศวกรรมเคมี และบุคลากรประจำศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีทุกท่าน ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือต่าง ๆ ในการทำวิจัย

คุณอัมพร ลาดหนองขุ่น เลขานุการประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ที่ได้อำนวยความสะดวก ให้ความช่วยเหลือ รวมถึงประสานงาน และให้คำปรึกษาทางด้านเอกสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องตลอดระยะเวลาที่ศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่เปิดโอกาสทางการศึกษาและให้ทุนสนับสนุนสำหรับการศึกษาในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้

ท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่อบรมเลี้ยงดู ให้โอกาสทางการศึกษา ตลอดจนสนับสนุนค่าใช้จ่าย และเป็นกำลังใจจนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จ รวมทั้งขอบคุณเพื่อนพี่น้องบัณฑิตทุกท่านที่คอยสนับสนุนและให้คำปรึกษามาโดยตลอด ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

สุพรรณิ อินทวงษ์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	จ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	3
1.3 สมมติฐานของการศึกษา.....	3
1.4 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา.....	3
2 ปรัชญาวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 กระบวนการดูฉบับ.....	5
2.1.1 กลไกการดูฉบับ.....	5
2.1.2 ประเภทของการดูฉบับ.....	6
2.1.3 สารดูฉบับและการประยุกต์ใช้งาน.....	8
2.1.4 ไอโซเทิร์มของการดูฉบับ.....	9
2.1.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารดูฉบับ.....	12
2.1.5.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ.....	12
2.1.5.2 ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดกลาง.....	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.1.5.3 ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็ก.....	13
2.2 แบบจำลองแกรนด์คาร์บอนิคัลมอนติคาร์โล.....	14
2.2.1 แบบจำลองพลังงานศักย์สำหรับคำนวณแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล.....	15
2.3 ถ่านกัมมันต์.....	16
2.3.1 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์	16
2.3.2 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์.....	17
2.3.3 การปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์.....	18
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	18
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	22
3.1 การปรับปรุงพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	23
3.1.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	23
3.1.1.1 วัสดุและสารเคมี.....	23
3.1.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	23
3.1.2 วิธีการทดลอง.....	23
3.1.2.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย การเติมเหล็กออกไซด์.....	24
3.1.2.2 ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์.....	26
3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติถ่านกัมมันต์.....	26
3.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD).....	26

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.2.2	การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope / SEM) ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบ และการมีอยู่ของธาตุบนพื้นผิวด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy / EDS/EDX).....	27
3.2.3	การวิเคราะห์สมบัติความพรุน.....	27
3.3	การทดสอบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยวิธีวัดเชิงปริมาตร (volume method).....	28
3.4	การศึกษาการดูดซับแก๊สด้วยแบบจำลองมอนติคาร์โล.....	28
3.4.1	สถานะที่ใช้ในการจำลองการดูดซับ.....	29
3.4.2	แบบจำลองของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ.....	29
3.4.2.1	แบบจำลองโครงสร้างพื้นผิววัสดุดูดซับ (Solid model).....	29
3.4.2.2	แบบจำลองของไหล (Fluid models).....	31
3.4.3	ตัวแปรพื้นฐานที่ใช้ในแบบจำลอง.....	32
4	ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	34
4.1	การศึกษาคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์.....	34
4.1.1	การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD).....	34
4.1.2	การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว องค์ประกอบ และการมีอยู่ของธาตุบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์โดยเทคนิค FESEM/EDS.....	36
4.1.3	การวิเคราะห์สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ด้วยการดูดซับไนโตรเจน.....	39
4.2	การศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์.....	42

สารบัญ (ต่อ)

		หน้า
4.2.1	การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์.....	42
4.2.1.1	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์.....	42
4.2.1.2	ผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์.....	43
4.2.2	การดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์.....	47
4.2.2.1	ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับมีเทน.....	47
4.2.2.2	ผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับมีเทน.....	48
4.3	การศึกษาการดูดซับแก๊สด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์.....	52
4.3.1	การดูดซับไนโตรเจน.....	52
4.3.1.1	ผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิว.....	52
4.3.1.2	ผลของขนาดรูพรุน.....	56
4.3.2	การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์.....	62
4.3.2.1	ผลของอุณหภูมิ.....	62
4.3.2.2	ผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิว.....	64
4.3.2.3	ผลของขนาดรูพรุน.....	67
4.3.3	การดูดซับมีเทน.....	73
4.3.3.1	ผลของอุณหภูมิ.....	73
4.3.3.2	ผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิว.....	75
4.3.3.3	ผลของขนาดรูพรุน.....	78
4.3.4	การศึกษาการกระจายขนาดรูพรุนจากแบบจำลอง.....	83
4.3.4.1	การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับจากแบบจำลอง และการทดลอง.....	83
4.3.4.2	การกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากแบบจำลอง.....	85

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5 สรุปและข้อเสนอแนะ.....	86
5.1 สรุปงานวิจัย.....	86
5.1.1 ผลของอุณหภูมิในการดูดซับ.....	86
5.1.2 ผลของการเติมเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์.....	86
5.1.3 ผลของขนาดรูพรุน.....	87
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	87
รายการอ้างอิง.....	88
ภาคผนวก.....	93
ภาคผนวก ก.....	93
ประวัติผู้เขียน.....	118

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ข้อแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและทางเคมี.....7
2.2	ปริมาณการดูดซับ CO ₂ และ CH ₄ จากสารดูดซับชนิดต่างๆ.....19
3.1	ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์.....26
3.2	ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการทดสอบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน.....28
3.3	พารามิเตอร์เชิงโมเลกุลสำหรับ Lennard-Jones interaction แบบ 3-center-Lennard-Jones model ของคาร์บอนไดออกไซด์ (Harris and Yung, 1995).....31
3.4	ค่าพารามิเตอร์ที่ป้อนเข้าสู่โปรแกรมแบบจำลองรูพรุนคาร์บอนแผ่นขนาน.....32
4.1	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของถ่านกัมมันต์จาก EDS.....38
4.2	สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็ก.....40
4.3	ภาพจำลองการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวในรูพรุนขนาดต่างกัน.....59
4.4	ภาพจำลองการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1%.....61
4.5	ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวในรูพรุนขนาดต่างกัน.....70
4.6	ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูพรุนขนาดต่างกัน.....72
4.7	ภาพจำลองการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวในรูพรุนขนาดต่างกัน.....80
4.8	ภาพจำลองการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูพรุนขนาดต่างกัน.....82

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	แผนภูมิแสดงกระบวนการดูดซับอย่างง่าย (Wang et al., 2020).....6
2.2	การกระจายขนาดรูพรุนของสารดูดซับประเภทต่างๆ แสดงเป็นปริมาตรสะสม เทียบกับขนาดรูพรุน (Yang 2003).....9
2.3	ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สบริสุทธิ์โดยจำแนกตาม IUPAC (Ngernyen, 2007).....11
2.4	โครงสร้างของแกรไฟต์ (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006).....16
2.5	โครงสร้างของถ่านกัมมันต์ (Bansal & Goyal, 2005).....17
3.1	ภาพรวมวิธีการดำเนินการวิจัย.....22
3.2	ขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่เติมเหล็กออกไซด์.....25
3.3	แบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนาน (carbon slit pore model).....30
3.4	แบบจำลองอะตอมเหล็ก (Alexander et al. 2016).....30
3.5	ภาพรวมการคำนวณทั้งหมดด้วยวิธีมอนติคาร์โลในโปรแกรมการจำลองการดูดซับ.....33
4.1	รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็ก ที่ความเข้มข้น 0% 1% 5% 15% และ 20% โดยน้ำหนักถ่านกัมมันต์.....35
4.2	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM ของถ่านกัมมันต์ ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่างกัน.....37
4.3	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค EDS เพื่อแสดงตำแหน่งและองค์ประกอบธาตุในถ่านกัมมันต์ ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็กที่ความเข้มข้น 0% และ 1% โดยน้ำหนักถ่านกัมมันต์.....38
4.4	ไอโซเทิร์มการดูดซับและคายซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ในถ่านกัมมันต์ ที่มีปริมาณเหล็กบนพื้นผิวที่แตกต่างกัน.....40
4.5	การกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่วิเคราะห์จากเครื่อง 3Flex ด้วย DFT model.....41
4.6	อิทธิพลของอุณหภูมิการดูดซับที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ สำหรับ ตัวอย่างถ่านที่มีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิว.....42

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 อิทธิพลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 273 K.....	45
4.8 อิทธิพลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 298 K.....	46
4.9 อิทธิพลของอุณหภูมิการดูดซับที่มีต่อการดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์ สำหรับตัวอย่างถ่านที่มีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิว.....	47
4.10 อิทธิพลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K.....	50
4.11 อิทธิพลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 298 K.....	51
4.12 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลอง พื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 7.0 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม.....	54
4.13 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลอง พื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม.....	55
4.14 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลอง พื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม.....	58
4.15 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิว คาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม.....	60
4.16 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนขนาด 6.5 Å จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว (0FeAC) และมีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% (1FeAC) ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม.....	63
4.17 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 6.5 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม.....	65

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.18 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกิ่งลอกการิทึม.....	66
4.19 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกิ่งลอกการิทึม.....	69
4.20 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกิ่งลอกการิทึม.....	71
4.21 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับมีเทนในรูพรุนขนาด 7.0 Å จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว (0FeAC) และมีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% (1FeAC) ในรูปแบบเชิงเส้นและกิ่งลอกการิทึม.....	74
4.22 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 7.0 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกิ่งลอกการิทึม.....	76
4.23 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกิ่งลอกการิทึม.....	77
4.24 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกิ่งลอกการิทึม....	79
4.25 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกิ่งลอกการิทึม.....	81
4.26 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับไนโตรเจนจากแบบจำลองและการทดลองที่อุณหภูมิ 77 K สำหรับตัวอย่าง 0FeAC และ 1FeAC.....	84
4.27 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 0FeAC และ 1FeAC จากข้อมูลการดูดซับไนโตรเจนในแบบจำลองที่อุณหภูมิ 77 K.....	85

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันเทคโนโลยีมีการพัฒนาไปอย่างมากมายในหลายด้านเพื่อสนองความต้องการพื้นฐานของมนุษย์ที่ต้องการความสะดวกสบายในชีวิตอย่างไม่มีที่สิ้นสุด โดยเฉพาะในด้านอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดการสิ้นเปลืองพลังงานอย่างมหาศาล และได้มีการปล่อยแก๊สเรือนกระจกออกมา (George et al., 2021) โดยที่แก๊สเรือนกระจกนี้เองเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมไปทั่วโลก (Kweku et al., 2018; NASA, 2019) การพยายามลดปริมาณแก๊สเรือนกระจกด้วยวิธีการต่างๆจึงถือเป็นเรื่องสำคัญ

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ถือเป็นแก๊สเรือนกระจกที่ถูกปล่อยออกมาเป็นสัดส่วนที่มากที่สุดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิลต่างๆ (Jeffrey et al., 2021) เช่น ถ่านหิน น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ และเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดภาวะเรือนกระจกกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ แก๊สเรือนกระจกที่ถูกปลดปล่อยสู่ชั้นบรรยากาศโลกมากเป็นลำดับที่ 2 คือแก๊สมีเทน (CH_4) ซึ่งเป็นแก๊สในธรรมชาติที่เกิดจากย่อยสลายของเสียต่างๆ แต่ CH_4 ร้อยละ 50-65 ในชั้นบรรยากาศเกิดจากกิจกรรมของมนุษย์ เช่น การทำกิจกรรมทางการเกษตร การกำจัดขยะด้วยวิธีการฝังกลบ การเผาไหม้เชื้อเพลิงในการทำเกษตรกรรม รวมไปถึงการทำฟาร์มปศุสัตว์ต่างๆ การที่แก๊สเหล่านี้ถูกปล่อยออกสู่ชั้นบรรยากาศถือเป็นเรื่องที่น่ากังวลเนื่องจากทำให้อุณหภูมิโลกสูงขึ้น การดักจับหรือกักเก็บ CO_2 และ CH_4 จึงเป็นหัวข้องานวิจัยที่มีความสำคัญและได้รับความนิยมนับ มีการศึกษาวิธีการและเทคนิคต่างๆมากมายสำหรับการแยกและทำให้แก๊สมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น ไม่ว่าจะเป็นกระบวนการแยกด้วยเทคนิคเมมเบรน (Membrane separation) การแยกโดยการกลั่นที่อุณหภูมิต่ำ (Cryogenic distillation) การแยกด้วยการดูดซึม (Absorption) และการแยกด้วยการดูดซับ (Adsorption) (Lee et al., 2013) เป็นต้น

ในบรรดากระบวนการแยกไม่ว่าจะเป็นการแยกทางด้านเคมีหรือกายภาพ กระบวนการดูดซับเป็นวิธีที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายเพราะเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ ไม่ซับซ้อนและค่าใช้จ่ายไม่สูง (Lee et al., 2013) ประกอบกับในปัจจุบันความกังวลต่อปัญหาสิ่งแวดล้อมนั้นมีแนวโน้มสูงขึ้น ความต้องการวัสดุรูพรุน (Porous material) สำหรับดักจับแก๊สเรือนกระจกที่อยู่ในอากาศจึงสูงขึ้นตาม มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาการดูดซับ CO_2 และ CH_4 บนวัสดุดูดซับ (Adsorbent) มากมายหลายชนิด

ถ่านกัมมันต์ หรือ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon; AC) ถูกใช้อย่างแพร่หลายในฐานะที่เป็นวัสดุคาร์บอนชนิดหนึ่ง ด้วยความที่ถ่านกัมมันต์มีขั้นตอนในการผลิตที่ง่าย ต้นทุนในการผลิตต่ำ มีพื้นที่ผิวในการดูดซับสูง รวมถึงง่ายต่อการออกแบบโครงสร้างรูพรุน (Tiwari et al., 2017) และที่สำคัญคือมีจำหน่ายในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง การเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับของถ่านกัมมันต์จึงเป็นเรื่องที่มีความสำคัญ มีการศึกษาถึงวิธีในการเพิ่มประสิทธิภาพดังกล่าวมากมาย ไม่ว่าจะเป็นการใช้ถ่านกัมมันต์เป็นวัสดุผสม (Anson et al., 2004) การกระตุ้นทางความร้อนและเคมีที่รวมถึงการดัดแปลงสมบัติพื้นผิว (Jha et al., 2021; Karimi et al., 2018; Peredo-Mancilla et al., 2022) ซึ่งการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เป็นเรื่องที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถทำได้หลากหลาย และเป็นวิธีที่เหมาะสมในการพัฒนาความสามารถในการดูดซับภายใต้เงื่อนไขที่ว่าการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวดังกล่าวต้องไม่ซับซ้อนหรือมีต้นทุนที่สูงจนเกินไป การดัดแปลงสมบัติพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยโลหะออกไซด์ (Metal oxide) มีความเป็นไปได้ในการเพิ่มความสามารถในการดูดซับ (Abd et al., 2021) กล่าวคือตำแหน่งเบส (Basic sites) ของโลหะออกไซด์สามารถดึงดูดโมเลกุลของแก๊สกรด (acidic gas) อย่าง CO_2 ได้ (Abd et al., 2021; KIRBIYIK, 2019) การศึกษาผลกระทบของการเติมโลหะออกไซด์บนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อความสามารถในการดูดซับแก๊สจึงถือเป็นเรื่องที่น่าสนใจและมีความท้าทาย

บางครั้งงานวิจัยถูกตีกรอบด้วยข้อจำกัดของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หรือสถานะที่ใช้ในการทดลอง รวมถึงการทดลองอาจทำได้ยาก ต้องใช้เวลานาน และค่าใช้จ่ายสูง ที่สำคัญคืออาจมีบางกลไกของผลการทดลองที่สามารถอธิบายได้ยาก การทำการทดลองในห้องปฏิบัติการเพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอ การจำลองระดับโมเลกุลถือเป็นหนึ่งในเครื่องมือการค้นพบที่โดดเด่นที่สุดในสาขาวิทยาศาสตร์และวิศวกรรม ซึ่งถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย (Mehdi Afshari & Textile Institute (Manchester, England, 2017)); Wang & McDowell, 2020) เพื่อความสมบูรณ์ของงานวิจัยและเป็นประโยชน์สูงสุดต่อการพัฒนาความรู้ที่เกี่ยวข้อง งานวิจัยจึงสามารถแบ่งออกได้เป็นสองแนวทาง คือการทำการทดลองและการจำลองในระดับโมเลกุล

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ทางการค้าด้วยการเติมโลหะออกไซด์ในรูปเหล็กออกไซด์ ซึ่งการศึกษาจะแบ่งออกเป็นสองส่วนคือการจำลองในระดับโมเลกุลเพื่ออธิบายกลไกการดูดซับที่เกิดขึ้นควบคู่ไปกับการทำการทดลองในห้องปฏิบัติการแล้วนำผลจากทั้งสองส่วนที่ได้มาเปรียบเทียบกัน

1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

1.2.1 เพื่อศึกษาการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวถ่านกัมมันต์โดยการเติมโลหะออกไซด์ (Metal oxide) ที่อยู่ในรูปของเหล็กออกไซด์

1.2.2 เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์เทียบกับระหว่างถ่านที่ผ่านการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวแล้วกับถ่านที่ยังไม่ได้ทำการดัดแปลง

1.2.3 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ในถ่านกัมมันต์

1.2.4 เพื่อศึกษาผลกระทบของปริมาณของเหล็กออกไซด์และอุณหภูมิของการดูดซับที่มีต่อประสิทธิภาพการดูดซับ CO_2 และ CH_4

1.2.5 เพื่อศึกษากลไกการดูดซับ CO_2 และ CH_4 บนถ่านกัมมันต์ที่มีเหล็กออกไซด์อยู่บนพื้นผิวในปริมาณที่ต่างกัน

1.3 สมมติฐานของการศึกษา

การเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ CO_2 และ CH_4

1.4 ขอบเขตของการศึกษา

1.4.1 ดัดแปลงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวที่ความเข้มข้น 1% 5% 15% และ 20% โดยน้ำหนักถ่านกัมมันต์

1.4.2 วิเคราะห์สมบัติของถ่านกัมมันต์

1.4.3 ทดลองดูดซับ CO_2 และ CH_4 บนถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิการดูดซับ 273 K และ 298 K เปรียบเทียบระหว่างถ่านที่ผ่านการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวและไม่ได้มีการดัดแปลง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการศึกษา

1.5.1 ทราบถึงพฤติกรรมการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ที่เกิดขึ้นจากการใช้แบบจำลองมอนติคาร์โล

1.5.2 ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ด้วยถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยเหล็กออกไซด์

1.5.3 เป็นแนวทางในการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับ CO_2 และ CH_4 มากขึ้น

1.5.4 อาจช่วยให้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีของถ่านกัมมันต์ในอนาคตได้ สำหรับการเติม
หมู่โลหะลงบนพื้นผิว



บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทของปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ได้เสนอเนื้อหาและข้อมูลที่ครอบคลุม หัวข้องานวิจัย ประกอบด้วยหัวข้อหลัก 4 หัวข้อ ได้แก่ หัวข้อแรกคือกระบวนการดูดซับ หัวข้อที่สองคือสารดูดซับ โดยในงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นไปที่ถ่านกัมมันต์ หัวข้อที่สามคือแบบจำลองแกรนด์คานอนิคัลมอนติคาร์โล ส่วนหัวข้อสุดท้ายเป็นงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยรายละเอียดมีดังต่อไปนี้

2.1 กระบวนการดูดซับ

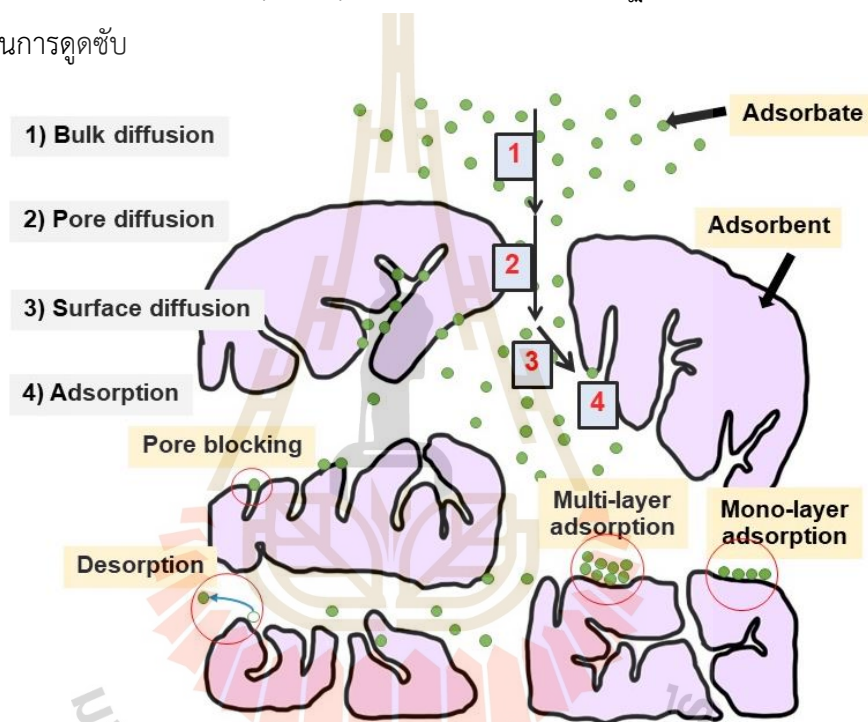
กระบวนการดูดซับสาร คือ หนึ่งในกระบวนการแยกสารสำหรับศาสตร์ทางด้านวิศวกรรมเคมี โดยจะเป็นการแยกสารที่ต้องการออกจากของผสม ซึ่งสารที่ต้องการแยกนั้น เรียกว่า สารถูกดูดซับ (adsorbate) มีสถานะเป็นได้ทั้งแก๊สและของเหลว ส่วนสารดูดซับ (adsorbent) จะมีสถานะเป็นของแข็ง กระบวนการดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่สารถูกดูดซับมาเกาะกับพื้นผิวของสารดูดซับที่อาศัยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (interaction forces) ระหว่างกัน หากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารถูกดูดซับและพื้นผิวเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals forces) จะถือเป็นการดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption) แต่ถ้าแรงยึดเหนี่ยวทำให้เกิดพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลที่ถูกดูดซับกับผิวของสารดูดซับจะเรียกว่า การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption) (Artioli, 2008) เนื่องจากกระบวนการนี้เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นที่พื้นผิว ความสามารถในการดูดซับจึงขึ้นกับหนึ่งในคุณสมบัติที่สำคัญ คือ พื้นผิวจำเพาะ หากพื้นที่ผิวจำเพาะสูงก็มีแนวโน้มที่สารดูดซับนั้นจะดูดซับสารถูกดูดซับได้สูงด้วย แต่พื้นที่ผิวจำเพาะก็ยังไม่เพียงพอที่จะส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับ ความพรุนของสารดูดซับหรือการกระจายขนาดของรูพรุน (pore size distribution) ก็ถือเป็นคุณสมบัติที่สำคัญ

2.1.1 กลไกการดูดซับ

การดูดซับจะเกิดขึ้นระหว่างสารถูกดูดซับและสารดูดซับ โดยสารถูกดูดซับจะถูกดูดซับหรือถูกจับติดอยู่บนพื้นผิวของสารดูดซับที่เป็นของแข็ง หากพิจารณาในภาพรวมกลไกการดูดซับสารที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนของสารดูดซับ แบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอนหลัก ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยในขั้นตอนแรกนั้นเป็นการแพร่ของโมเลกุลของสารถูกดูดซับไปยังพื้นผิวภายนอกของอนุภาคดูดซับ

กล่าวคือ เป็นการถ่ายโอนมวล (mass transfer) ของโมเลกุลของสารถูกดูดซับจากวัฏภาคของไหลไปยังตำแหน่งพื้นผิวภายนอกของอนุภาคดูดซับ ส่วนขั้นตอนที่สองนั้นเป็นการแพร่ภายในอนุภาคสารดูดซับที่ประกอบไปด้วยการแพร่ 2 รูปแบบคือ การแพร่ภายในช่องว่างของรูพรุน (pore diffusion) และการแพร่ไปบนพื้นผิวภายในของรูพรุน (surface diffusion) สำหรับขั้นตอนสุดท้ายคือการดูดซับ โดยจะเกิดขึ้นบนตำแหน่งที่มีความเหมาะสมบนพื้นผิว (adsorption site)

และการที่โมเลกุลของสารถูกดูดซับเคลื่อนออกจากพื้นผิวภายในของสารดูดซับจะเรียกกระบวนการคายซับ (desorption process) ถือว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดในทิศทางตรงกันข้ามกับกระบวนการดูดซับ



รูปที่ 2.1 แผนภูมิแสดงกระบวนการดูดซับอย่างง่าย (Wang et al., 2020)

2.1.2 ประเภทของการดูดซับ

การดูดซับหากจำแนกตามแรงกระทำหรือแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่เกิดขึ้นระหว่างสารถูกดูดซับและสารดูดซับจะแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท (Gregg and Sing, 1991) ได้แก่

(1) การดูดซับทางกายภาพ (physical adsorption หรือ physisorption) สำหรับการดูดซับประเภทนี้ แรงดึงดูดจะค่อนข้างอ่อน ทำให้เกิดการคายความร้อนค่อนข้างต่ำ และเกี่ยวข้องกับแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals forces) เป็นส่วนใหญ่ โดยในภาคอุตสาหกรรมจะนิยมใช้การดูดซับประเภทนี้กันอย่างกว้างขวางในการแยกสาร ด้วยเหตุที่ว่าสามารถดูดซับโมเลกุลของสารได้หลายชั้น (multilayer adsorption) และไม่มีการสร้างพันธะเคมีระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับ

และพื้นผิวของสารดูดซับ กล่าวคือโมเลกุลที่ถูกดูดซับไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ทำให้เกิดการผันกลับของกระบวนการได้ง่าย

(2) การดูดซับทางเคมี (chemical adsorption หรือ chemisorption) สำหรับการดูดซับประเภทนี้ จะมีการสร้างพันธะเคมีขึ้นระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับและพื้นผิวของสารดูดซับ เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวจะเกี่ยวข้องกับการแลกเปลี่ยนของอิเล็กตรอน พันธะเคมีเป็นพันธะที่แข็งแรงจึงทำให้มีความร้อนของการดูดซับสูง ดังนั้นแรงดึงดูดจึงมีค่ามากกว่าที่เกิดขึ้นในการดูดซับทางกายภาพ เนื่องจากการดูดซับที่มีการสร้างพันธะเคมี ทำให้การกำจัดโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับออกจากพื้นผิวของสารดูดซับนั้นทำได้ยาก และมีการดูดซับที่เกิดขึ้นเพียงชั้นเดียวของโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับ (monolayer) เท่านั้น

ตารางที่ 2.1 ข้อแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและเคมี

ลักษณะความแตกต่าง	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
ค่าความร้อนการดูดซับ	ต่ำ	สูง
สภาพจำเพาะของการดูดซับ	ไม่มีความจำเพาะ	มีความจำเพาะเจาะจงขึ้นกับสภาพของเคมีพื้นผิว
ลักษณะการดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับ	ชั้นเดียวหรือหลายชั้น	ชั้นเดียว
อุณหภูมิของการดูดซับ	ดูดซับได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำ	ดูดซับได้ดีในช่วงอุณหภูมิที่กว้างกว่า
แรงดึงดูดของการดูดซับ	ไม่มีการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอน	มีการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนซึ่งนำไปสู่การสร้างพันธะเคมี
สภาพผันกลับได้	ผันกลับได้	ไม่ผันกลับ
อัตราเร็วของการดูดซับ	เร็ว	ช้า

2.1.3 สารดูดซับและการประยุกต์ใช้งาน

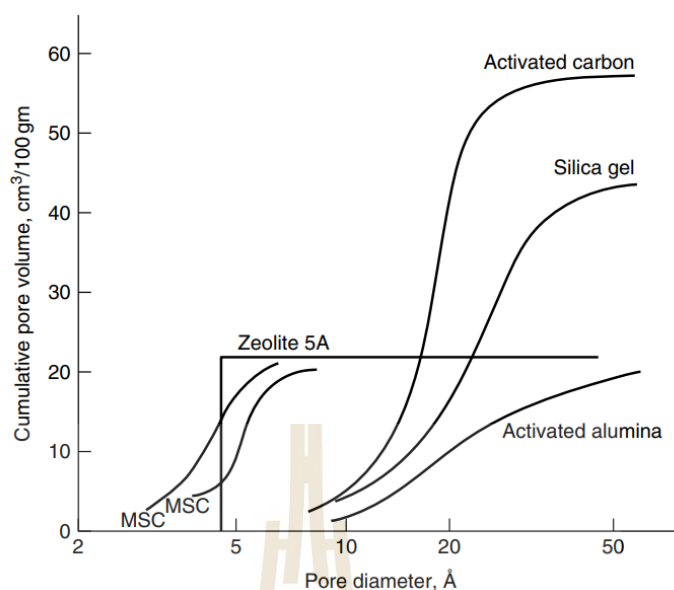
ในการพิจารณาเลือกสารดูดซับนั้นต้องคำนึงว่าต้องการนำไปดูดซับสารชนิดใด สิ่งสำคัญคือสารดูดซับต้องมีความจำเพาะและเหมาะสมกับสารที่ต้องการดูดซับ เนื่องจากสารดูดซับแต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป สารดูดซับที่นำมาใช้งานต้องมีพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับที่สูง กล่าวคือต้องเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูง เพื่อให้สามารถดูดซับสารที่ต้องการได้ในปริมาณมาก นอกจากนี้พื้นที่ผิวจำเพาะจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับแล้ว การกระจายขนาดรูพรุน (pore size distribution, PSD) ก็เป็นหนึ่งในสมบัติที่มีผลต่อการดูดซับด้วยเช่นกัน หากแบ่งสารดูดซับตามช่วงการกระจายขนาดรูพรุน สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ดังต่อไปนี้

ช่วงที่ 1 รูพรุนขนาดเล็ก (micropores) มีขนาดเล็กกว่า 2 นาโนเมตร ซึ่งรูพรุนขนาดเล็กนี้มีผลอย่างมากต่อความจุการดูดซับ (adsorptive capacity) การดูดซับส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นที่ช่วงรูพรุนนี้ เนื่องจากการที่เป็นรูพรุนขนาดเล็กผนังของสารดูดซับจะอยู่ใกล้ชิดกัน ทำให้มีแรงดึงดูดมาก และเมื่อโมเลกุลของสารถูกดูดซับแพร่เข้ามา โมเลกุลจะอยู่ใกล้กับผนังของสารดูดซับ ทำให้มีแรงดึงดูดที่มากขึ้นตามไปอีกด้วย และการที่สารดูดซับมีปริมาณของรูพรุนขนาดเล็กมากนั้นส่งผลให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงหากเทียบกับรูพรุนขนาดอื่น

ช่วงที่ 2 รูพรุนขนาดกลาง (mesopores) มีขนาดระหว่าง 2 - 50 นาโนเมตร มีความสำคัญคือทำหน้าที่เป็นทางผ่านให้โมเลกุลของสารถูกดูดซับเคลื่อนที่ไปสู่รูพรุนขนาดเล็ก การดูดซับที่ช่วงรูพรุนนี้จึงเกิดขึ้นค่อนข้างน้อยหากเทียบกับช่วงรูพรุนขนาดเล็กที่แรงดึงดูดสูง

ช่วงที่ 3 รูพรุนขนาดใหญ่ (macropores) มีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร มีความสำคัญมากต่อการดูดซับของเหลวแต่การดูดซับแก๊สจะทำหน้าที่เป็นเพียงทางผ่านให้โมเลกุลของสารถูกดูดซับเคลื่อนที่ไปสู่รูพรุนขนาดเล็กเฉกเช่นเดียวกับรูพรุนขนาดกลาง

ดังนั้นสารดูดซับที่เลือกนำมาใช้ต้องมี PSD แต่ละช่วงที่เหมาะสม รูปที่ 2.2 แสดงตัวอย่างข้อมูล PSD ของสารดูดซับประเภทต่างๆในรูปของปริมาตรสะสม



รูปที่ 2.2 การกระจายขนาดรูพรุนของสารดูดซับประเภทต่างๆ แสดงเป็นปริมาตรสะสมเทียบกับขนาดรูพรุน (Yang 2003)

อย่างที่ได้อธิบายไปข้างต้นว่าการเลือกสารดูดซับนั้นต้องเลือกให้เหมาะสมกับการใช้งาน แม้สารดูดซับจะมีมากมายหลายชนิด แต่ในแวดวงอุตสาหกรรมถ่านกัมมันต์ยังคงเป็นที่นิยมและถูกนำมาใช้ในงานกันอย่างแพร่หลาย สำหรับซิลิกาและอะลูมินากัมมันต์มักถูกใช้เพื่อเป็นสารดูดความชื้น ส่วนซีโอไลต์มีรูพรุนขนาดเดียวนอกจากจะถูกใช้ในกระบวนการแยกสารแล้วยังถูกนำไปใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนประจุ (ion exchange) อีกด้วย นอกจากนี้ยังมีเรซินพอลิเมอร์ (polymer resin) ที่ใช้ในการทำน้ำดื่มให้บริสุทธิ์ และสารดูดซับประเภทแร่ดิน (clay adsorbents) ที่ใช้ในการแยกสิ่งเจือปนออกจากการผลิตน้ำมันเพื่อการบริโภค เป็นต้น

2.1.4 ไอโซเทิร์มของการดูดซับ

สำหรับระบบดูดซับสารเพียงชนิดเดียว ปริมาณการดูดซับจะขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น ชนิดของสารดูดซับ ชนิดของสารที่ถูกดูดซับ อุณหภูมิของการดูดซับ ความดันของระบบกรณีสารถูกดูดซับอยู่ในสถานะแก๊ส และความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับในสารละลายกรณีสารถูกดูดซับอยู่ในสถานะของเหลว ซึ่งสมดุลการดูดซับระหว่างสารที่ถูกดูดซับและสารดูดซับมักแสดงในรูปของไอโซเทิร์มการดูดซับที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับของสารที่ถูกดูดซับกับความดันย่อยกรณีเป็นแก๊สและความเข้มข้นกรณีเป็นของเหลวที่อุณหภูมิคงที่ โดยไอโซเทิร์มการดูดซับทางกายภาพสามารถให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ได้ ไม่ว่าจะเป็นการคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และการกระจายขนาดของรูพรุนของสารดูดซับ รวมถึงการประเมินคุณสมบัติทางเคมีพื้นผิวของสารดูดซับและพื้นฐาน

ของกระบวนการดูดซับ ตลอดจนการประเมินปริมาณการดูดซับและประสิทธิภาพของตัวดูดซับ (นาคสูสุข, 2019)

ในระบบดูดซับแก๊สสำหรับการดูดซับทางกายภาพ สามารถแบ่งไอโซเทิร์มออกได้เป็น 6 แบบ ตามการจำแนกของ IUPAC ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งก่อนหน้านั้นแบบที่ I ถึง V ถูกนำเสนอโดย Brunauer Deming and Teller (Brunauer et al., 1940) โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

แบบที่ 1 (Type I isotherm) ที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นจะเพิ่มอย่างช้าๆ และเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กและเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (monolayer adsorption) หรือเรียกว่าเป็นไอโซเทิร์มแบบแลงมัวร์ (Langmuir type) พบได้ในสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กอยู่เป็นจำนวนมาก หรือสารดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเดียว

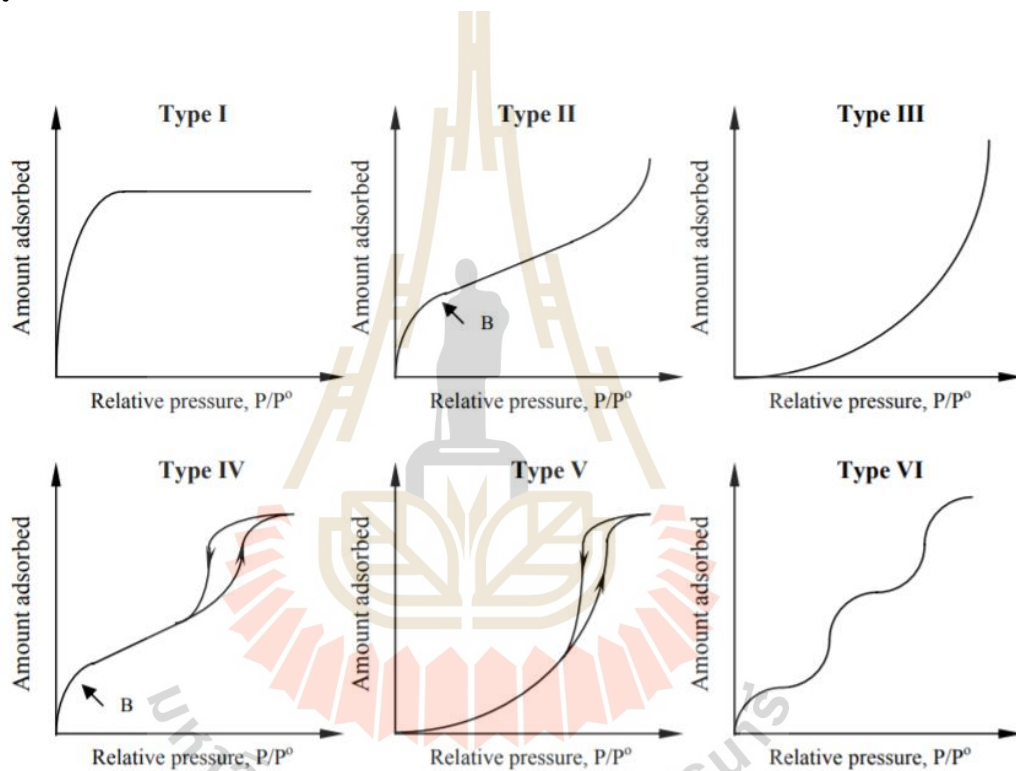
แบบที่ 2 (Type II isotherm) ลักษณะของไอโซเทิร์มแบบนี้แบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ประกอบด้วยช่วงแรกไอโซเทิร์มจะมีการเพิ่มของปริมาณดูดซับในลักษณะโค้งคว่ำเข้าหาแกนของความดันสัมพัทธ์ ต่อด้วยช่วงที่ 2 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ที่เพิ่มขึ้นในลักษณะเกือบเป็นเส้นตรง ซึ่งจุดเปลี่ยนจากช่วงที่ 1 ถึง 2 เกิดขึ้นที่จุด B (knee point) และช่วงสุดท้ายปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว กลไกของการดูดซับแบบนี้คือจะเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวจนกระทั่งอิ่มตัวที่จุด B หลังจากนั้นจะเป็นการดูดซับแบบหลายชั้น (multilayer adsorption)

แบบที่ 3 (Type III isotherm) มีลักษณะโค้งหงายเข้าหาแกนความดันสัมพัทธ์ จะเห็นได้ว่าที่ความดันต่ำๆ ปริมาณการดูดซับมีน้อยแต่เมื่อความดันสูงถึงค่าหนึ่งปริมาณการดูดซับเพิ่มสูงขึ้น เป็นผลมาจากในช่วงแรกแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับและสารดูดซับมีค่าน้อยกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับ แต่เมื่อถึงจุดหนึ่งแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารถูกดูดซับด้วยตัวเองจะช่วยให้ปริมาณการดูดซับเพิ่มสูงขึ้นได้

แบบที่ 4 (Type IV isotherm) ที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำจะมีลักษณะคล้ายกับไอโซเทิร์มแบบที่ 2 เมื่อถึงจุดหนึ่งความชันของกราฟจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ที่ความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1 ความชันของกราฟจะค่อยๆ ลดลงและมีค่าคงที่ เมื่อพิจารณาไอโซเทิร์มของการคายซับ (desorption) ร่วมด้วย ที่ความดันสัมพัทธ์เท่ากัน เส้นของไอโซเทิร์มการคายซับจะอยู่เหนือเส้นของไอโซเทิร์มการดูดซับ นั่นคือเกิดวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ควบแน่นในหลอดรูเล็ก (capillary condensation)

แบบที่ 5 (Type V isotherm) มีลักษณะคล้ายกับไอโซเทิร์มแบบที่ 3 แต่จะมีวงฮิสเทอรีซิสเกิดขึ้นด้วย ที่ความดันสัมพัทธ์สูงเส้นไอโซเทิร์มอาจมีลักษณะคงที่หรือเพิ่มขึ้นก็ได้ เกิดขึ้นเมื่อแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารถูกดูดซับมีค่าน้อย

แบบที่ 6 (Type VI isotherm) มีลักษณะเป็นแบบขั้น (stepped isotherm) บันได แต่ละขั้นแสดงลักษณะการดูดซับของแต่ละชั้น ซึ่งเป็นการดูดซับแบบขั้นต่อขั้นของสารถูกดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับของแข็งที่มีความสม่ำเสมอของแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ



รูปที่ 2.3 ลักษณะไอโซเทิร์มของการดูดซับแก๊สบริสุทธิ์โดยจำแนกตาม IUPAC (Ngernyen, 2007)

2.1.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของสารดูดซับ

ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของสารดูดซับนิยมใช้ในโตรเจน (N_2) ไอโซเทิร์มเป็นหลักในการวิเคราะห์ เพื่อใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะและการกระจายขนาดของรูพรุนของสารดูดซับ รวมถึงสมบัติอื่นๆที่มีความสำคัญ โดยที่ข้อมูลเหล่านี้มีความจำเป็นต่อการเลือกสารดูดซับมาใช้งาน

2.1.5.1 พื้นที่ผิวจำเพาะ

พื้นที่ผิวจำเพาะถือเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของสารดูดซับ วิธีที่นิยมคือการใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มการดูดซับแก๊ส N_2 ที่อุณหภูมิ 77 เคลวิน โดยใช้วิธีการวัดเชิงปริมาตร (volumetric measurement) สมการที่นิยมใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวคือ สมการ BET ซึ่ง Brunauer, Emmett และ Teller (Brunauer et al., 1938) ได้พัฒนาและเสนอสมการสำหรับการดูดซับแก๊สบนพื้นผิวราบ สำหรับการดูดซับแบบหลายชั้น การพัฒนาสมการ BET จะอาศัยสมมติฐานสองข้อ เช่นเดียวกับสมการของแลงมัวร์ คือ พลังงานการดูดซับในแต่ละชั้นจะมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้นและไม่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสารที่ถูกดูดซับในแต่ละชั้นของการดูดซับ ซึ่งแสดงออกมาเป็นสมการได้ ดังต่อไปนี้

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

เมื่อ P^0 คือ ความดันไออิ่มตัวของสารที่ถูกดูดซับ ณ อุณหภูมิของการดูดซับ

V คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่สมดุล ณ ความดัน P

V_m คือ ปริมาณของสารที่ถูกดูดซับที่เรียงตัวแบบชั้นเดียวบนพื้นผิวของสารดูดซับ

C คือ ค่าคงที่ไร้นิติยที่มีความสัมพันธ์กับพลังงานการดูดซับ

สมการ BET จะใช้ได้ดีในช่วงที่ความดันสัมพันธ์มีค่า 0.05 – 0.35 เพราะที่ความดันสัมพันธ์สูงกว่า 0.35 มีการดูดซับที่รูพรุนขนาดกลาง ซึ่งเป็นการดูดซับโดยควบแน่นในหลอดรูเล็ก ทำให้มีการเรียงตัวในรูปแบบที่แตกต่างจากสมมติฐานในสมการ BET

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{P}{V(P^0 - P)}$ และ $\frac{P}{P^0}$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน $\frac{C-1}{CV_m}$ และจุดตัดแกนคือ $\frac{1}{CV_m}$ จะทำให้สามารถคำนวณหาค่า C และ V_m ได้ จากนั้นสามารถคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะได้จากสมการ

$$A = V_m N_A a_m \quad (2.2)$$

เมื่อ A คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของการดูดซับ

V_m คือ ปริมาณการดูดซับสูงสุด

N_A คือ ตัวเลขอาโวกาโดร (6.23×10^{23} โมเลกุล/โมล)

a_m คือ พื้นที่หน้าตัดของหนึ่งโมเลกุลของสารถูกดูดซับ

2.1.5.2 ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดกลาง

วิธีของ BJH

Barret, Joyner และ Halenda (Barret et al., 1951) นำเสนอวิธีการหาการกระจายขนาดสำหรับรูพรุนขนาดกลางสำหรับการดูดซับที่มีชั้นฟิล์มเกิดขึ้นที่ผนังของรูพรุน ใช้วิธีการคำนวณแบบ discrete method โดยใช้ข้อมูลไอโซเทิร์มของการคายสารในรูปของตาราง วิธีของ BJH นี้สามารถประยุกต์ใช้กับรูพรุนที่มีรูปร่างเป็นทรงกระบอกหรือแผ่นขนาน

2.1.5.3 ปริมาตรและการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็ก

สมการดูบินิน - ราตซ์เควิช (Dubinin-Radushkevich (DR))

Dubinin และ Radushkevich ได้เสนอสมการเพื่อใช้หาปริมาตรขนาดเล็กจากข้อมูลไอโซเทิร์มในช่วงความดันต่ำถึงปานกลาง โดยอาศัยทฤษฎีพื้นฐานของ Polanyi ซึ่งสมการ DR สามารถเขียนและจัดรูปแบบใหม่ได้ ดังนี้

$$W = W_o \exp \left[- \left(\frac{R_g T \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)}{\beta E_o} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

สามารถเขียนใหม่ให้อยู่ในเทอมของปริมาณการดูดซับ ดังนี้

$$\frac{v}{v_o} = \exp \left[- \frac{1}{(\beta E_o)^2} \left(R_g T \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

หรือเขียนอยู่ในรูปของสมการเชิงเส้น

$$\ln \frac{v}{v_o} = - \left[\frac{R_g T}{\beta E_o} \right]^2 \ln^2 \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad (2.5)$$

สมการดูบินิน - แอสตาคอฟ (Dubinin-Astakhov (DA))

Dubinin และ Astakhov ได้เสนอสมการความสัมพันธ์ของศักย์การดูดซับที่มีการพัฒนามาจากสมการ DR เนื่องจากเมื่อรูพรุนมีขนาดเฉลี่ยใหญ่ขึ้นหรือมีการกระจายขนาดที่กว้างขึ้น สมการ DR มักอธิบายสมดุลการดูดซับได้ไม่ดีนัก ทั้งนี้มีสาเหตุมาจากความไม่สม่ำเสมอของพลังงานการดูดซับบนพื้นผิวของสารดูดซับที่เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากปริมาตรความพรุนและพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้น ดังนั้น Dubinin และ Astakhov จึงได้เสนอสมการ ดังนี้

$$\theta = \frac{w}{w_o} = \exp \left[- \left(\frac{R_g T}{\beta E_o} \right)^m \ln^m \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \right] \quad (2.6)$$

หรือเขียนในเทอมของปริมาณการดูดซับได้ดังนี้

$$\log V = \log V_0 - D' \log^m \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.7)$$

โดยที่ m เป็นพารามิเตอร์ที่บ่งชี้ถึงความไม่สม่ำเสมอของพลังงานพื้นผิว และบ่งชี้ถึงความกว้างของการกระจายขนาดของรูพรุนขนาดเล็ก สำหรับถ่านกัมมันต์พบว่า m มีค่าอยู่ระหว่าง 1.2-1.8

2.2 แบบจำลองแกรนด์คาร์โนนิคัลมอนติคาร์โล

วิธีมอนติคาร์โลจะอาศัยหลักของความน่าจะเป็น โดยที่เป็นการนำหลักการของอุณหพลศาสตร์สถิติ (statistic thermodynamics) มาประยุกต์ใช้ในการศึกษาการดูดซับบนพื้นผิวของแข็ง ในการสุ่มเหตุการณ์ต่างๆ จะมีการคำนวณว่าเหตุการณ์เหล่านั้นสามารถเกิดขึ้นได้จริงหรือไม่ โดยการคำนวณพลังงานของระบบ ซึ่งจะมีการกำหนดค่า พลังงานศักย์ทางเคมี (chemical potential, μ) ปริมาตร (volume, V) และอุณหภูมิ (temperature, T) ของระบบ เมื่อระบบมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนหรือตำแหน่งของอนุภาค ระบบจะคำนวณพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไป มีหลักการคือ หากพลังงานของระบบที่เปลี่ยนแปลงไปมีค่าต่ำกว่าพลังงานระบบเดิม ระบบก็จะเปลี่ยนไปตามรูปแบบ (configuration) ใหม่ โดยจะมีการจำลองซ้ำๆ จนกระทั่งพลังงานของระบบไม่เปลี่ยนแปลงที่เรียกว่า ระบบเข้าสู่สมดุล (equilibrium) (ศรีหิ่ง, 2011) ระบบมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจาก 3 เหตุการณ์ คือ การใส่โมเลกุลเข้าไป (insertion) การดึงโมเลกุลออกมา (deletion) และการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (displacement) (Allen & Tildesley, 1987; Frenkel & Smit, 2002; Do & Do, 2003b) ความเป็นไปได้ของแต่ละเหตุการณ์ที่จะเกิดขึ้น สามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้

$$P = \min \left\{ \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp \left[\frac{\mu - U(N+1) - U(N)}{k_B T} \right], 1 \right\} \quad (2.8)$$

$$P = \min \left\{ \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \left[\frac{-\mu + U(N-1) - U(N)}{k_B T} \right], 1 \right\} \quad (2.9)$$

$$P = \min \left\{ \exp \left[-\frac{U(N+1) - U(N)}{k_B T} \right], 1 \right\} \quad (2.10)$$

เมื่อ P คือ ความน่าจะเป็น

V คือ ปริมาตรของ simulation box

N คือ จำนวนของโมเลกุล

μ คือ พลังงานศักย์ทางเคมี

Λ คือ Thermal de Broglie wavelength สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi \cdot MW \cdot k_B \cdot T}} \quad (2.11)$$

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

h คือ ค่าคงที่ของ Planck (6.626×10^{-34} kg m²/s)

2.2.1 แบบจำลองพลังงานศักย์สำหรับคำนวณแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (Potential model)

ในการจำลองการดูดซับต้องมีการคำนวณแรงระหว่างโมเลกุล ไม่ว่าจะเป็นแรงระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับของแก๊ส หรือของแก๊สด้วยกันเอง ในระบบของแก๊สกับแก๊สนั้นจะพิจารณาจากจุดศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองตัว จะใช้สมการของ Lennard-Jones เพื่อคำนวณแรงระหว่างโมเลกุล (Jones&Gunnarsson, 1989) มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

$$U_{12,6}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.12)$$

เมื่อ U_{ij} คือ พลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลของสารทั้งสองชนิด

ϵ_{ij} คือ พลังงานสูงสุดของการดึงดูดกันระหว่างโมเลกุล

σ_{ij} คือ เส้นผ่านศูนย์กลางที่โมเลกุลทั้งสองชนกัน

r_{ij} คือ ระยะห่างระหว่างโมเลกุล

ในระบบแก๊สและของแข็งนั้น การคำนวณหาตัวแปรต่างๆ จะใช้การคำนวณตาม Lorentz-Berthlot (LB) rule คำนวณได้ดังสมการ

$$\epsilon_{sf} = \sqrt{\epsilon_{ss}\epsilon_{ff}} \text{ และ } \sigma_{sf} = \frac{\sigma_{ss} + \sigma_{ff}}{2} \quad (2.13)$$

แต่สมการของ Lennard-Jones ยังไม่ได้คำนึงถึงผลที่เกิดขึ้นจากประจุไฟฟ้าของแต่ละอะตอม จึงมีการใช้กฎของคูลอมบ์ (Coulomb's law) มาช่วยในการคำนวณ ดังต่อไปนี้

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.14)$$

เมื่อ q_i และ q_j คือ ค่าประจุ

ϵ_0 คือ ค่าสภาพยอม (Permittivity) ของตัวกลางที่เป็นสุญญากาศ

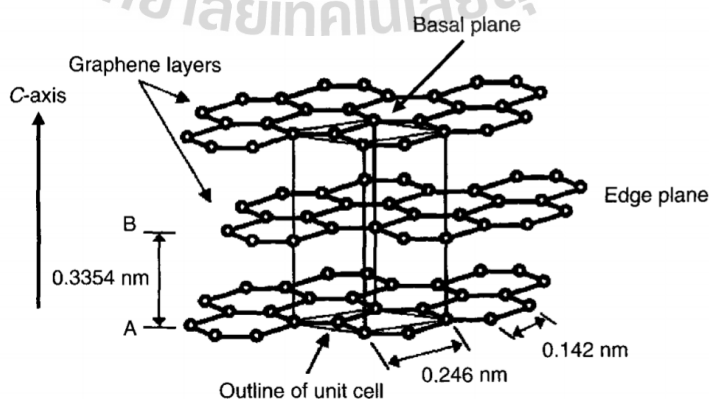
2.3 ถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์ หรือ ถ่านกัมมันต์ (activated carbon) เป็นสารดูดซับชนิดหนึ่งที่ยนิยมนำมาใช้กันอย่างแพร่หลาย สามารถใช้ได้ทั้งกับระบบดูดซับแก๊สและของเหลว ในอดีตมีการนำมาใช้เพื่อวัตถุประสงค์ทางการแพทย์และการทำบริสุทธิ์ (Bansal et al., 1998) จากนั้นมีการใช้ถ่านในการกรองน้ำดื่ม จนถึงใช้ในการทำบริสุทธิ์น้ำตาล และในช่วงสงครามโลกมีการพัฒนาคุณภาพของถ่านเพื่อใช้ดูดซับแก๊สพิษในหน้ากากกันแก๊ส

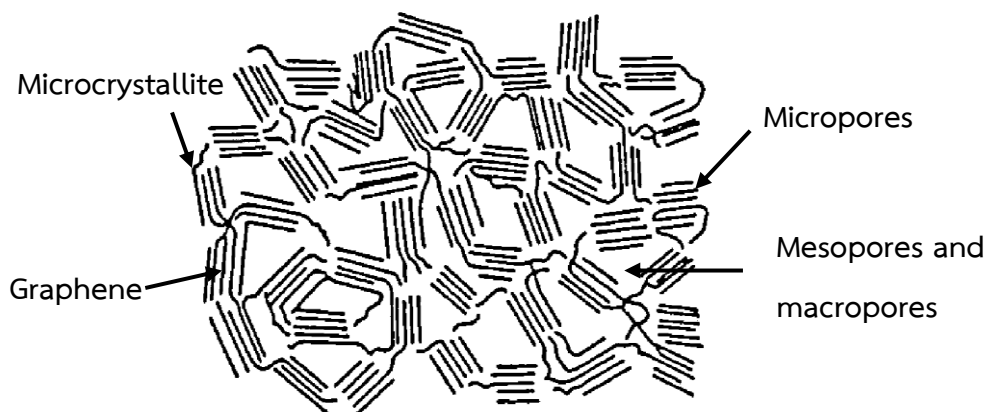
ถ่านกัมมันต์ถือเป็นคาร์บอนอสัณฐานรูปหนึ่งที่มีความพรุนและพื้นที่ผิวสูง ส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับสูงไปด้วย ผลิตได้โดยการนำวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักมาผ่านกระบวนการก่อกัมมันต์ (activation) ซึ่งหากวัตถุดิบและสภาวะที่ใช้ในการก่อกัมมันต์ต่างกัน ก็จะทำให้ได้ถ่านกัมมันต์ที่มีคุณสมบัติแตกต่างกันออกไป

2.3.1 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์

ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างพื้นฐานที่คล้ายแกรไฟต์แต่มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบน้อยกว่า กล่าวคือจัดเป็นคาร์บอนที่ไม่เป็นแกรไฟต์ (non-graphitic carbon) รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของแกรไฟต์แบบเฮกซะโกนัลซึ่งประกอบด้วยระนาบของอะตอมคาร์บอนที่ยึดโยงกันเป็นระนาบของวงเบนซีนที่เรียกชั้นแกรฟีน (graphene layer) โดยแต่ละชั้นจะวางตัวขนาน และเหลื่อมกันในรูปแบบ AB AB AB ส่วนรูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ซึ่งประกอบด้วยผลึกแกรไฟต์ที่เรียกไมโครคริสตัลไลต์ (microcrystallite) อยู่เป็นกลุ่มๆ ซึ่งยึดโยง และซ้อนเหลื่อมกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ส่งผลให้เกิดช่องว่างหรือรูพรุนขึ้นภายในถ่านกัมมันต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยรูพรุนมีรูปร่างได้หลายแบบ เช่น แบบแผ่นขนาน (slit shape) แบบท่อ (capillary shape) แบบตัววี (V - shape) หรือแบบขวดหมึก (ink - bottle shape) เป็นต้น



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของแกรไฟต์ (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006)



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของถ่านกัมมันต์ (Bansal & Goyal, 2005)

2.3.2 การสังเคราะห์ถ่านกัมมันต์

วัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบทุกชนิดสามารถนำมาผลิตถ่านกัมมันต์ได้ แต่ควรเลือกวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบสูงและมีสารอินทรีย์ต่ำ รวมถึงราคาถูก โดยในอุตสาหกรรมจะมีการนำถ่านหินมาเป็นวัตถุดิบ รวมถึงชีวมวลต่างๆ เช่น ไม้ กะลามะพร้าว หรือเปลือกแข็งของผลไม้ การผลิตถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปจะแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ได้แก่ วิธีกระตุ้นทางกายภาพและวิธีกระตุ้นทางเคมี โดยมีรายละเอียดเพิ่มเติม ดังนี้

(1) วิธีกระตุ้นทางกายภาพ (physical activation) ประกอบด้วยสองขั้นตอนหลัก ได้แก่ ขั้นตอนแรกๆที่เรียกว่าคาร์บอนไนเซชัน (carbonization) ซึ่งเป็นการให้ความร้อนแก่วัตถุดิบทำให้เกิดการสลายตัวทางเคมีของสารต่างๆในที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส ในขั้นตอนนี้จะได้ของแข็งสีดำที่เรียกว่าถ่านชาร์ (char) ออกมา ซึ่งจะมีสัดส่วนของคาร์บอนสูงกว่าเมื่อเทียบกับวัตถุดิบตั้งต้น แต่ยังสามารถในการดูดซับต่ำเพราะมีน้ำมันดิน (tar) ตกค้างอยู่ในรูพรุน เพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวให้แก่ถ่านกัมมันต์ขั้นตอนที่สองจะเป็นขั้นตอนการกระตุ้น (activation) ซึ่งการกระตุ้นจะเป็นการออกซิไดซ์ด้วยแก๊ส เช่น ไอน้ำ (steam) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) แก๊สออกซิเจน (O₂) หรืออากาศ (Air) ที่อุณหภูมิช่วง 800 – 1000 องศาเซลเซียส เมื่อเกิดปฏิกิริยาแก๊สซิฟิเคชัน (gasification) ขึ้น จะก่อให้เกิดรูพรุนใหม่หรือขยายรูพรุนเดิม รวมทั้งพื้นที่ผิวมีอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น

(2) วิธีกระตุ้นทางเคมี (chemical activation) เป็นวิธีผลิตถ่านกัมมันต์แบบขั้นตอนเดียว โดยการผสมวัตถุดิบกับสารเคมี เช่น สารอนินทรีย์ประเภทอัลคาไลน์ โลหะอัลคาไลน์ สารประกอบคาร์บอนเนต สารประเภทเบส หรือกรดบางชนิด ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น แล้วนำไป

ผ่านกระบวนการคาร์บอนในเซชันในช่วงอุณหภูมิ 400 – 600 องศาเซลเซียส กลไกการเกิดรูพรุนของวิธีการกระตุ้นแบบนี้ยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด และจะแตกต่างกันไปขึ้นกับสารเคมีที่ใช้

2.3.3 การปรับปรุงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์

สำหรับในงานวิจัยนี้การดัดแปลงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะอาศัยวิธีการจุ่มชุ่ม (impregnation method) ซึ่งเป็นวิธีการที่รู้จักกันทั่วไปและไม่ซับซ้อน ถือเป็นวิธีการที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทางกายภาพ และยังเป็นวิธีการที่ใช้กันในทางอุตสาหกรรมและมีประสิทธิภาพ

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โดยส่วนใหญ่แล้วงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการดูดซับจะเน้นไปที่การปรับปรุงหรือดัดแปลงสารดูดซับให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารที่ต้องการให้มากขึ้นจากเดิม เพื่อนำสารดูดซับไปใช้ให้ตรงตามวัตถุประสงค์ที่มีความจำเพาะเจาะจง เช่น การดักจับหรือกักเก็บแก๊สที่ต้องการ หรือแม้แต่การดูดซับสีหรือโลหะหนักที่เจือปนอยู่ในของเหลว

สำหรับส่วนปริทัศน์วรรณกรรมนี้จะมุ่งเน้นไปที่งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส CO_2 และ CH_4 โดยได้ทำการสรุปข้อมูลโดยระบุเป็นปริมาณการดูดซับ ดังแสดงในตารางที่ 2.2



ตารางที่ 2.2 ปริมาณการดูดซับ CO₂ และ CH₄ จากสารดูดซับชนิดต่างๆ

สารดูดซับ	ปริมาณการดูดซับ (mg/g)		สภาวะการทดลอง (P, T)	อ้างอิง
	CO ₂	CH ₄		
Zeolite 13X	324.37	91.5	3.2 MPa สำหรับ CO ₂ , 4.7 MPa สำหรับ CH ₄ , 298 K	Cavenati et al., 2004
DD3R nano zeolite	123	26.6	3 MPa, 273– 348 K	Himeno et al., 2007
Activated carbon (MAXSORB)	1408	224	3.2 MPa สำหรับ CO ₂ , 4.6 MPa สำหรับ CH ₄ , 273 K	Cheng-Hsiu et al., 2012; Himeno et al., 2005
Phenol based activated carbon	-	128.9	3.7 MPa, 293.1 K	Lee et al., 2007
MOF-5	480	171.5	1.4 MPa สำหรับ CO ₂ , 10 MPa สำหรับ CH ₄ ; 298 K	Saha et al., 2010
KIT-6-PEI 50 mesoporous silica	135	-	348 K	Son et al., 2008
K ₂ CO ₃ /TiO ₂	119	-	0.1 MPa, 333 K	Lee et al., 2006
AC- cherry stones	10.45 mmol/g	-	3 bar, 298 K	Álvarez- Gutiérrez et al. 2015
Ni- loaded AC	42.8	-	1 bar, 30 °C	Younas et al. 2016

จากตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าในการศึกษาการดูดซับ CO_2 และ CH_4 นั้นแม้จะมีสารดูดซับมากมายหลายชนิดที่ถูกเลือกนำมาทดลองไม่ว่าจะเป็นวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal Organic Frameworks; MOFs) ซีโอไลต์ (Zeolite) โลหะออกไซด์ (Metal oxide) เมโซพอร์รัสซิลิกา (Mesoporous silica) และวัสดุคาร์บอน (Carbonaceous material) ชนิดต่างๆ ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ยังคงเป็นสารดูดซับที่มีความนิยมและถูกเลือกนำมาศึกษาอยู่เสมอ เนื่องจากมีต้นทุนที่ต่ำ ขั้นตอนการเตรียมไม่ซับซ้อน แต่ให้ประสิทธิภาพในการดูดซับที่สูง อย่างถ่านกัมมันต์ MAXSORB (Cheng-Hsiu et al., 2012; Himeno et al., 2005) ให้ปริมาณการดูดซับ CO_2 เท่ากับ $1408 \text{ mg CO}_2/\text{g sorbent}$ และให้ปริมาณการดูดซับ CH_4 เท่ากับ $224 \text{ mg CH}_4/\text{g sorbent}$ เห็นได้ชัดว่า MAXSORB มีความสามารถในการดูดซับสูงที่ความดันสูง ตลอดจนมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง มีจุลศาสตร์การดูดซับดี วัสดุตั้งต้นในการนำมาผลิตถ่านกัมมันต์มีราคาถูก รวมถึงสามารถคืนสภาพได้ง่าย

นอกจากนี้จะเห็นว่างานวิจัยส่วนมากนั้นมีการเน้นไปที่การปรับปรุงหรือดัดแปลงถ่านกัมมันต์ให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับสารที่ต้องการให้มากขึ้นจากเดิม ซึ่งวิธีการดัดแปลงนั้นแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ประเภทที่ 1 ทางกายภาพ (physical) เช่น วิธี heat treatment, ประเภทที่ 2 ทางเคมี (chemical) เช่นวิธี acidic, basic, และ impregnation , และประเภทที่ 3 ทางชีวภาพ (biological) สำหรับการดูดซับ CO_2 (Yin et al. 2007) ตัวอย่างของงานวิจัยที่ทำการศึกษานั้นมีมากมาย ไม่ว่าจะเป็นการดัดแปลงด้วยแอมโมเนีย (Surface modification via ammonia) ที่ถ่านกัมมันต์ตั้งต้นผลิตจากต้นอ้อยหรือหัวผักกาดฝรั่ง ให้ปริมาณการดูดซับ CO_2 อยู่ที่ 62 mg/g (Chang et al. 2020) การดัดแปลงด้วยเอมีน (Surface modification via amines) จากถ่านกัมมันต์ที่ผลิตด้วยกะลาปาล์ม ให้ปริมาณการดูดซับ CO_2 อยู่ที่ 1.02 mmol/g (Kongnoo et al. 2016) และการดัดแปลงด้วยโลหะออกไซด์ (Metal oxides modified ACs) ให้ปริมาณการดูดซับ CO_2 อยู่ที่ 6.78 mmol/g (Nowrouzi et al. 2018) ซึ่งการดัดแปลงด้วยโลหะออกไซด์นั้นโดยส่วนใหญ่จะใช้วิธีการจุ่มจุ่ม (Impregnation method) ในการทำให้โมเลกุลของโลหะออกไซด์แพร่ซึมเข้าไปในพื้นที่ผิวหรือโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ แม้วิธีนี้จะยังมีการศึกษาไม่มากหากเทียบกับวิธีอื่นแต่ถือเป็นวิธีการที่มีขั้นตอนเรียบง่ายไม่ซับซ้อน โลหะที่ถูกนำมาใช้ในวิธีจุ่มจุ่มนี้มีทั้งโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท เช่น Mg และ Ca และโลหะทรานซิชัน เช่น Cu, Co, Ni, Fe และ Cr ซึ่งถูกรายงานว่าสามารถปรับปรุงความสามารถในการดูดซับ CO_2 ได้ นอกจากนี้การปรับปรุงหรือดัดแปลงถ่านกัมมันต์ด้วยโลหะออกไซด์ยังถูกรายงานว่าช่วยปรับปรุงความสามารถในการดูดซับ CH_4 ได้เช่นเดียวกัน

Çisem KIRBIYIK ได้ทำการศึกษาการดูดซับ CO_2 และ CH_4 บนถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์จากกากกาแฟ (Spent Coffee Grounds; SCGs) โดยที่ได้มีการนำถ่านกัมมันต์ดังกล่าวมาทำการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยการใช้ FeCl_3 มาผ่านกระบวนการทางเคมีให้ได้เป็น Fe_2O_3 เกาะอยู่บนพื้นผิวของถ่าน เมื่อนำถ่านกัมมันต์ตั้งต้นที่ไม่ได้มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวและถ่านกัมมันต์ที่มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวแล้วไปทดสอบสมบัติทางพื้นผิวด้วยการดูดซับ N_2 พบว่าถ่านกัมมันต์ที่มี Fe_2O_3 อยู่บนพื้นผิวนั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าแต่ขนาดรูพรุนเฉลี่ยต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ตั้งต้น และเมื่อนำถ่านกัมมันต์ทั้งสองแบบไปทดสอบการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ที่อุณหภูมิ 0°C 25°C และ 35°C ยังพบว่าถ่านกัมมันต์ที่มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวนั้นมีความสามารถในการดูดซับที่สูงกว่าโดยที่อุณหภูมิการดูดซับเท่ากับ 0°C มีปริมาณการดูดซับที่สูงที่สุดซึ่งถือเป็นการดูดซับทางกายภาพ นอกจากนี้ยังสามารถคืนสภาพถ่านกัมมันต์ให้ใช้งานได้ที่ความสามารถในการดูดซับสูง ถ่านกัมมันต์ที่มี Fe_2O_3 อยู่บนพื้นผิวจึงถือเป็นตัวดูดซับที่มีแนวโน้มสำหรับการใช้งานที่เป็นไปได้

Hakim และคณะ ได้ทำการศึกษาการดูดซับ CO_2 ที่อุณหภูมิการดูดซับ 25°C โดยการดัดแปลงถ่านกัมมันต์ด้วยโลหะออกไซด์ผ่านวิธีการจุ่มชุ่ม ซึ่งโลหะออกไซด์ที่ศึกษาคือ Fe_2O_3 ที่ความเข้มข้น 0-60 %by mass ผลพบว่าปริมาณ Fe_2O_3 มีผลต่อสมบัติทางพื้นผิวของถ่านรวมถึงมีผลต่อความสามารถในการดูดซับ พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ Fe_2O_3 เพิ่มขึ้น อีกทั้งความสามารถในการดูดซับ CO_2 ก็ต่ำลงเช่นเดียวกันหากเปรียบเทียบกับถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้มีการดัดแปลงด้วย Fe_2O_3

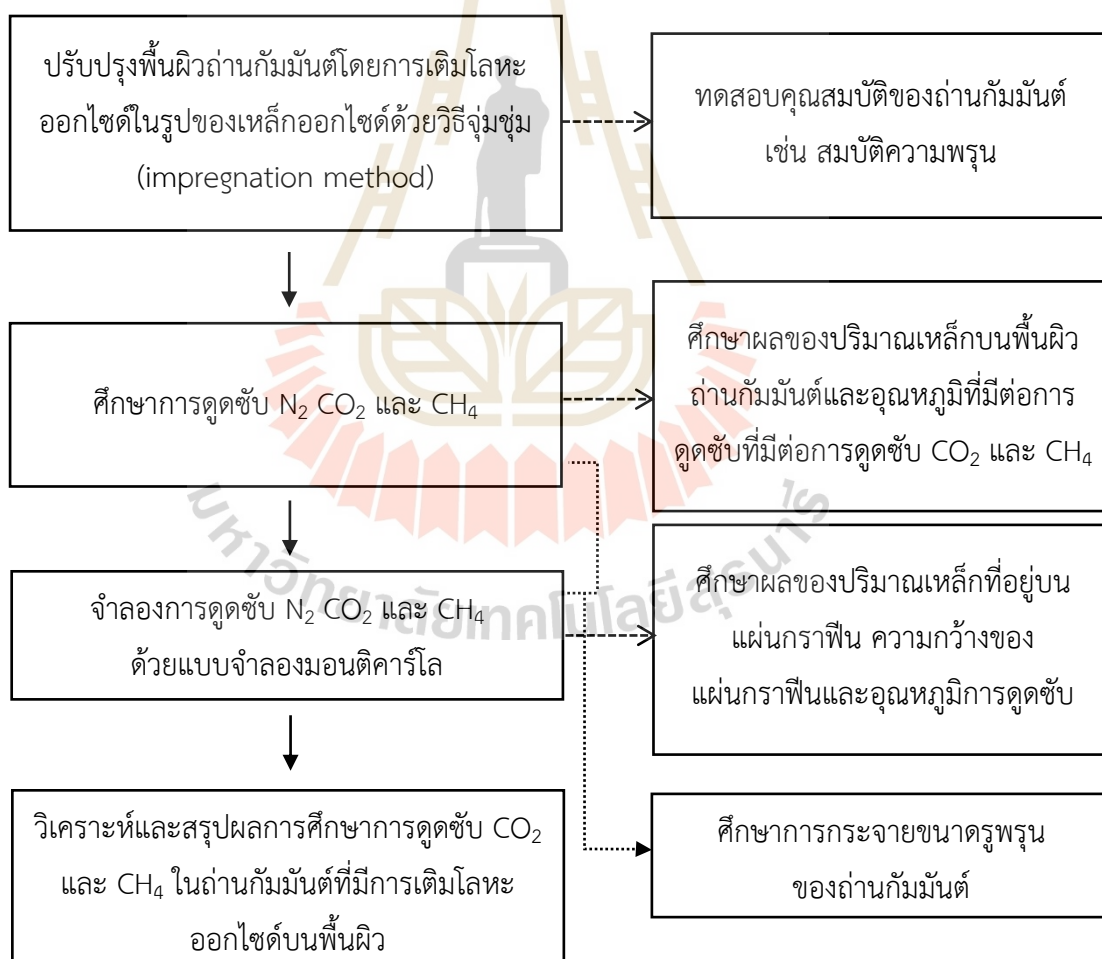
Jang และ Park ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับของถ่านกัมมันต์ที่มีการเติม NiO ด้วยวิธี post-oxidation (ซูปนิคเกลแบบไม่ใช้ไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 573 K ในกระแสอากาศ) เพื่อดักจับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 298 K ความดันบรรยากาศ ผลการศึกษาพบว่าหาก post-oxidation time เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ CO_2 เพิ่มขึ้นตาม จึงสรุปได้ว่า NiO ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ CO_2 ของถ่านกัมมันต์

จากปรีทัศน์วรรณกรรมที่ได้กล่าวไปข้างต้นเห็นได้ชัดว่าถ่านกัมมันต์นั้นเป็นที่นิยมและมีความยืดหยุ่นในการนำมาดัดแปลงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ในงานวิจัยนี้จึงได้มีแนวคิดที่จะนำถ่านกัมมันต์ที่มีการวางขายอยู่ในท้องตลาดมาทำการดัดแปลงโดยวิธีการจุ่มชุ่มด้วยเหล็กออกไซด์เพราะมีขั้นตอนไม่ซับซ้อน รวมถึงมีแนวคิดที่จะศึกษาถึงผลกระทบของปริมาณของเหล็กออกไซด์ที่มีต่อการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ด้วย เนื่องจากในปัจจุบันยังมีการศึกษาไม่มากเท่าใดนัก เพื่อที่อาจจะได้ใช้เป็นแนวทางในการปรับปรุงถ่านกัมมันต์ที่มีความจำเพาะเจาะจงกับแก๊สที่ต้องการดูดซับได้มากขึ้นในอนาคต

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

บทนี้แสดงวิธีการดำเนินงานวิจัยที่ครอบคลุมหัวข้องานวิจัย เริ่มตั้งแต่ขั้นตอนการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวถ่านกัมมันต์โดยการเติมเหล็กออกไซด์แล้วทดสอบคุณสมบัติของถ่านดังกล่าว การทดสอบการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ตลอดจนการจำลองกลไกการดูดซับเชิงโมเลกุลด้วยวิธีมอนติคาร์โล โดยวิธีการดำเนินงานวิจัยสามารถแบ่งการดำเนินงานเป็นขั้นตอนต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ภาพรวมวิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 การปรับปรุงพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในงานวิจัย

ในหัวข้อนี้ได้ทำการใช้ถ่านกัมมันต์ตั้งต้นเป็นถ่านกัมมันต์ทางการค้ายี่ห้อ Vikings จัดจำหน่ายปลีกโดยร้าน thebestwater กรุงเทพมหานคร ถ่านกัมมันต์นี้มีค่า Iodine value (ID) เท่ากับ 900 mg/g ขนาดขนาดอนุภาค 8x30 mesh ใช้สำหรับการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวของถ่านโดยอาศัยวิธีจุ่มชุ่ม (impregnation method) ตามวิธีของ Hakim และคณะ (Hakim et al., 2015) ซึ่งวิธีการดำเนินการมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1.1 วัสดุและสารเคมี

- (1) ถ่านกัมมันต์ทางการค้า (ID 900 mg/g, Vikings)
- (2) ไอรอน (III) ไนเตรท (Iron(III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); AR.grade, Qrec, Newzealand)
- (3) เอทานอล (Ethanol; AR.grade, Labscan, Ireland)
- (4) น้ำปราศจากไอออน (Deionization water (H_2O))

3.1.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

- (1) ชุดเครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer + Magnetic bar; Xylem analysis, Germany)
- (2) เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน (Rotary evaporator; Buchi, Switzerland)
- (3) เตาเผา (Furnace; Carbolite, United Kingdom)
- (4) ตู้อบ (Oven; Binder, Germany)
- (5) อุปกรณ์เครื่องแก้ว (Glass Ware)
- (6) โถดูดความชื้น (Desiccator)

3.1.2 วิธีการทดลอง

วิธีการทดลองในหัวข้อนี้อธิบายการดัดแปลงถ่านกัมมันต์โดยการเติมเหล็กไนเตรทลงไปในพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีจุ่มชุ่ม (impregnation method) ซึ่งเหล็กไนเตรทถูกเปลี่ยนให้เป็นเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ในภายหลัง วิธีการของ Hakim และคณะ ถูกนำมาใช้ในงานวิจัย โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1.2.1 การเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการเติมเหล็กออกไซด์

วิธีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ด้วยการเติมเหล็กออกไซด์ มีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 3.2 รายละเอียดดังต่อไปนี้

- (1) ล้างเขม่าของถ่านกัมมันต์ทางการค้าด้วยน้ำ DI แล้วอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- (2) นำ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ปริมาณตามทีออกแบบการทดลองไว้คือใช้ปริมาณของเหล็กที่ 1% 5% 15% และ 20% โดยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ ละลายในสารละลายผสมระหว่างน้ำ DI และเอทานอล (อัตราส่วนน้ำ DI 30 กรัมต่อเอทานอล 10 กรัม)
- (3) นำถ่านกัมมันต์ตั้งต้นที่ล้างทำความสะอาดแล้วเติมลงในสารละลายในข้อ (2) ด้วยอัตราส่วนสารละลาย 5 mL ต่อถ่านกัมมันต์ 1 กรัม แล้วกวนผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงตามวิธีการของ Hakim และคณะที่อุณหภูมิห้อง
- (4) นำของผสมในข้อ (3) ไประเหยด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน ที่อุณหภูมิ 85°C แล้วอบในเตาอบด้วยอุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง
- (5) นำตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่แห้งแล้วไปให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊ส N_2 จนเมื่อถึงอุณหภูมิ 450°C ค้างไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อเปลี่ยน $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ให้เป็น Fe_2O_3
- (6) ตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่มี Fe_2O_3 อยู่บนพื้นผิว ($x\text{FeAC}$ โดยที่ x แทนปริมาณของเหล็กที่อยู่บนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จากการคำนวณเป็นร้อยละโดยมวล) ถูกนำไปเก็บที่โถดูดความชื้นเพื่อรอวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและทางเคมีต่อไป



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่เติมเหล็กออกไซด์

3.1.2.2 ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์

ตารางที่ 3.1 แสดงตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการทดลอง เพื่อศึกษาการดัดแปลงถ่านกัมมันต์ให้พร้อมต่อการวิเคราะห์คุณสมบัติและทดสอบความสามารถในการดูดซับ CO₂ และ CH₄ ในลำดับถัดไป

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในขั้นตอนการเตรียมถ่านกัมมันต์

ตัวแปรต้น	ตัวแปรควบคุม	ตัวแปรตาม
(1) ปริมาณของ Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	(1) สัดส่วนระหว่างน้ำ DI และเอทานอล (2) การกวนผสม 2.1) ความเร็ว 2.2) เวลา 2.3) อุณหภูมิ (3) การให้ความร้อน 2.1) แก๊ส N ₂ 2.2) เวลา 2.3) อุณหภูมิ	(1) ปริมาณ Fe ₂ O ₃ บน พื้นผิวถ่านกัมมันต์ (2) สมบัติความพรุน

3.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์

ในการทดสอบคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์จะมีการกล่าวถึงการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก รูปร่างผลึก และสมบัติความพรุน ซึ่งรายละเอียดมีดังต่อไปนี้

3.2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจะอาศัยเทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกันโดยมีหัววัดสัญญาณ (detector) เป็นตัวรับข้อมูล สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เครื่องรุ่น D2 PHASER จากบริษัท Bruker ที่มี X-ray source เป็น Ceramic Cu X-ray tube ขั้นตอนแรกเป็นการนำตัวอย่างถ่านกัมมันต์ที่บดละเอียดเกลี่ยลงใน zero diffraction plate จากนั้นนำเข้าเครื่อง XRD-D2 ที่รังสีเอ็กซ์มาจากแหล่งกำเนิดทองแดงและตัดรังสีเอ็กซ์ที่ความยาวคลื่น 0.154 นาโนเมตร แรงดัน 30 kV และกระแสไฟฟ้า 10 mA โดยตรวจวัดการเลี้ยวเบนแทรก

สออดของรังสีเอ็กซ์ที่ทำมุมระหว่างตัวอย่างและ detector ตั้งแต่ 10-90 องศา (two theta - theta) ขยับ detector ทีละ 0.02 องศา และแต่ละครั้งจะค้างไว้เป็นเวลา 0.5 วินาที ผลที่ได้สามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง เนื่องจากองค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะมีองศาในการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในมุมที่แตกต่างกันออกไป ทำให้สามารถนำมาใช้ศึกษาโครงสร้างผลึกเพิ่มเติมได้

3.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope / SEM) ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบและการมีอยู่ของธาตุบนพื้นผิวด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy / EDS/EDX)

ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของถ่านกัมมันต์จะอาศัยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนนิ่ง หรือ SEM (Scanning Electron Microscopy) สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM 7800F สำหรับศึกษาตัวอย่างโดยใช้การกวาดลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่างนั้น แล้วนำสัญญาณที่ได้ เช่น สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิและสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับไปสร้างเป็นภาพภาพที่ได้จากกล้อง SEM เป็นภาพกำลังขยายสูง ช่วยให้สามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า มีประสิทธิภาพมากกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดา นอกจากการตรวจสอบพื้นผิวของตัวอย่างแล้วในงานวิจัยนี้ได้ นำ SEM มาใช้ร่วมกันกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy / EDS / EDX) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบและการมีอยู่ของธาตุบนพื้นผิวโดยอาศัยหลักการกระตุ้นวัตถุตัวอย่างด้วยอนุภาคอิเล็กตรอน พลังงานที่คายออกมาจะอยู่ในรูปของรังสีเอ็กซ์เฉพาะ (characteristic x-ray) ซึ่งจะบอกได้ว่าวัตถุตัวอย่างมีองค์ประกอบของธาตุใดบ้าง ในการทดลองนี้จะใช้วิธี Mapping analysis ซึ่งเป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนพื้นผิวตัวอย่าง ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์จะเป็นภาพแสดงลักษณะการกระจายของธาตุบนพื้นผิวนั้นๆ

3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติความพรุน

ในการวิเคราะห์สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์จะใช้ข้อมูลไอโซเทอรัมการดูดซับแก๊ส N_2 ที่อุณหภูมิ 77 K ที่ได้จากเครื่องวิเคราะห์พื้นผิวยี่ห้อ Micromeritics รุ่น 3Flex เพื่อหาค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจากสมการของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) เพื่อคำนวณหาปริมาตรรูพรุนรวมและรูพรุนขนาดเล็ก ตลอดจนวิเคราะห์การกระจายขนาดรูพรุน (Pore size distribution) ซึ่งก่อนการวิเคราะห์จะต้องทำการให้ความร้อนกับตัวอย่างเพื่อไล่สิ่งเจือปน เช่น ความชื้น ที่อุณหภูมิ 300°C ภายใต้สภาวะสูญญากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วจึงทดสอบการดูดซับ N_2 ในลำดับถัดไป

3.3 การทดสอบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนด้วยวิธีวัดเชิงปริมาตร (volume method)

สำหรับการทดสอบการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ของถ่านกัมมันต์แบ่งได้เป็น 2 ส่วนหลัก คล้ายคลึงกับการวิเคราะห์สมบัติความพรุนที่กล่าวถึงในหัวข้อ 3.2.3 โดยส่วนแรกเป็นการไล่ง๊อปปนออกจากตัวอย่าง ส่วนที่สองเป็นการดูดซับแก๊สที่ต้องการศึกษา ในขั้นตอนนี้ใช้เครื่อง High pressure volumetric analyzer (HPVA II) ของบริษัท Micromeritics เริ่มจากการนำถ่านกัมมันต์ใส่ในอุปกรณ์เก็บตัวอย่าง ทำการไล่ง๊อปปนหรือสิ่งแปลกปลอมออกก่อนทำการดูดซับแก๊ส CO_2 และ CH_4 โดยใช้อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงภายใต้สภาวะสุญญากาศ (ความดัน <0.03 บาร์) เมื่อครบเวลาลดอุณหภูมิรอจนอุณหภูมิต่ำกว่า 50 องศาเซลเซียส แล้วจึงทดสอบการดูดซับด้วย CO_2 และ CH_4 สภาวะที่ศึกษาในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.2 ดังนี้

ตารางที่ 3.2 ตัวแปรที่เกี่ยวข้องในการทดสอบการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

ตัวแปรต้น	ตัวแปรควบคุม	ตัวแปรตาม
(1) ปริมาณของเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์(0% 1% 5% 15% 20% โดยน้ำหนัก)	(1) ความบริสุทธิ์ของแก๊สที่ใช้ทดสอบการดูดซับ (2) ชนิดของถ่านกัมมันต์	(1) ปริมาณการดูดซับ CO_2 และ CH_4
(2) อุณหภูมิการดูดซับ (273 K และ 298 K)		

3.4 การศึกษาการดูดซับแก๊สด้วยแบบจำลองมอนติคาร์โล

การทดลองในส่วนนี้จะกล่าวถึงการจำลองเชิงโมเลกุลด้วยวิธีมอนติคาร์โล โดยใช้โปรแกรม Visual Fortran ในการพัฒนาแบบจำลองการดูดซับ CO_2 และ CH_4 รวมทั้ง N_2 บนแผ่นกราฟีน ตัวแปรต่างๆที่เกี่ยวข้องในการคำนวณมีอยู่ 3 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นสภาวะที่ใช้ในการดูดซับ แบบจำลองของสารถูกดูดซับและสารดูดซับ ส่วนสุดท้ายคือตัวแปรพื้นฐานที่ใช้ในแบบจำลอง โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.4.1 สถานะที่ใช้ในการจำลองการดูดซับ

ในการคำนวณหาปริมาณการดูดซับที่เกิดขึ้นจำเป็นจะต้องมีการกำหนดสภาวะต่างๆ ในแบบจำลอง ได้แก่

- (1) อุณหภูมิ (T) เพื่อใช้กำหนดอุณหภูมิของระบบที่ใช้ในการดูดซับ
- (2) ความดัน (P) หรือค่าศักย์เคมี (μ) เพื่อกำหนดความดันของระบบ ซึ่งความดันนี้จะนำไปสู่การคำนวณพลังงานศักย์เคมีโดยใช้สมการสภาวะของ Johnson (Johnson Equation of State)
- (3) ปริมาตร (V) ปริมาตรของการจำลองการดูดซับถูกกำหนดขึ้นโดยกล่องจำลอง (simulation box) ซึ่งกล่องนี้จะถูกคำนวณขึ้นมาจากขนาดของรูพรุนและพื้นที่ในการดูดซับของตัวดูดซับ

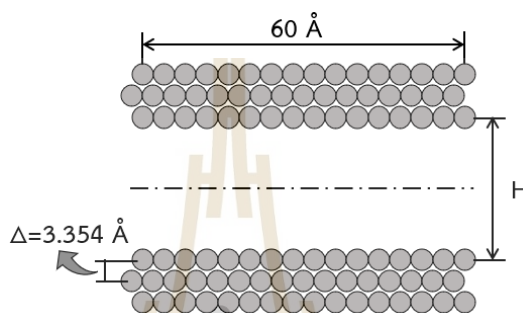
3.4.2 แบบจำลองของสารดูดซับและสารถูกดูดซับ

ในแบบจำลองของงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) ซึ่งมีความซับซ้อนในการคำนวณสำหรับการศึกษาแบบจำลองสมดุลการดูดซับ โดยการคำนวณที่สำคัญนั้นแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน ได้แก่ แบบจำลองโครงสร้างพื้นผิววัสดุดูดซับที่เป็นส่วนของของแข็ง (Solid model) แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของไหลที่สนใจศึกษา (Fluid model) ที่จะถูกกล่าวถึงต่อไปนี้ และสุดท้ายคือแบบจำลองพลังงานศักย์สำหรับคำนวณแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (Potential model) ที่ถูกกล่าวถึงในหัวข้อ 2.2.1

3.4.2.1 แบบจำลองโครงสร้างพื้นผิววัสดุดูดซับ (Solid model)

(1) แบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีความยาวจำกัด (Finite length carbon slit pore model)
แบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนานที่มีความยาวจำกัด (Finite length carbon slit pore model) ที่มีการอธิบายไว้ใน Wongkoblap et al., 2005 ถูกนำมาใช้ในการศึกษาครั้งนี้ เนื่องจากในความเป็นจริงรูพรุนของถ่านกัมมันต์จะมีความยาวและขนาดที่จำกัด (Franklin, 1951) ซึ่งแบบจำลองรูพรุนจะเป็นแบบแผ่นคู่ขนานโดยที่แผ่นคาร์บอนมีความยาวจำกัดดังแสดงในรูปที่ 3.3 ผังรูพรุนแต่ละด้านประกอบไปด้วยแผ่นแกรไฟต์เรียงซ้อนแบบเหลื่อมกันสามแผ่นในลักษณะ AB AB AB โดยระยะห่างระหว่างแผ่นคือ 3.354 Å สอดคล้องกับธรรมชาติของโครงสร้างแกรไฟต์ โดยแผ่นคาร์บอนสามารถสุมให้หมุนได้อิสระโดยขึ้นกับทิศทางของแกนที่กำหนด (Harris, 2009) ความกว้าง H ในแผนภาพแทนความกว้างของรูพรุน กล่าวคือ เป็นระยะระหว่างแผ่นแกรไฟต์ โดยสิ้นสุดที่ศูนย์กลางของอะตอมคาร์บอนบนผนัง ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนในแต่ละชั้นจะ

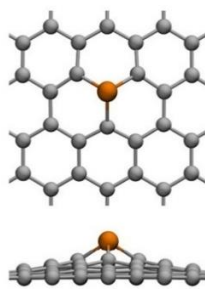
เรียงกันในลักษณะวงแหวนเบนซีน (Benzene rings หรือ Aromatic rings) ที่มีคาร์บอนหกอะตอม เรียงกันเป็นรูปหกเหลี่ยม โดยคาร์บอนแต่ละอะตอมจะอยู่ห่างกัน 1.42 \AA และแผ่นแกรไฟต์จะสมมติให้มีลักษณะสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่ยาวเท่ากันด้านละ 60 \AA (Wongkoblap et al., 2005) โดยพารามิเตอร์ที่ระบุคุณสมบัติเชิงโมเลกุลของคาร์บอนได้แสดงไว้ในรูปของ Lennard-Jones parameter ซึ่งได้แก่ ϵ_{ss}/k และ σ_{ss} ที่มีค่า 28 K และ 3.4 \AA ที่เป็นค่าพลังงานต่ำสุดที่สารจะอยู่ร่วมกันได้อย่างเสถียรและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมคาร์บอนตามลำดับ (Wongkoblap et al., 2005)



รูปที่ 3.3 แบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนาน (carbon slit pore model)

(2) แบบจำลองของเหล็ก

ในการจำลองโมเลกุลของเหล็กออกไซด์ จะกำหนดให้มีลักษณะเป็นแบบจำลองอย่างง่ายเนื่องจากข้อจำกัดของข้อมูลและค่า Lennard-Jones parameter ที่มีอยู่ โดยกำหนดให้รูปแบบเป็นอะตอมเดี่ยวที่มีการยกตัวขึ้นมาโดยอยู่ตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนเพื่อความสะดวกในการสร้างแบบจำลองในการเติมเหล็กบนพื้นผิว จากงานวิจัยของ Alexander และคณะในปี 2016 ที่ได้ทำการศึกษาพลวัตพฤติกรรม (dynamic behavior) ของอะตอมเหล็กที่เกาะอยู่บนแผ่นกราฟีน ซึ่งมีการเกาะที่แตกต่างกัน 2 แบบ คือ mono-vacancy (Fe@MV) และ di-vacancy (Fe@DV) การเกาะที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้คือแบบ mono-vacancy (Fe@MV) ซึ่งจะกำหนดให้เหล็กอยู่ห่างจากอะตอมของคาร์บอน 1.45 \AA โดยอยู่บนพื้นผิวของด้านที่เกิดการดูดซับ มีค่า Lennard-Jones parameter คือ σ_{ss} เท่ากับ 2.3193 \AA และ ϵ_{ss}/k เท่ากับ 6026.7 K (Zhen and Davies, 1983)



รูปที่ 3.4 แบบจำลองอะตอมเหล็ก (Alexander et al. 2016)

3.4.2.2 แบบจำลองของไหล (Fluid models)

(1) แบบจำลองไนโตรเจน

ไอโซเทิร์มของ N_2 มีความสำคัญในการวิเคราะห์คุณสมบัติของสารดูดซับ และในการจำลองในระดับโมเลกุลจะกำหนดให้อะตอมของ N_2 มีลักษณะเป็นทรงกลมหรือที่เรียกว่าแบบจำลองของไหลอย่างง่าย (Simple fluid model) ที่มีจุดศูนย์กลางโมเลกุลแบบเลนนาร์ด-โจนส์ 1 จุด โดยมีขนาดโมเลกุลที่เรียกว่า Collision diameter (σ_{ff}) เท่ากับ 3.615 Å และค่าพลังงานก้นบ่อหรือ Energy well depth (ϵ_{ff}/k_B) ϵ_{ff}/k_B เท่ากับ 101.5 K

(2) แบบจำลองคาร์บอนไดออกไซด์

แบบจำลอง CO_2 ในการศึกษาครั้งนี้จะอยู่ในลักษณะ โมเลกุลเลนนาร์ด-โจนส์สามศูนย์กลางเรียงต่อกันหรือที่เรียกว่า 3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule ที่มีแรงยึดเหนี่ยวเลนนาร์ด-โจนส์อยู่ที่อะตอมและมีประจุไฟฟ้าที่แสดงปริมาณของขั้วคู่ ไฟฟ้าหรือ Quadrupole moment ค่าพารามิเตอร์เชิงโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เสนอโดย Harris และ Yung (1995) ก็ได้แสดงไว้ที่ตาราง 3.3

ตารางที่ 3.3 พารามิเตอร์เชิงโมเลกุลสำหรับ Lennard-Jones interaction แบบ 3-center-Lennard-Jones model ของคาร์บอนไดออกไซด์ (Harris and Yung, 1995)

parameter	value	parameter	value
σ^{C-C}	0.2757 nm	ϵ^{C-C}/k_B	28.129 K
σ^{O-O}	0.3033 nm	ϵ^{O-O}/k_B	80.507 K
q^C	0.6512e	q^O	-0.3256e
λ^{C-O}	0.1149 nm		

(3) แบบจำลองมีเทน

แบบจำลองของ CH_4 จะมีลักษณะโมเลกุลเป็นทรงกลมหรือที่เรียกว่าแบบจำลองของไหลอย่างง่าย (Simple fluid model) ที่มีจุดศูนย์กลางโมเลกุลแบบเลนนาร์ด-โจนส์ 1 จุดเช่นเดียวกับแบบจำลอง N_2 โดยมี σ_{ff} คือ 3.730 Å และ ϵ_{ff}/k_B คือ 148.0 K

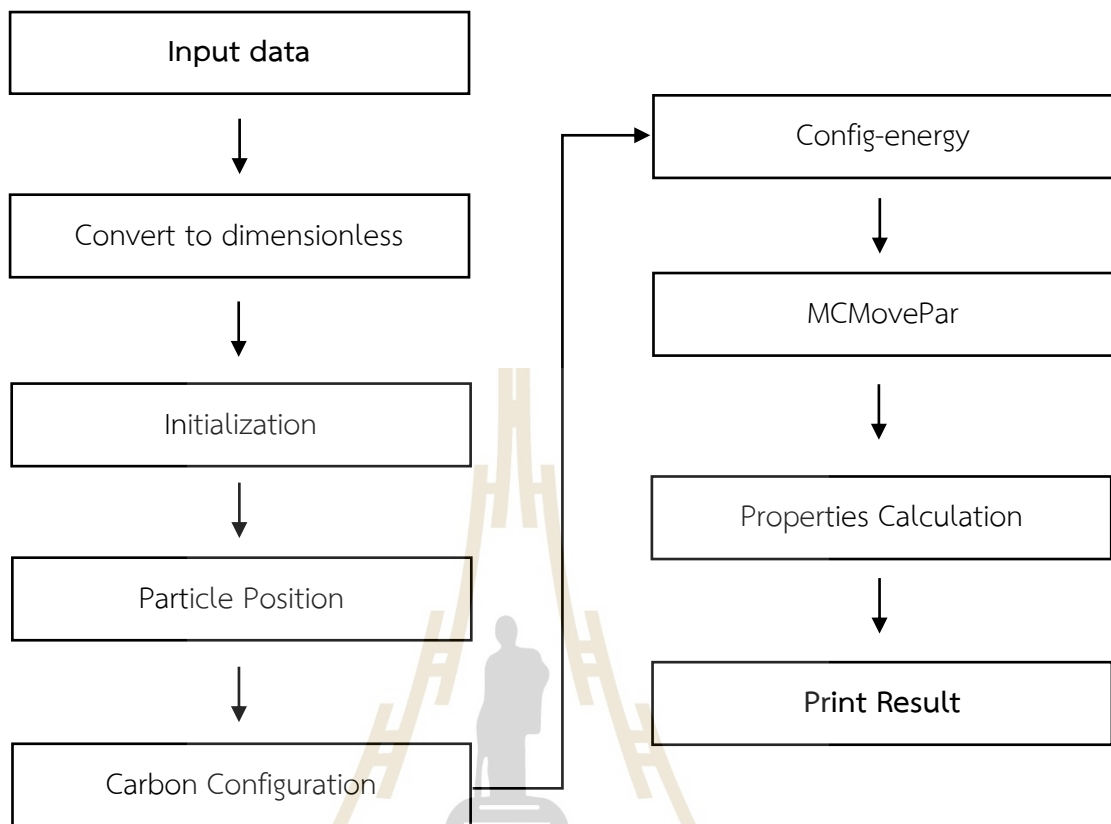
3.4.3 ตัวแปรพื้นฐานที่ใช้ในแบบจำลอง

ในการจำลองการดูดซับ N_2 CO_2 และ CH_4 จะมีบางสถานะที่เหมือนและแตกต่างกันออกไปเพื่อใช้ในการคำนวณหาปริมาณการดูดซับของสารดูดซับนั้นๆ รายละเอียดแสดงในตารางที่ 3.4 ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.4 ค่าพารามิเตอร์ที่ป้อนเข้าสู่โปรแกรมแบบจำลองรูพรุนคาร์บอนแผ่นขนาน

พารามิเตอร์	คำอธิบายพารามิเตอร์	ค่าของพารามิเตอร์
T	อุณหภูมิ (K)	N_2 273 298 CO_2 273 298 CH_4 273 298
H	ความกว้างของรูพรุน (Å)	5 - 50
CarbonLength	ความยาวของแผ่นแกรไฟต์ (Å)	60
Ncycle	จำนวนรอบการคำนวณจนถึงจุดสมดุล	30000
Ncycles	จำนวนรอบการคำนวณการสุ่มตัวอย่าง	30000
PressurePa	ความดันเริ่มต้นของแบบจำลอง (Pa)	0.01
FinalPa	ความดันสุดท้ายของแบบจำลอง (Pa)	N_2 100000 CO_2 5000000 CH_4 5000000
rdm1	ตัวเลขที่ใช้สุ่มปริมาณหลักบนพื้นผิว	0% 1% 5% 15% 20% โดยน้ำหนัก

ในการจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับจะใช้ฟอร์แทรน (FORTRAN) เป็นภาษาคอมพิวเตอร์ในการพัฒนาโปรแกรมด้วยวิธี GCMC ด้วยพารามิเตอร์ไร้หน่วยต่างๆ ซึ่งพารามิเตอร์ทั้งหมดจะถูกใช้เป็นข้อมูลในการจำลองระบบสมดุลการดูดซับ โปรแกรมแบบจำลองจะทำการคำนวณตามขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.5 จากนั้นจะได้ผลการคำนวณมาจากโปรแกรมเป็นค่าความหนาแน่นของอนุภาคของไหลที่บอกปริมาณหรือความสามารถในการดูดซับได้



รูปที่ 3.5 ภาพรวมการคำนวณทั้งหมดด้วยวิธีมอนติคาร์โลในโปรแกรมการจำลองการดูดซับ

(อินทร์ธมยา,2560)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

บทนี้นำเสนอผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผลในหัวข้อที่ครอบคลุมวัตถุประสงค์ของงานวิจัย ประกอบด้วยผลการศึกษา 3 ส่วนหลัก ได้แก่ ส่วนแรกการศึกษาคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ ส่วนที่สองการศึกษาการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ส่วนที่สามศึกษากลไกการดูดซับ N_2 CO_2 และ CH_4 ในแบบจำลองเชิงโมเลกุล ซึ่งมีรายละเอียดผลการศึกษาดังต่อไปนี้

4.1 การศึกษาคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์

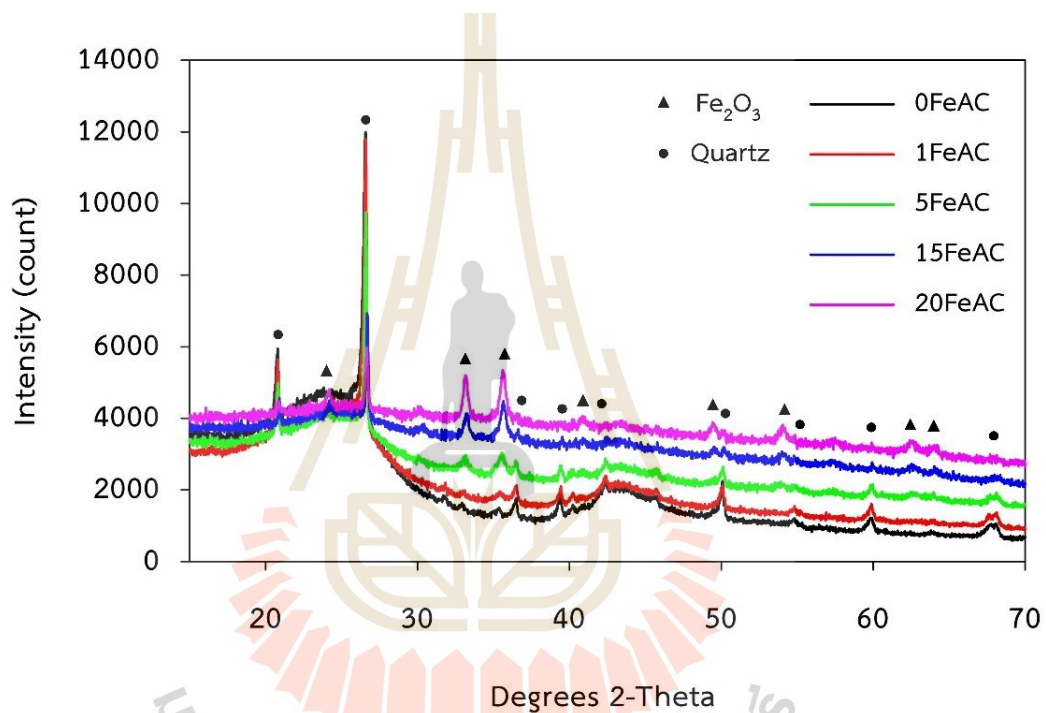
หัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาคูณสมบัติของวัสดุดูดซับซึ่งในงานวิจัยนี้คือถ่านกัมมันต์ที่มีการเติมเหล็กออกไซด์ในรูปของ Fe_2O_3 ลงไปบนพื้นผิวด้วยวิธีการจุ่มชุ่ม สัญลักษณ์ $x\text{FeAC}$ ใช้แทนถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณเหล็กแตกต่างกันโดยที่ x แทนความเข้มข้นของเหล็กเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%) ซึ่งผลการศึกษาดังกล่าวจะแสดงอย่างละเอียดในหัวข้อต่อไปนี้

4.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)

การศึกษานี้ได้ทำการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณเหล็กบนพื้นผิวที่แตกต่างกัน แล้วนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) ที่ค่ามุมการเลี้ยวเบน (2Theta) ตั้งแต่ 10-70 องศา จากรูป 4.1 พบตำแหน่งการเลี้ยวเบนของควอตซ์ (Quartz) เนื่องจากถ่านกัมมันต์ทางการค้าที่นำมาดัดแปลงสมบัติพื้นผิวในครั้งนี้ผลิตมาจากถ่านหิน และถ่านหินมักจะมีควอตซ์เป็นองค์ประกอบเนื่องจากมีสารประกอบแร่ธาตุที่มากที่สุดคือซิลิกอน (silicon) โดยที่ซิลิกอนนี้สามารถรวมตัวกับอะตอมของธาตุอื่นๆให้เป็นสารประกอบกลุ่มซิลิกา (silica) ออกมานั่นเอง

หากอ้างอิงตามมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 24-0072 พบตำแหน่งพีคที่ 24.32° 33.3° 35.78° 41.04° 49.62° 54.24° 62.6° และ 64.16° สอดคล้องกับระนาบผลึก 012 104 110 113 024 116 214 และ 300 โดยที่เป็นตำแหน่งการเลี้ยวเบนของ Fe_2O_3 ซึ่งสังเกตเห็นได้ชัดในถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณเหล็กบนพื้นผิวสูง เมื่อความเข้มข้นของเหล็กเพิ่มมากขึ้นจึงเห็นความเข้มของสัญญาณ (intensity) ที่สูงและชัดเจนมากกว่า

จึงสามารถบ่งชี้ได้ว่าการเตรียมถ่านกัมมันต์ สำหรับขั้นตอนการให้ความร้อน (Heat treatment) นั้นสามารถเปลี่ยน $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ให้อยู่ในรูป Fe_2O_3 ได้ จากงานวิจัยของ Hakim และคณะในปี 2015 ที่ทำการศึกษการดูดซับ CO_2 รวมถึงงานวิจัยของ KIRBIYIK และคณะในปี 2019 ที่ทำการศึกษการดูดซับ CO_2 และ CH_4 พบว่า Fe_2O_3 บนถ่านกัมมันต์นั้นมีผลต่อการดูดซับแก๊ส งานวิจัยนี้จึงได้ทำการต่อยอดนำไปศึกษการดูดซับ CO_2 และ CH_4 บนถ่านกัมมันต์ที่มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยเหล็กเพิ่มเติมซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดในลำดับถัดไป

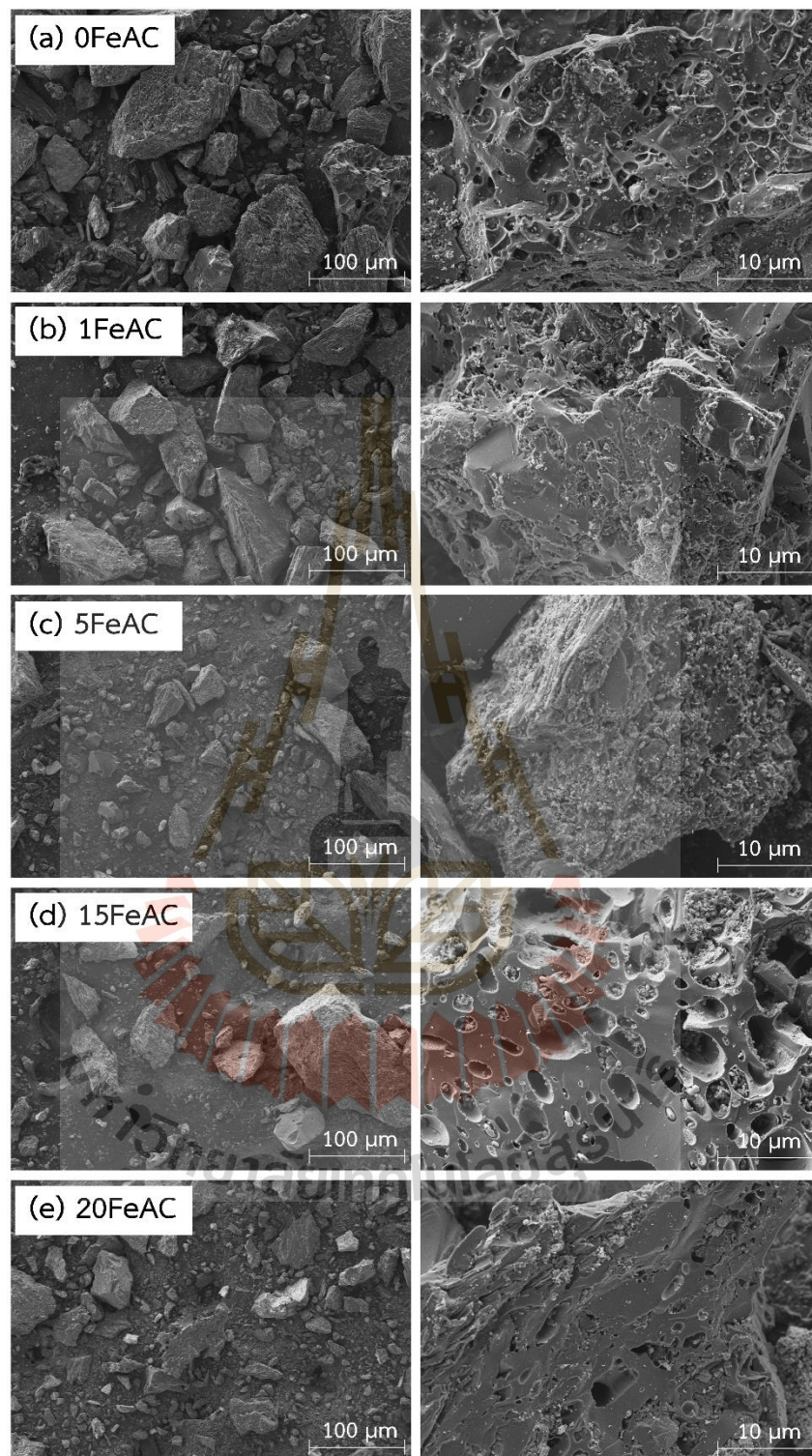


รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็กที่ความเข้มข้น 0% 1% 5% 15% และ 20% โดยน้ำหนักถ่านกัมมันต์

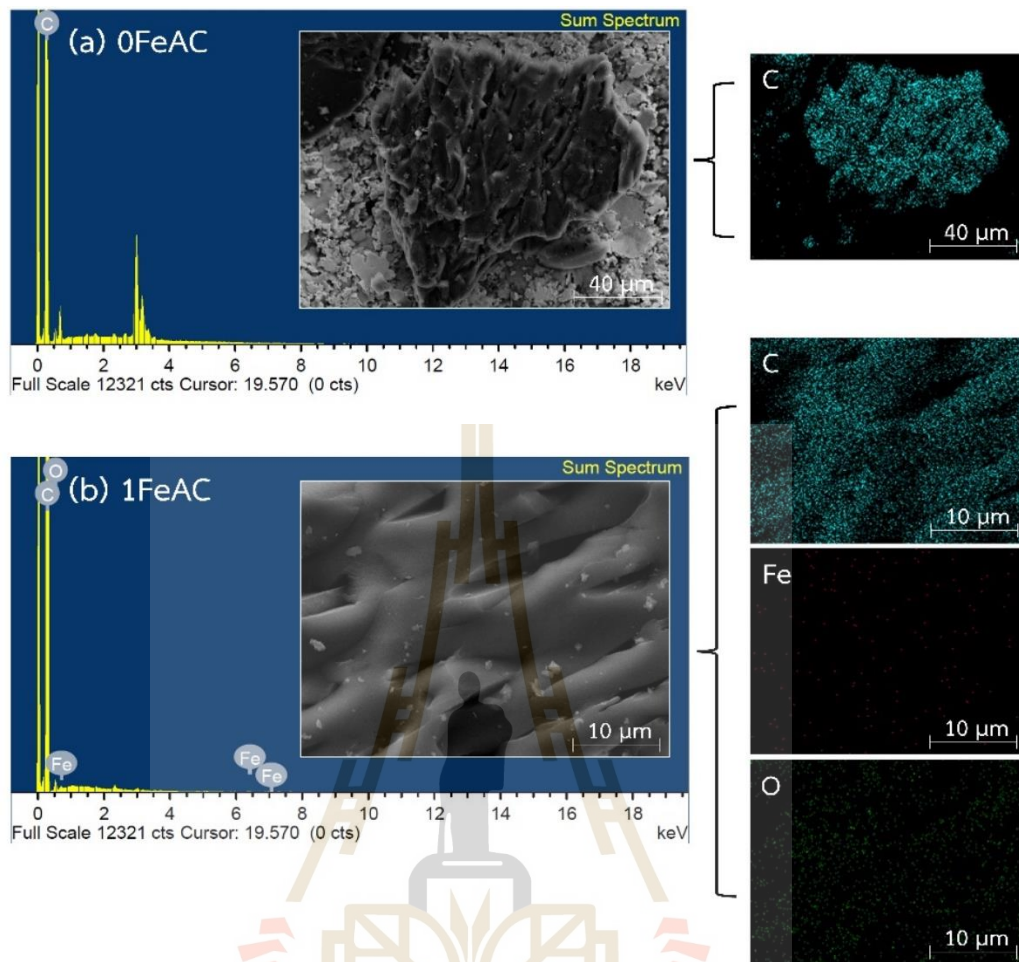
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิว องค์ประกอบ และการมีอยู่ของธาตุบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์โดยเทคนิค FESEM/EDS

ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวหรือรูปร่างผลึกของถ่านกัมมันต์ทั้งที่มีการปรับปรุงและไม่ได้มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยเหล็กจะอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งมีกำลังขยายที่สูงมากได้ผลดังแสดงผลในรูปที่ 4.2 พบว่าจากภาพถ่ายถ่านกัมมันต์มีพื้นผิวที่ขรุขระ มีเหล็กกระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณในถ่านกัมมันต์ที่มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยเหล็ก ในถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณเหล็กไม่สูงอย่าง 1FeAC และ 5FeAC ลักษณะพื้นผิวไม่แตกต่างจาก 0FeAC มากเท่าใดนัก แต่ใน 5FeAC จะสังเกตเห็นปริมาณเหล็กออกไซด์กระจายตัวอยู่ทั่วพื้นผิวได้ชัดเจนมากกว่า ส่วนถ่านกัมมันต์ที่มีเหล็กในปริมาณสูงอย่าง 15FeAC และ 20FeAC สามารถสังเกตเห็นได้ชัดว่ายิ่งความเข้มข้นของเหล็กสูงขึ้น ความขรุขระและความกว้างรูพรุนก็เพิ่มขึ้นด้วย อีกทั้งยังมีเหล็กกระจุกตัวอยู่ที่ทางเข้าของปากรูพรุน (เห็นได้ชัดในรูปที่ 4.2(d))

รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค EDS เพื่อแสดงตำแหน่งและองค์ประกอบธาตุในถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิว (รูปที่ 4.3(a)) และตัวอย่างของถ่านกัมมันต์ที่มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิว (รูปที่ 4.3(b)) พบว่าในถ่านกัมมันต์ที่มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวนั้นพบเหล็กและออกซิเจนรวมถึงคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ ในขณะที่ถ่านที่ไม่ได้มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวมีเพียงคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ บ่งชี้ไปในทิศทางเดียวกันกับตารางที่ 4.1 ที่แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของถ่านกัมมันต์จาก EDS ซึ่งถือว่าสอดคล้องกับขั้นตอนการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยการเติมเหล็ก ที่เมื่อความเข้มข้นสูงขึ้นปริมาณเหล็กบนพื้นผิวก็เพิ่มขึ้นด้วยเช่นเดียวกัน โดยที่ปริมาณนั้นถือว่าค่อนข้างใกล้เคียงกับที่คาดการณ์ไว้ อย่างไรก็ตามการทดลองนี้ใช้วิธี Mapping analysis ซึ่งเป็นการวิเคราะห์โดยใช้ลำอิเล็กตรอนส่องกราดบนพื้นผิวตัวอย่าง ภาพที่ได้จากการวิเคราะห์จะเป็นภาพแสดงลักษณะการกระจายตัวของธาตุบนพื้นผิวในตำแหน่งนั้นๆ



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติ ด้วยเทคนิค SEM ของถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็กที่ความเข้มข้นต่างกัน



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค EDS เพื่อแสดงตำแหน่งและองค์ประกอบธาตุในถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็กที่มีความเข้มข้น 0% และ 1% โดยน้ำหนักถ่านกัมมันต์

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของถ่านกัมมันต์จาก EDS

ตัวอย่าง	องค์ประกอบธาตุ (wt.%)		
	Fe	O	C
0FeAC	-	-	100.0
1FeAC	0.65	2.63	96.72
5FeAC	3.12	8.85	88.03
15FeAC	14.59	13.89	71.51
20FeAC	20.48	16.83	62.69

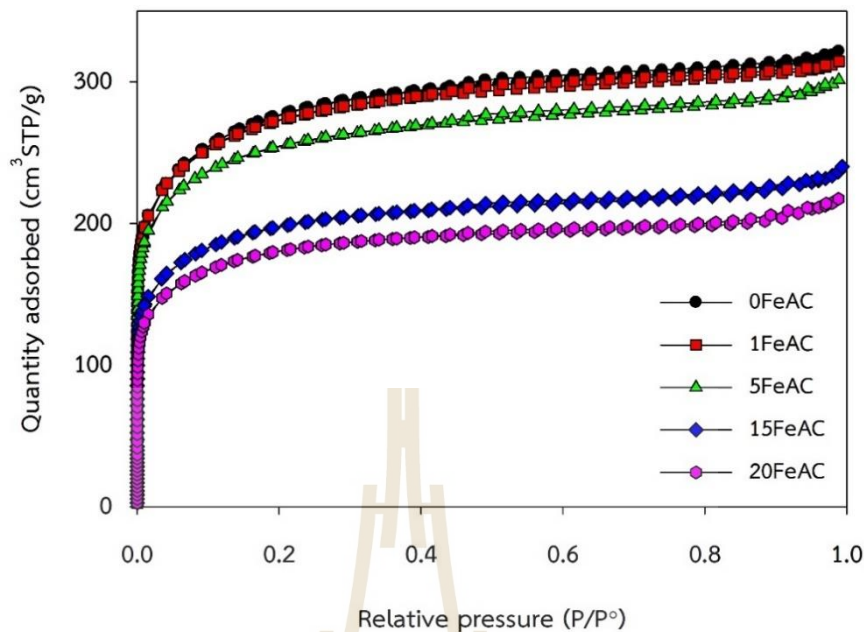
4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ด้วยการดูดซับไนโตรเจน

ในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ด้วยการดูดซับ N_2 ที่อุณหภูมิ 77 K เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุนเฉลี่ย ตลอดจนการกระจายขนาดของรูพรุน ซึ่งผลการศึกษามีรายละเอียดดังต่อไปนี้

จากรูปที่ 4.4 พบว่าไอโซเทิร์มของ N_2 ที่อุณหภูมิ 77 K ในถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณเหล็กบนพื้นผิวที่แตกต่างกันทั้งหมดแสดงลักษณะไอโซเทิร์มแบบที่ 1 (Type I Isotherm) ตามการจำแนกประเภทของ IUPAC กราฟจะมีความชันมากในช่วงแรก กล่าวคือ ที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำ ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงว่าตัวอย่างถ่านมีรูพรุนขนาดเล็กเป็นจำนวนมาก (KIRBIYIK, 2019) และเกิดการดูดซับที่รูพรุนขนาดเล็กก่อน ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ที่แสดงในตารางที่ 4.2 จากการที่ทุกตัวอย่างมีรูพรุนขนาดเล็ก (%Micropore) เกินกว่า 50%

ผลของการเพิ่มปริมาณเหล็กในถ่านกัมมันต์โดยการเพิ่มความเข้มข้นของ Fe_2O_3 ในขั้นตอนการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวพบว่าปริมาณการดูดซับ N_2 มีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณเหล็ก บ่งชี้ว่าเหล็กได้แทรกตัวอยู่ในรูพรุน เกาะอยู่ตามพื้นผิวภายใน หรืออาจมีบางส่วนไปปิดกั้นบริเวณทางเข้าปากรูพรุน ยิ่งปริมาณของเหล็กเพิ่มสูงขึ้น โอกาสที่ N_2 จะถูกดูดซับภายในรูพรุนย่อมลดลง สอดคล้องกับการที่พื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับ (S_{BET}) และปริมาตรรูพรุนรวม (V_{tot}) ลดลงดังแสดงในตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาถึงพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับที่เป็นรูพรุนขนาดเล็ก (S_{mic}) พบว่าเมื่อปริมาณเหล็กเพิ่มสูงขึ้น S_{mic} มีแนวโน้มลดลงยกเว้นตัวอย่าง 1FeAC เนื่องจากมีเหล็กไปขัดขวางการดูดซับมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ย (average pore diameter) ก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณเหล็กที่เพิ่มขึ้น พ้องกับภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค 3 มิติในรูปที่ 4.2 ตัวอย่าง 15FeAC และ 20 FeAC มีโครงสร้างรูพรุนที่เปลี่ยนไปในลักษณะของการที่ทางเข้ารูพรุนกว้างมากกว่าอย่างเห็นได้ชัด

รูปที่ 4.5 แสดงการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่วิเคราะห์จากเครื่อง 3Flex ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density functional theory, DFT) พบว่าส่วนมากแล้วรูพรุนอยู่ในช่วงขนาดน้อยกว่า 20 Å (ไซน A) หรือมีรูพรุนขนาดเล็กในถ่านกัมมันต์เป็นจำนวนมาก สอดคล้องกับลักษณะไอโซเทิร์มของ N_2 ที่แสดงในรูปที่ 4.4 ตามที่ได้กล่าวไปข้างต้น ซึ่งเมื่อทำการพิจารณาที่ช่วงรูพรุนขนาดประมาณ 7-10 Å (ไซน C) พบว่าขนาดของพื้นที่ใต้กราฟลดลงเมื่อปริมาณเหล็กเพิ่มขึ้น นันหมายความว่าโมเลกุลของเหล็กออกไซด์ที่เติมนั้นจะเข้าไปอยู่ในช่วงขนาดรูพรุนขนาด 7-10 Å



รูปที่ 4.4 ไอโซเทอรัมการดูดซับและคายซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K ในถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณเหล็กบนพื้นผิวที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.2 สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยเหล็ก

Sample	Surface area (m ² /g)		Pore volume (cm ³ /g)			Average pore diameter ^e (Å)	
	S _{BET} ^a	S _{mic} ^b	Total-	Meso-	Micro-		
			V _{tot} ^c	V _{meso}	V _{mic} ^d %		
0FeAC	886.5	483.3	0.49	0.24	0.25	51.1	22.0
1FeAC	871.8	500.2	0.48	0.22	0.26	53.9	22.0
5FeAC	812.0	478.2	0.45	0.21	0.25	54.2	22.4
15FeAC	631.9	353.7	0.35	0.17	0.18	51.6	22.5
20FeAC	576.2	326.7	0.33	0.16	0.17	51.8	22.6

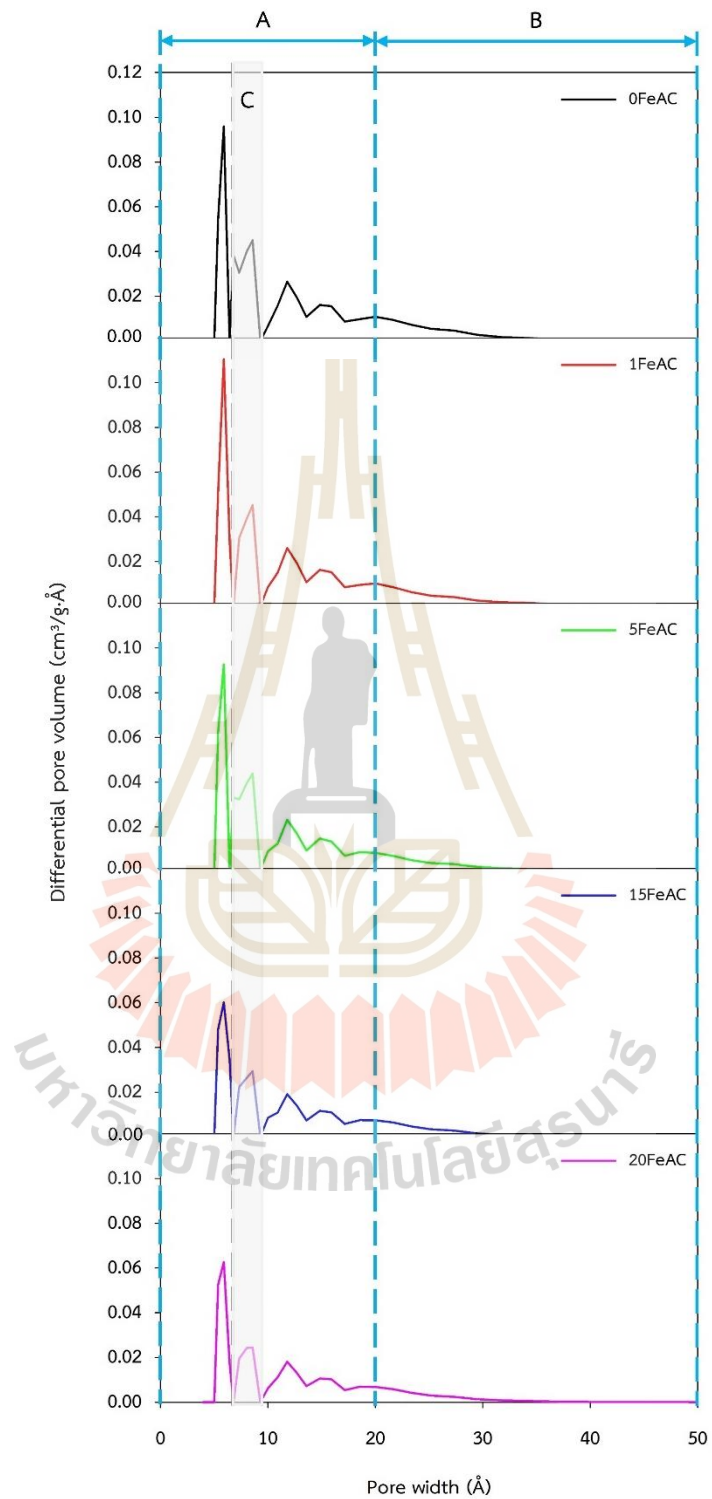
^asurface area by BET method.

^bmicropore surface area by T-plot method.

^csingle point total pore volume.

^dmicropore volume by T-plot method.

^eaverage pore diameter (4V/A) by BET



รูปที่ 4.5 การกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์ที่วิเคราะห์จากเครื่อง 3Flex ด้วย DFT model

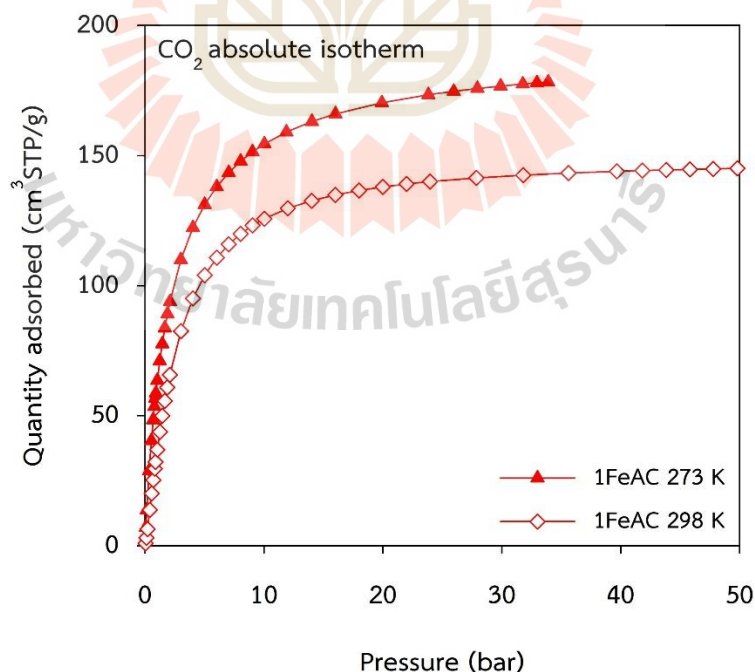
4.2 การศึกษาการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในถ่านกัมมันต์

หัวข้อนี้ได้ทำการศึกษาความสามารถในการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ในถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณเหล็กบนพื้นผิวแตกต่างกัน 0% 1% 5% 15% และ 20% โดยน้ำหนักถ่านกัมมันต์ และศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับที่ 273 K และ 298 K ผลการศึกษาดังกล่าวจะแสดงอย่างละเอียดในหัวข้อต่อไป

4.2.1 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์

4.2.1.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

รูปที่ 4.6 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ CO_2 ในถ่านกัมมันต์ที่มีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิว (ตัวอย่าง 1FeAC) เปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิการดูดซับ 273 K และ 298 K พบว่าสมดุลการดูดซับ CO_2 เป็นการดูดซับทางกายภาพ เนื่องจากความสามารถในการดูดซับลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการดูดซับ บ่งชี้ว่าโมเลกุลของ CO_2 ยึดจับกับถ่านกัมมันต์ด้วยแรงอ่อนๆ อย่างแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals) และแรงไฟฟ้าสถิต (coulombic force) หรือการดูดซับทางกายภาพนั้นเป็นกระบวนการปลดปล่อยความร้อน (exothermic) ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง



รูปที่ 4.6 อิทธิพลของอุณหภูมิการดูดซับที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ สำหรับตัวอย่างถ่านที่มีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิว

4.2.1.2 ผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

รูปที่ 4.7 แสดงผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับ CO₂ ที่อุณหภูมิ 273 K พบว่าการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ สังเกตได้จากการที่ตัวอย่าง 1FeAC มีปริมาณการดูดซับสูงกว่าตัวอย่าง 0FeAC ทุกช่วงความดันแม้จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับต่ำกว่า (ข้อมูลจากตารางที่ 4.2) ส่วนตัวอย่าง 5FeAC ที่ความดันต่ำกว่า 0.8 bar นั้นมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าตัวอย่าง 0FeAC เล็กน้อย เหล็กที่เติมอาจทำหน้าที่เสมือนบริเวณเร่ง (active sites) ที่ช่วยดึงดูดและจับโมเลกุลของ CO₂ ได้อย่างมีประสิทธิภาพ อีกสาเหตุที่เป็นไปได้คือเมื่ออ้างอิงข้อมูลจากตารางที่ 4.2 ก็จะพบว่าตัวอย่าง 1FeAC มีสัดส่วนรูพรุนขนาดเล็ก (%Micropore) สูงกว่า ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับที่เป็นรูพรุนขนาดเล็ก (S_{mic}) สูงกว่า อาจรวมถึงมีการกระจายขนาดของรูพรุนที่เหมาะสมมากกว่า จึงส่งผลให้สามารถดูดซับ CO₂ ได้สูงกว่าตัวอย่าง 0FeAC หากทำการพิจารณาที่ความดัน 30 bar ตัวอย่าง 1FeAC มีปริมาณการดูดซับอยู่ที่ 176.77 cm³STP/g ในขณะที่ตัวอย่าง 0FeAC มีปริมาณการดูดซับอยู่ที่ 166.12 cm³STP/g กล่าวคือการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ 1% นั้นช่วยทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น 6 %

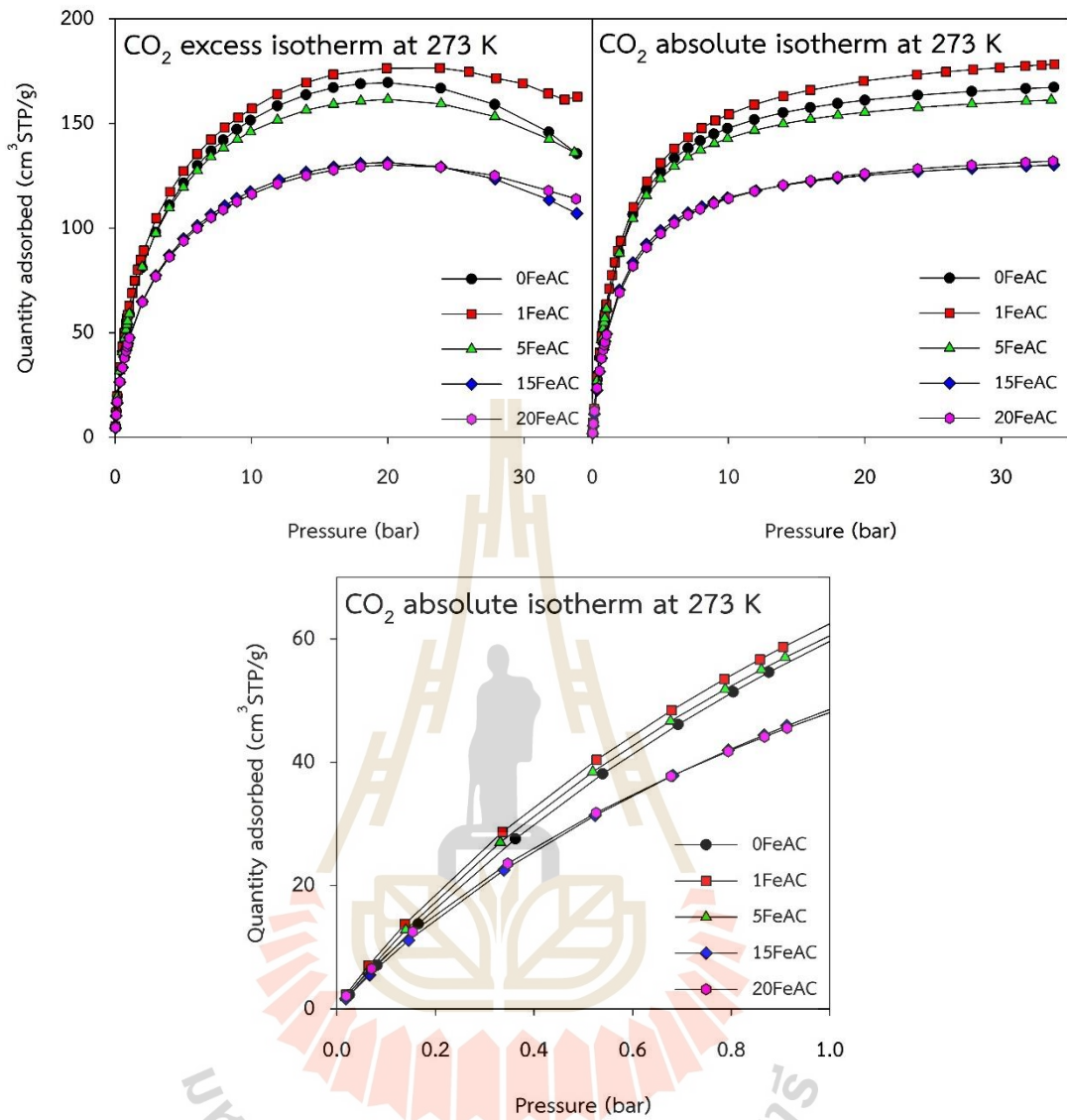
อย่างไรก็ตาม หากมีการเติมเหล็กลงไปปริมาณที่สูงเกินไปจะทำให้ความสามารถในการดูดซับ CO₂ ลดลง สังเกตได้จากการที่ตัวอย่าง 5FeAC โดยเฉพาะตัวอย่าง 15FeAC และ 20FeAC มีปริมาณการดูดซับต่ำกว่าตัวอย่าง 0FeAC และ 1FeAC อย่างเห็นได้ชัด สอดคล้องกับข้อมูลสมบัติความพรุนในตารางที่ 4.2 ที่เมื่อปริมาณของเหล็กเพิ่มขึ้น พื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับ (S_{BET}) และปริมาตรรูพรุนรวม (V_{tot}) ลดลง เมื่อปริมาตรรูพรุนรวมลดลงก็เท่ากับว่าเหลือช่องว่างสำหรับการดูดซับ CO₂ น้อยลงด้วย อีกสาเหตุก็คืออาจมีเหล็กบางส่วนไปปิดกั้นบริเวณทางเข้าปากรูพรุน (blocking effect) หรืออาจไปปิดกั้น adsorption site ที่ทำหน้าที่ดึงดูดโมเลกุล CO₂ จากวัฏภาคของไหลมาสู่ภายในรูพรุน ถือเป็นโอกาสในการเข้าถึงพื้นผิวถ่านกัมมันต์ของ CO₂ ลดโอกาสในการถูกดึงดูด ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับลดลง นอกจากนี้การเติมเหล็กในปริมาณที่สูงเกินไปอาจส่งผลให้เกิดการรวมตัวหรือเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ การรวมตัวนี้อาจสร้างกลุ่มโลหะขนาดใหญ่ขึ้น พื้นที่ในการดูดซับสำหรับ CO₂ ย่อมลดลง เป็นผลให้พื้นที่ผิวที่สามารถดูดซับได้โดยรวมลดลง ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับลดลงนั่นเอง

รูปที่ 4.8 แสดงผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับ CO₂ ที่อุณหภูมิ 298 K พบว่าที่ความดันสูงการเติมเหล็กทำให้ความสามารถในการดูดซับ CO₂ ของถ่านกัมมันต์ลดลง เมื่อทำการพิจารณาที่ความดันต่ำกว่า 1 bar เห็นได้ว่าการเติมเหล็กในปริมาณที่ไม่

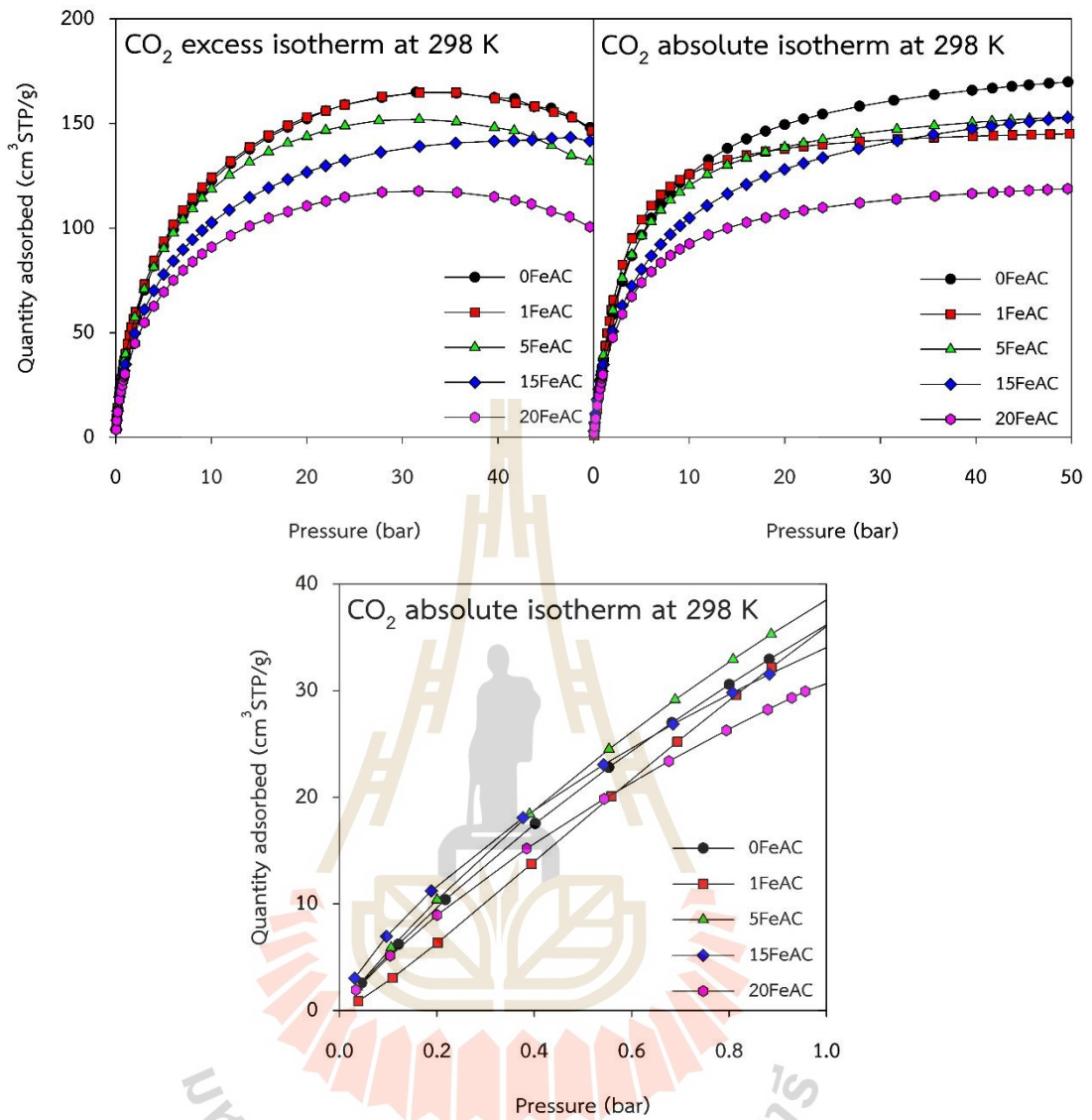
สูงเกินไปเช่นตัวอย่าง 5FeAC ส่งผลต่อความสามารถในการดูดซับในเชิงบวก การเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวเป็นการช่วยเพิ่ม active sites โดยที่ active sites เหล่านี้สามารถดึงดูดโมเลกุลของ CO_2 ได้มากกว่าเมื่อเทียบกับการดูดซับทางกายภาพที่เกิดขึ้นในกรณีที่ไม่ได้มีการเติมเหล็กลงไปอย่าง 0FeAC กล่าวอีกนัยหนึ่งคือ การเติมเหล็กลงไปอาจเป็นการช่วยเพิ่มคุณสมบัติทางเคมีเฉพาะตัวของพื้นผิวผ่านกัมมันต์ได้ เช่น คุณลักษณะกรด-เบสของลิวอิส (Lewis acid-base characteristics) โดยจะส่งเสริมการดูดซับทางเคมีของ CO_2 ที่เกี่ยวข้องกับการก่อตัวของพันธะเคมีระหว่างสารดูดซับและโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับซึ่งโดยทั่วไปแล้วการดูดซับประเภทนี้จะแรงและเจาะจงมากกว่า (stronger and more selective) การดูดซับทางกายภาพ กล่าวโดยสรุปได้ว่า ที่ความดันต่ำ เหล็กบนพื้นผิวผ่านกัมมันต์ทำให้เกิดการดูดซับ CO_2 มากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับสูงกว่าเมื่อเทียบกับผ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ดัดแปลงสมบัติพื้นผิว เหล็กอาจทำหน้าที่คล้ายเป็นตัวเร่งที่ช่วยเพิ่ม active sites

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาที่ความดันสูงขึ้นการดูดซับที่อุณหภูมิ 298 K จะให้ผลไม่เหมือนกับการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 K การเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวผ่านกัมมันต์นั้นมีปริมาณการดูดซับที่ต่ำกว่าผ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้มีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิว หมายความว่า ความสามารถในการดูดซับ CO_2 ลดลงเพราะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล CO_2 และผ่านกัมมันต์เกิดจากการดูดซับทางกายภาพเป็นหลัก ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงอ่อนๆอย่างแรงแวนเดอร์วาลส์ที่ไม่ได้รับผลกระทบอย่างมีนัยยะสำคัญของการที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวผ่านกัมมันต์ อีกเหตุผลคือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพลังงานจลน์ของโมเลกุลของ CO_2 จะเพิ่มขึ้นทำให้เกิดการเคลื่อนที่ด้วยความร้อน (thermal motion) มากขึ้น ซึ่งการเคลื่อนที่ด้วยความร้อนที่เพิ่มขึ้นนี้ไปลดโอกาสในการดึงดูดกันระหว่างโมเลกุลของ CO_2 และเหล็กบนพื้นผิวผ่านกัมมันต์ ทำให้การมีอยู่ของเหล็กบนพื้นผิวแทบไม่มีผลต่อการดูดซับเลย

ดังนั้น ความสามารถในการดูดซับ CO_2 จะลดลงในกรณีที่ผ่านกัมมันต์มีปริมาณเหล็กสูงเกินไปบนพื้นผิว ปริมาณเหล็กที่เหมาะสมเช่นตัวอย่าง 1FeAC สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับได้ การดูดซับทางกายภาพซึ่งเกี่ยวข้องกับสมบัติความร้อนไม่ว่าจะเป็นพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน ตลอดจนการกระจายขนาดรูพรุนยังคงเป็นกลไกการดูดซับหลักในการศึกษาครั้งนี้ และที่อุณหภูมิ 298 K ที่ความดันสูงความสามารถในการดูดซับ CO_2 ลดลงเมื่อมีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวผ่านกัมมันต์



รูปที่ 4.7 อิทธิพลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K

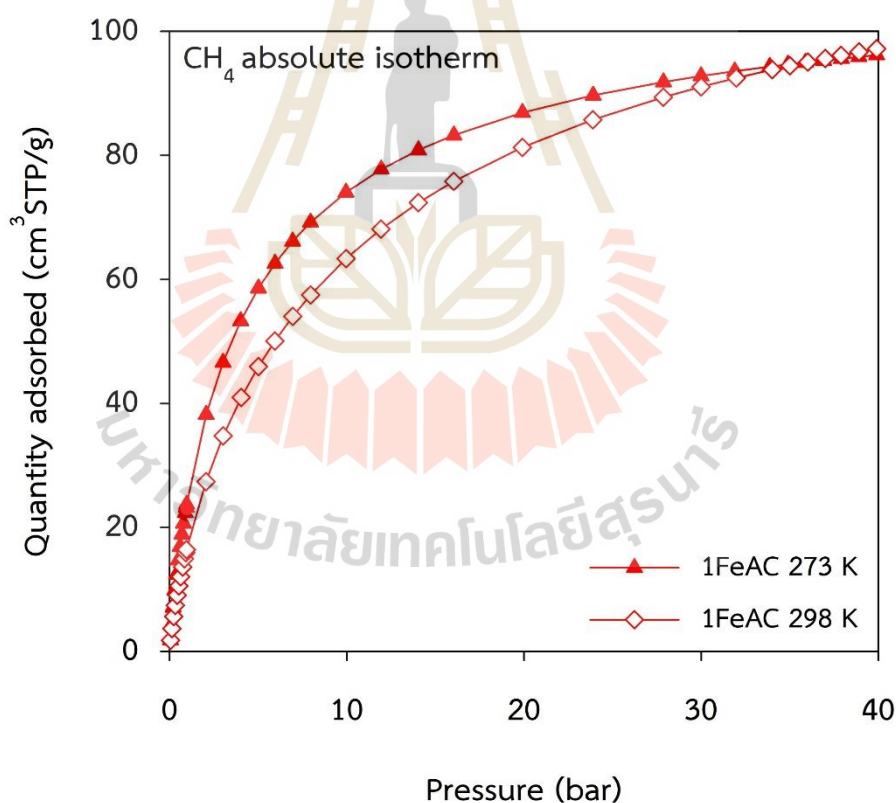


รูปที่ 4.8 อิทธิพลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 298 K

4.2.2 การดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์

4.2.2.1 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับมีเทน

รูปที่ 4.9 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ CH_4 ในถ่านกัมมันต์ที่มีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิว (ตัวอย่าง 1FeAC) เปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิการดูดซับ 273 K และ 298 K พบว่าความสามารถในการดูดซับลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งเหมือนกับสมดุลการดูดซับ CO_2 คือเป็นการดูดซับทางกายภาพ โมเลกุลของ CH_4 มายึดจับกับถ่านกัมมันต์ด้วยแรงอ่อนๆ อย่างแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals) และแรงไฟฟ้าสถิต (coulombic force) โดยที่การดูดซับทางกายภาพนั้นเป็นกระบวนการปลดปล่อยความร้อน (exothermic) ดังนั้น การเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง



รูปที่ 4.9 อิทธิพลของอุณหภูมิการดูดซับที่มีต่อการดูดซับมีเทนในถ่านกัมมันต์ สำหรับตัวอย่างถ่านที่มีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิว

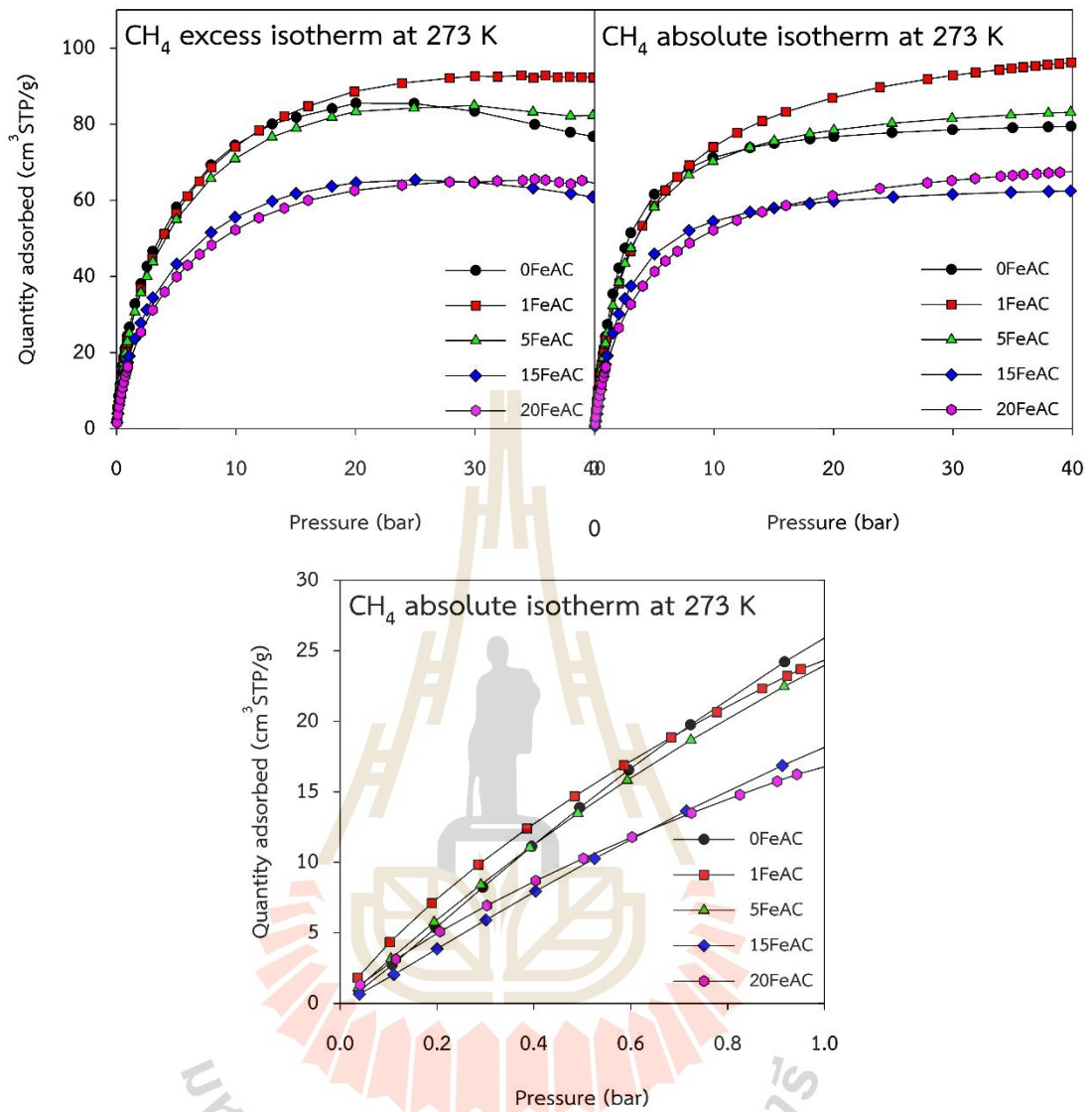
4.2.2.2 ผลปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับมีเทน

รูปที่ 4.10 แสดงผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับ CH_4 ที่อุณหภูมิ 273 K พบว่าทุกตัวอย่างถ่านมีพฤติกรรมการดูดซับในลักษณะเดียวกันคือเป็นการดูดซับในลักษณะเติมรูพรุนเนื่องจากการดูดซับ CH_4 ที่สภาวะนี้มี CH_4 เป็นของไหลเหนือจุดวิกฤต (supercritical fluid) ไอโซเทิร์มจึงเป็นแบบที่ 1 ตามการจำแนกของ IUPAC การเติมเหล็กลงไป ปริมาณที่สูงเกินไปจะทำให้ความสามารถในการดูดซับ CH_4 ลดลงเช่นเดียวกับการดูดซับ CO_2 สังเกตได้จากกราฟที่ตัวอย่าง 15FeAC และ 20FeAC มีปริมาณการดูดซับต่ำกว่าตัวอย่าง 0FeAC 1FeAC และ 5FeAC ในทุกช่วงความดันอย่างเห็นได้ชัด สอดคล้องกับข้อมูลสมบัติความพรุนในตารางที่ 4.2 ที่ในตัวอย่างถ่านที่มีปริมาณเหล็กอยู่บนพื้นผิวมากจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับ (S_{BET}) และปริมาตรรูพรุนรวม (V_{tot}) ต่ำ เนื่องจากเหล็กอาจเกิดการรวมกลุ่มกัน มีเหล็กไปปิดกั้นทางเข้ารูพรุนหรือแม้แต่ไปปิดกั้น adsorption sites จึงส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับ CH_4 นั้นต่ำลง เมื่อพิจารณาในช่วงความดันระหว่าง 0.7 - 5.0 bar ถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้เติมเหล็กลงไปบนพื้นผิว (0FeAC) จะมีความสามารถในการดูดซับ CH_4 สูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่มีการเติมเหล็กลงไป ซึ่งคำอธิบายนั้นเกี่ยวข้องกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลแก๊สที่ถูกดูดซับและพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ เนื่องจากกระบวนการดูดซับโดยทั่วไปขับเคลื่อนโดยแรงระหว่างโมเลกุลและพื้นผิวเช่น เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งถือว่าเข้ามามีผลมากในช่วงความดันนี้ เมื่อพิจารณาที่ความดันสูงจะพบว่าตัวอย่างถ่านที่มีการเติมเหล็กสามารถดูดซับ CH_4 ได้สูงกว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติม อาจเป็นเพราะโมเลกุลของ CH_4 ถูกบีบให้รวมตัวกันหนาแน่นมากขึ้นเป็นกระจุก (cluster) แล้วแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลด้วยตัวเองนี้เข้ามามีบทบาทสำคัญกับการที่เหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์อาจช่วยเพิ่ม adsorption sites แล้วส่งเสริมการดูดซับ cluster ของ CH_4 ที่บริเวณดังกล่าว จึงทำให้ถ่านกัมมันต์ที่มีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยเหล็กสามารถดูดซับ CH_4 ได้มากกว่าที่ความดันสูง หากทำการพิจารณาที่ความดัน 35 bar ตัวอย่าง 1FeAC มีปริมาณการดูดซับ อยู่ที่ $94.70 \text{ cm}^3\text{STP/g}$ ในขณะที่ตัวอย่าง 0FeAC มีปริมาณการดูดซับ อยู่ที่ $79.06 \text{ cm}^3\text{STP/g}$ กล่าวคือการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ 1% นั้นช่วยทำให้ความสามารถในการดูดซับเพิ่มขึ้น 20 %

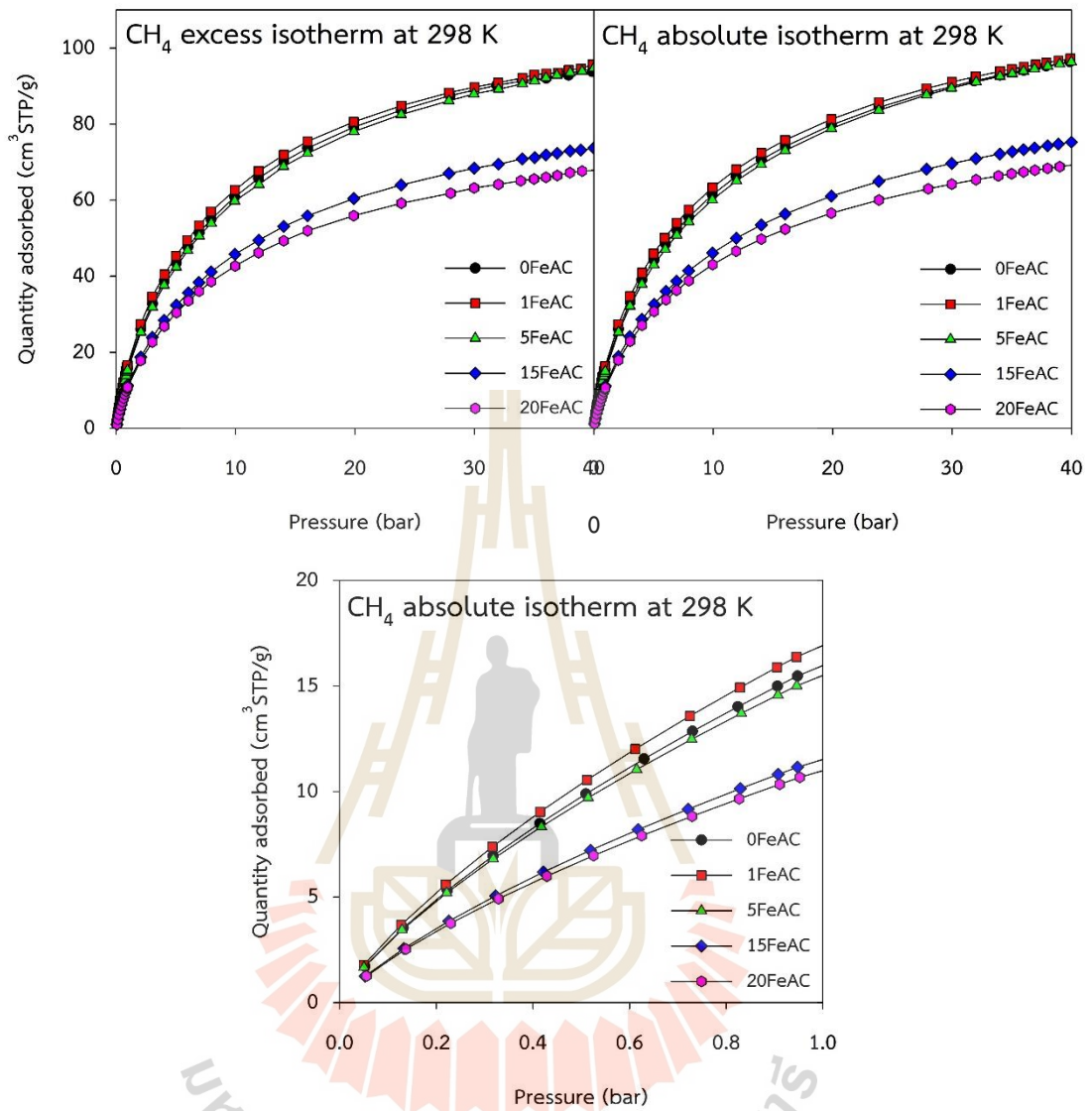
รูปที่ 4.11 แสดงผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับ CH_4 ที่อุณหภูมิ 298 K พบว่าการเติมเหล็กลงไป ปริมาณที่สูงเกินไป (ตัวอย่าง 15FeAC และ 20FeAC) จะทำให้ความสามารถในการดูดซับการ CH_4 ลดลงสอดคล้องกับข้อมูลสมบัติความพรุนที่แสดงในตารางที่ 4.2 เช่นเดียวกับการดูดซับที่อุณหภูมิ 273 K แต่มีข้อแตกต่างกันคือการเติมเหล็กลงไป ปริมาณที่ไม่สูงนักความสามารถในการดูดซับจะไม่แตกต่างจากถ่านกัมมันต์ที่ไม่ได้ดัดแปลงสมบัติ

พื้นผิวมากในทุกช่วงความดัน สังเกตได้จากการที่ตัวอย่าง 5FeAC มีความสามารถในการดูดซับต่ำกว่าตัวอย่าง 0FeAC เล็กน้อย และตัวอย่าง 1FeAC ก็มีความสามารถในการดูดซับสูงกว่าตัวอย่าง 0FeAC เล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบระหว่างตัวอย่าง 1FeAC และ 0FeAC เนื่องมาจากโมเลกุลของ CH_4 มีการเคลื่อนที่ด้วยความร้อน (thermal motion) มากขึ้น จากการที่พลังงานจลน์ของโมเลกุล CH_4 เพิ่มขึ้นจากการเพิ่มอุณหภูมิ ซึ่งการเคลื่อนที่ด้วยความร้อนที่เพิ่มขึ้นนี้ไปลดโอกาสในการตั้งคู่ระหว่างโมเลกุลของ CH_4 และเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ ทำให้การมีอยู่ของเหล็กบนพื้นผิวมีผลน้อยต่อการดูดซับ





รูปที่ 4.10 อิทธิพลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K



รูปที่ 4.11 อิทธิพลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 298 K

4.3 การศึกษาการดูดซับแก๊สด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

หัวข้อนี้ได้ทำการศึกษากลไกการดูดซับ N_2 , CO_2 และ CH_4 ในถ่านกัมมันต์ที่มีปริมาณเหล็กบนพื้นผิว 0% 1% 5% 15% และ 20% โดยอาศัยวิธีแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC) ซึ่งแบบจำลองคาร์บอนแผ่นขนาน (carbon slit pore model) ถูกเลือกนำมาใช้เป็นตัวแทนโครงสร้างของถ่านกัมมันต์ในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการดูดซับ ผลของปริมาณเหล็กบนแผ่นคาร์บอน รวมทั้งผลของขนาดรูพรุน ผลการศึกษาดังกล่าวจะแสดงอย่างละเอียดในหัวข้อต่อไปนี้

4.3.1 การดูดซับไนโตรเจน

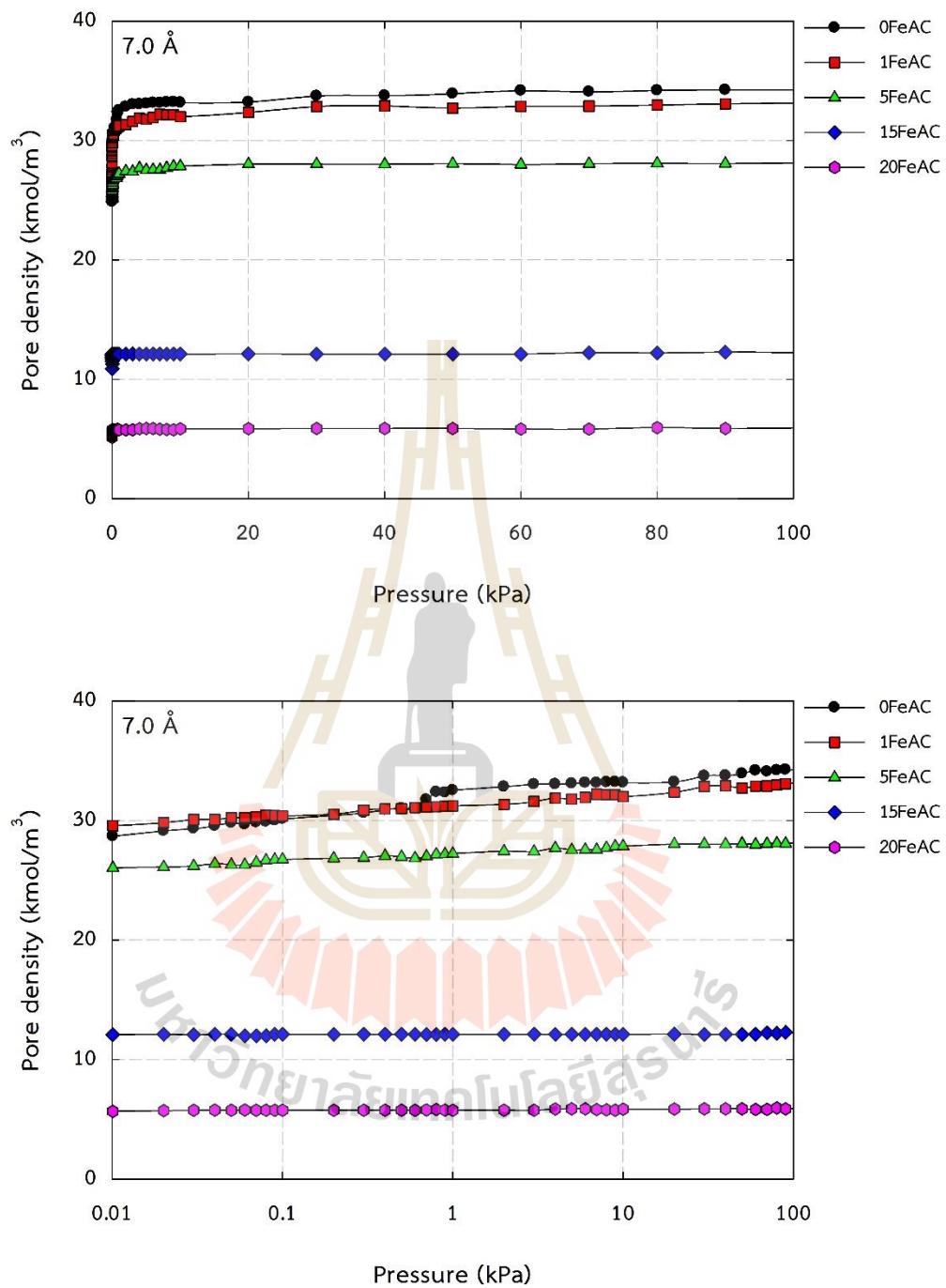
4.3.1.1 ผลของปริมาณเหล็ก

รูปที่ 4.12 แสดงผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับ N_2 ที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 7.0 Å พบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับมีลักษณะโค้งเข้าหาแกนของความดันซึ่งจัดเป็นแบบที่ 1 (Type I isotherm) ตามการแบ่งของ IUPAC กล่าวคือ ในช่วงที่ความดันต่ำมากๆ ปริมาณการดูดซับ N_2 จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ถือเป็นารดูดซับแบบชั้นเดียวและเกิดในรูพรุนขนาดเล็ก เมื่อความดันเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับจะเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่เนื่องจากเกิดการดูดซับจนเต็มรูพรุน (micropore filling) เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณเหล็กที่อยู่บนแผ่นคาร์บอนพบว่าแผ่นคาร์บอนที่ไม่ได้มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวมีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่า โดยที่ปริมาณการดูดซับจะลดลงเมื่อปริมาณของเหล็กบนแผ่นคาร์บอนสูงขึ้น สังเกตได้ชัดเจนในกรณีของตัวอย่าง 15FeAC และ 20 FeAC คล้ายกับแนวโน้มจากการทดลองดูดซับ N_2 ที่แสดงในรูป 4.4 สาเหตุมาจากปริมาณเหล็กที่สูงจนเกินไปนั้นไปขัดขวางการดูดซับ N_2 อาจเกิดจากการไปปิดกั้นทางเข้าของรูพรุนหรือแม้แต่การที่ทำให้ปริมาตรช่องว่างในการดูดซับเหลือน้อยลง เมื่อทำการพิจารณาที่ความดันต่ำกว่า 0.1 kPa พบว่าตัวอย่าง 1FeAC มีปริมาณการดูดซับสูงกว่าตัวอย่าง 0FeAC เล็กน้อย อาจเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเหล็กและ N_2 มีมากกว่าแรงดึงดูดของคาร์บอนและ N_2 ในช่วงความดันต่ำ

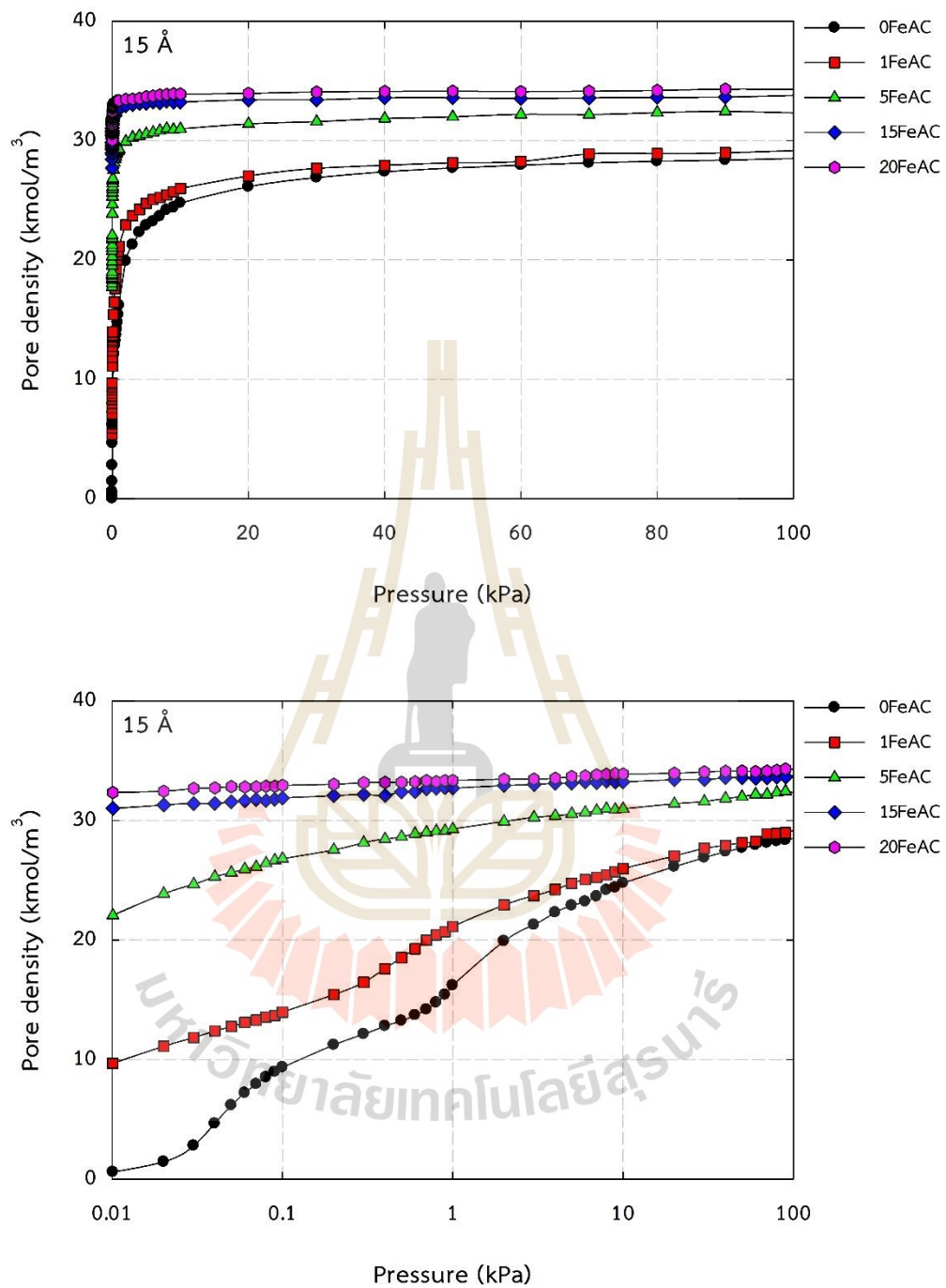
รูปที่ 4.13 แสดงผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับ N_2 ที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å พบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับมีลักษณะโค้งเข้าหาแกนของความดันซึ่งจัดเป็นแบบที่ 1 (Type I isotherm) เช่นเดียวกับการดูดซับในรูพรุนขนาด 7.0 Å เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณเหล็กที่อยู่บนแผ่นคาร์บอนพบว่าปริมาณการดูดซับ N_2 เพิ่มขึ้นตามปริมาณเหล็กซึ่งตรงกันข้ามกับกรณีของการดูดซับในรูพรุนขนาด 7.0 Å สำหรับกรณีการดูดซับที่รูพรุนขนาด 15 Å นั้นเกี่ยวข้องกับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ N_2 กับเหล็ก กล่าวคือ

เหล็กมีค่าพลังงานศักย์สูงกว่าคาร์บอนมาก แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ N_2 กับเหล็กจึงเข้ามามีบทบาทสำคัญมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ N_2 กับพื้นผิวคาร์บอน เมื่อปริมาณเหล็กมากขึ้น ปริมาณการดูดซับ N_2 จึงสูงขึ้นตาม นอกจากนี้ยังสังเกตพบว่าเป็นช่วงแรกที่มีความดันต่ำ โมเลกุลของ N_2 จะจับกับเหล็กอย่างรวดเร็วปริมาณการดูดซับของแต่ละตัวอย่างจึงต่างกันมาก ยังมีเหล็กอยู่บนพื้นผิวสูงก็ยังดูดซับ N_2 ได้สูง อย่างไรก็ตามเมื่อความดันสูงขึ้นปริมาณการดูดซับจะไม่แตกต่างกันมากเหมือนช่วงแรกเนื่องจากการดูดซับจะเกิดจนเต็มรูพรุน (ปริมาตรรูพรุนของแต่ละตัวอย่างไม่แตกต่างกันมาก) และแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ N_2 กับคาร์บอนเข้ามามีบทบาทสำคัญมากกว่าในช่วงหลัง เพราะช่วงที่ความดันต่ำเหล็กได้จับกับโมเลกุลของ N_2 ไปแล้ว

ในกรณีของการดูดซับในรูพรุนขนาด 7.0 \AA ให้ผลตรงข้ามกับกรณี 15 \AA เนื่องจากเป็นรูพรุนที่แคบกว่า ความกว้างของรูพรุนที่แคบลงสามารถจำกัดการเข้าถึงของโมเลกุล N_2 ไปยังเหล็กบนพื้นผิวคาร์บอนได้ ตำแหน่งการดูดซับสำหรับโมเลกุล N_2 ก็ถูกจำกัดมากขึ้น ทำให้ปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลของ N_2 กับเหล็กต่ำ ด้วยเหตุนี้ การเพิ่มขึ้นของปริมาณเหล็กจึงเป็นการขัดขวางการดูดซับ N_2 สำหรับรูพรุนขนาด 7.0 \AA



รูปที่ 4.12 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 7.0 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม



รูปที่ 4.13 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม

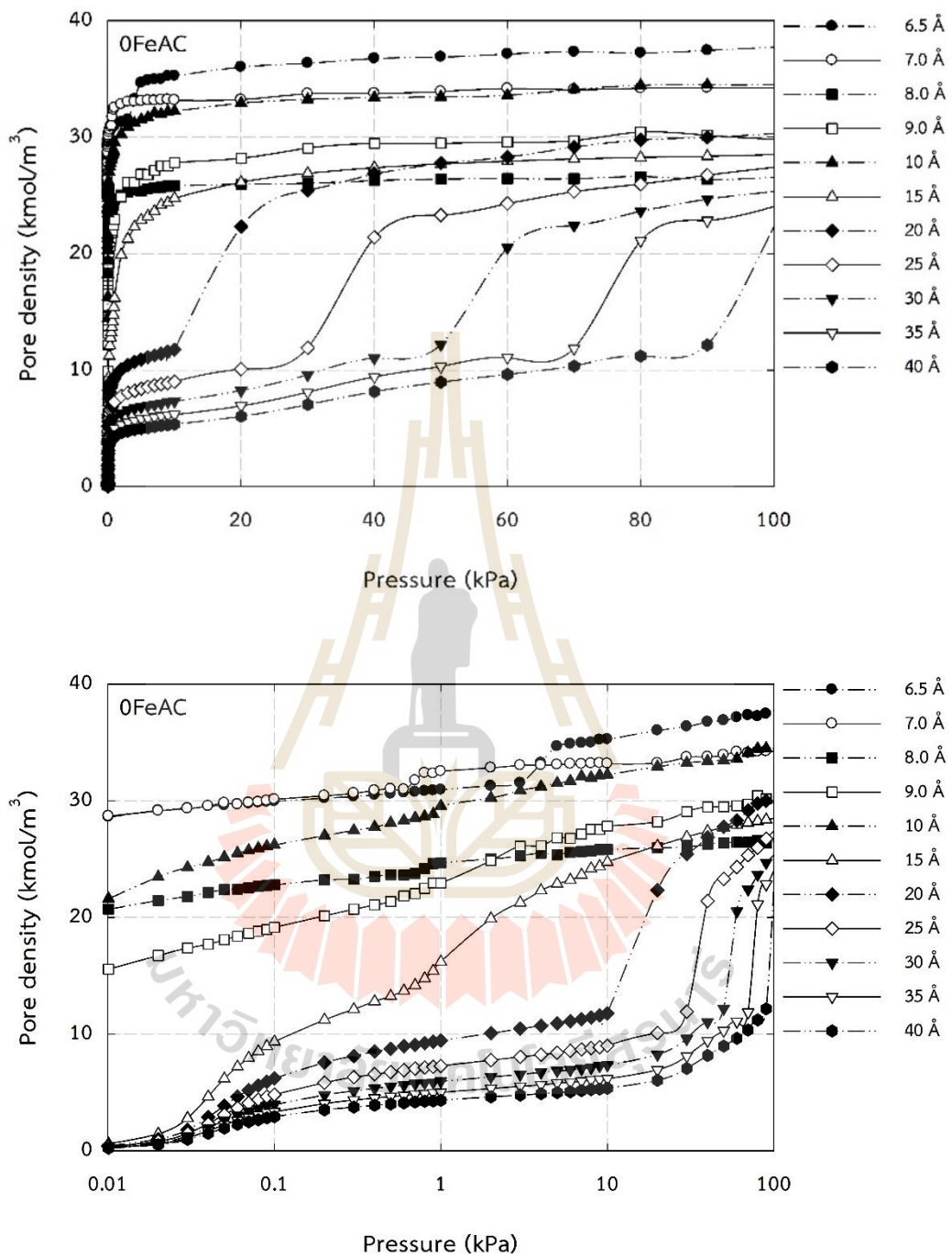
4.3.1.2 ผลของขนาดรูพรุน

รูปที่ 4.14 แสดงผลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับ N_2 ที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอกการิทึม พบว่าที่รูพรุนขนาดต่ำกว่า 20 Å ไอโซเทิร์มการดูดซับเป็นแบบที่ 1 (Type I isotherm) ตามการแบ่งของ IUPAC เนื่องจากรูพรุนขนาดเล็กมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ N_2 กับแผ่นคาร์บอนสูงเพราะผนังของรูพรุนอยู่ใกล้กัน ลักษณะการดูดซับจึงเป็นแบบการเติมรูพรุน และเป็นการดูดซับ N_2 ต่อเนื่องจนเต็มรูพรุน ในช่วงแรกที่มีความดันต่ำมากๆ ปริมาณการดูดซับจึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเห็นได้จากภาพจำลองการดูดซับในรูพรุนขนาด 7.0 Å ที่จะมีโมเลกุล N_2 บรรจุอยู่จนเต็มดังแสดงในตารางที่ 4.3 จนกระทั่งปริมาณการดูดซับเริ่มเปลี่ยนแปลงน้อย เนื่องจากเกิดการดูดซับจนเต็มรูพรุนแล้วรวมถึงใกล้เข้าสู่ภาวะอิ่มตัว รูพรุนขนาดเล็กที่สุดของการศึกษาในครั้งนี้ คือ 6.5 Å จะมีปริมาณการดูดซับสูงกว่ารูพรุนขนาดอื่นเนื่องจากขนาดโมเลกุลของ N_2 ในแบบจำลองมีค่าเท่ากับ 3.615 Å ซึ่งเป็นขนาดที่เหมาะสมสำหรับการบรรจุโมเลกุล N_2 ลงไปภายในรูพรุนแม้ที่ความดันต่ำกว่า 1 kPa จะมีปริมาณการดูดซับใกล้เคียงกับรูพรุนขนาด 7.0 Å มาก แต่เมื่อความดันสูงขึ้นรูพรุนขนาด 6.5 Å เหมาะสมสำหรับการบรรจุโมเลกุลของ N_2 มากกว่า จากรูปที่ 4.14 จะสังเกตเห็นจุดตัดของไอโซเทิร์มการดูดซับระหว่างรูพรุนขนาด 8.0 Å และ 9.0 Å โดยที่ความดันต่ำรูพรุนขนาด 8.0 Å มีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่า เมื่อความดันมากกว่า 1 kPa ปริมาณการดูดซับในรูพรุนขนาด 9.0 Å จะเริ่มใกล้เคียงกับที่ 8.0 Å แล้วจะสูงกว่าเมื่อความดันมีค่าสูงขึ้น เป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวที่เกิดขึ้นในขณะที่เกิดการดูดซับภายในรูพรุน เมื่อรูพรุนขนาดที่แตกต่างกันมีลักษณะการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันจึงทำให้เกิดจุดตัดไอโซเทิร์มขึ้น กล่าวคือโดยทั่วไปแล้วในช่วงแรกการดูดซับจะเกิดขึ้นที่บริเวณผนังคาร์บอนเพราะเป็นบริเวณที่มีแรงดึงดูดมากที่สุด ที่รูพรุนขนาด 8.0 Å จึงมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าเนื่องจากผนังอยู่ใกล้ชิดกันมากกว่า เมื่อเริ่มถึงจุดที่เกิดการตัดกันของไอโซเทิร์มโมเลกุลของ N_2 ที่อยู่ภายในรูพรุนขนาด 8.0 Å จัดเรียงตัวได้แบบจำกัด ในขณะที่รูพรุนขนาด 9.0 Å ยังเหลือช่องว่างบริเวณส่วนกลางของรูพรุนส่งผลให้โมเลกุลของ N_2 สามารถไปจัดเรียงตัวกันได้ ที่ความดันสูงขึ้นจึงมีปริมาณการดูดซับของ N_2 ที่สูงกว่า

เมื่อพิจารณาที่รูพรุนขนาด 20 - 40 Å พบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับส่วนใหญ่เป็นแบบที่ 4 (Type IV isotherm) และมีรูพรุนบางขนาดที่เป็นการดูดซับเป็นแบบที่ 2 (Type II isotherm) กล่าวคือที่ความดันต่ำปริมาณการดูดซับ N_2 จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเพราะช่วงแรกการดูดซับจะเกิดขึ้นที่บริเวณผนังคาร์บอนก่อนจากภาพจำลองการดูดซับในรูพรุนขนาด 15.0 Å ที่จะมีโมเลกุล N_2 บรรจุอยู่บริเวณใกล้กับผนังคาร์บอนดังแสดงในตารางที่ 4.3 หลังจากนั้นความชันของ

กราฟจะเปลี่ยนไปเนื่องจากเกิดการดูดซับหลายชั้น (multilayer adsorption) เมื่อถึงจุดหนึ่งความชันของกราฟจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วแล้วจะค่อยๆลดลงและมีค่าคงที่นั่นคือเกิดวงฮีสเทอรีซิส (hysteresis loop) ซึ่งเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ควบแน่นในหลอดรูเล็ก (capillary condensation) ที่จะเป็นการดูดซับ N_2 ที่อยู่ในสภาพของเหลว

รูปที่ 4.15 แสดงผลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับ N_2 ที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม พบว่าเมื่อขนาดรูพรุนเปลี่ยนไปจะทำให้ปริมาณการดูดซับและประเภทของไอโซเทิร์มเปลี่ยนไปในลักษณะเดียวกันกับแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ภาพจำลองการดูดซับแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงกลไกและพฤติกรรมในการดูดซับในรูพรุนตั้งแต่ช่วงรูพรุนขนาดเล็กที่ลักษณะการดูดซับเป็นแบบการเติมรูพรุน จนถึงรูพรุนขนาดกลางที่ลักษณะการดูดซับนั้นเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ควบแน่นในหลอดรูเล็ก (capillary condensation) แต่จะพบข้อแตกต่างเล็กน้อยคือหากพิจารณาที่ช่วงรูพรุนขนาดเล็ก จะไม่พบจุดตัดกันของไอโซเทิร์มที่รูพรุนขนาด 6.5 Å และ 7.0 Å เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ N_2 กับเหล็กที่สูงมาก โมเลกุลของ N_2 จึงถูกดูดซับและมีการจัดเรียงตัวอย่างเหมาะสมในรูพรุนขนาด 6.5 Å ตั้งแต่ช่วงที่ความดันต่ำ



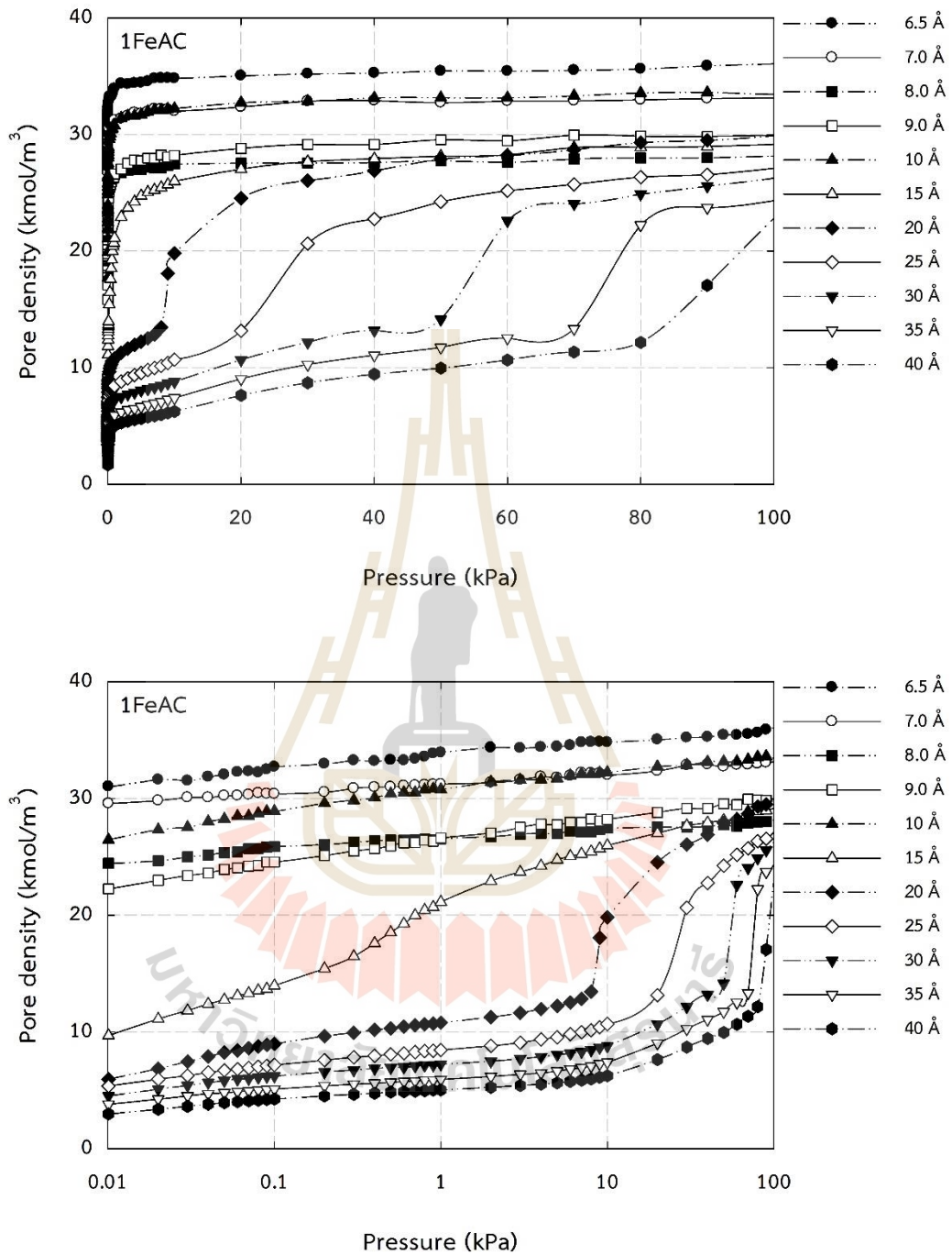
รูปที่ 4.14 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม

ตารางที่ 4.3 ภาพจำลองการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวในรูพรุนขนาดต่างกัน

ความดัน	ขนาดรูพรุน	
	7.0 Å	15 Å
0.1 kPa		
5 kPa		
10 kPa		
100 kPa		

ทรงกลมสีดำแทน C อะตอมของแผ่นคาร์บอนแบบช่องขนาน

ทรงกลมสีเทาแทน N₂ โมเลกุล



รูปที่ 4.15 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม

ตารางที่ 4.4 ภาพจำลองการดูดซับไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบ
แผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1%

ความดัน	ขนาดรูพรุน	
	7.0 Å	15 Å
0.1 kPa		
5 kPa		
10 kPa		
100 kPa		

ทรงกลมสีดำแทน C อะตอมของแผ่นคาร์บอนแบบช่องขนาน

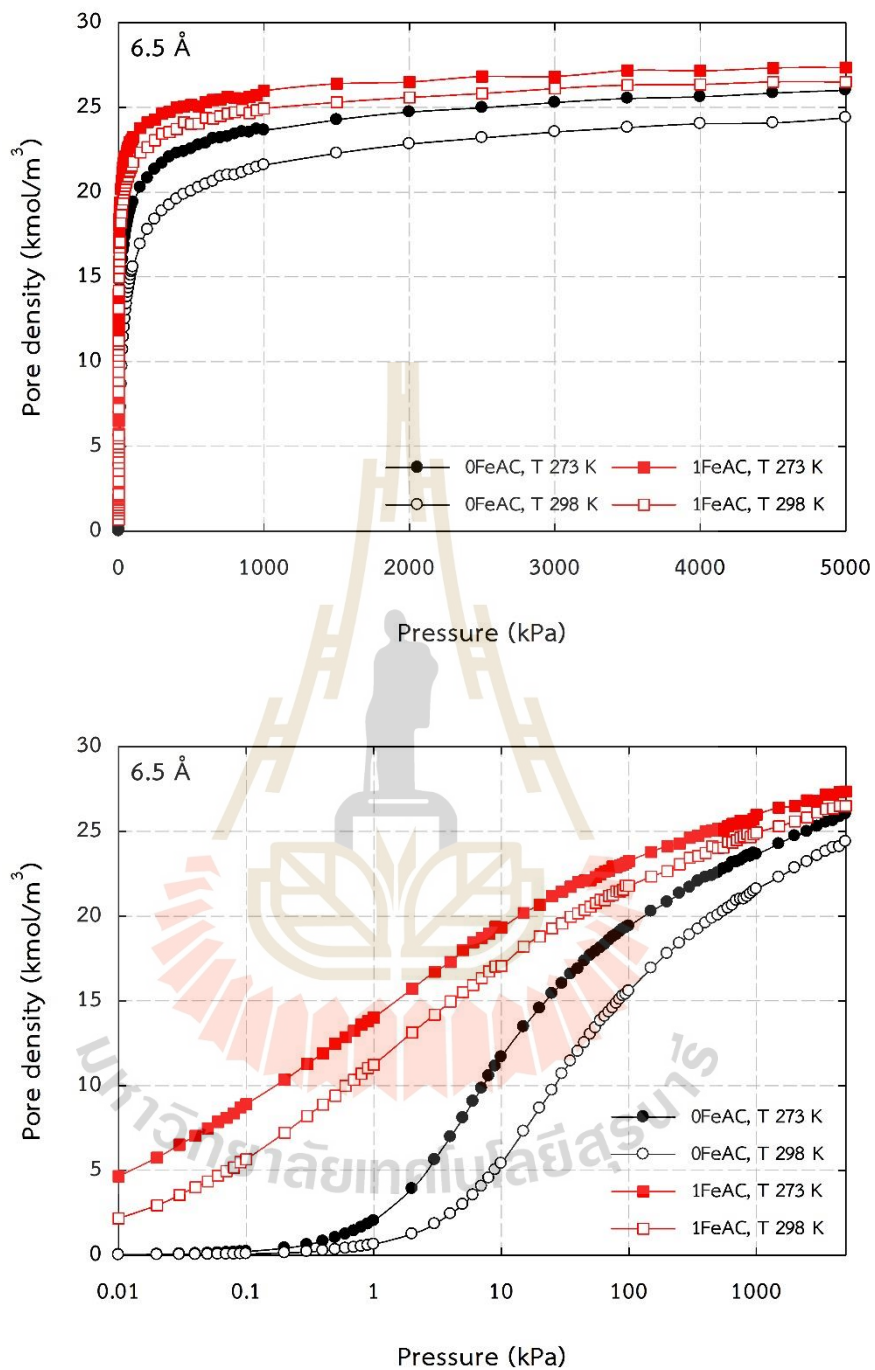
ทรงกลมสีเหลืองแทน Fe_2O_3 โมเลกุล

ทรงกลมสีเทาแทน N_2 โมเลกุล

4.3.2 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์

4.3.2.1 ผลของอุณหภูมิ

รูปที่ 4.16 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ CO_2 ในรูปพูนขนาด 6.5 Å จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว (0FeAC) และมีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% (1FeAC) ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม เปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิการดูดซับ 273 K และ 298 K พบว่าการดูดซับที่อุณหภูมิต่ำจะมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าการดูดซับที่อุณหภูมิสูงทั้งตัวอย่าง 0FeAC และตัวอย่าง 1FeAC บ่งบอกว่าแม้จะมีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวคาร์บอนการดูดซับทางกายภาพก็ยังคงมีบทบาทสำคัญ โดยถือว่าสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง ที่ความดันต่ำกว่าประมาณ 0.5 kPa จะพบว่าตัวอย่าง 0FeAC มีปริมาณการดูดซับแทบไม่ต่างกันระหว่าง 2 อุณหภูมิเพราะแรงดึงดูดเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของ CO_2 และพื้นผิวคาร์บอนเท่านั้นการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการดูดซับจึงไม่มีผลในกรณีที่ความดันต่ำมาก ๆ ในตัวอย่าง 0FeAC แต่สำหรับตัวอย่าง 1FeAC อุณหภูมิในการดูดซับต่ำกว่าจะมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการที่แผ่นคาร์บอนมีเหล็กอยู่บนพื้นผิวจะมีแรงดึงดูดโมเลกุล CO_2 มากกว่า ดังนั้นการที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวจึงทำให้มีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่า ที่อุณหภูมิต่ำพลังงานจลน์ของโมเลกุล CO_2 มีค่าไม่สูงทำให้เกิดการเคลื่อนที่ด้วยความร้อนน้อยหรือเคลื่อนที่ได้ช้า การเคลื่อนที่ช้าแบบนี้จึงเป็นการเพิ่มโอกาสในการถูกดูดซับของโมเลกุล CO_2 กับเหล็กที่อยู่บนพื้นผิวคาร์บอน

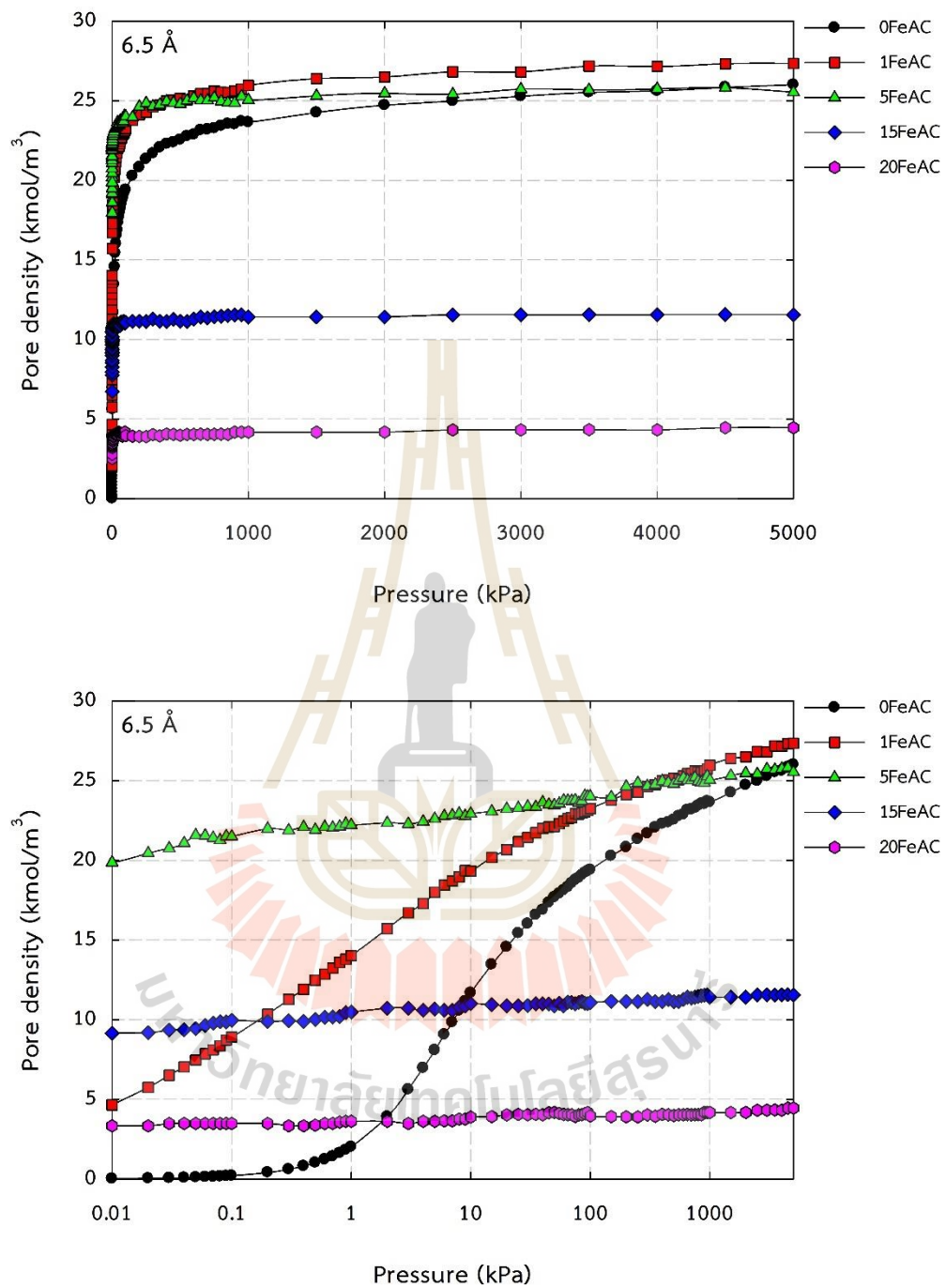


รูปที่ 4.16 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนขนาด 6.5 Å จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว (0FeAC) และมีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% (1FeAC) ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม

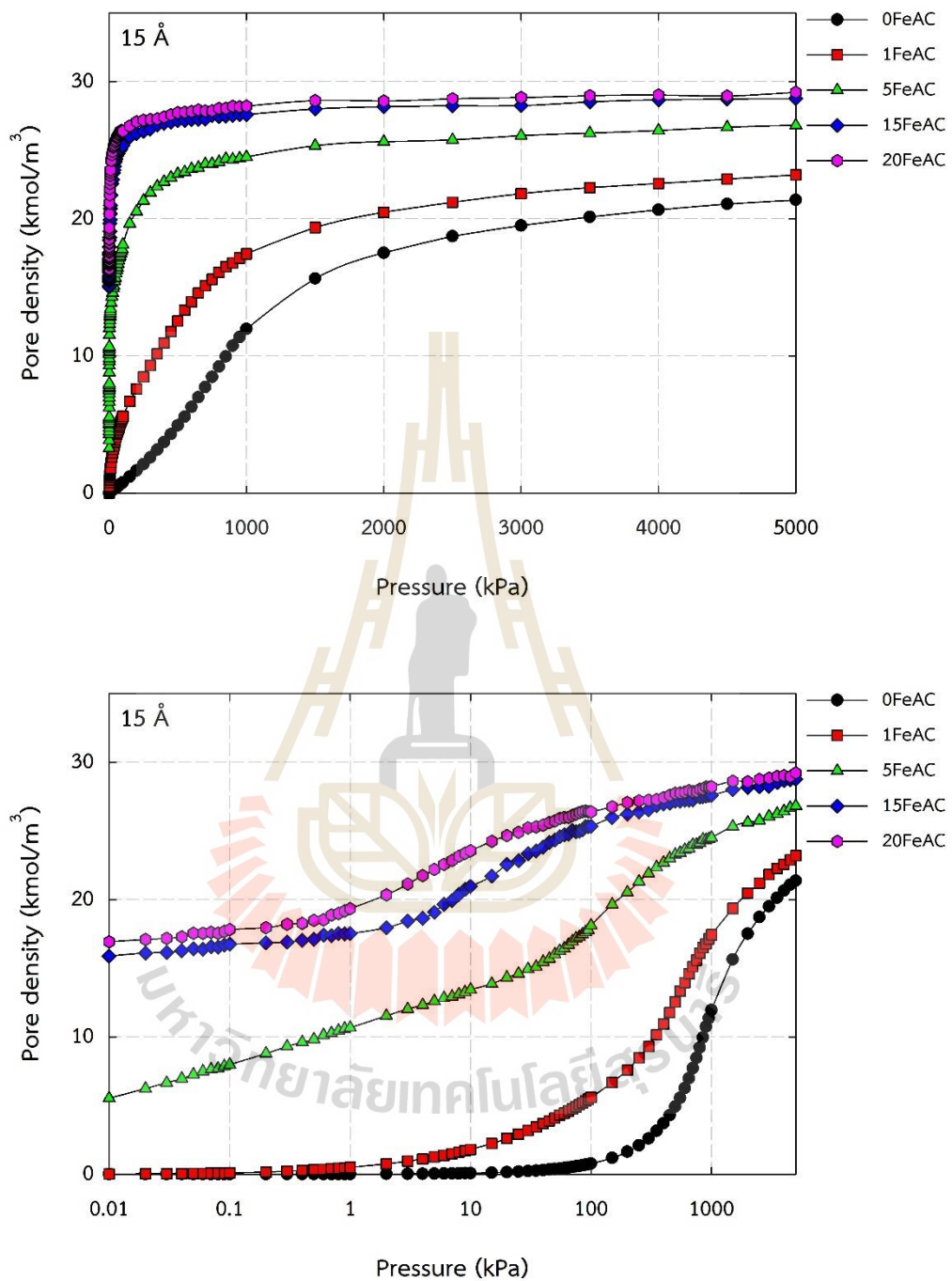
4.3.2.2 ผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิว

รูปที่ 4.17 แสดงผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 6.5 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม พบว่าในช่วงที่ความดันต่ำมากๆ ปริมาณการดูดซับ CO_2 จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ถือเป็น การดูดซับแบบชั้นเดียวและเกิดในรูพรุนขนาดเล็ก เมื่อความดันเพิ่มขึ้นปริมาณการดูดซับจะเริ่มเข้าสู่ ค่าคงที่เนื่องจากเกิดการดูดซับจนเต็มรูพรุน (micropore filling) เหมือนกับการจำลองการดูดซับ N_2 ซึ่งจัดเป็นแบบที่ 1 (Type I isotherm) ตามการแบ่งของ IUPAC เช่นเดียวกัน เมื่อทำการเปรียบเทียบ ปริมาณเหล็กที่อยู่บนแผ่นคาร์บอนพบว่าหากเหล็กมีปริมาณสูงเกินไปเช่นตัวอย่าง 15FeAC และ 20FeAC ปริมาณการดูดซับจะมีค่าต่ำมากแม้ว่าที่ความดันต่ำกว่า 1 kPa จะมีปริมาณการดูดซับสูง กว่าตัวอย่าง 0FeAC ก็ตาม เมื่อความดันสูงขึ้นปริมาณการดูดซับไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปมาก เนื่องจากปริมาณเหล็กที่มากเกินไปส่งผลให้ปริมาตรช่องว่างที่เหลือสำหรับการดูดซับนั้นลดลง ประกอบกับการดูดซับเกิดขึ้นจนเต็มรูพรุนไปแล้วในช่วงแรก สำหรับตัวอย่าง 1FeAC และ 5FeAC นั้นมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าตัวอย่าง 0FeAC โดยจะสังเกตเห็นความแตกต่างได้อย่างชัดเจนใน ช่วงแรกของการดูดซับเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ CO_2 กับเหล็กสูงมากเพราะเหล็กมีค่า พลังงานศักย์สูงกว่าคาร์บอน ตัวอย่างที่มีเหล็กบนพื้นผิวสูงจึงดูดซับ CO_2 ได้มากกว่าอย่างชัดเจนใน ช่วงแรก แต่เมื่อความดันสูงขึ้นมากกว่า 10 kPa ปริมาณการดูดซับจะเริ่มแตกต่างกันในน้อยลงและมี ค่าใกล้เคียงกันที่สุดในที่สุดเนื่องจากปริมาตรรูพรุนของแต่ละตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน

รูปที่ 4.18 แสดงผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่ง ลอการิทึม ตัวอย่าง 1FeAC 5FeAC 15FeAC และ 20FeAC มีลักษณะเป็นไอโซเทิร์มแบบที่ 1 ในขณะที่ตัวอย่าง 0FeAC มีปรากฏการณ์ควบแน่นภายในรูพรุนเกิดขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบ ปริมาณเหล็กที่อยู่บนแผ่นคาร์บอนพบว่าปริมาณการดูดซับ CO_2 เพิ่มขึ้นตามปริมาณเหล็กที่เพิ่มขึ้น ในช่วงที่ความดันต่ำยิ่งตัวอย่างที่มีปริมาณเหล็กสูงปริมาณการดูดซับ CO_2 ก็ยิ่งสูงเพราะโมเลกุลของ CO_2 ถูกดูดซับด้วยเหล็กที่อยู่บนพื้นผิวคาร์บอน แต่ตัวอย่าง 15FeAC และ 20FeAC นั้นมีความ แตกต่างกันไม่มากที่ทุกช่วงความดัน อาจเป็นเพราะมีปริมาตรรูพรุนที่ใกล้เคียงกันรวมถึงโมเลกุล CO_2 มีการจัดเรียงตัวในลักษณะเดียวกันเมื่อถูกดูดซับ อย่างไรก็ตามเมื่อความดันสูงขึ้นปริมาณการดูดซับ จะไม่แตกต่างกันมากเหมือนช่วงแรกสำหรับตัวอย่าง 5FeAC 15FeAC และ 20FeAC และสำหรับ ตัวอย่าง 0FeAC และ 1FeAC เนื่องจากการดูดซับจะเกิดจนเต็มรูพรุน ดังนั้น ปริมาตรของรูพรุนใน แต่ละตัวอย่างจึงถือเป็นปัจจัยสำคัญ



รูปที่ 4.17 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 6.5 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม



รูปที่ 4.18 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม

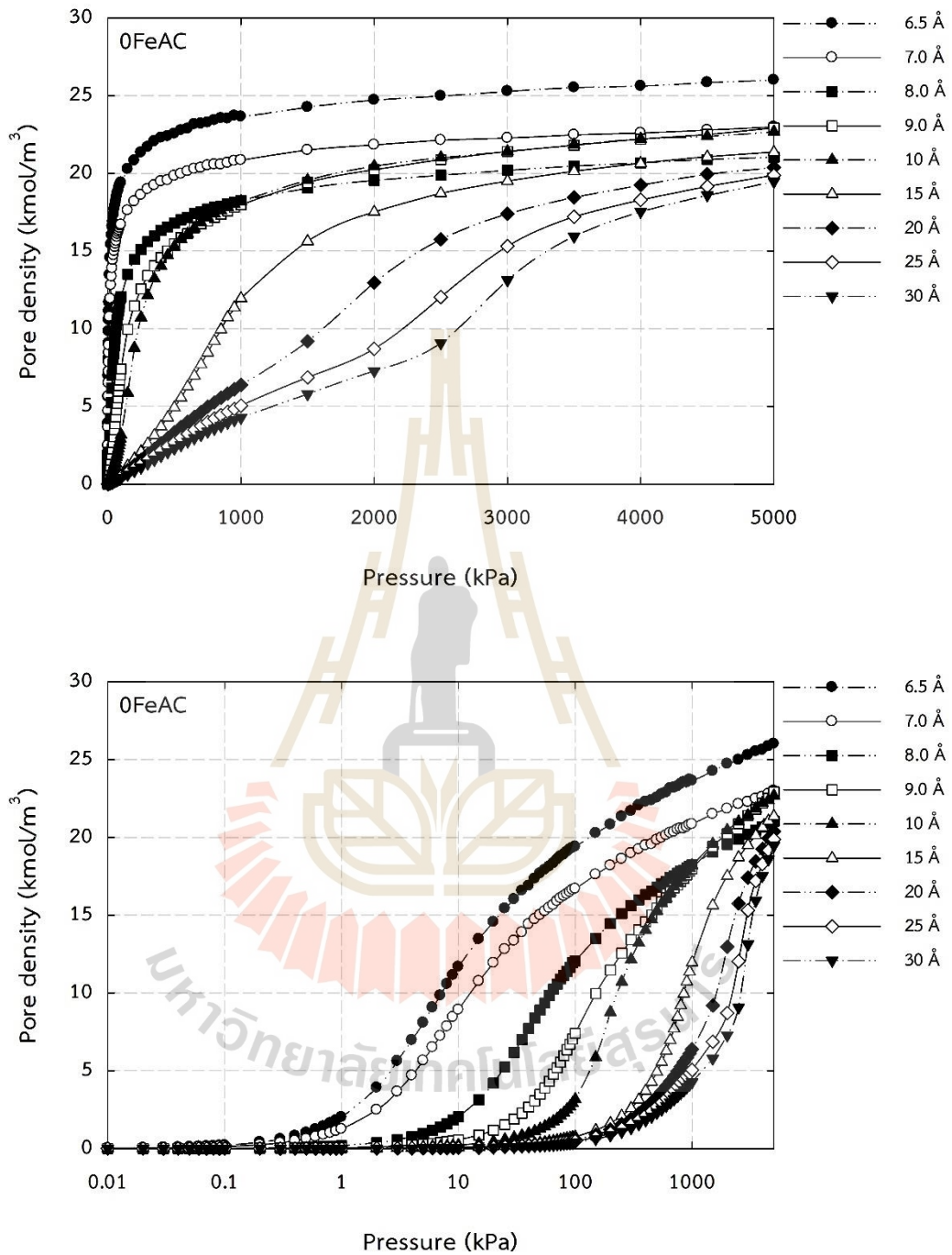
4.3.2.3 ผลของขนาดรูพรุน

รูปที่ 4.19 แสดงผลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม พบว่าเมื่อรูพรุนมีขนาดใหญ่ขึ้นปริมาณการดูดซับ CO_2 จะลดลงรวมถึงลักษณะของไอโซเทิร์มก็เปลี่ยนไปด้วย ที่ช่วงรูพรุนขนาดต่ำกว่า 20 Å ลักษณะการดูดซับเป็นแบบการเติมรูพรุนและเป็นการดูดซับต่อเนื่องจนเต็มรูพรุน ซึ่งรูพรุนที่แคบกว่าจะมีปริมาณการดูดซับสูงกว่าเพราะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ CO_2 กับผนังคาร์บอนสูง เมื่อรูพรุนกว้างขึ้นปริมาณการดูดซับจึงต่ำลงเนื่องจากพลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลกับคาร์บอนต่ำ เห็นได้จากภาพจำลองการดูดซับที่แสดงในตารางที่ 4.5 ในรูพรุนขนาด 6.5 Å ที่จะมีโมเลกุล CO_2 ถูกดูดซับอยู่ที่บริเวณผนังคาร์บอนตั้งแต่ที่ความดันต่ำ ในขณะที่รูพรุนที่กว้างกว่าอย่าง 15 Å ยังไม่เกิดการดูดซับ เมื่อเปรียบเทียบที่ความดันเท่ากันเช่นที่ 5 kPa ในรูพรุนขนาด 6.5 Å เกิดการดูดซับจนเกือบเต็มรูพรุนแล้ว ในขณะที่รูพรุนขนาด 15 Å ยังเกิดการดูดซับเพียงเล็กน้อย ในช่วงแรกปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งปริมาณการดูดซับเริ่มเปลี่ยนแปลงน้อย เนื่องจากเกิดการดูดซับจนเต็มรูพรุนรวมถึงใกล้เข้าสู่สถานะอิ่มตัว ช่วงรูพรุนขนาด 6.5 - 7 Å เมื่อความดันสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย CO_2 ถูกดูดซับได้อย่างรวดเร็วจนเต็มรูพรุนที่ความดัน 1000 kPa เป็นต้นไปเพราะเป็นรูพรุนที่แคบ เรียกการดูดซับแบบนี้ว่า continuous pore filling of a single layer เมื่อพิจารณาที่รูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นต้องใช้ความดันสูงมากในการทำให้ปริมาณการดูดซับสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ในลักษณะที่โมเลกุลค่อยๆ เรียงตัวบนพื้นผิวคาร์บอนหรือที่เรียกว่า layering เมื่อทำการพิจารณาที่ความดันสูงกว่า 1000 kPa พบว่าปริมาณการดูดซับในรูพรุนขนาด 10 Å มีค่าใกล้เคียงกับปริมาณการดูดซับในรูพรุนขนาด 9 Å ซึ่งสูงกว่าการดูดซับในรูพรุนขนาด 8 Å อันเป็นผลมาจากการบรรจุตัวของโมเลกุล CO_2

เมื่อพิจารณารูพรุนขนาดมากกว่า 15 Å ซึ่งเป็นช่วงรูพรุนขนาดกลาง ในช่วงที่ความดันต่ำกว่า 1000 kPa ปริมาณการดูดซับจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น แต่หลังจากความดันสูงกว่า 1000 kPa ความชันของไอโซเทิร์มจะเปลี่ยนแปลงไปจากการที่ปริมาณการดูดซับเพิ่มขึ้นรวดเร็วอย่างเห็นได้ชัดที่สถานะนี้โมเลกุลของ CO_2 จะถูกดูดซับภายในรูพรุนจนความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้น เกิดปรากฏการณ์ควบแน่นภายในรูพรุนหรือที่เรียกว่า capillary condensation

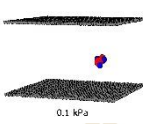
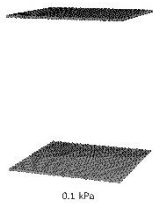
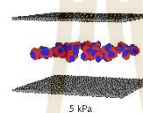
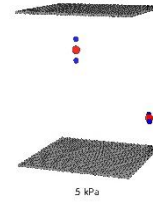
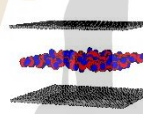
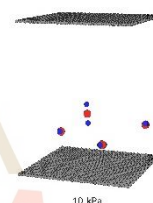
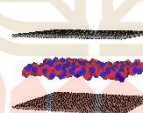
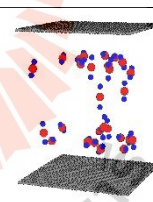
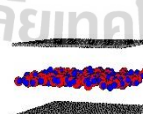
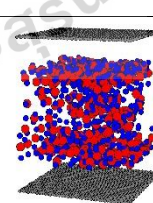
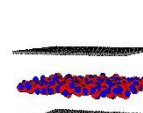
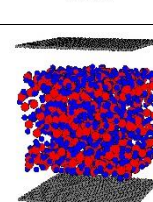
รูปที่ 4.20 แสดงผลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม พบว่าการดูดซับมีลักษณะคล้ายกันกับพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บน

พื้นผิว กล่าวคือกลไกและพฤติกรรมการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงไปตามขนาดรูพรุน เมื่อรูพรุนขนาดใหญ่ขึ้นปริมาณการดูดซับ CO_2 จะต่ำลง เมื่อทำการพิจารณาที่ช่วงรูพรุนขนาดกลางพบว่าเกิด capillary condensation ขึ้นเช่นเดียวกัน ส่วนที่ช่วงรูพรุนขนาดเล็กเป็นการดูดซับในลักษณะของการเติมรูพรุน แต่จะพบข้อแตกต่างระหว่างพื้นผิวคาร์บอนที่มีและไม่มีการเติมเหล็กบนพื้นผิวคือหากเปรียบเทียบที่ความดันเท่ากันปริมาณการดูดซับ CO_2 ในแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวจะสูงกว่าเนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ CO_2 และเหล็กนั้นสูง สังเกตได้จากภาพจำลองการดูดซับ CO_2 ที่แสดงในตารางที่ 4.5 และ 4.6 ตัวอย่างเช่นที่ความดัน 10 kPa ในกรณีของแผ่นคาร์บอนที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวในรูพรุนขนาด 15 Å โมเลกุลของ CO_2 จะถูกดูดซับเป็นจำนวนมากใกล้กับบริเวณของเหล็ก ขณะที่แผ่นคาร์บอนที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวโมเลกุลของ CO_2 ถูกดูดซับในปริมาณน้อยเพียงเท่านั้น ข้อแตกต่างอีกอย่างที่พบได้คือมีจุดตัดของไอโซเทิร์มเกิดขึ้นที่ความดันเท่ากับ 1 kPa ระหว่างรูพรุนขนาด 6.5 Å และ 7.0 Å ในช่วงแรกที่มีความดันต่ำกว่า 1kPa ปริมาณการดูดซับในรูพรุนขนาด 7.0 Å จะสูงกว่าในรูพรุนขนาด 6.5 Å เล็กน้อยเป็นผลมาจากการมีช่องว่างให้โมเลกุล CO_2 เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระและถูกดูดซับได้มากกว่า จากนั้นเมื่อความดันสูงขึ้นการที่รูพรุนขนาด 6.5 Å แคบกว่าทำให้โมเลกุลของ CO_2 บรรจุกันแน่นเนื่องจากมีพื้นที่จำกัด โดยที่ความดันสูงนี้เมื่อความหนาแน่นของโมเลกุล CO_2 เพิ่มมากขึ้นก็นำไปสู่การจัดเรียงตัวที่หนาแน่นและมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณการดูดซับสูงกว่าในรูพรุนขนาด 7.0 Å

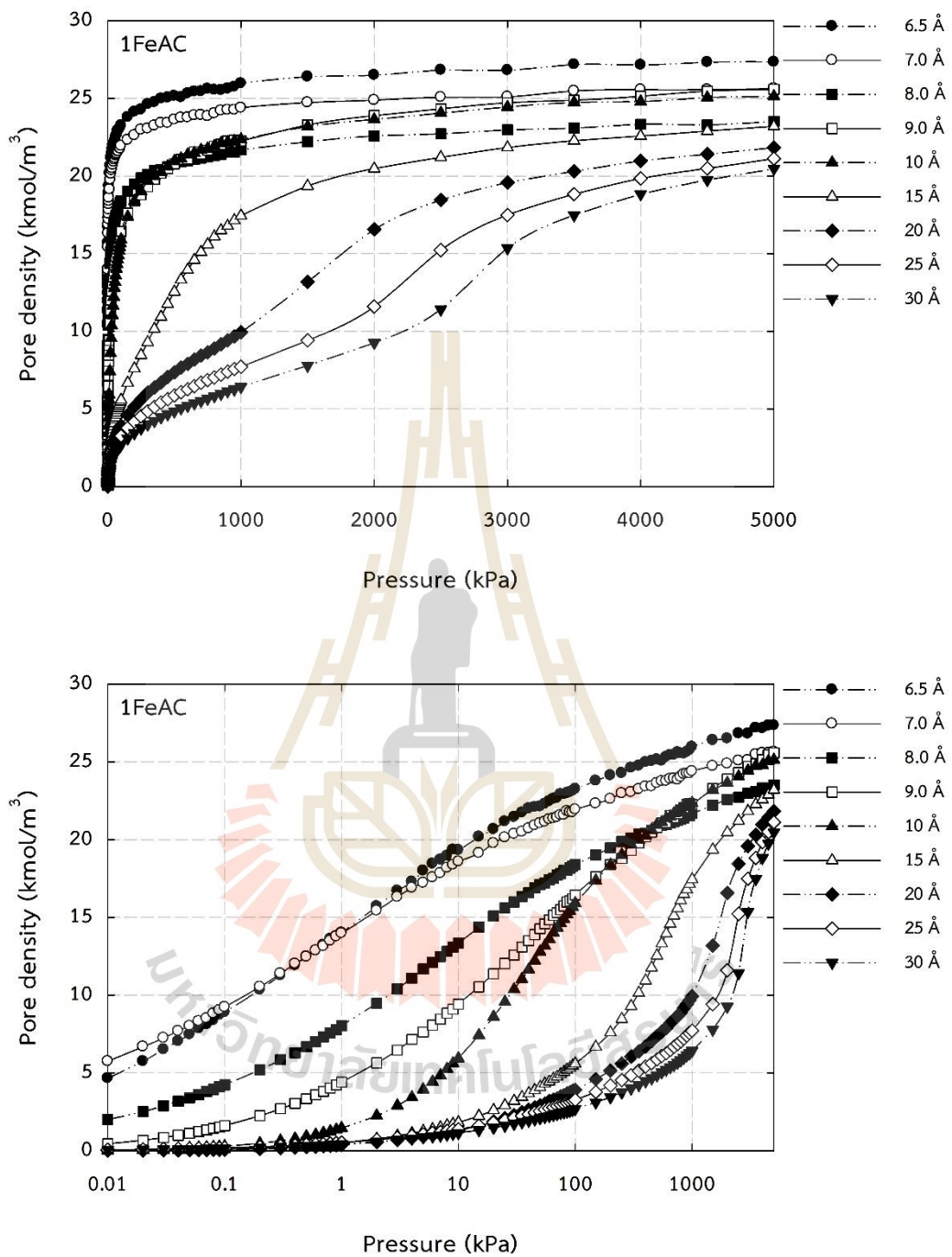


รูปที่ 4.19 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม

ตารางที่ 4.5 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวในรูพรุนขนาดต่างกัน

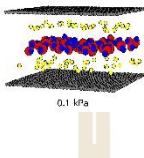
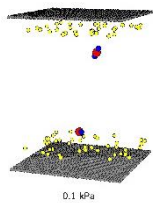
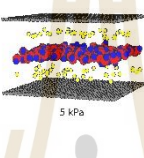
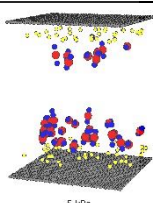
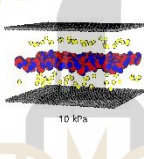
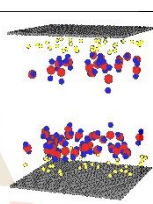
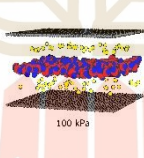
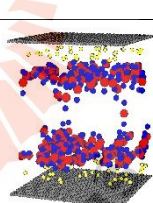
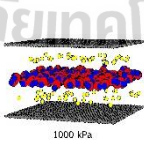
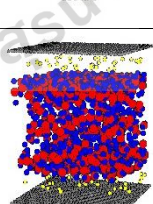
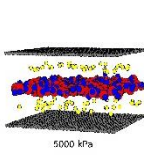
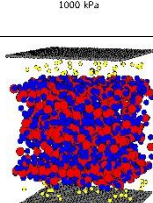
ความดัน	ขนาดรูพรุน	
	6.5 Å	15 Å
0.1 kPa		
5 kPa		
10 kPa		
100 kPa		
1000 kPa		
5000 kPa		

ทรงกลมสีดำแทน C อะตอมของแผ่นคาร์บอนแบบช่องขนาน, ทรงกลมสีแดงแทน C และสีน้ำเงินแทน O ใน CO₂ โมเลกุล



รูปที่ 4.20 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม

ตารางที่ 4.6 ภาพจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูพรุนขนาดต่างกัน

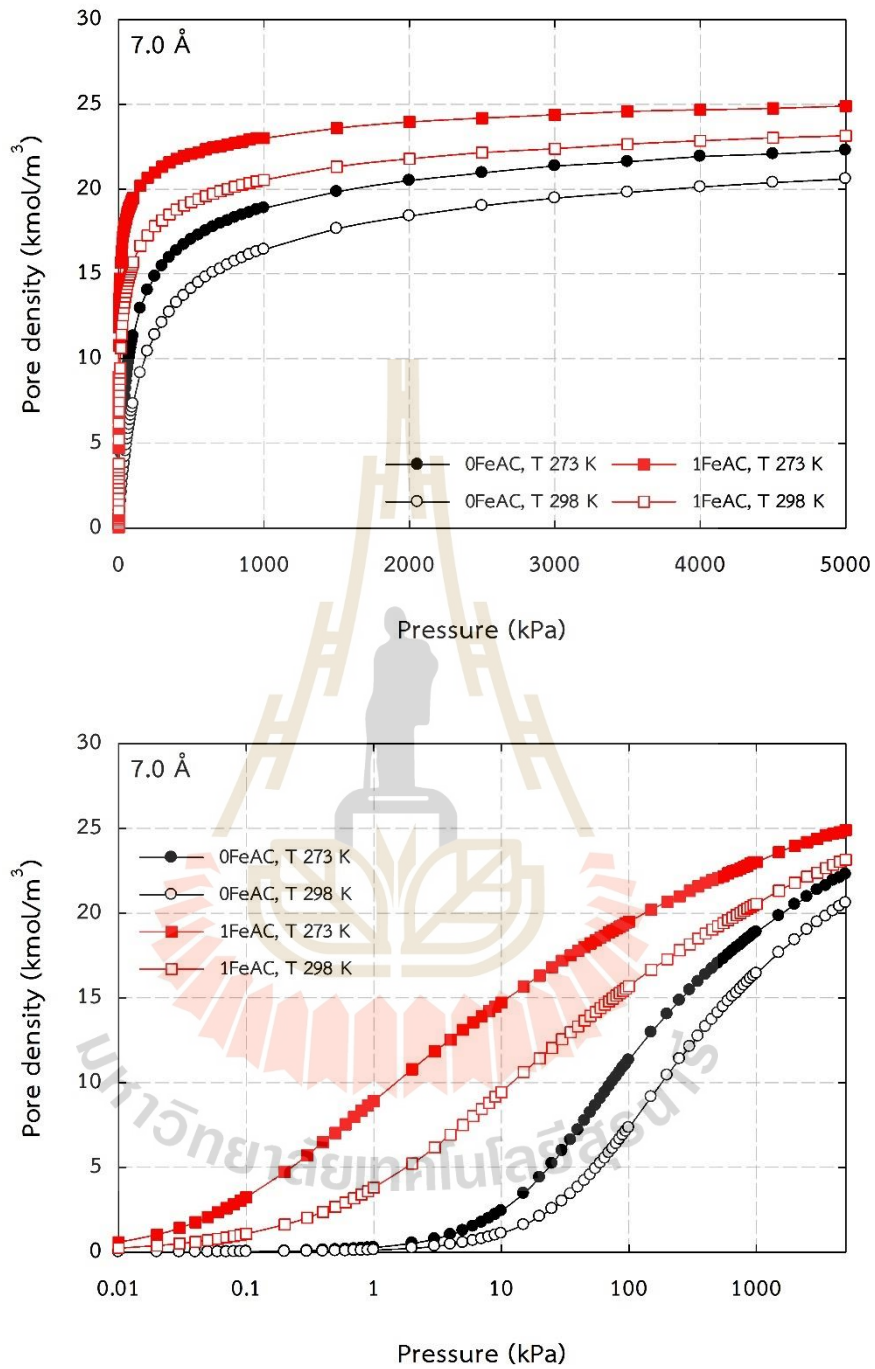
ความดัน	ขนาดรูพรุน	
	6.5 Å	15 Å
0.1 kPa		
5 kPa		
10 kPa		
100 kPa		
1000 kPa		
5000 kPa		

ทรงกลมสีดำแทน C อะตอมของแผ่นคาร์บอนแบบช่องขนาน, ทรงกลมสีเหลืองแทน Fe_2O_3 โมเลกุล, ทรงกลมสีแดงแทน C และสีน้ำเงินแทน O ใน CO_2 โมเลกุล

4.3.3 การดูดซับมีเทน

4.3.3.1 ผลของอุณหภูมิ

รูปที่ 4.21 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับ CH_4 ในรูพรุนขนาด 7.0 Å จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว (0FeAC) และมีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% (1FeAC) ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม เปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิการดูดซับ 273 K และ 298 K พบว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพทั้งในกรณีของแผ่นคาร์บอนที่ไม่มีเหล็กและมีเหล็กอยู่บนพื้นผิวเนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำจะมีปริมาณการดูดซับ CH_4 สูงกว่าการดูดซับที่อุณหภูมิสูงทั้งตัวอย่าง 0FeAC และตัวอย่าง 1FeAC ด้วยความที่การดูดซับ CH_4 นี้เป็นการคายพลังงานย่อมหมายความว่ามีการปล่อยความร้อนออกมา ในกรณีของแผ่นคาร์บอนที่ไม่มีเหล็กบนพื้นผิว ที่อุณหภูมิต่ำกว่ามีการคายพลังงานออกมาน้อยกว่า โมเลกุลของ CH_4 มีพลังงานในการเคลื่อนที่ต่ำกว่า จึงมีโอกาสในการสฤกดูดซับที่บริเวณพื้นผิวแผ่นคาร์บอนได้สูงกว่า ปริมาณการดูดซับจึงมีค่าสูง สำหรับกรณีของแผ่นคาร์บอนที่มีเหล็กบนพื้นผิวก็เป็นไปในลักษณะเดียวกัน

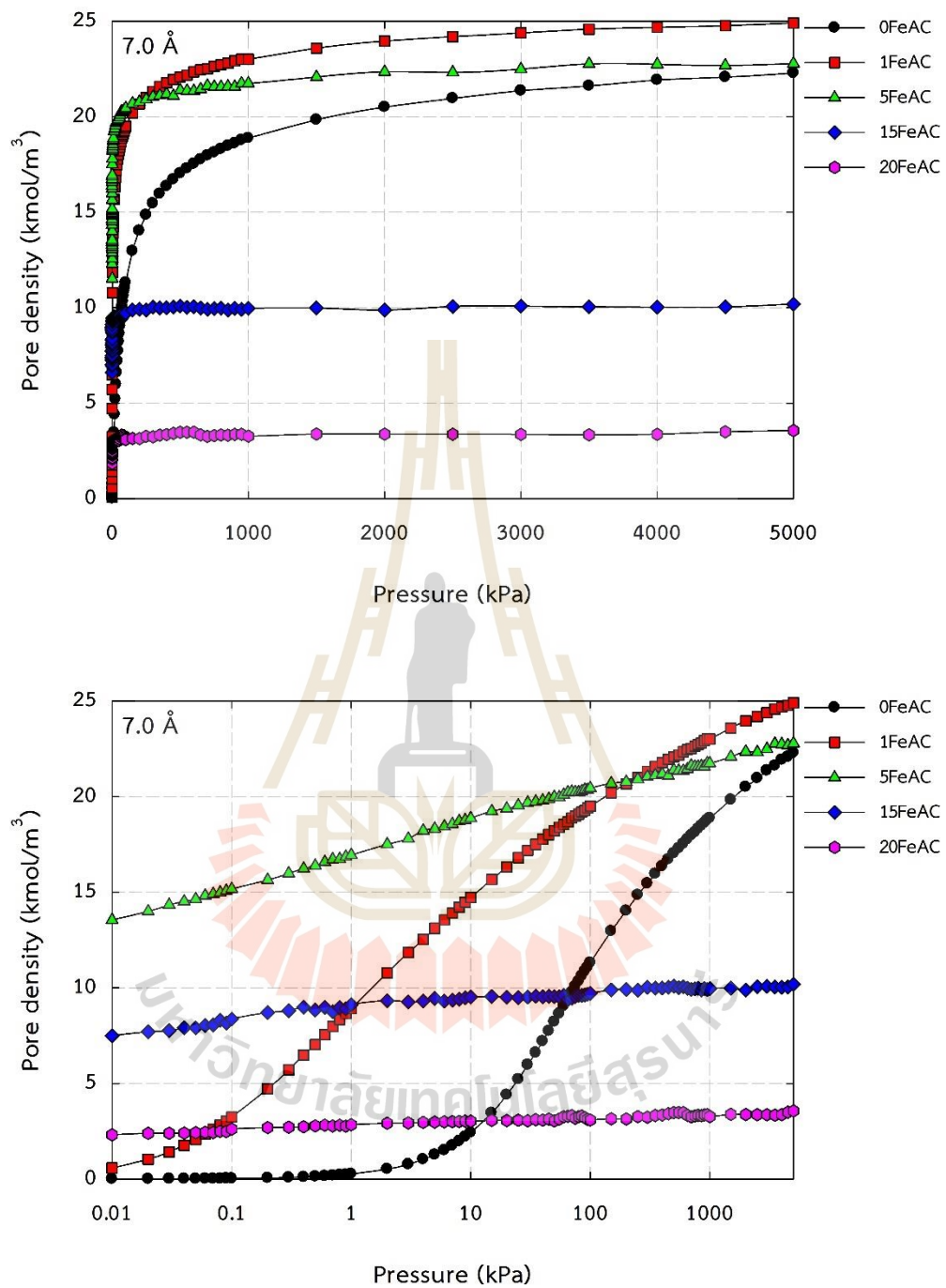


รูปที่ 4.21 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการดูดซับมีเทนในรูพรุนขนาด 7.0 Å จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว (0FeAC) และมีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% (1FeAC) ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม

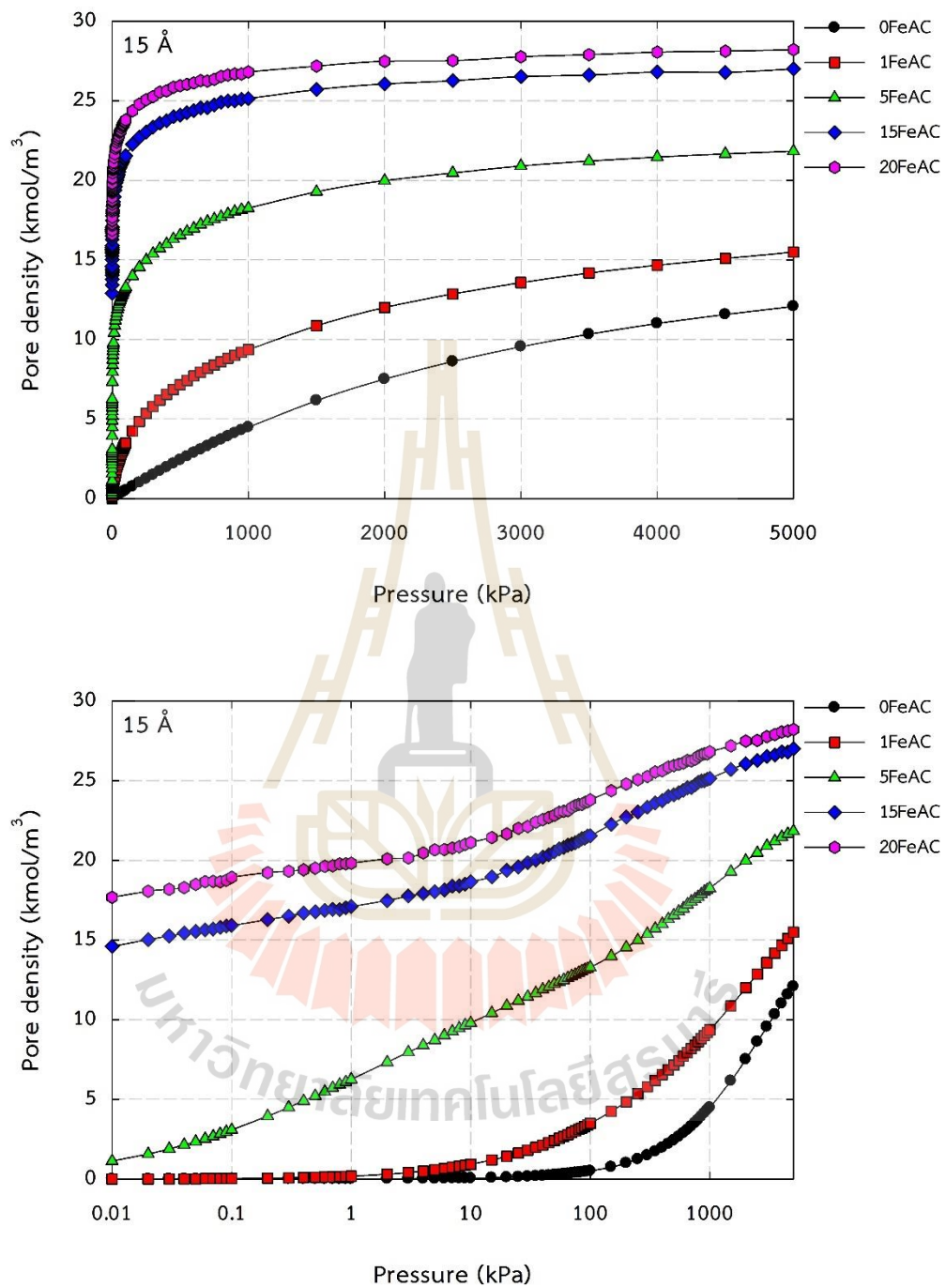
4.3.3.2 ผลของปริมาณเหล็กบนพื้นผิว

รูปที่ 4.22 แสดงผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับ CH_4 ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 7.0 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอกการิทึม พบว่าในช่วงที่ความดันต่ำมากๆ ปริมาณการดูดซับ CH_4 เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ไอโซเทิร์มมีลักษณะโค้งเข้าหาแกนความดัน จัดเป็นไอโซเทิร์มแบบที่ 1 (Type I isotherm) ตามการแบ่งของ IUPAC เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณเหล็กที่อยู่บนแผ่นคาร์บอนพบว่ามีความคล้ายกับการดูดซับ CO_2 ที่อุณหภูมิ 273 K ในรูพรุนขนาด 6.5 Å คือหากเหล็กมีปริมาณสูงเกินไปเช่นตัวอย่าง 15FeAC และ 20FeAC ปริมาณการดูดซับจะต่ำกว่าตัวอย่าง 0FeAC 1FeAC และ 5FeAC cแม้ที่ความดันต่ำจะมีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่าแต่ปริมาณการดูดซับก็ไม่ได้มีค่าเปลี่ยนไปมากเมื่อเพิ่มความดันขึ้น เนื่องจากการที่มีเหล็กบนพื้นผิวคาร์บอนมากเกินไปนั้นเป็นการขัดขวางการจัดเรียงตัวโมเลกุลของ CH_4 ประกอบกับปริมาตรรูพรุนต่ำจึงเหลือช่องว่างสำหรับการดูดซับน้อย เมื่อพิจารณาที่ตัวอย่าง 1FeAC และ 5FeAC พบว่ามีปริมาณการดูดซับ CH_4 สูงกว่าตัวอย่าง 0FeAC เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ CH_4 กับเหล็กสูงกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ CH_4 กับพื้นผิวคาร์บอน ปริมาณเหล็กที่ไม่สูงจนเกินไปจึงทำให้มีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่า ที่ความดันต่ำกว่าประมาณ 200 kPa ตัวอย่าง 5FeAC ดูดซับ CH_4 ได้สูงกว่าตัวอย่าง 1FeAC เพราะมีปริมาณเหล็กที่มากกว่า แต่เมื่อความดันสูงขึ้นปริมาณ CH_4 ที่ดูดซับได้กลับต่ำกว่าอาจเป็นเพราะปริมาตรรูพรุนนั้นต่ำกว่าทำให้เหลือช่องว่างสำหรับการดูดซับน้อยร่วมกับผลของการบรรจุตัวของโมเลกุล CH_4 ลงไปในรูพรุน

รูปที่ 4.23 แสดงผลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับ CH_4 ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอกการิทึม พบว่าการดูดซับมีลักษณะไอโซเทิร์มเป็นการเติมโมเลกุล CH_4 เข้ารูพรุนเท่านั้น เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณเหล็กที่อยู่บนแผ่นคาร์บอนพบว่าในทุกช่วงความดันปริมาณการดูดซับ CH_4 เพิ่มขึ้นตามปริมาณเหล็กที่เพิ่มขึ้น ต่างจากรูพรุนขนาด 7 Å ที่เป็นรูพรุนแคบกว่าจึงมีข้อจำกัดในเรื่องของช่องว่าง ในช่วงที่ความดันต่ำตัวอย่างที่มีปริมาณเหล็กสูงปริมาณการดูดซับ CH_4 ก็ยิ่งสูงเพราะโมเลกุลของ CH_4 ถูกดูดซับด้วยเหล็กที่อยู่บนพื้นผิว โดยที่สุดท้ายแล้วปริมาณการดูดซับขึ้นอยู่กับปริมาตรของรูพรุน



รูปที่ 4.22 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 7.0 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม

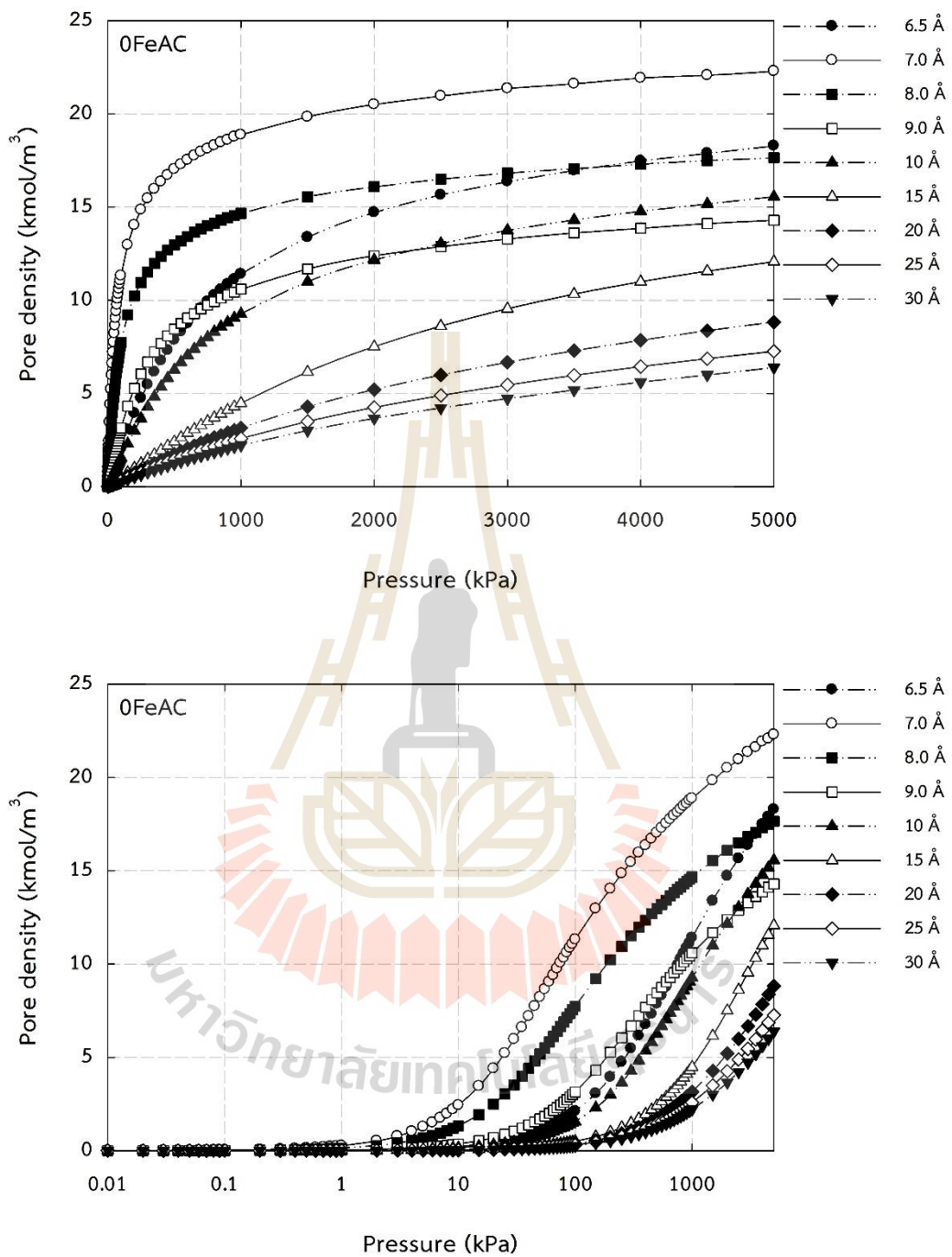


รูปที่ 4.23 อิทธิพลของปริมาณเหล็กที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนาน ในรูพรุนขนาด 15 Å ในรูปแบบเชิงเส้น และกึ่งลอการิทึม

4.3.3.3 ผลของขนาดรูพรุน


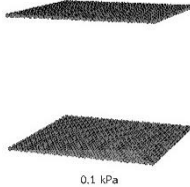
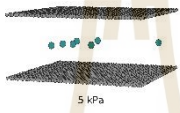
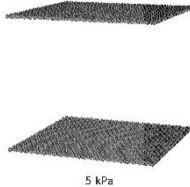
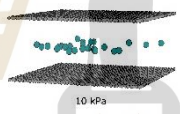
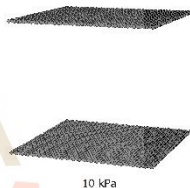
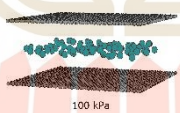
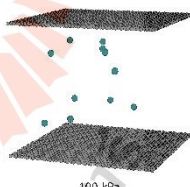
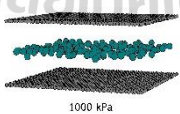
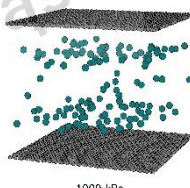
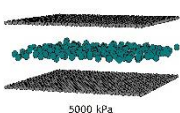
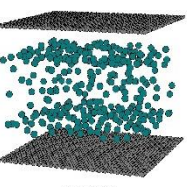
รูปที่ 4.24 แสดงผลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับ CH_4 ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม พบว่าการดูดซับมีลักษณะที่เหมือนกันในทุกช่วงรูพรุน ตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็กไปจนถึงรูพรุนขนาดกลางไอโซเทิร์มจะโค้งเข้าหาแกนความดัน ซึ่งแตกต่างจากการดูดซับ CO_2 การดูดซับเป็นการเติมโมเลกุล CH_4 เข้ารูพรุน ไม่เกิดการควบแน่นภายในรูพรุน เนื่องจาก CH_4 มีสถานะเป็นของไหลวิกฤตที่สภาวะนี้ ปริมาณการดูดซับ CH_4 จะไม่ได้ลดลงตามขนาดรูพรุนที่กว้างขึ้น รูพรุนขนาดเล็กที่สุดที่เลือกนำมาศึกษาในครั้งนี้คือรูพรุนขนาด 6.5 Å ซึ่งไม่ได้มีปริมาณการดูดซับที่สูงที่สุด ต่างจากการดูดซับ CO_2 ที่มีปริมาณการดูดซับสูงสุดที่รูพรุนนี้ โดยรูพรุนที่มีปริมาณการดูดซับสูงสุดคือรูพรุนขนาด 7.0 Å ซึ่งเกี่ยวข้องกับขนาดโมเลกุลของ CH_4 ที่ใหญ่กว่าโมเลกุล CO_2 รูพรุนขนาด 6.5 Å นั้นแคบเกินไปจึงไม่เหมาะสมสำหรับการบรรจุตัวของ CH_4 ด้วยเหตุนี้รูพรุนขนาด 7.0 Å จึงมีปริมาณการดูดซับ CH_4 สูงที่สุดเพราะสามารถบรรจุ CH_4 ลงไปได้อย่างหนาแน่นมากที่สุด หลังจากรูพรุนขนาด 15 Å เป็นต้นไปการดูดซับจะลดลงตามขนาดรูพรุนที่กว้างขึ้นจากการที่รูพรุนขนาดใหญ่มีแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวคาร์บอนกับ CH_4 ต่ำเห็นได้จากภาพจำลองที่แสดงในตารางที่ 4.7 ที่ความดันต่ำกว่า 10 kPa CH_4 ถูกดูดซับไปแล้วในรูพรุนขนาด 7.0 Å ในขณะที่รูพรุนขนาด 15 Å ยังไม่มีการดูดซับเกิดขึ้นในรูพรุนขนาด 6.5 Å 8.0 Å 9.0 Å และ 10 Å จะสังเกตเห็นจุดตัดกันของไอโซเทิร์มที่บางความดันเนื่องจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุล CH_4 ในลักษณะที่ต่างกัน

รูปที่ 4.25 แสดงผลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับ CH_4 ที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม พบว่าลักษณะไอโซเทิร์มเหมือนกับกรณีการดูดซับในพื้นผิวคาร์บอนที่ไม่มีเหล็กอยู่คือไม่เกิดการควบแน่นภายในรูพรุน ที่รูพรุนขนาด 7.0 Å มีปริมาณการดูดซับที่สูงที่สุดเนื่องจาก CH_4 บรรจุตัวได้หนาแน่น การดูดซับที่บางความดันในบางรูพรุนมีจุดตัดไอโซเทิร์มเกิดขึ้นเพราะ CH_4 จัดเรียงตัวไม่เหมือนกัน การดูดซับจะลดลงตามขนาดรูพรุนที่กว้างขึ้นที่รูพรุน 15 Å เป็นต้นไป แต่ในพื้นผิวคาร์บอนที่มีเหล็กอยู่ 1% จะมีปริมาณการดูดซับที่สูงกว่าเพราะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของ CH_4 กับเหล็ก สังเกตได้จากภาพจำลองการดูดซับในตารางที่ 4.8 ตัวอย่างเช่นที่ความดัน 0.1 kPa โมเลกุลของ CH_4 เริ่มมีการถูกดูดซับแล้ว ในขณะที่ภาพจำลองของกรณีการดูดซับบนพื้นผิวคาร์บอนที่ไม่มีเหล็กในตารางที่ 4.7 ยังไม่มีการดูดซับเกิดขึ้นทั้งในรูพรุนขนาด 7.0 Å และ 15 Å



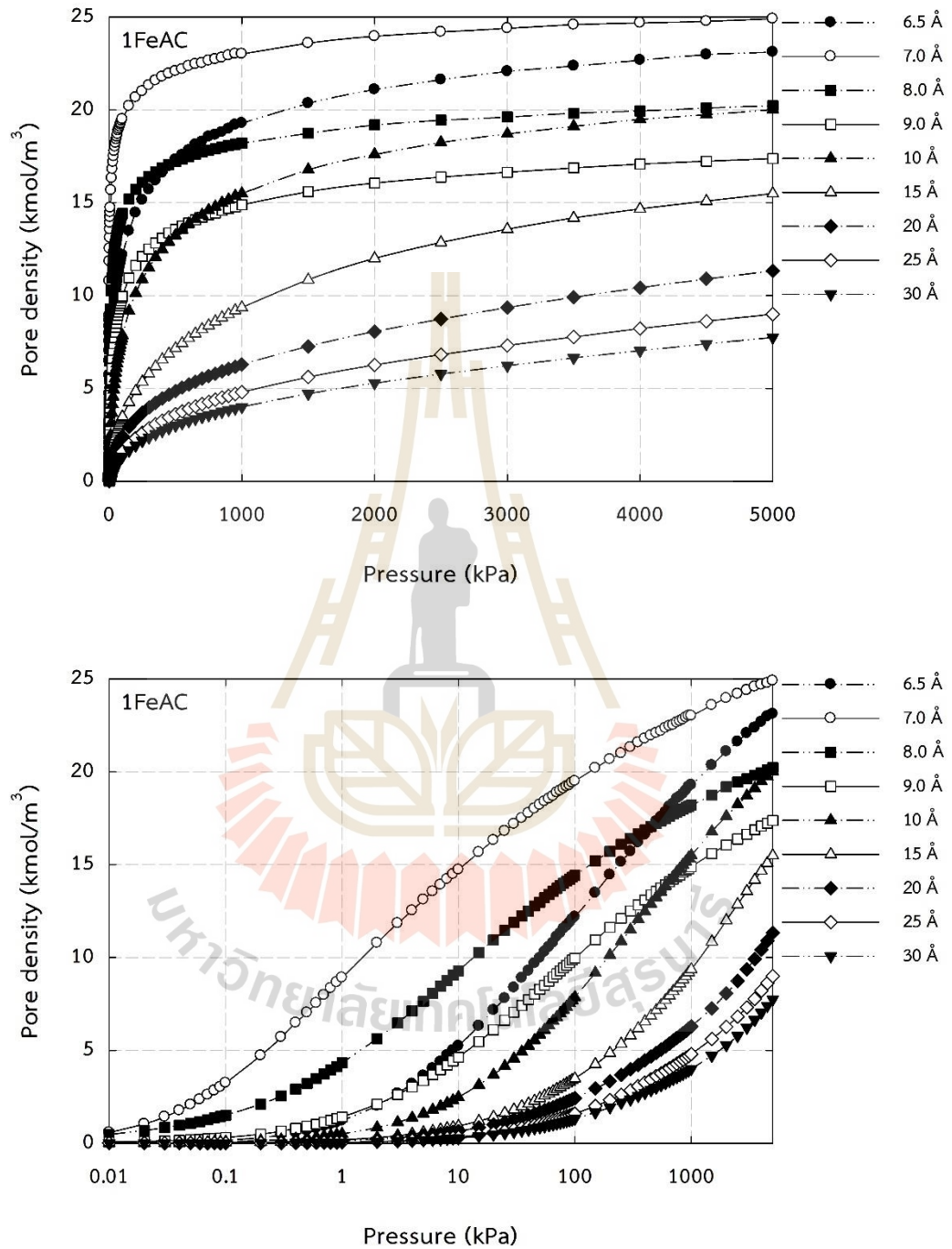
รูปที่ 4.24 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม

ตารางที่ 4.7 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่น
 ขนาดที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิวในรูพรุนขนาดต่างกัน

ความดัน	ขนาดรูพรุน	
	7.0 Å	15 Å
0.1 kPa		
5 kPa		
10 kPa		
100 kPa		
1000 kPa		
5000 kPa		

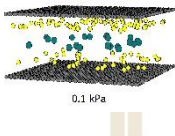
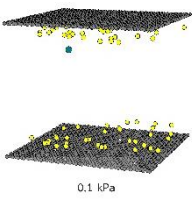
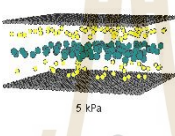
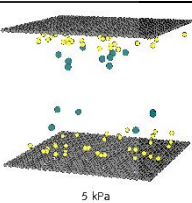
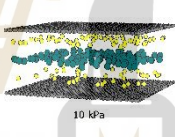
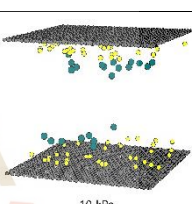
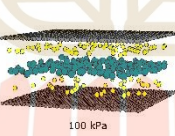
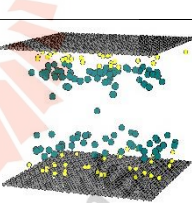
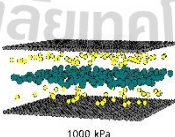
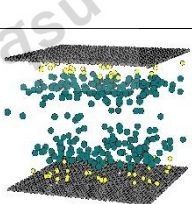
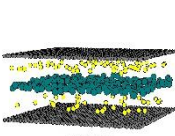
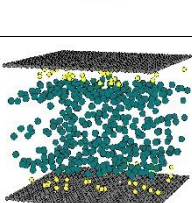
ทรงกลมสีดำแทน C อะตอมของแผ่นคาร์บอนแบบช่องขนาน

ทรงกลมสีเขียวแทน CH₄ โมเลกุล



รูปที่ 4.25 อิทธิพลของขนาดรูพรุนที่มีต่อการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูปแบบเชิงเส้นและกึ่งลอการิทึม

ตารางที่ 4.8 ภาพจำลองการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K จากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่น
 ขนาดที่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% ในรูพรุนขนาดต่างกัน

ความดัน	ขนาดรูพรุน	
	7.0 Å	15 Å
0.1 kPa		
5 kPa		
10 kPa		
100 kPa		
1000 kPa		
5000 kPa		

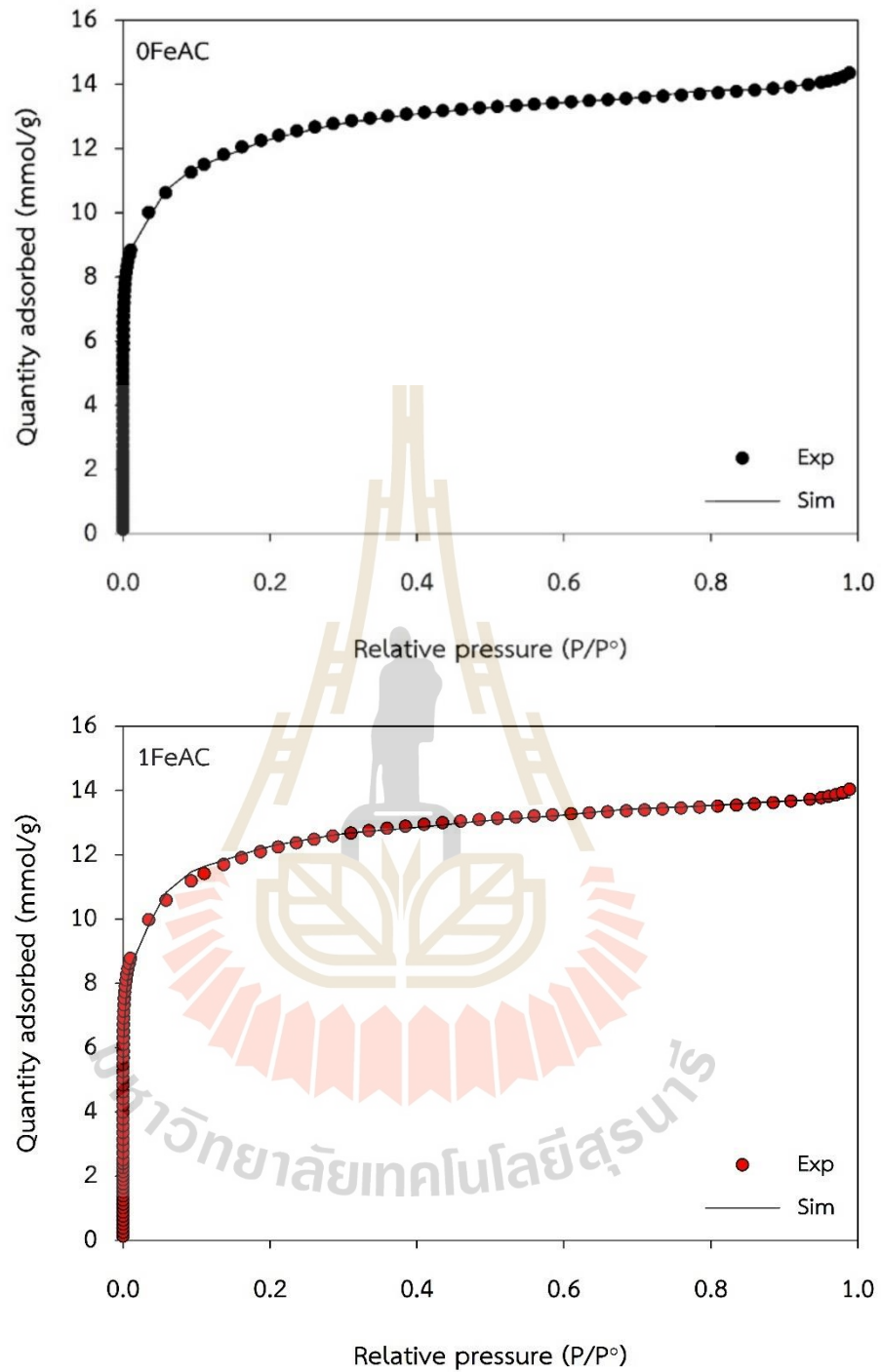
ทรงกลมสีดำแทน C อะตอมของแผ่นคาร์บอนแบบช่องขนาด, ทรงกลมสีเหลืองแทน Fe_2O_3 โมเลกุล,
 ทรงกลมสีเขียวแทน CH_4 โมเลกุล

4.3.4 การศึกษาการกระจายขนาดรูพรุนจากแบบจำลอง

นอกจากการศึกษาพฤติกรรมของการดูดซับจากไอโซเทิร์มแล้ว ผลการศึกษาจากแบบจำลองยังสามารถนำมาศึกษาการกระจายขนาดของรูพรุนได้เช่นกัน เนื่องจากหากพิจารณาที่รูพรุนเพียงขนาดเดียวไม่สามารถอธิบายพฤติกรรมของการดูดซับที่เกิดขึ้นในถ่านกัมมันต์ได้ทั้งหมด ในงานวิจัยนี้จึงใช้รูพรุนแบบแผ่นที่เป็นพื้นผิวคาร์บอนแผ่นขนานที่เป็นแบบจำลองอย่างง่ายแต่สามารถใช้อธิบายพฤติกรรมของการดูดซับได้ดีมาศึกษา โดยเลือกแก๊ส N_2 มาศึกษาการกระจายรูพรุนในส่วนนี้ เพราะเป็นแก๊สที่นิยมนำมาดูดซับสำหรับการศึกษาสมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์ ในการศึกษาจะทำการเก็บข้อมูลการดูดซับ N_2 ที่รูพรุนขนาด 5 – 50 Å เพื่อครอบคลุมตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็กจนถึงรูพรุนขนาดกลางโดยจะเน้นเก็บข้อมูลละเอียดในช่วงรูพรุนขนาดเล็กเป็นหลัก การกระจายขนาดรูพรุนที่ได้ออกมานั้นเกิดจากการนำข้อมูลการดูดซับจากแบบจำลองที่รูพรุนขนาดต่างๆมาคำนวณเพื่อให้ได้ไอโซเทิร์มจากแบบจำลองออกมาภายใต้เงื่อนไขว่าต้องมีค่าใกล้เคียงกับไอโซเทิร์มที่ได้จากการทดลอง ซึ่งการศึกษาในครั้งนี้จะใช้วิธี Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) เป็นวิธีหลักในการจำลองไอโซเทิร์มการดูดซับสำหรับรูพรุนขนาดต่างๆ ร่วมกับ Density functional theory (DFT) และอาศัยหลักการอุณหพลศาสตร์ในรูปแบบสถิติเชิงโมเลกุล (Molecular statistical thermodynamics) ก็จะทำให้หาการกระจายขนาดรูพรุนได้ในทุกช่วงขนาด ซึ่งในส่วนนี้จะศึกษาจากแบบจำลองพื้นผิวคาร์บอนแบบแผ่นขนานที่ไม่มีเหล็กอยู่บนพื้นผิว (ตัวอย่าง 0FeAC) และมีเหล็กอยู่บนพื้นผิว 1% (ตัวอย่าง 1FeAC) ผลที่ได้แสดงดังต่อไปนี้

4.3.4.1 การเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับจากแบบจำลองและการทดลอง

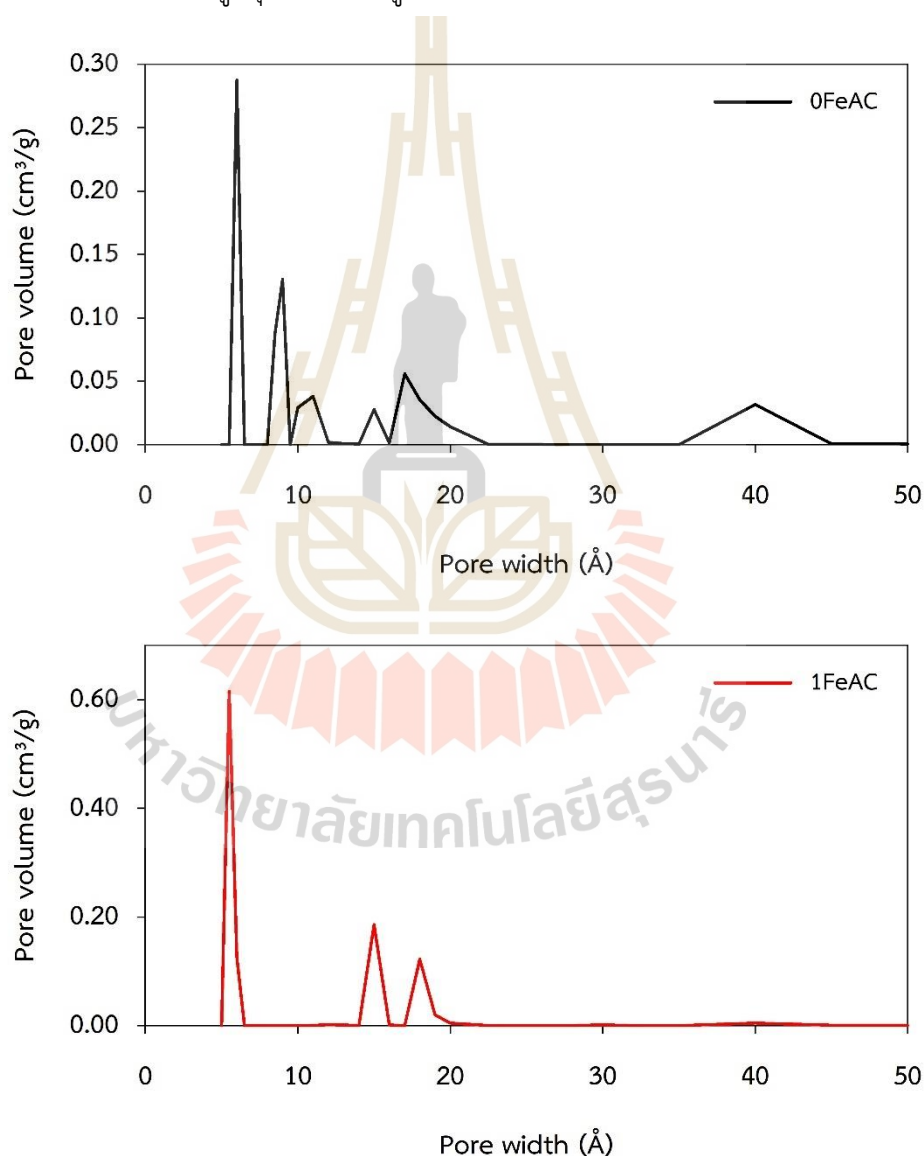
รูปที่ 4.26 แสดงผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับ N_2 จากแบบจำลองและการทดลองที่อุณหภูมิ 77 K สำหรับตัวอย่าง 0FeAC และ 1FeAC พบว่าไอโซเทิร์มของทั้ง 2 ตัวอย่างที่ได้จากแบบจำลองนั้นมีแนวโน้มใกล้เคียงกับไอโซเทิร์มที่ได้จากการทดลองมาก เนื่องจากการเก็บข้อมูลจากแบบจำลองที่ละเอียดครอบคลุมตั้งแต่รูพรุนขนาดเล็กจนถึงรูพรุนขนาดกลาง



รูปที่ 4.26 ผลการเปรียบเทียบไอโซเทิร์มการดูดซับไนโตรเจนจากแบบจำลองและการทดลองที่อุณหภูมิ 77 K สำหรับตัวอย่าง 0FeAC และ 1FeAC

4.3.4.2 การกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์จากแบบจำลอง

รูปที่ 4.27 แสดงการกระจายขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 0FeAC และ 1FeAC จากข้อมูลการดูดซับ N_2 ในแบบจำลองที่อุณหภูมิ 77 พบว่าการกระจายขนาดรูพรุนที่ศึกษาจากแบบจำลองของตัวอย่าง 0FeAC มีการกระจายขนาดรูพรุนที่กว้างกว่าและคล้ายกับการกระจายขนาดรูพรุนที่ได้จากการทดลองมากกว่าตัวอย่าง 1FeAC แต่ในภาพรวมนั้นไปในทิศทางเดียวกันคือรูพรุนส่วนใหญ่มีขนาดน้อยกว่า 20 Å ซึ่งจัดเป็นรูพรุนขนาดเล็ก เมื่อพิจารณาค่า Pore volume จะพบว่าตัวอย่าง 1FeAC มีปริมาตรรูพรุนขนาดเล็กสูงกว่าตัวอย่าง 0FeAC มาก



รูปที่ 4.27 การกระจายขนาดรูพรุนของตัวอย่าง 0FeAC และ 1FeAC จากข้อมูลการดูดซับไนโตรเจนในแบบจำลองที่อุณหภูมิ 77 K

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์เพื่อนำไปใช้ดูดซับ CO_2 และ CH_4 การปรับปรุงคุณสมบัติทำโดยการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีจุ่มชุบ นำไปวิเคราะห์คุณสมบัติแล้วทดสอบความสามารถในการดูดซับ จากนั้นจึงสร้างแบบจำลองเพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมการดูดซับที่เกิดขึ้น สามารถสรุปผลการศึกษาดังต่อไปนี้

5.1.1 ผลของอุณหภูมิในการดูดซับ

ในส่วนนี้ได้ทำการศึกษากการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ที่อุณหภูมิการดูดซับที่ 273 K และ 298 K ทั้งในส่วนของการทดลองและในแบบจำลอง พบว่าเป็นการดูดซับทางกายภาพ ปริมาณการดูดซับ CO_2 และ CH_4 จะมีค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิ 273 K

5.1.2 ผลของการเติมเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์

ในส่วนของการทดลองพบว่าสมบัติความพรุนของตัวอย่างถ่านเปลี่ยนไปตามปริมาณเหล็กบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ เมื่อปริมาณเหล็กเพิ่มมากขึ้นพื้นที่ผิวจำเพาะในการดูดซับและปริมาตรรูพรุนรวมจะลดลง แต่ทุกตัวอย่างจะมีรูพรุนขนาดเล็กอยู่เกินกว่า 50% เมื่อนำตัวอย่างถ่านไปทดสอบการดูดซับ CO_2 และ CH_4 พบว่าหากมีการเติมเหล็กลงไปบนพื้นผิวถ่านกัมมันต์ในปริมาณที่สูงจนเกินไป เช่น ตัวอย่าง 15FeAC และ 20FeAC ปริมาณการดูดซับจะต่ำ ในขณะที่ตัวอย่างที่มีเหล็กอยู่ปริมาณไม่มากเช่น 1FeAC นั้นช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ โดยที่ 273 K สำหรับการดูดซับ CO_2 ที่ความดัน 30 bar การเติมเหล็กลงไป 1% ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ 6% สำหรับการดูดซับ CH_4 ที่ความดัน 35 bar การเติมเหล็กลงไป 1% ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับถึง 20%

ในส่วนของการศึกษาจากแบบจำลองพบว่าในการดูดซับ CO_2 และ CH_4 ที่รูพรุนขนาดเล็กอย่าง 6.5 Å และ 7.0 Å ปริมาณเหล็กบนพื้นผิวแผ่นคาร์บอนให้ผลในลักษณะเดียวกันกับการทดลองคือที่ปริมาณต่ำจะช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับ หากเหล็กมีปริมาณมากเกินไปความสามารถในการดูดซับจะต่ำลง แต่ที่รูพรุนขนาด 15 Å ปริมาณการดูดซับจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณเหล็กที่อยู่บนพื้นผิว

5.1.3 ผลของขนาดรูพรุน

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาจากแบบจำลองสำหรับการดูดซับแก๊ส ได้แก่ N_2 CO_2 และ CH_4 โดยทั่วไปแล้วนั้นปริมาณการดูดซับจะขึ้นอยู่กับขนาดรูพรุน ภาพรวมคือในรูพรุนขนาดเล็ก ปริมาณการดูดซับจะสูงกว่าในรูพรุนขนาดใหญ่ สำหรับการดูดซับ N_2 และ CO_2 ปริมาณการดูดซับสูงสุดจะเกิดในรูพรุนขนาด 6.5 Å ส่วนการดูดซับ CH_4 จะเกิดในรูพรุนขนาด 7.0 Å

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทดลองใช้ถ่านกัมมันต์ต่างชนิดกันก่อนที่จะมีการดัดแปลงสมบัติพื้นผิว เนื่องจากถ่านกัมมันต์ที่ต่างชนิดกันจะมีการกระจายขนาดรูพรุนที่แตกต่างกัน ซึ่งจะทำให้ศึกษาผลของเหล็กที่มีต่อการดูดซับแก๊สได้มากขึ้น
2. พัฒนาแบบจำลองของเหล็กให้ใกล้เคียงกับโมเลกุลของเหล็กในการทดลองมากขึ้น คือ การพยายามปรับปรุงรูปแบบของเหล็กให้อยู่ในรูปแบบโมเลกุล Fe_2O_3 เพื่อความแม่นยำของผลที่ได้จากแบบจำลอง นำไปสู่การต่อยอดประยุกต์การใช้งาน
3. ศึกษาสัมพรรคภาพ (affinity) ที่มีต่อการดูดซับ CO_2 และ CH_4

รายการอ้างอิง

- ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย (2554). กระบวนการดูดซับ. *โครงการตำราเฉลิมพระเกียรติ 84 พรรษา พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัว*. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000.
- ภุขงค์ ศรีหลิ่ง (2558). การศึกษาการดูดซับมีเทนและไฮโดรเจนในถ่านกัมมันต์ที่มีนิกเกิลบนพื้นผิว โดยแบบจำลองมอนติคาร์โล. *คลังปัญญามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (SUTIR)*. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000.
- ยุวรัตน์ เงินเย็น (2007). ถ่านกัมมันต์จากไม้: การเตรียม การปรับปรุงสมบัติพื้นผิวและการศึกษาการดูดซับโล. *คลังปัญญามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (SUTIR)*. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000.
- วรพจน์ อินทร์ธมยา (2560). ผลของหมู่ฟังก์ชันและจุดซาร์ุดบนพื้นผิวของตัวดูดซับคาร์บอนต่อการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน. *คลังปัญญามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (SUTIR)*. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000.
- สุรวิทย์ นาคสุสุข (2561). พลศาสตร์การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ในเบตนึ่งด้วยถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าวที่บรรจุด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และการวิเคราะห์ผลโดยวิธีพื้นผิวตอบสนอง. *คลังปัญญามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (SUTIR)*. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000.
- Abd, A. A., Othman, M. R., & Kim, J. (2021). A review on application of activated carbons for carbon dioxide capture: present performance, preparation, and surface modification for further improvement. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(32), 43329–43364.
- Álvarez-Gutiérrez, N., Victoria Gil, M., Rubiera, F., & Pevida, C. (2015). Cherry-stones-based activated carbons as potential adsorbents for CO₂/CH₄ separation: effect of the activation parameters. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 5(6), 812–825.

- Anson, M., Marchese, J., Garis, E., Ochoa, N., & Pagliero, C. (2004). ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Membrane Science*, 243(1-2), 19–28.
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology*, 60–65.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Cavenati, S., Grande, C. A., & Rodrigues, A. E. (2004). Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(4), 1095–1101.
- Chang, R.-W., Dong, C.-L., Ya, S., Bañares, M. A., M. Olga Guerrero-Pérez, & María, R. (2020). Enhanced cyclic CO₂/N₂ separation performance stability on chemically modified N-doped ordered mesoporous carbon. *Catalysis Today*.
- Dubinin, M. M., & Astakhov, V. A. (1971). Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 20(1), 3–7.
- George, A., Shen, B., Craven, M., Wang, Y., Kang, D., Wu, C., & Tu, X. (2021). A Review of Non-Thermal Plasma Technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 109702.
- Hakim, A., Abu Tahari, M. N., Marliza, T. S., Wan Isahak, W. N. R., Yusop, M. R., Mohamed Hisham, M. W., & Yarmo, Mohd. A. (2015). STUDY OF CO₂ ADSORPTION AND DESORPTION ON ACTIVATED CARBON SUPPORTED IRON OXIDE BY TEMPERATURE PROGRAMMED DESORPTION. *Jurnal Teknologi*, 77(33).
- Himeno, S., Komatsu, T., & Fujita, S. (2005). High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(2), 369–376.

- Himeno, S., Tomita, T., Suzuki, K., & Yoshida, S. (2007). Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 98(1-3), 62–69.
- Jae Sung Lee, M.S. Balathanigaimani, Kang, H., Wang Geun Shim, Chan Yun Kim, & Hee Jung Moon. (2006). Methane Storage on Phenol-Based Activated Carbons at (293.15, 303.15, and 313.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(1), 66–70.
- Jang, D.-I., & Park, S.-J. (2012). Influence of nickel oxide on carbon dioxide adsorption behaviors of activated carbons. *Fuel*, 102, 439–444.
- Jean-Baptiste Donnet, & Roop Chand Bansal. (1998). *Carbon Fibers*. CRC Press.
- Jeffry, L., Ong, M. Y., Nomanbhay, S., Mofijur, M., Mubashir, M., & Show, P. L. (2021). Greenhouse gases utilization: A review. *Fuel*, 301, 121017.
- Jha, M. K., Joshi, S., Sharma, R. K., Kim, A. A., Pant, B., Park, M., & Pant, H. R. (2021). Surface Modified Activated Carbons: Sustainable Bio-Based Materials for Environmental Remediation. *Nanomaterials*, 11(11), 3140.
- Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(3), 689–746.
- Karimi, M., C. Silva, J. A., Gonçalves, C. N. d. P., L. Diaz de Tuesta, J., Rodrigues, A. E., & Gomes, H. T. (2018). CO₂ Capture in Chemically and Thermally Modified Activated Carbons Using Breakthrough Measurements: Experimental and Modeling Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(32), 11154–11166.
- KIRBIYIK, Ç. (2019). Modification of biomass-derived activated carbon with magnetic-Fe₂O₃ nanoparticles for CO₂ and CH₄ adsorption. *TURKISH JOURNAL of CHEMISTRY*, 43(2), 687–704.
- Kongnoo, A., Intharapat, P., Worathanakul, P., & Phalakornkule, C. (2016). Diethanolamine impregnated palm shell activated carbon for CO₂ adsorption at elevated temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 73–81.
- Kweku, D., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K., Danso, K., Oti-Mensah, E., Quachie, A., & Adormaa, B. (2018). Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their

- Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, 17(6), 1–9.
- Lee, C. S., Ong, Y. L., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2013). Impregnation of palm shell-based activated carbon with sterically hindered amines for CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 219, 558–564.
- Lee, S. C., Choi, B. Y., Lee, T. J., Ryu, C. K., Ahn, Y. S., & Kim, J. C. (2006). CO₂ absorption and regeneration of alkali metal-based solid sorbents. *Catalysis Today*, 111(3), 385–390.
- Marsh, H., & Francisco Rodríguez Reinoso. (2006). *Activated carbon*. Elsevier.
- Mehdi Afshari, & Textile Institute (Manchester, England. (2017). *Electrospun nanofibers*. Elsevier; Duxford, Uk.
- Mohsen Nowrouzi, Habibollah Younesi, & Nader Bahramifar. (2018). Superior CO₂ capture performance on biomass-derived carbon/metal oxides nanocomposites from Persian ironwood by H₃PO₄ activation. *Fuel*, 223, 99–114.
- NASA. (2019). *What is the greenhouse effect?* Climate Change: Vital Signs of the Planet; NASA. <https://climate.nasa.gov/faq/19/what-is-the-greenhouse-effect/>
- Peredo-Mancilla, D., Matei Ghimbeu, C., Réty, B., Ho, B.-N., Pino, D., Vaulot, C., Hort, C., & Bessieres, D. (2022). Surface-Modified Activated Carbon with a Superior CH₄/CO₂ Adsorption Selectivity for the Biogas Upgrading Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(34), 12710–12727.
- Roop Chand Bansal, & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press.
- Saha, D., Bao, Z., Jia, F., & Deng, S. (2010). Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O, and N₂ on MOF-5, MOF-177, and Zeolite 5A. *Environmental Science & Technology*, 44(5), 1820–1826.
- Sidney John Gregg, & Sing, W. (1991). *Adsorption, Surface Area, and Porosity*.
- Son, W.-J., Choi, J.-S., & Ahn, W.-S. (2008). Adsorptive removal of carbon dioxide using polyethyleneimine-loaded mesoporous silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 113(1-3), 31–40.
- Tiwari, D., Bhunia, H., & Bajpai, P. K. (2017). Epoxy based oxygen enriched porous carbons for CO₂ capture. *Applied Surface Science*, 414, 380–389.

- United States Environmental Protection Agency. (2022, May 16). *Overview of Greenhouse Gases*. US EPA; United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>.
- Wang, L., Shi, C., Wang, L., Pan, L., Zhang, X., & Zou, J.-J. (2020). Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. *Nanoscale*, *12*(8), 4790–4815.
- Wang, Y., & McDowell, D. L. (2020). *Uncertainty Quantification in Multiscale Materials Modeling*. Woodhead Publishing Limited.
- Yang, R. T. (2003). *Adsorbents: fundamentals and applications*. Wiley.
- Yin, C. Y., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, *52*(3), 403–415.
- Younas, M., Loong Kong Leong, Abdul Rahman Mohamed, & Sumathi Sethupathi. (2016). CO₂ Adsorption by Modified Palm Shell Activated Carbon (PSAC) Via Chemical and Physical Activation and Metal Impregnation. *Chemical Engineering Communications*, *203*(11), 1455–1463.
- Yu, C.-H., Huang, C.-H., & Tan, C.-S. (2012). A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, *12*(5), 745–769.



ภาคผนวก ก

บทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

INTHAWONG, S., WONGKOBLAP, A., INTOMYA, W., & TANGSATHITKULCHAI, C. (2023). THE ENHANCEMENT OF CO₂ AND CH₄ CAPTURE ON ACTIVATED CARBON WITH DIFFERENT DEGREES OF BURN-OFF AND SURFACE CHEMISTRY. MOLECULES, 28(14), 5433–5433.



Article

The Enhancement of CO₂ and CH₄ Capture on Activated Carbon with Different Degrees of Burn-Off and Surface Chemistry

Supawan Inthawong, Atichat Wongkoblap * , Worapot Intomya and Chaiyot Tangsathitkulchai

School of Chemical Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand; supawan.int@gmail.com (S.I.); worapojintomya@gmail.com (W.I.); chaiyot@sut.ac.th (C.T.)

* Correspondence: atichat@sut.ac.th; Tel.: +66-44-224496

Abstract: Activated carbon derived from longan seeds in our laboratory and commercial activated carbon are used to investigate the adsorption of methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂). The adsorption capacity for activated carbon from longan seeds is greater than commercial activated carbon due to the greater BET area and micropore volume. Increasing the degree of burn-off can enhance the adsorption of CO₂ at 273 K from 4 mmol/g to 4.2 and 4.8 mmol/g at 1000 mbar without burn-off, to 19 and 26% with burn-off, respectively. This is because an increase in the degree of burn-off increases the surface chemistry or concentration of functional groups. In the investigation of the effect of the hydroxyl group on the adsorption of CO₂ and CH₄ at 273 K, it is found that the maximum adsorption capacity of CO₂ at 5000 mbar is about 6.4 and 8 mmol/g for cases without and with hydroxyl groups contained on the carbon surfaces. The opposite behavior can be observed in the case of methane, this is due to the stronger electrostatic interaction between the hydroxyl group and carbon dioxide. The simulation results obtained from a Monte Carlo simulation method can be used to support the mechanism in this investigation. Iron oxide is added on carbon surfaces with different concentrations to reveal the effects of ferric compounds on the adsorption of CO₂. Iron at a concentration of about 1% on the surface can improve the adsorption capacity. However, excessive amounts of iron led to a limited adsorption capacity. The simulation result shows similar findings to the experimental data. The findings of this study will contribute to the progress of gas separation technologies, paving the way for long-term solutions to climate change and greenhouse gas emissions.

Keywords: activated carbon; adsorption; defective surface; GCMC; perfect surface



Citation: Inthawong, S.; Wongkoblap, A.; Intomya, W.; Tangsathitkulchai, C. The Enhancement of CO₂ and CH₄ Capture on Activated Carbon with Different Degrees of Burn-Off and Surface Chemistry. *Molecules* **2023**, *28*, 5433. <https://doi.org/10.3390/molecules28145433>

Academic Editors: Sanja J. Armakovic and Stevan Armakovic

Received: 19 June 2023

Revised: 5 July 2023

Accepted: 8 July 2023

Published: 15 July 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The gas adsorption process is extensively utilized in a variety of gas separation [1,2] and purification applications [3], as well as methane storage [4] and environmental protection. Global warming caused by greenhouse gases is one of the greatest scientific interests. Some of these gases are sulfur hexafluoride [5], carbon dioxide, methane, and nitrous oxide [6,7]. The rising levels of carbon dioxide and methane in the Earth's atmosphere have become of the utmost importance due to their substantial contributions to climate change. Developing effective strategies for the separation and purification of CO₂ and CH₄ is crucial for mitigating greenhouse gas emissions and addressing global warming.

A novel technology for minimizing carbon dioxide emissions at their source is called enhanced coal bed methane recovery, in which an adsorption process is applied to recover methane in the underground coal bed using carbon dioxide injection. This occurs because carbon dioxide is preferentially adsorbed onto coal over methane [7,8], therefore, the coal will capture carbon dioxide and release methane as a useful natural gas. This process allows a reduction in carbon dioxide and also makes carbon dioxide storage economically feasible [7]. In recent years, methane adsorption in porous solids has been investigated

for the purpose of methane storage and transportation via adsorbed natural gas (ANG) instead of the original compressed natural gas (CNG) [4,9]. Because methane is the major component of natural gas and it has low critical temperature, it cannot be liquefied by an operation at room temperature [10]. The original CNG requires an expensive multi-stage compression up to high pressure at 25 MPa that carries the risk of explosion; the ANG method operates at 3–4 MPa for the same capacity of methane storage [9,10].

Activated carbon, known for its exceptional adsorption properties because of its huge micropore and mesopore volumes as well as its high surface area, is commonly utilized in the adsorption process. It has emerged as a promising candidate for CO₂ and CH₄ capture and removal. However, the performance of activated carbon in gas capture processes can be substantially impacted by its surface heterogeneity, which results from differences in surface chemistry and morphology.

In recent years, extensive research has been conducted on the effects of surface modifications on the CO₂ and CH₄ adsorption behavior of activated carbon. The modifications are intended to customize the surface properties of activated carbon in order to optimize its performance for specific gas separation applications. By incorporating functional groups such as amines [11,12] and hydroxyls [13], the surface chemistry of AC can be modified to improve its interaction with CO₂ and CH₄. Incorporating metal impregnation [14] and iron oxide impregnation [15,16] onto the AC surface can provide active sites for adsorption, thereby enhancing the separation efficiency.

Previous studies have explored the impact of activated carbon surface modification on the adsorption behavior of carbon dioxide and methane with experimentation as mentioned. This paper investigates the effects of surface heterogeneity on CO₂ and CH₄ capture on activated carbon through a combination of experimental studies and simulation techniques. The integration of experimental and computational methodologies provides a potent way to investigate the impact of surface heterogeneity on CO₂ and CH₄ capture on activated carbon. The activated carbon samples were prepared with controlled surface heterogeneity, including defect surfaces, functional groups, and metal loadings. Simultaneously, the adsorption behavior of CO₂ and CH₄ on the heterogeneous activated carbon surfaces was simulated using a grand canonical Monte Carlo (GCMC) method. The GCMC simulations allowed for the investigation of the adsorption isotherms and diffusion dynamics of the gases within the activated carbon. This study addresses the limitations of infinite pore models commonly used to simulate porous carbon, such as infinite slit pores [17,18] or infinite cylindrical pores [19]. However, the infinite pore model is far too perfect to accurately represent the adsorption behavior of activated carbon, which has a finite length and contains functional groups or defects on the basal graphene layers [20,21]. Instead, a more realistic approach is taken by modeling methane and carbon dioxide adsorption using a real carbon pore with a finite length and graphene layers arranged in a hexagonal configuration [22]. The model includes defects, functional groups, and iron loadings. GCMC simulation is employed to determine the adsorption isotherms of carbon dioxide and methane at different temperatures and pore widths. The simulations are performed under varying conditions, such as different temperatures and different surfaces of the activated carbon, to investigate the actual capture scenarios.

This study aims to unravel the complex relationship between surface heterogeneity and the capture of CO₂ and CH₄ on activated carbon. The results of this study have the potential to influence the development of activated carbon materials. Furthermore, the findings of this study may contribute to the progress of additional adsorption-based gas separation technologies, paving the way for long-term solutions to climate change and greenhouse gas emissions.

2. Results and Discussion

We will start our discussion by presenting the experimental data, and then present the simulation results for carbon dioxide adsorption in activated carbon with a defective surface and perfect surface that were obtained from the GCMC results. We will compare the

effects of pore width and temperature on the adsorption isotherms between the defective and perfect surfaces. Then, the adsorption of methane on the perfect and defective surfaces at 273 and 300 K will be discussed. Finally, the effects of the functional groups on the adsorption isotherms of methane and carbon dioxide will be presented.

2.1. Adsorption of Carbon Dioxide and Methane on Activated Carbon

2.1.1. Adsorption Isotherms of CO₂ and CH₄ on Activated Carbon

The experimental adsorption isotherms of CO₂ and CH₄ on LACO at 273 and 300 K are shown in Figure 1. It appears that the activated carbon samples are better at adsorbing CO₂ than CH₄ since they adsorb more CO₂ than CH₄ under the same pressure and temperature conditions. This could be because the molecules of the two adsorbates are different sizes. With a kinetic diameter of 0.33 nm, CO₂ molecules can easily pass through the majority of the samples' pores. Contrarily, CH₄ molecules have a kinetic diameter of 0.38 nm [23], making it more difficult for them to pass through the pores [24]. Obviously, the adsorption process is dependent not only on equilibrium, but also on the adsorbate's accessibility to the porous structures of the material.

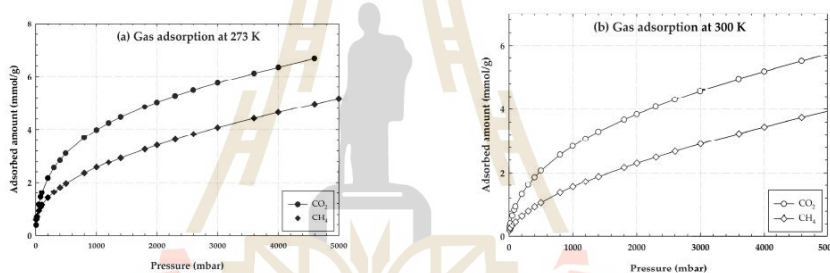


Figure 1. Experimental adsorption isotherms of CO₂ and CH₄ on LACO at 273 and 300 K.

Figure 2 depicts the impact of the adsorption temperature for CO₂ adsorption in (a) and CH₄ adsorption in (b). It is clear that for the equilibrium adsorption isotherms of LACO, the amount adsorbed increases with decreasing temperature for both CO₂ and CH₄. In general, adsorption processes can be broken down into two categories: chemical adsorption and physical adsorption. The classification of an adsorption process is determined by the force that is exerted between the adsorbate and the adsorbent [25,26]. Physical forces are produced between the molecules of the adsorbent and the adsorbate in this work. This physical adsorption procedure can be regarded as exothermic as a result.

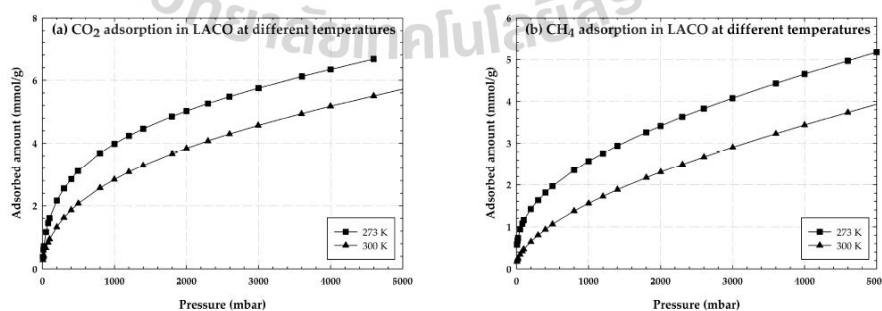


Figure 2. Experimental adsorption isotherms of CO₂ and CH₄ on LACO at different temperatures.

2.1.2. Adsorption of CO₂ on Activated Carbon with Different Burn-Off

The adsorption isotherm of CO₂ obtained for LACO, LAC1, and LAC2 at 273 and 300 K are shown in Figure 3. The experimental data demonstrates the same pattern, with an abrupt increase in the isotherms at low pressures and a gradual increase at higher adsorbed pressures. This is a typical isotherm for many micropore adsorbents at close to unity relative pressure; it may rise if mesopores are present due to capillary condensation in the mesopore [27]. As shown in this picture, the adsorption capacities of LACO and both LACs diminish as the temperature increases because of physical adsorption.

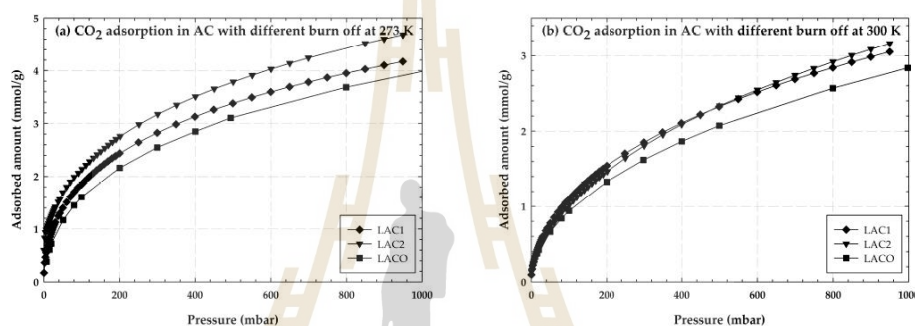


Figure 3. Experimental adsorption isotherm of CO₂ on activated carbon with different burn-off at 273 and 300 K.

The data indicate that the LACs have a higher adsorption capacity than LACO at both adsorption temperatures of 273 K and 300 K, presumably because activated carbon with burn-off has a better porosity ratio or a larger adsorption surface area. Because of its larger BET surface area, as noted in earlier studies, LAC2 adsorbs more CO₂ than LAC1 when the effect of different percentages of burn-off is considered at 273 K, but at 300 K their adsorption capacities are nearly equal.

2.1.3. Adsorption of CO₂ and CH₄ on Activated Carbon Containing Hydroxyl Groups

Figure 4 shows the experimental adsorption isotherms of CO₂ by longan seed activated carbon with no burn-off (LACO) and with hydroxyl groups (LACM) at 273 and 300 K for the pressure range up to about 5000 mbar. It is obvious that the shape of the isotherms show an initial section of a type I isotherm, according to the IUPAC classification [28,29], at both 273 K and 300 K. Since the amount of CO₂ adsorbed increases with increasing pressure, the adsorption occurs initially at the smallest pores at low pressure, and then at the next larger pore at a higher pressure via a pore filling mechanism [30]. Many of the pores in LACO and LACM are on the microscopic scale, and the average diameter of a pore is significantly larger than the size of a CO₂ molecule. Clearly, when comparing temperatures of 273 K and 300 K, CO₂ adsorption is greater at 273 K, indicating that this adsorption is physical. Then, when comparing LACO and LACM, it can be seen that activated carbon with the addition of hydroxyl groups has a higher CO₂ adsorption capacity than activated carbon without the addition of any functional groups. This is because the basicity of the hydroxyl group has a positive effect on the adsorption of CO₂, and the presence of OH on activated carbon can enhance the interaction between CO₂ and activated carbon.

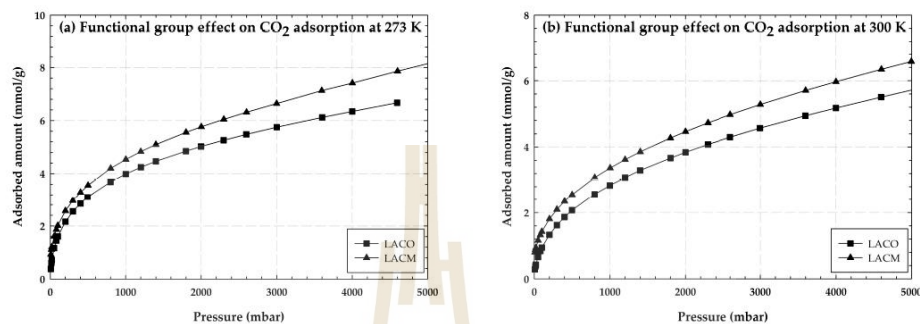


Figure 4. Experimental adsorption isotherms of CO₂ on LACO and LACM at 273 and 300 K.

Figure 5 shows the experimental adsorption isotherms of CH₄ by longan seed activated carbon with no burn-off (LACO) and with hydroxyl groups (LACM) at 273 and 300 K for the pressure range up to about 5000 mbar. As may be observed, the amount of CH₄ adsorbed increases with decreasing temperature, proving that the CH₄ adsorption isotherm represents physical adsorption as well. When the effects of functional groups were compared, it was discovered that activated carbon with no functional groups (LACO) has a higher CH₄ adsorption capacity than activated carbon containing hydroxyl groups (LACM). In contrast to the illustration in Figure 4, LACM performed better in CO₂ adsorption. This is due to the adsorbent's porous structure, which is crucial in adsorption as was previously explained. Even though the average pore diameter of LACO and LACM seems to be larger than that of a CO₂ molecule, diffusing CH₄ can be challenging because CH₄ has a higher kinetic diameter than CO₂, and LACM may have a narrower average pore width than LACO. In other words, the hydroxyl groups that were added to LACM may cause a pore-blocking phenomenon or interfere with CH₄ diffusion. Due to this, LACO is able to adsorb more CH₄ than LACM.

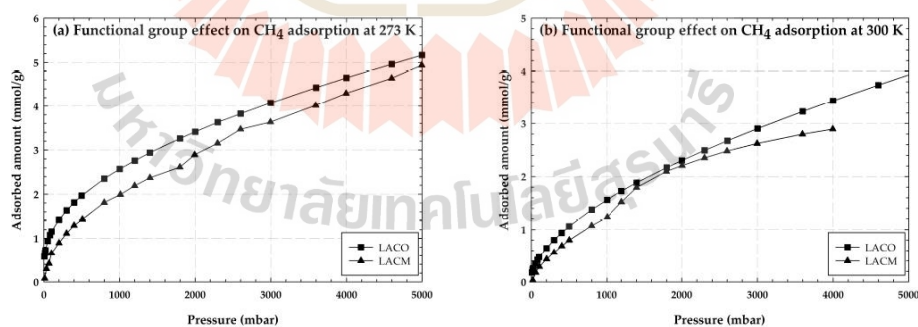


Figure 5. Experimental adsorption isotherms of CH₄ on LACO and LACM at 273 and 300 K.

2.1.4. Properties of Activated Carbon with Different Iron Concentrations on Its Surface and Adsorption Isotherms of CO₂ and CH₄

Figure 6 shows the results of SEM-EDX analysis of iron-loaded activated carbons for 0 FeAC and 1 FeAC samples. In the position and elemental composition of untreated activated carbon (0 FeAC) and surface-treated activated carbon (1 FeAC), it was discovered that the spectra revealed a carbon atom peak that should be associated with the graphene

structure of activated carbon, while iron and oxygen atom peaks should correspond to those of the Fe_2O_3 molecule. As in Table 1, which shows the results of an EDX analysis of the elemental composition of activated carbon, the weight% of Fe also increased as the weight% of the solution used for impregnation increased. The amount is quite comparable to what was expected.

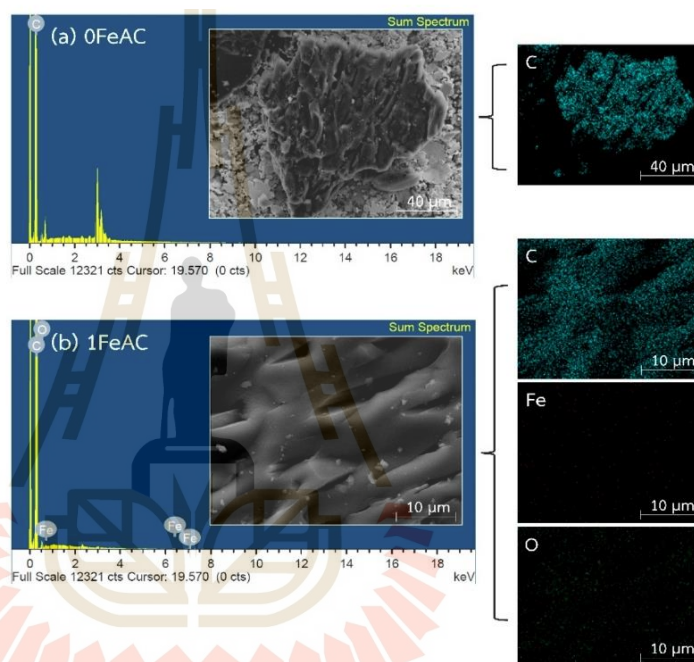


Figure 6. Results of SEM-EDX analysis of metal loading activated carbons (0 FeAC and 1 FeAC samples).

Table 1. Elemental compositions of iron-loaded activated carbons obtained from SEM-EDX analysis.

Sample	Composition (wt.%)		
	Fe	O	C
0 FeAC	-	-	100
1 FeAC	0.65	2.63	96.72
5 FeAC	3.12	8.85	88.03
15 FeAC	14.59	13.89	71.51
20 FeAC	20.48	16.83	62.69

Figure 7 shows the experimental excess adsorption isotherms of CO_2 for a pressure ranging up to 30 bar and those of CH_4 for a pressure ranging up to 40 bar at a temperature of 273 K on activated carbon with Fe concentrations varying from 0 to 20 wt.%. The adsorption isotherms of CO_2 and CH_4 can both be distinguished into two groupings: low Fe content (1–5%) and high Fe content (15–20%). It was discovered that either CO_2 or CH_4 adsorption on activated carbon with a high Fe concentration had the adsorption capacity lower than activated carbon with no additional Fe and activated carbon with a low Fe content. The

pore mouth becomes shallow when excessive iron is added. The narrower the pore mouth of activated carbon, the less space there is for the adsorbed gas to be entrapped. For a low Fe content, the adsorption capacity of activated carbon with concentrations of 1 and 5% Fe loading was comparable to that of non-iron-activated carbon (0 FeAC). Activated carbon with a 1% Fe content had a greater adsorption capability. This may be because Fe loading promotes CO_2 and CH_4 adsorption capacity by the great interaction between the fluid and ferrous particles. The presence of a low amount of Fe may not narrow the porosity of the activated carbon, however, it can enhance the formation of fluid at the pore mouth and then the diffusion into the inner pore. It is noted that the adsorbed amount of CO_2 at 273 K on activated carbon derived from longan seeds is greater than that obtained for commercial activated carbon at the same conditions.

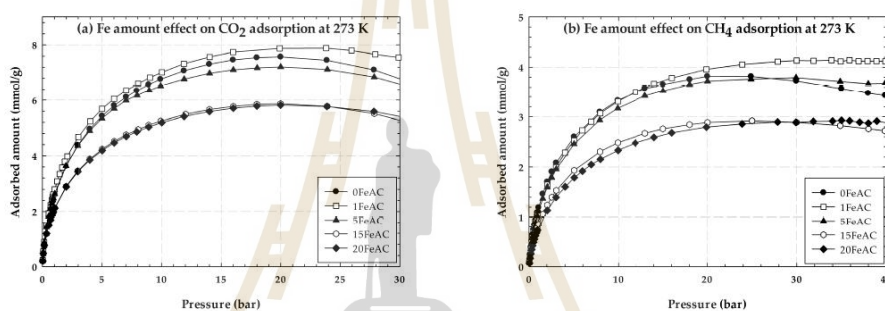


Figure 7. Experimental excess adsorption isotherms of CO_2 and CH_4 on activated carbon with different Fe at 273 K.

2.2. Simulation Study for CO_2 on Perfect and Defective Surfaces

The simulated isotherms versus pressure for CO_2 at 273 and 300 K in single carbon slit pores with a defective surface of various pore widths (from 6.3 to 30 Å) up to the saturation vapor pressure were obtained by using the GCMC method, as shown in Figure 8 and the simulated isotherms from the perfect surface model are compared in Figure 9.

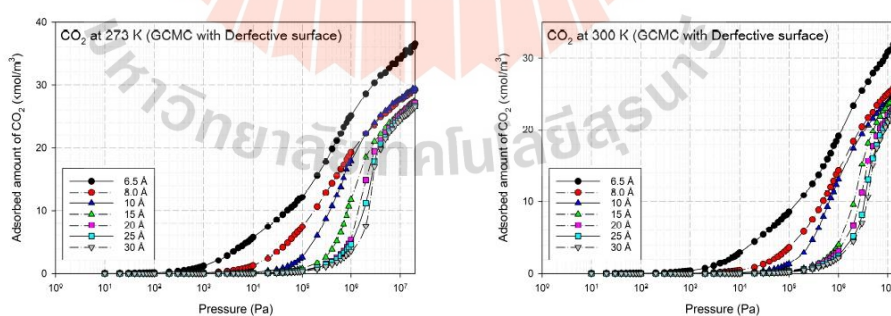


Figure 8. Simulated adsorption isotherms of CO_2 for defective carbon surface at 273 and 300 K at various pore widths from 6.5–30 Å.

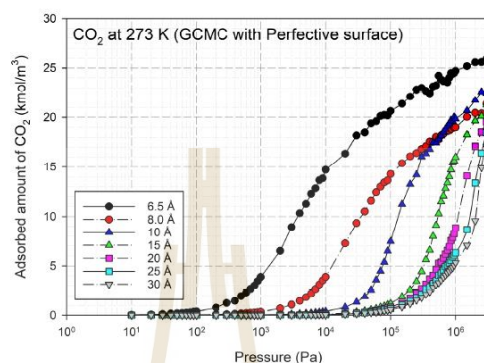


Figure 9. Simulated adsorption isotherms of CO₂ for perfect carbon surface at 273 K at various pore widths from 6.5–30 Å.

The simulated carbon dioxide (CO₂) isotherms in the perfect and defective surface models behave similarly, the isotherms indicate monolayer adsorption with type I isotherms for widths less than 8.5 Å. This is because of the stronger interaction between the fluid and carbons for the narrow pore width. With increasing pore widths, the isotherms become lower, this is due to less potential energy between the fluid and solid. It was observed that at pressure greater than 200,000 Pa the isotherm obtained for 10 Å is greater than that of 8.5 Å, this relates to the packing effect at high pressures. CO₂ can form a monolayer along the pore wall and then additional layers next to it in the case of pores larger than 8.5 Å. For larger pore widths of 20 to 30 Å, the layering and pore filling mechanisms can be noticed; the isotherm shows a gradual increase in the adsorbed amount due to the formation of a monolayer, followed by a slight increase in the adsorption isotherm at high pressures according to pore filling behavior. In the case of adsorption in larger mesopores, further capillary condensation occurs when the adsorbed phase is dense and then become the liquid phase.

A difference between the adsorbed capacity of carbon dioxide in the perfect and defective surface models is observed in the case of micropores, the adsorbed amount of carbon dioxide on the perfect surface is greater than that on the defective surface. The reason for this comes from the effect of the rotation and orientation of carbon dioxide molecules. The linear model of the three-center LJ model of CO₂ cannot be packed inside the defect pits; they may lie flat on the perfect surface rather than in the pit because they cannot rotate freely in the narrow pore width, as shown in snapshots in Tables 2 and 3. However, similar behavior can be observed in the case of the larger pores.

The effects of temperature on the adsorption of CO₂ for the defective and perfect surfaces obtained for carbon slit pores of 8.5 and 20 Å width are also shown in Figure 10. Some examples of snapshots for CO₂ inside the pore width of 6.5 Å with the defective surface at various pressures and temperature are also shown in Figure 11 to present the adsorption behavior of CO₂ molecules on the defective surface. The adsorption of carbon dioxide on carbon is an exothermic process, so, the adsorption isotherm decreases as the temperature rises, as depicted in Figure 10. At higher temperatures, the heat of adsorption is released, and CO₂ molecules have a high energy of motion. As a result, it is difficult for adsorption to occur on the surface. To put it another way, this is known as physical adsorption.

For a pore width of 6.5 Å, the adsorption on the perfect surface is undoubtedly greater than that on the defective surface, but this is not clearly observed in the case of a 20 Å width. However, when the pressures are greater than 1 MPa, the adsorbed amount of carbon dioxide on the defective surface becomes slightly greater than that on the perfect

surface because of the high-pressure adsorption effect; the carbon dioxide molecules can be forced by the pressure to be tightly packed in defect pits on the solid surface.

Table 2. Snapshots of CO₂ adsorbed in finite-length carbon slit pore with perfect surface model using GCMC simulation at 273 K.

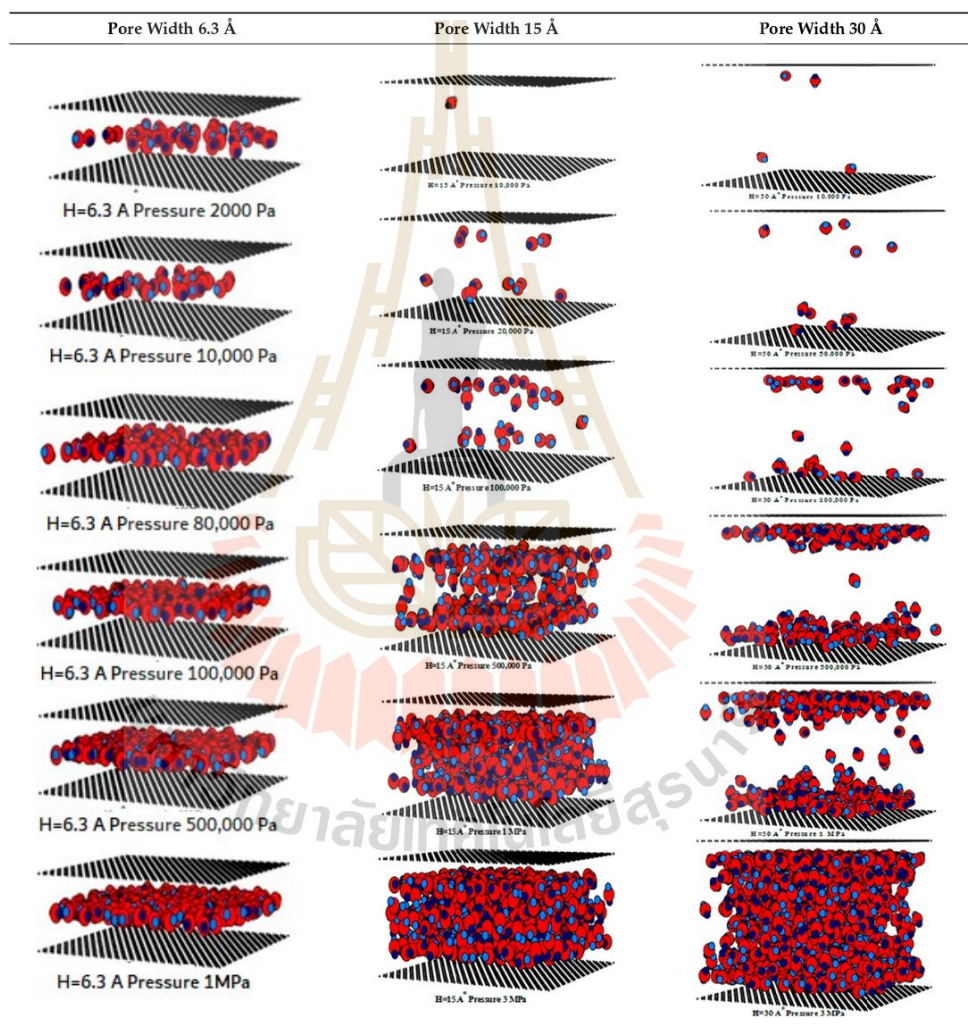
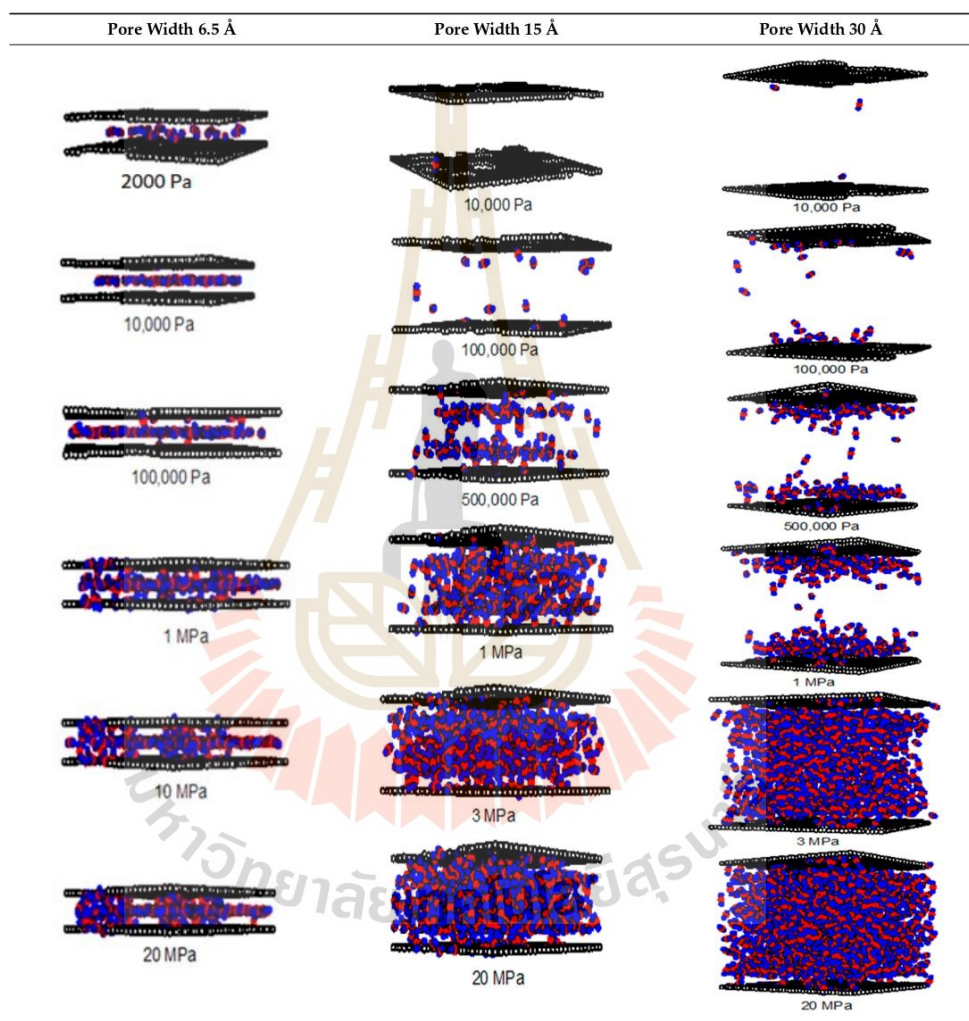


Table 3. Snapshots of CO₂ adsorbed in finite-length carbon slit pore with defective surface using GCMC simulation at 273 K.



As discussed above, CO₂ particles prefer to be adsorbed on the carbon atoms rather than in the defect pits, as shown in Figure 11. The black circles represent carbon atoms, the blue and red circles are those of the carbon and oxygen of carbon dioxide, respectively. We observe the molecules of CO₂ lie on the carbon surfaces due to the stronger interaction between solid and fluid. The molecular arrangement of CO₂ on the solid surface is in the linear form and arranged in a horizontal placement rather than a vertical placement. This supports the idea that CO₂ will be adsorbed in the defect pits at high pressures and this

leads to the adsorption capacity of the defective surface becomes greater than the perfect surface.

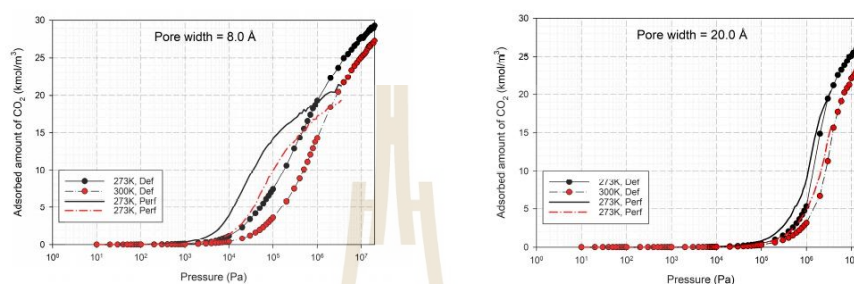


Figure 10. Simulated adsorption isotherms of CO₂ at different temperatures for pore widths of 8.5 and 20 Å: comparison between the defective (Def) and perfect (Perf) carbon surfaces.

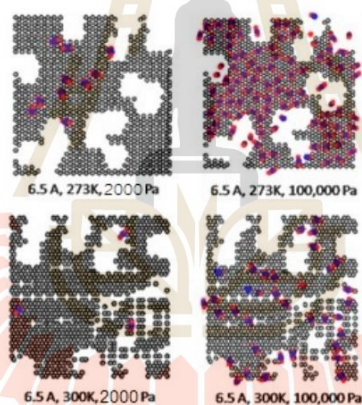


Figure 11. Snapshots of CO₂ at 273 and 300 K in a pore width of 6.5 Å at various pressures and temperatures.

In Tables 2 and 3, we also show snapshots of the CO₂ adsorption mechanism on the perfect and defective surfaces at 273 K, respectively. The three pore widths were chosen as representative of micropores and mesopores. The black spheres represent carbon atoms, the red spheres are carbon atoms of CO₂, and the blue spheres are oxygen atoms of CO₂. The slit pore model contains two parallel walls and each wall comprises three graphene layers, for clarity, we show only one graphene layer of each wall. In the case of pores of 6.3 and 6.5 Å widths, a single layer of the molecule can be observed because this pore width can fit with the particle size of CO₂. The CO₂ particles lie horizontally parallel to the solid surfaces of both the perfect and defective surfaces. This mechanism leads to a lower adsorption isotherm for the defective surface than the perfect surface. However, at pressures from 100,000 Pa, CO₂ starts to be adsorbed in the defect pits and becomes fully packed at saturation pressures. This leads to the adsorption isotherm for the defective surface becoming greater than that for the perfect surface at 1 MPa, as observed in Figure 10.

Having seen the adsorption mechanism of CO₂ in the 6.3 and 6.5 Å width pores with a single layer of particles, now turn to the larger size for micropores of 15 Å and mesopores of 30 Å width for the perfect and defective surfaces in Tables 2 and 3, respectively. Similar

behavior can be observed, first, the monolayer occurs along two pore walls and there is no adsorption at defects. After the formation of the monolayer is complete, then the second layer is forming, as seen at a pressure of 500,000 Pa. In the case of the defective surface, the adsorption at the defect pits can be seen and the pits are then filled with particles at high pressures. For 15 Å width, when the second layer is finished, then the pore filling followed by capillary condensation occurs. For the larger pores, of 30 Å, it is noted that the layering mechanism can form three layers before the pore filling and capillary condensation can be perceived. As one can see in the case of larger pores, CO₂ can be rotated in any direction not only formed in the horizontal direction during the higher layering mechanism. This may be due to the larger available space meaning that the particles can move independently.

2.3. Simulation Study for CH₄ on Perfect and Defective Surfaces

Figures 12 and 13 show the adsorption isotherms versus pressure for CH₄ at 273 and 300 K on the perfect surface of various pore widths (from 6.5 to 30 Å) up to 14 MPa, while Figures 14 and 15 show those for CH₄ at 273 and 300 K on the defective surface obtained by the GCMC simulation. Tables 4 and 5 show snapshots of CH₄ particles inside the pores at various pressures for the perfect and defective surfaces, respectively, to reveal the adsorption behavior of the fluid with different pore widths and the effect of defects on the adsorption mechanism. Isotherms can be represented in two distinct ways: linear and semi-log scales. While the semi-log plot is used to compare the adsorption ability of each condition more easily, the isotherms with linear plots serve to demonstrate the type of isotherm.

For simulation isotherms of methane (CH₄) adsorption on either perfect or defective surfaces of the finite-length carbon slit pore model at 273 and 300 K, the overall observation of the local isotherms of every pore width behave in a similar pattern, where the adsorption branch is concave to the pressure axis, which represents a type I isotherm. Like carbon dioxide adsorption, the layering phenomenon can be observed in the pores having widths less than 8.5 Å, and the layering together with pore filling behavior are observed in the larger pores. It is noted that capillary condensation cannot be observed due to the temperatures being greater than the critical temperature of methane. The adsorbed amount observed from the adsorption isotherm cannot be arranged in ascending order of pore width, from 6.5 to 30 Å, due to the molecular size of the adsorbate gas. The smallest pores in this study is difficult for CH₄ to move through since CH₄ is larger than the gap width of 6.5 Å. As a result, the adsorption isotherms for pore having width of 7.0 to 8.0 Å are greater than that of 6.5 Å. The adsorption isotherms for pore width of 8.5 Å and larger pores are less than that of 6.5 Å, due to the less interaction between CH₄ and carbon atoms.

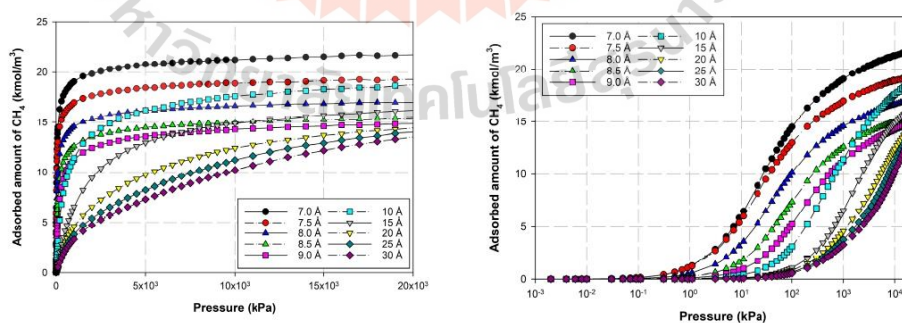


Figure 12. Simulation isotherms of methane in carbon slit pore model with a perfect surface at 273 K with different pore widths.

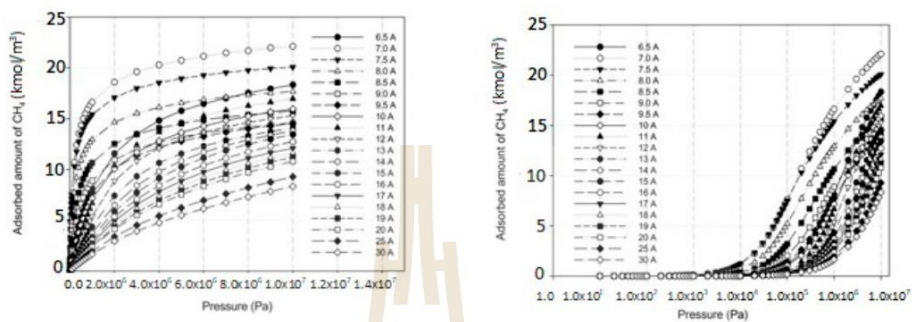


Figure 13. Simulation isotherms of methane in carbon slit pore model with a perfect surface at 300 K with different pore widths on linear and semi-log scales.

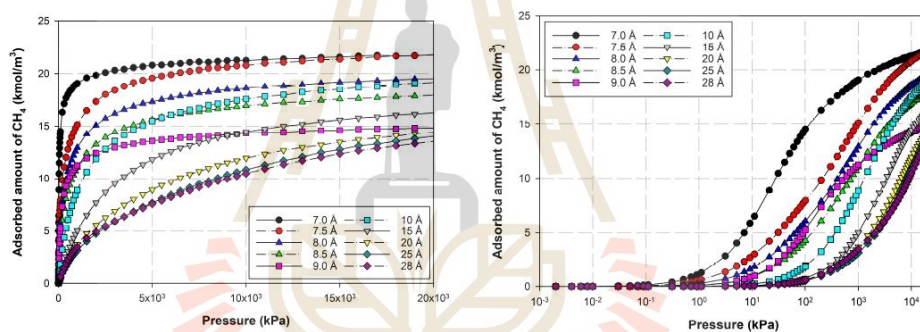


Figure 14. Simulation isotherms of methane in carbon slit pore model with a defective surface at 273 K with different pore widths on linear and semi-log scales.

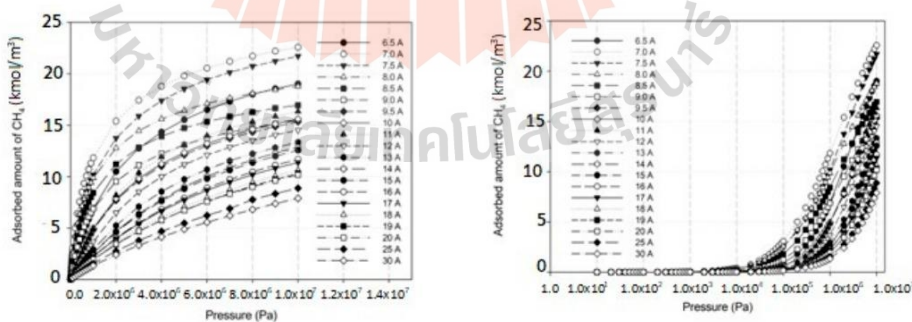


Figure 15. Simulation isotherms of methane in carbon slit pore model with a defective surface at 300 K with different pore widths on linear and semi-log scales.

Table 4. Snapshots of CH₄ in the finite-length carbon slit pore model obtained from the GCMC simulation at 273 K.

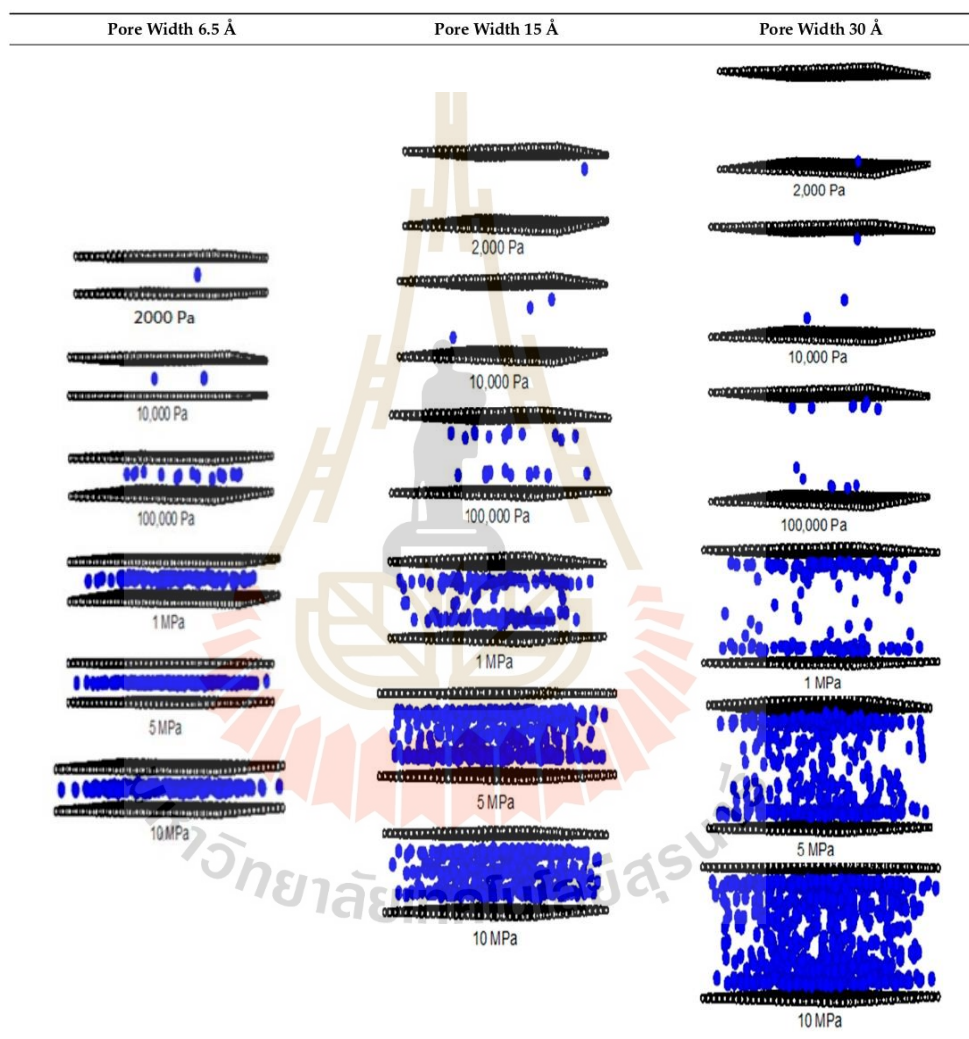
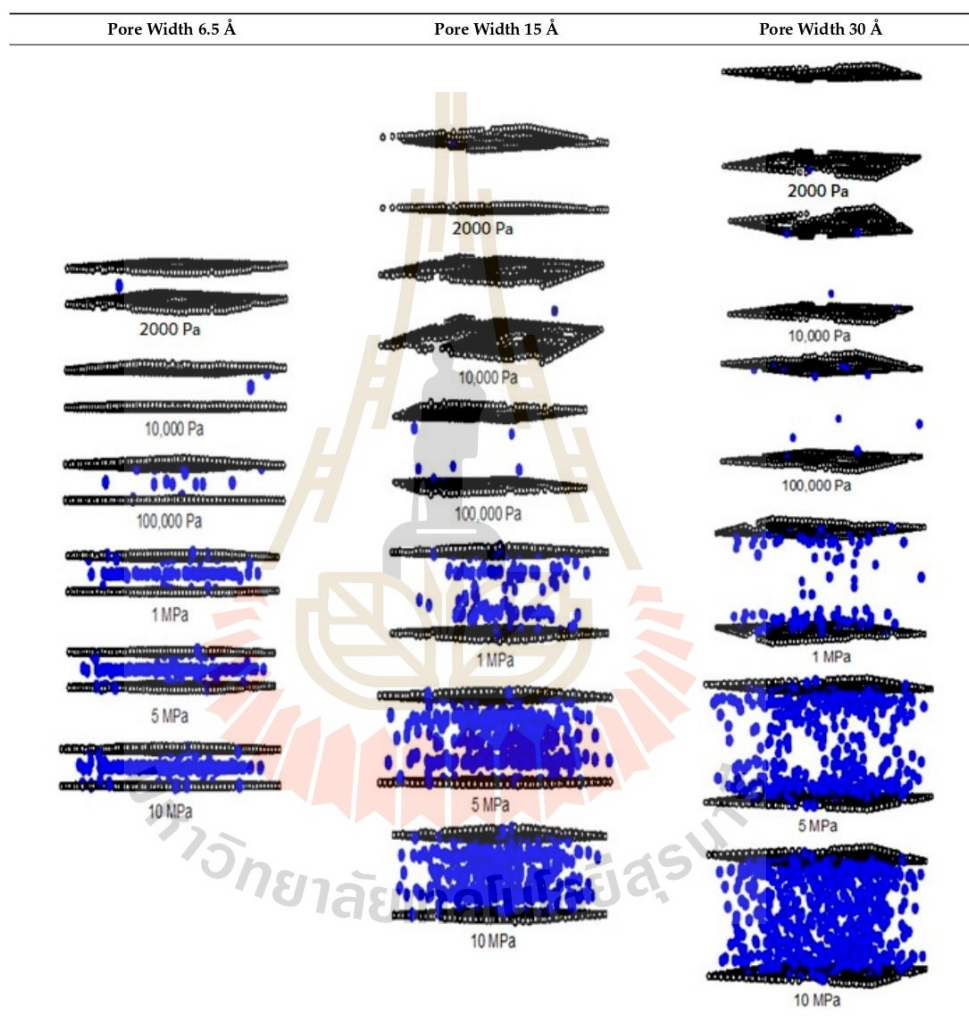


Table 5. Snapshots of CH₄ in the finite-length carbon slit pore with defects model obtained from the GCMC simulation at 273 K.



Comparing the amount of methane adsorbed on the perfect and defective surface models, similarities exist between the adsorption isotherms of the perfect and defective surfaces in that the slopes of the isotherms increase gradually with increasing pressure. As seen by the slopes of the curves, the isotherms of the defective surface are not as sharp or as rapid as those of the perfect surface at low pressures. However, when the pressure was increased, more CH₄ was pumped into the defect gaps, so the amount of adsorption was comparable. Furthermore, in the case of micropores, the adsorbed amount of methane on a

perfect surface is slightly greater than that on a defective surface, but it is quite similar in the case of larger pores.

However, the adsorbed amount of carbon dioxide for the same pore width and temperature is greater than that of methane. The same behavior is also observed in the experiment. This is because carbon dioxide has electrostatic charges from a quadrupole moment that induces greater interactions between carbon dioxide molecules, while methane adsorption is by van der Waals interactions.

To investigate the adsorption mechanism of CH_4 on the perfect and defective surface slit pores at 273 K, snapshots of particles inside the pores are presented in Tables 4 and 5, respectively. In these snapshots, the black spheres represent carbon atoms of activated carbon while the blue spheres are methane particles. Micropores and mesopores of 6.5, 15 and 30 Å are chosen such that the adsorption mechanisms of CH_4 and CO_2 can be compared. In the case of the 6.5 Å width pore, a single layer of adsorption occurs for both models because the pore space fits one collision diameter of the particles. When the layer is nearly completed, adsorption inside the defect pits occurs, as seen in Table 4, at pressures from 1 MPa. The initial adsorption takes place at the inner pore and then it goes along the 4pore wall to the pore mouth for the perfect surface model, because of the stronger interaction between the fluid and solid at the pore's center. However, for the defective surface model, the defects are distributed randomly on the surface including the inner pores, then the initial adsorption can be observed at the carbons of the inner graphene layer. The first layer can be formed along the pore wall and then the defects are filled in. This mechanism is also observed for CO_2 adsorption.

Now, turning to the adsorption mechanism for larger pores of 15 and 30 Å width, the initial adsorption takes place at two pore walls and the first layer can be formed along the pore wall due to the stronger interaction. Then, the pore filling behavior can be observed but the condensation cannot be seen because the adsorption temperature of 273 K is greater than the critical temperature of methane, as mentioned above. Therefore, methane behaves as a supercritical fluid, for which no condensation happens, and this leads to the type I adsorption isotherm for a supercritical fluid. In the case of the defective surface model, CH_4 particles start to be adsorbed in the pits at 1 MPa and fully fill all the defects at 5 MPa. Therefore, the adsorption behaviors of CH_4 and CO_2 show initial adsorption along the pore wall, when the first layer is complete and the second layer is forming, then, adsorption in the defects occurs. The adsorption in the slit pores of the perfect surface is greater than that for the defective surface at pressures lower than 1 MPa; after that, the opposite behavior can be found. This may lead to a greater adsorption capacity at saturation conditions or at higher pressures.

2.4. Effects of Iron Loading on Adsorption Isotherms

Figure 16 depicts the adsorption isotherms versus pressure for CH_4 at 273 K for finite-length slit pores with various Fe amounts (0–20%) on the surface, whereas Figure 17 depicts the isotherms versus pressure for CH_4 at 273 K for a carbon slit pore with 1% Fe on its surface and pore widths ranging from 7 to 20 Å. A semi-log plot is used to represent the mechanism and the adsorption capacity, whereas a linear plot is used to evaluate the types of isotherms.

Adsorption occurs extremely quickly at low pressures, as seen in Figure 16. The surfaces with low Fe concentrations (1–5%) have a high adsorption capacity for methane, which is in line with experimental observations for Fe at a concentration of 1% on an activated carbon surface. When compared to the activated carbon without Fe added to the surface, the pore with 1% Fe content has a greater capability for methane adsorption. However, the pore with 15% Fe on the surface has poor methane adsorption. This is because an excessive amount of iron restricts the pores, which in turn prevents methane particles from being adsorbed on the surface.

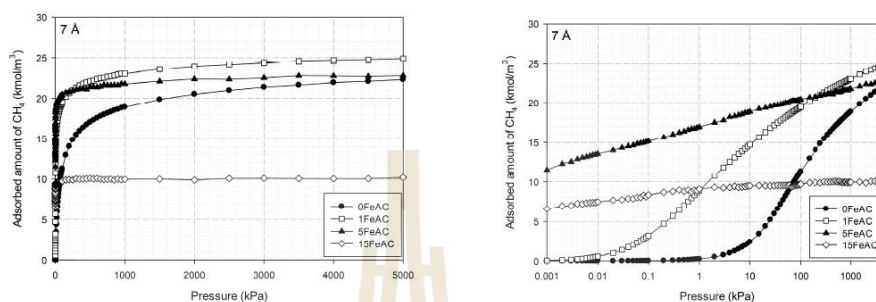


Figure 16. Adsorption isotherms of methane in the carbon slit pore model at 273 K with varying concentrations of Fe on its surface.

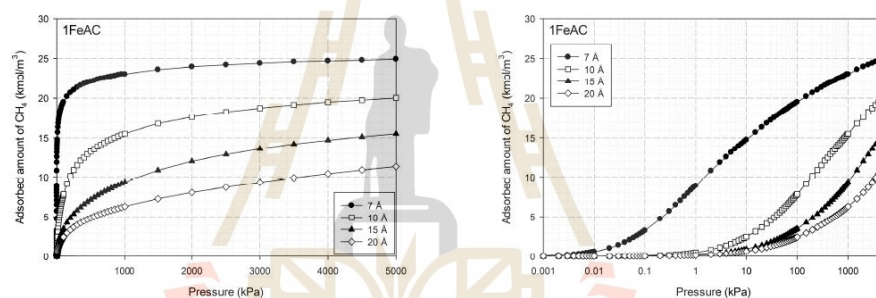


Figure 17. Adsorption isotherms of methane in the carbon slit pore model with 1% Fe on its surface at 273 K for various pore widths.

Upon comparing methane adsorption with different pore widths for graphene with 1% Fe on the surface, as seen in Figure 17, it was discovered that a pore with a width of 7 Å had the greatest methane adsorption capacity, followed by those with widths of 10, 15, and 20 Å, in that order. It is obvious that 7 Å pores adsorb methane more quickly than other pores at low pressure. This is because narrow pores have a greater force of attraction than wider ones, i.e., large pores have less attraction between the surface and the methane. A pore width of 7 Å is particularly advantageous for methane adsorption because it allows the gas to be packed densely with minimal gaps.

2.5. Effect of Hydroxyl Groups (OH) on CO₂ Adsorption

Having seen the effect of iron on the adsorption isotherms, now we examine how functional groups influence the carbon dioxide capture in porous carbon at 273 K. The adsorption isotherms of CO₂ with 5% OH groups located randomly for 6.5, 7.0 and 15 Å pore widths using the GCMC simulation method are shown in Figure 18. For comparison, the adsorption isotherms obtained for the same pore widths in the absence of the functional groups are also plotted in the same figure. The isotherms at low pressures ($p < 1$ kPa) show a less significant effect for functional groups on the adsorbed amount, however, this effect becomes significant at higher pressures for smaller pores of 6.5 and 7 Å. The isotherm for 5% OH groups is greater than that for a homogeneous pore at the same pore size, this is due to the greater electrostatic force between CO₂ and the functional groups. However, the isotherms of carbons with functional groups become less than the homogeneous surface carbon at pressures greater than 600 kPa. This may be because the inner pore space is

filled with functional groups, reducing the pore volume for CO₂ capture. This behavior is similar to that observed in the experimental data compared between LACO and LACM in Figure 4. An insignificant effect for the larger pore of 15 Å is seen and this could imply that the smaller pore width together with the functional groups can enhance carbon dioxide capture.

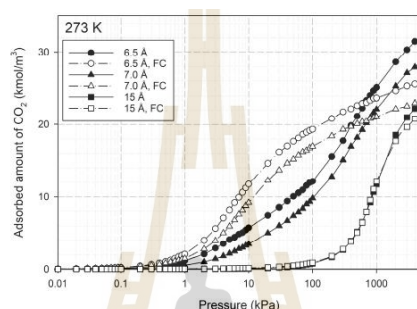


Figure 18. Adsorption isotherms of carbon dioxide at 273 K for different pore widths in the presence and absence of hydroxyl functional groups (FC).

3. Methodology

3.1. Computer Simulation

3.1.1. Fluid Model

Carbon dioxide is modeled as a 3-center Lennard-Jones (LJ) molecule with LJ interaction sites on the atoms and point charges to account for the quadrupole moment, whereas methane is modeled as a simple spherical LJ molecule. The porous carbon model is assumed to be a parallel pair of finite-length graphene layers composed of carbon atoms aligned in a hexagonal arrangement. The molecular parameters for CO₂ and CH₄ are shown in Table 6. The Lennard-Jones 12-6 equation is used to compute the interaction energy between two LJ sites, while Coulomb's law of electrostatic interaction is used to calculate the interaction energy between two charges [31].

Table 6. Molecular parameters and partial charges for CO₂ and CH₄ used in this study.

Type	Interaction Site	Collision Diameter, σ (Å)	Energy Well Depth, ϵ/k_b (K)	Atomic Charge, q (e)	References
CO ₂	C	2.757	28.129	+0.6512	[32]
(Multi-site model)	O	3.033	80.507	−0.3256	
CH ₄	CH ₄	3.73	148.0	0	[33,34]
(Spherical model)					

3.1.2. Perfect Surface Model

The carbon-based adsorbent's structure with pores with a slit-shaped geometry was chosen as a solid model in this research. A simple finite-length slit pore is modeled as a parallel pair of finite-length graphite layers perpendicular to the z-axis. Each of the two walls is composed of three graphene layers that are placed on top of one another with a 3.354 Å interlayer gap. The width, H , of this slit pore model is defined as the distance between a plane running through all carbon atom centers of one wall's outermost layer and the corresponding plane of the opposite wall. Each layer's carbon atoms are arranged in the form of a condensation of aromatic rings composed of six carbon atoms, with a neighboring carbon–carbon spacing of 1.42 Å [21].

3.1.3. Defective Surface Model

In the reality of porous carbon as described above, activated carbon also has defect pits on its basal graphene layers [35]. So, this study also observes the effect of defective surfaces with the finite length of the carbon slit pore model on the adsorption behavior of carbon dioxide and methane. To construct a defect in a surface model, an atom of carbon is chosen at random and then removed from the surface, as well as all of its neighbors that are closer to it than the effective defect radius, R_c . This process will keep going until the percentage of carbon atoms that are removed reaches a certain value. The percentage of defects and the size of the defects, which is determined by the effective radius, are the two most crucial parameters for modeling a defective surface or a non-graphitized surface in a surface modeling system [35]. The selected values of these two parameters are 29% for the defect percentage and 4.92% for the defect size or effective radius. These selected values give the best agreement between the simulation results and the experimental data of carbon adsorption. If other adsorbents are to be studied, these two parameters should be varied in the simulation study with suitable values selected that agree well with the experimental data of the adsorbent. An example of defective surface creation is shown in Figure 19.

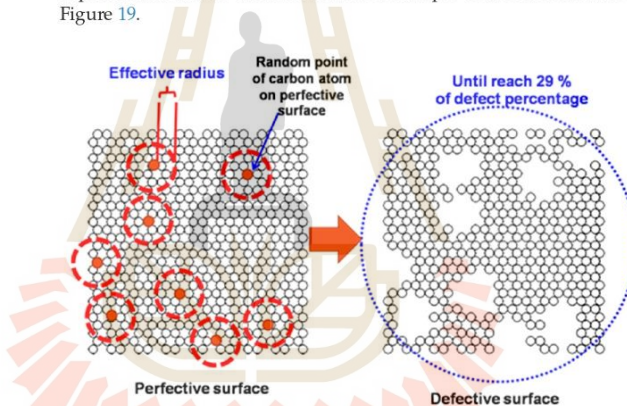


Figure 19. The creation of a defective surface on an outermost graphene layer.

3.1.4. Functional Group Model

The functional groups on activated carbon surfaces have been identified as hydroxyl, carbonyl, carboxylic, phenolic, lactonic, and pyrone, however, to simplify the model, hydroxyl groups (OH) are considered to represent the surface functional groups, as in Muller et al. [18]. The center of oxygen is the LJ dispersive site of the OH group, which has a negative charge of $-0.64 e$. The distance between the dispersive site and the pore wall is 1.364 \AA when the dispersive site is perpendicular to the wall. The center of hydrogen has a positive charge of $+0.45 e$ and is approximately 0.96 \AA away from the functional group's center. The OH groups' molecular parameters used in this study were ϵ_{ss}/k_B of 78.23 K , σ_{ss} of 3.07 \AA , and the angle of O-H of 109° [34,36]. The surface chemistry properties of activated carbon used in this study were measured for the total amount of acidic and basic groups by Boehm titration.

3.1.5. Iron Oxide Model

Iron oxide is used as the impurity on the activated carbon surface, and its LJ dispersive site is located 1.45 \AA [37] away from the surface, with a collision diameter of 2.3193 \AA and an energy well depth of 6026.7 K [38]. The iron loading on the graphene layer is shown in Figure 20.

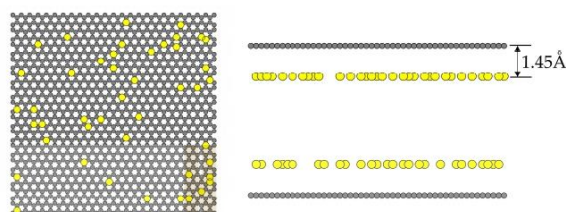


Figure 20. The iron loading on the graphene layer.

3.1.6. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) Simulation

In the Monte Carlo (MC) simulation, the metropolis algorithm is used [31], and the GCMC ensemble is used to determine the CH_4 and CO_2 adsorption isotherms. This ensemble's simulation box is a finite-length carbon slit pore with a linear dimension of 60 Å in both the x and y directions. The top and bottom of the simulation box are assumed to be two slit pore walls, with each wall consisting of three graphene layers. To achieve the adsorption equilibrium, we specify the volume of the box (i.e., pore volume), the chemical potential, and the temperature of the system. One GCMC cycle consists of a thousand displacement moves and equally probable insertion and deletion attempts. An adsorption branch of the isotherm generally takes 30,000 cycles to attain equilibrium, with an additional 30,000 cycles required to establish ensemble averages. We use an empty box where the amount of fluid specified in the simulation box is equal to zero, as the initial configuration for each point on the adsorption branch, and the simulation is run until the number of particles in the box does not change (in the statistical sense). The equation of state established by Johnson et al. is used to compute the pressure of the bulk gas corresponding to a given chemical potential [39].

3.2. Experimental Work

The experimental adsorption isotherm was determined using longan seed activated carbon with varying degrees of burn-off (%), 19% for LAC1, 26% for LAC2, and no burn-off for LACO. Moreover, LACM is an acronym for longan seed activated carbon contained hydroxyl groups. Using an intelligent gravimetric analyzer (IGA), model IGA-002 supplied by Hiden Analytical Ltd., Warrington, UK, the experimental data for CO_2 and CH_4 adsorption in LACO, LAC1, and LAC2 at 273 and 300 K were acquired. An adsorption experiment begins with a 10 h outgassing of a 0.12 g carbon sample at 200 °C, followed by a cooling period to the adsorption temperature.

When referring to activated carbon that has different amounts of iron on its surface, the notation xFeAC is used, where x indicates the percentage by mass. The typical impregnation approach used to create Fe_2O_3 supported on activated carbon originated from Hakim et al. [15]. The findings of CO_2 and CH_4 adsorption studies on xFeAC at 273 K were obtained using Micromeritics' high-pressure volumetric analyzer (HPVA II). To eliminate any impurities still present in the pores of the adsorbent, the 1 g or so of xFeAC sample was placed into the sample tube and degassed for 12 h at 573 K (300 °C). Following that, the sample tube was moved to the measurement port to gather adsorption data at a constant temperature. The elemental identification and quantitative compositions of the activated carbon samples were analyzed using a scanning electron microscope with energy dispersive X-ray (SEM-EDX) instrument (JSM-7800F, JEOL).

4. Conclusions

In the experimental part, the adsorption capacities of carbon dioxide on burned-off activated carbons (LACs) and activated carbons with hydroxyl groups added (LACM) were greater than on original activated carbons (LACO) derived from longan seeds. For adsorbing methane, LACO performed better than LACM, and the excessive addition of iron

to the activated carbon surface was deleterious to the adsorption capacity. The adsorption of CO₂ at 273 K in LACO was about 4 mmol/g at 1000 mbar and it increased to 4.2 and 4.8 mmol/g for 19 (LAC1) and 26% (LAC2) burn-off activated carbons, respectively. This is due to an increase in the porous properties of the BET area, micropores, and surface chemistry. In the investigation of the impact of hydroxyl groups on the adsorption of CO₂ and CH₄ at 273 K, it is found that the maximum adsorption capacity of CO₂ at 1000 mbar is about 4 and 4.6 mmol/g in the absence (LACO) and presence of hydroxyl groups (LACM) contained on the carbon surfaces. This is due to the greater interaction between CO₂ and OH than that between fluid and the carbon surface. Compared to the other activated carbon, derived from bamboo with a higher degree of burn-off, it was found that the activated carbon with a greater degree of burn-off provided a greater micropore volume and BET area. Therefore, we have developed the OTA method [40,41] to produce a high BET surface area of 1773 cm²/g, micropore volume of 0.600 cm³/g, and mesopore volume of 0.474 cm³/g.

In the research of the adsorption based on the molecular simulation, when comparing the influence of pore width, the adsorbed amount is greater for micropores than for larger pores. The adsorption capacity of CO₂ on a perfect surface is greater than that on a defective surface at pressures lower than 1 MPa because of the molecular arrangement of CO₂ on carbons and because there is no adsorption in the defects. Whereas at pressures greater than 1 MPa, pore filling behavior occurs and leads to the adsorption capacity of CO₂ on defective surface increasing faster than on a perfect surface. Due to a stronger mutual attraction, carbon dioxide can be adsorbed in greater amounts than methane. Additionally, adding iron to the surface exhibited the same results as the experiment, demonstrating the negative effects of excessive iron content. Therefore, the simple model of finite-length slit pores can be used to describe the adsorption mechanism of fluid in activated carbon with different degrees of burn-off and surface chemistry quite well.

Author Contributions: Methodology, W.L.; supervision, C.T.; writing—original draft, S.I.; writing—review and editing, A.W. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request.

Acknowledgments: We acknowledge the School of Chemical Engineering, Suranaree University of Technology for financial support and the National e-Science Infrastructure Consortium for providing computing resources that have contributed to the research results reported within this paper. URL: <http://www.e-science.in.th> (accessed on January 2021).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: Not applicable.

References

1. Sircar, S. Applications of Gas Separation by Adsorption for the Future. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2001**, *19*, 347–366.
2. Yon, C.M.; Sherman, J.D. Adsorption, Gas Separation. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2003; Volume 1, pp. 617–663.
3. Pullumbi, P.; Brandani, F.; Brandani, S. Gas Separation by Adsorption: Technological Drivers and Opportunities for Improvement. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2019**, *24*, 131–142.
4. Martin, A.; Loh, W.S.; Rahman, K.A.; Thu, K.; Surayawan, B.; Alhamid, M.I.; Nasruddin, Ng, K.C. Adsorption Isotherms of CH₄ on Activated Carbon from Indonesian Low Grade Coal. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 361–367. [CrossRef]
5. Gunter, G.W.; Finneran, J.M.; Hartmann, D.J.; Miller, J.D. Early Determination of Reservoir Flow Units Using an Integrated Petrophysical Method. In Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, TX, USA, 5–8 October 1997.

6. Flessa, H.; Ruser, R.; Dörsch, P.; Kamp, T.; Jimenez, M.A.; Munch, J.C.; Beese, F. Integrated Evaluation of Greenhouse Gas Emissions (CO₂, CH₄, N₂O) from Two Farming Systems in Southern Germany. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2002**, *91*, 175–189. [CrossRef]
7. Ottiger, S.; Pini, R.; Storti, G.; Mazzotti, M. Competitive Adsorption Equilibria of CO₂ and CH₄ on a Dry Coal. *Adsorption* **2008**, *14*, 539–556.
8. Pini, R.; Ottiger, S.; Burlini, L.; Storti, G.; Mazzotti, M. Role of Adsorption and Swelling on the Dynamics of Gas Injection in Coal. *J. Geophys. Res.* **2009**, *114*. [CrossRef]
9. Matranga, K.R.; Myers, A.L.; Glandt, E.D. Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 1569–1579.
10. Rasoolzadeh, M.; Fatemi, S.; Gholamhosseini, M.; Moosaviyan, M.A. Study of Methane Storage and Adsorption Equilibria in Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* **2008**, *27*, 127–134.
11. Kongnoo, A.; Intharapat, P.; Worathanakul, P.; Phalakornkule, C. Diethanolamine Impregnated Palm Shell Activated Carbon for CO₂ Adsorption at Elevated Temperatures. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 73–81.
12. Atta-Obeng, E.; Dawson-Andoh, B.; Felton, E.; Dahle, G. Carbon Dioxide Capture Using Amine Functionalized Hydrothermal Carbons from Technical Lignin. *Waste Biomass Valorization* **2018**, *10*, 2725–2731.
13. Hong, L.; Ju, S.; Liu, X.; Zhuang, Q.; Zhan, G.; Yu, X. Highly Selective CO₂ Uptake in Novel Fishnet-like Polybenzoxazine-Based Porous Carbon. *Energy Fuels* **2019**, *33*, 11454–11464.
14. Younas, M.; Leong, L.K.; Mohamed, A.R. Sumathi Sethupathi CO₂ Adsorption by Modified Palm Shell Activated Carbon (PSAC) via Chemical and Physical Activation and Metal Impregnation. *Chem. Eng. Commun.* **2016**, *203*, 1455–1463. [CrossRef]
15. Hakim, A.; Abu Tahari, M.N.; Marliza, T.S.; Wan Isahak, W.N.R.; Yusop, M.R.; Mohamed Hisham, M.W.; Yarmo, M.A. Study of CO₂ adsorption and desorption on activated carbon supported iron oxide by temperature programmed desorption. *J. Teknol.* **2015**, *77*, 75–84. [CrossRef]
16. Kirbiyik, Ç. Modification of Biomass-Derived Activated Carbon with Magnetic-Fe₂O₃ nanoparticles for CO₂ and CH₄ adsorption. *Turk. J. Chem.* **2019**, *43*, 687–704. [CrossRef]
17. Do, D.D.; Do, H.D. Pore Characterization of Carbonaceous Materials by DFT and GCMC Simulations: A Review. *Adsorp. Sci. Technol.* **2003**, *21*, 389–423.
18. Müller, E.A.; Rull, L.F.; Vega, L.F.; Gubbins, K.E. Adsorption of Water on Activated Carbons: A Molecular Simulation Study. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1189–1196.
19. Maddox, M.; Ulberg, D.; Gubbins, K.E. Molecular Simulation of Simple Fluids and Water in Porous Carbons. *Fluid Phase Equilibria* **1995**, *104*, 145–158. [CrossRef]
20. Franklin, R.E. Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng.* **1951**, *209*, 196–218.
21. Do, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (with Cd Containing Computer Matlab Programs)*; World Scientific: Singapore, 1998; ISBN 9781783262243.
22. Wongkoblap, A.; Junpirom, S.; Do, D.D. Adsorption of Lennard-Jones Fluids in Carbon Slit Pores of a Finite Length. A Computer Simulation Study. *Adsorp. Sci. Technol.* **2005**, *23*, 1–18.
23. Rios, R.B.; Stragliotto, F.M.; Peixoto, H.R.; Torres, A.E.B.; Bastos-Neto, M.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante, C.L., Jr. Studies on the Adsorption Behavior of CO₂-CH₄ Mixtures Using Activated Carbon. *Braz. J. Chem. Eng.* **2013**, *30*, 939–951.
24. Vargas, D.P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J.C. Carbon Dioxide and Methane Adsorption at High Pressure on Activated Carbon Materials. *Adsorption* **2013**, *19*, 1075–1082.
25. Patterson, H.B.W. Adsorption. In *Bleaching and Purifying Fats and Oils: Theory and Practice*, 2nd ed.; List, G., Ed.; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2009; pp. 53–67.
26. Artioli, Y. Adsorption. In *Encyclopedia of Ecology*; Jørgensen, S.E., Fath, B.D., Eds.; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2008; pp. 60–65, ISBN 9780080454054.
27. Wongkoblap, A.; Intomya, W.; Somrup, W.; Charoensuk, S.; Junpirom, S.; Tangsathitkulchai, C. Pore Size Distribution of Carbon with Different Probe Molecules. *Eng. J.* **2010**, *14*, 45–56. [CrossRef]
28. Sing, K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
29. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
30. Tangsathitkulchai, C.; Naksusuk, S.; Wongkoblap, A.; Phadungbut, P.; Borisut, P. Equilibrium and Kinetics of CO₂ Adsorption by Coconut Shell Activated Carbon Impregnated with Sodium Hydroxide. *Processes* **2021**, *9*, 201.
31. Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*; Academic Press: San Diego, CA, USA, 2002; ISBN 9780080519982.
32. Harris, J.G.; Yung, K.H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12021–12024. [CrossRef]
33. Jørgensen, W.L.; Madura, J.D.; Swenson, C.J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6638–6646. [CrossRef]

34. Teerachawanwong, P.; Makkaroon, B.; Boonfung, C.; Tangsathitkulchai, C.; Wongkoblaph, A. Computer Simulation Study for Functional Group Effect on Methane Adsorption in Porous Silica Glass. *Eng. J.* **2019**, *23*, 197–204.
35. Wongkoblaph, A.; Do, D.D. Characterization of Cabot Non-Graphitized Carbon Blacks with a Defective Surface Model: Adsorption of Argon and Nitrogen. *Carbon* **2007**, *45*, 1527–1534. [[CrossRef](#)]
36. Jorge, M.; Schumacher, C.; Seaton, N.A. Simulation Study of the Effect of the Chemical Heterogeneity of Activated Carbon on Water Adsorption. *Langmuir* **2002**, *18*, 9296–9306. [[CrossRef](#)]
37. Markevich, A.; Baldoni, M.; Warner, J.H.; Kirkland, A.L.; Besley, E. Dynamic Behavior of Single Fe Atoms Embedded in Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21998–22003. [[CrossRef](#)]
38. Davies, G.J.; Zhen, S. Metallic Foams: Their Production, Properties and Applications. *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 1899–1911.
39. Johnson, J.K.; Zollweg, J.A.; Gubbins, K.E. The Lennard-Jones Equation of State Revisited. *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 591–618. [[CrossRef](#)]
40. Lawtae, P.; Tangsathitkulchai, C. A New Approach for Controlling Mesoporosity in Activated Carbon by the Consecutive Process of Air Oxidation, Thermal Destruction of Surface Functional Groups, and Carbon Activation (the OTA Method). *Molecules* **2021**, *26*, 2758. [[CrossRef](#)]
41. Lawtae, P.; Phothong, K.; Wongkoblaph, A.; Tangsathitkulchai, C. Pore Size Distributions of Micro-Mesoporous Activated Carbons Determined from Isotherms of Gas Adsorption on Homogeneous and Heterogeneous Surfaces: Experiment and Computer Simulations. *Molecules* **2021**, *26*, 842–848.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

ประวัติผู้เขียน

นางสาวสุพรรณ อินทวงษ์ เกิดเมื่อวันที่ 26 ธันวาคม พ.ศ. 2539 ที่จังหวัดนครราชสีมา สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมต้นและมัธยมปลายจากโรงเรียนปทุมคงคาประชานิรมิต อำเภอปทุมคงคา จังหวัดนครราชสีมา ในปีการศึกษา 2558 ได้เข้าศึกษาระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) ที่มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2561 ด้วยเกียรตินิยมอันดับหนึ่ง ในระหว่างที่ศึกษานั้นได้ทำโครงการวิศวกรรมเคมีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดซับแก๊สในถ่านกัมมันต์ ได้มีการสหกิจศึกษาที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สังกัดสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ รวมถึงได้รับทุนการศึกษาจากกองทุนการศึกษา ศาสตราจารย์ ดร.ปราโมทย์ ไชยเวช, มูลนิธิวิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์ ปีการศึกษา 2562 ได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโทวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเครื่องกล และระบบกระบวนการ) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยในขณะกำลังศึกษาระดับปริญญาโทได้ทำงานวิจัยเกี่ยวกับการดัดแปลงถ่านกัมมันต์เพื่อใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน นอกจากนี้ยังได้รับผิดชอบเป็นผู้ช่วยสอนปฏิบัติการวิศวกรรมเคมี รวมถึงได้รับโอกาสเป็นผู้ช่วยวิจัยในโครงการพัฒนาการผลิตพลังงานชีวภาพ สารเคมีชีวภาพและวัสดุที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม หัวข้อเรื่อง การพัฒนาการผลิตเชื้อเพลิงแข็งจากวัสดุเหลือทิ้งในโรงงานอุตสาหกรรมเซลลูโลส แหล่งทุนวิจัยด้านวิจัยและนวัตกรรม ประเภท Fundamental fund ปีงบประมาณ 2565