บทความวิจัย

งานประชุมวิชาการทางวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 26 (TIchE2016)

การศึกษาการดูดซับแก๊สผสมในถ่านกัมมันต์ ด้วยแบบจำลองแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล

กฤตเมธ โพธิ์ทอง ฉัตรชัย จันทร์สีดา ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย และ อติชาต วงศ์กอบลาภ*
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทรศัพท์ 0–4422–4490 อีเมล: atichat@sut.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2018.03.015
รับเมื่อ 1 มิถุนายน 2560 ตอบรับเมื่อ 30 สิงหาคม 2560 เผยแพร่ออนไลน์ 29 มีนาคม 2561
© 2018 King Mongkut's University of Technology North Bangkok. All Rights Reserved.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาสมดุลการดูดซับและค่าการเลือก (Selectivity) ของแก๊สผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์ กับมีเทนในแบบจำลองของถ่านกัมมันต์แบบร่องที่มีขนาดรูพรุนต่างๆ โดยใช้การจำลองแบบแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo; GCMC) ศึกษาที่อุณหภูมิ 293.15 K จนถึง 318.15 K และที่เศษส่วนโมลในวัฏภาคแก๊สต่างๆ พบว่าเมื่อความดันรวมในวัฏภาคแก๊สสูงขึ้นปริมาณการดูดซับและค่าการเลือกจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณการดูดซับและค่าการเลือกจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นหรือขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น และเมื่อเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคแก๊สสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นแต่ค่าการเลือกกลับลดลงอย่างมีนัยสำคัญ

คำสำคัญ: การดูดซับ, แก๊สผสม, ค่าการเลือก, ถ่านกัมมันต์, แกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล

การอ้างอิงบทความ: กฤตเมธ โพธิ์ทอง ฉัตรชัย จันทร์สีดา ชัยยศ ตั้งสถิตย์กุลชัย และ อติชาต วงศ์กอบลาภ, "การศึกษาการดูดซับแก๊สผสมในถ่านกัมมันต์ ด้วยแบบจำลองแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล," *วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ*, ปีที่ 28, ฉบับที่ 2, หน้า 333–340, เม.ย.–มิ.ย. 2561.

Research Article

The 26th National Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Science Conference (TIChE2016)

Study for Adsorption of Gas Mixture in Activated Carbon by Grand Canonical Monte Carlo Simulation

Krittamet Phothong, Chatchai Janseedar, Chaiyot Tangsathitkulchai and Atichat Wongkoblap*

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

* Corresponding Author, Tel. 0–4422–4490, E–mail: atichat@sut.ac.th DOI: 10.14416/j.kmutnb.2018.03.015

Received 1 June 2017; Accepted 30 August 2017; Published online: 29 March 2018

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

Abstract

Adsorption isotherm and adsorption selectivity of carbon dioxide-methane mixture in slit-shaped pore model are investigated in this study. The simulation has been carried out by Grand Canonical Monte Carlo Simulation (GCMC) method. The adsorption isotherm of gas mixture in different pore widths is studied at various temperatures from 293.15 to 318.15 K. The mole fraction of gas mixture was varied. It is found that the adsorption and selectivity increase with total pressure, while they decrease when the temperature increases. The adsorption also decreases when the pore width increases. When the mole fraction of carbon dioxide in gas mixture increases, the adsorption increases while the selectivity decreases significantly.

Keywords: Adsorption, Mixture Gas, Selectivity, Activated Carbon, GCMC

Please cite this article as: K. Phothong, C. Janseedar, C. Tangsathitkulchai, and A. Wongkoblap, "Study for adsorption of gas mixture in activated carbon by grand canonical monte carlo simulation ," *The Journal of KMUTNB*, vol. 28, no. 2, pp. 333–340, Apr.–Jun. 2018 (in Thai).

1. บทนำ

แก๊สมีเทนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปล่อยสู่บรรยากาศจากอุตสาหกรรมเป็นสาเหตุหนึ่งที่ก่อให้เกิดสภาวะโลกร้อนหรือสภาวะเรือนกระจก นอกนั้นแก๊สผสมนี้ยังเกิดจากกระบวนการหมักจากหลุมฝังกลบ (Biogas) ในครัวเรือนอีกด้วย ตัวดูดซับจึงถูกนำมาใช้ในการแยกแก๊สมีเทนกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากกันเพื่อนำแก๊สมีเทนมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ถ่านกัมมันต์เป็นตัวดูดซับหนึ่งที่นิยมนำมาใช้เนื่องจากมีพื้นที่ผิวดูดซับสูงและมีรูพรุนขนาดกลางและขนาดเล็กจำนวนมาก จากการศึกษาพบว่าแก๊สมีเทนสามารถจับกับน้ำเพื่อสร้างโครงสร้างไฮเดรตได้ [1] การศึกษานี้ได้นำเสนอแบบจำลองแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล มาใช้ในการอธิบายถึงกลไกของการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับแก๊สมีเทน เพื่อเป็นข้อมูลในการพัฒนาและออกแบบการดูดซับแก๊สผสมในถ่านกัมมันต์ต่อไป

2. วิธีการวิจัย

ในส่วนนี้จะอธิบายถึงวิธีการจำลองการดูดซับในระดับโมเลกุลด้วยวิธีแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล (Grand Canonical Monte Carlo; GCMC) [2] เพื่อศึกษาการดูดซับของแก๊สผสมในแบบจำลองถ่านกัมมันต์ โดยถ่านกัมมันต์นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบช่อง (Slit-Shaped Pore Model) สำหรับอุณหภูมิในการจำลองการดูดซับนั้น ได้ทำการจำลองที่อุณหภูมิ 293.15 K จนถึง 318.15 K และสุดท้ายเศษส่วนโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตั้งแต่ 0.1 จนถึง 0.9 จากนั้นนำผลการจำลองที่ได้มาเปรียบเทียบกัน และอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงตัวแปรในการจำลองการดูดซับ ส่วนรายละเอียดการคำนวณพลังงานระหว่างโมเลกุล แบบจำลองของโมเลกุลของสารที่ใช้ และแบบจำลองถ่านกัมมันต์ที่ใช้นั้น สามารถอธิบายได้ดังนี้

2.1 โมเลกุลของแก๊สมีเทน (CH_4)

ในแบบจำลองนี้ รูปแบบโมเลกุลของแก๊สมีเทนจะถูกสมมุติให้เป็นโมเลกุลแบบทรงกลมและไม่มีขั้ว โดยรูปแบบของโมเลกุลจะถูกอธิบายโดยแบบจำลอง 1-Centered Lennard-Jones

2.2 โมกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

ในการจำลองนี้ รูปแบบโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกสมมุติให้เป็นแบบ 3-Centered Lennard-Jones โดยโมเลกุลนั้นจะมีแรงดึงดูดแบบ Lennard-Jones บนอะตอม และมีจุดประจุ (มีขั้ว) เพื่อใช้ในการอธิบายการประพฤติตัวแบบควอดรูโพลโมเมนต์ (Quadrupole Moment) ซึ่งรูปแบบโมเลกุลนี้ถูกนำเสนอโดย Harris and Yung [3] สำหรับความยาวพันธะระหว่าง C-O และมุมระหว่าง O-C-O นั้นถูกำหนดให้มีค่าคงที่ในการจำลองนี้ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.16 Å และ 180° ตามลำดับ

2.3 แบบจำลองถ่านกัมมันต์

ในการจำลองนี้ รูปแบบจำลองของถ่านกัมมันต์จะมีรูปทรงแบบช่อง โดยส่วนผนังบนและล่างจะประกอบไปด้วยชั้นแกรฟีนซึ่งวางตั้งฉากกับแกน z โดยผนังแต่ละด้านจะประกอบไปด้วยชั้นแกรฟีน 3 ชั้น แต่ละชั้นนั้นห่างกันเท่ากับ 0.3354 nm รูปแบบของอะตอมนั้นจะวางเรียงตัวแบบวงแหวนของ 6 อะตอมคาร์บอน โดยแต่ละอะตอมจะวางห่างกัน 0.142 nm ส่วนช่องว่างรูพรุน (H) นั้น จะทำการจำลองตั้งแต่ขนาด 7.62 Å จนถึง 76.2 Å โดยที่อะตอมของคาร์บอนนั้นมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 0.34 nm และมีพลังงานต่ำสุดที่อะตอมจะอยู่ด้วยกันอย่างเสถียรเท่ากับ 28 K (Energy Well Depth)

2.4 พลังงานระหว่างโมเลกุล

สำหรับแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลแบบไม่มีขั้วนั้นสามารถอธิบายได้โดยสมการที่ (1) Lennard-Jones 12-6 [4] ซึ่งสามารถใช้คำนวณพลังงานระหว่างโมเลกุลไม่มีขั้วอย่างกว้างขวาง เช่น มีเทน โดยมีรูปแบบสมการดังต่อไปนี้

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

รูปแบบของสมการที่ (1) Lennard-Jones 12-6 นั้น ประกอบไปด้วย 2 ส่วนด้วยกันคือ ส่วนเทอมที่เป็นแรงผลักและอีกเทอมคือส่วนที่เป็นแรงดึงดูด โดยที่ $r_i - r_j$ คือระยะห่างระหว่างโมเลกุลทั้งสอง σ_{ij} คือเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองที่ชนกัน (Collision Diameter) และ ε_{ij} คือพลังงานต่ำที่สุดที่สองโมเลกุลจะอยู่ร่วมกันได้อย่างเสถียร และในการศึกษาการจำลองนี้ จะมีการกำหนดค่ารัศมีตัดออก (Cut Off Radius) ซึ่งจะกำหนดไว้ที่ระยะ 5 เท่าของของเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลทั้งสองที่ชนกัน โดยการใช้ค่ารัศมีตัดออกนี้ได้นำมาใช้เพื่อลดเวลาการคำนวณ เพราะที่ระยะห่างระหว่างโมเลกุลที่มากกว่านั้นแล้ว แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจะมีค่าน้อยมากจนสามารถตัดทิ้งได้ ซึ่งไม่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยยะสำคัญ สำหรับการคำนวณแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลในโมเลกุลแบบมีขั้วนั้น จะใช้สมการคำนวณแบบมีประจุของ Coulomb Force Interaction [4] ซึ่งจะมีรูปแบบของสมการที่ (2) ดังต่อไปนี้

$$\varphi_{q^i q^j} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q^i q^j}{r^{ij}} \tag{2}$$

เมื่อ ε_0 คือค่า Permittivity of Free Space ตาม Coulomb's law ส่วน q^i และ q^j คือค่าประจุที่อะตอม/โมเลกุล i และ j ตามลำดับ และสุดท้ายค่า r^{ij} คือระยะห่างระหว่างอะตอม/โมเลกุล q^i และ q^j

2.5 ความหนาแน่นของรูพรุน (Pore Density)

สำหรับการคำนวณความหนาแน่นของรูพรุนนั้น จะเป็นการคำนวณความหนาแน่นของรูพรุนแบบเฉลี่ย สามารถคำนวณได้โดยให้นิยามว่าเป็นสัดส่วนของจำนวนอนุภาค/โมเลกุลต่อปริมาตรของรูพรุน ซึ่งมีรูปแบบของสมการที่ (3) ดังต่อไปนี้

$$\rho = \frac{N_{inside}}{V_{pore}} \tag{3}$$

โดยค่าปริมาตรของรูพรุนในการจำลองนี้มีการสมมุติเป็นโครงสร้างแบบช่องของถ่านกัมมันต์ ซึ่งสามารถคำนวณปริมาตรของรูพรุนได้คือสมมุติให้เป็นปริมาตรของกล่องสี่เหลี่ยม

2.6 ค่าการเลือกดูดซับแก๊ส (Selectivity of Gas)

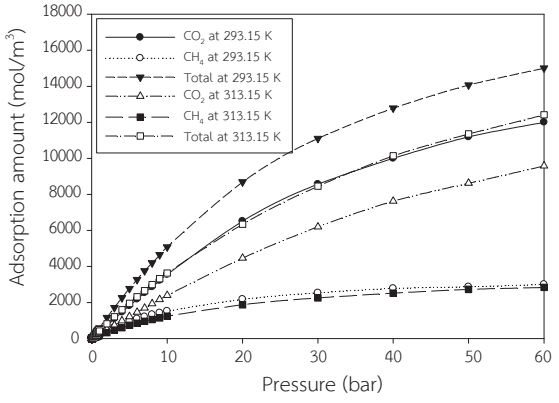
ค่าการเลือกดูดซับแก๊สนั้น ถูกนิยามว่าเป็นอัตราส่วนของเศษส่วนโมลในรูพรุน (Pore) ต่อเศษส่วนโมลในปริมาตรของนาดใหญ่ (Bulk) ดังนั้นแล้วค่าการเลือกดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะสามารถเขียนได้ว่า

$$S = \frac{x_{CO_2}/x_{CH_4}}{y_{CO_2}/y_{CH_4}} \tag{4}$$

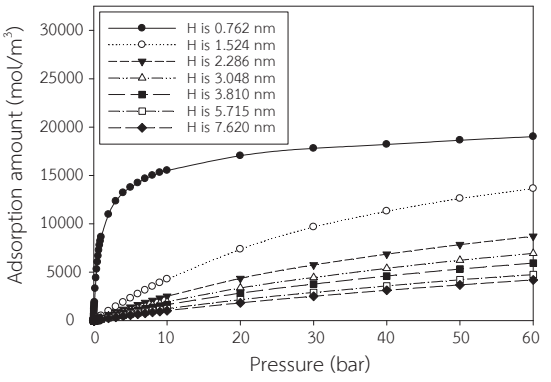
เมื่อ x_i คือค่าเศษส่วนโมลที่อยู่ในรูพรุนของแก๊สใดๆ และ y_i คือค่าเศษส่วนโมลที่อยู่ในปริมาตรขนาดใหญ่ของแก๊สใดๆ ตามลำดับ

2.7 วิธีจำลองการดูดซับแก๊สผสมด้วยคอมพิวเตอร์

วิธีจำลองการดูดซับในระดับโมเลกุลด้วยวิธีแกรนด์คาโนนิคัลมอนติคาร์โล สามารถอธิบายหลักการจำลองการดูดซับได้ดังนี้ การจำลองการดูดซับเริ่มแรกจะมีการกำหนดตัวแปรที่ใช้ในการจำลองการดูดซับคือ อุณหภูมิ (Temperature) ความดัน (Pressure) หรือค่าศักย์เคมี (Chemical Potential) ตลอดจนปริมาตรของระบบ จากนั้นจะทำการจำลองจนถึงสมดุลของระบบทั้งในเฟสแก๊ส (Bulk Phase) และเฟสการดูดซับ (Adsorbed Phase) ซึ่งค่าศักย์เคมีของทั้งสองเฟสจะมีค่าเท่ากัน และนำไปสู่การหาไอโซเทอมของการดูดซับได้ ในการจำลองนั้นมีการเคลื่อนที่แบบสุ่ม (Random Moves) ซึ่งการเคลื่อนที่แบบสุ่มของโมเลกุลจะประกอบไปด้วย การเปลี่ยนตำแหน่งของโมเลกุล (Displacement) การนำโมเลกุลออกจากระบบ (Deletion) และสุดท้ายการเติมโมเลกุลเข้าไปในระบบ (Insertion) โดยการเคลื่อนที่ของโมเลกุลนี้ จะมีการกำหนดให้เกิดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลทั้งสามแบบในอัตราส่วนความน่าจะเป็นที่เท่ากัน และในการจำลองแต่ละจุดของไอโซเทอมนั้น จะเริ่มจากปริมาตรว่างเปล่าที่ไม่มีโมเลกุลจนถึงสมดุลจุดหนึ่งที่จำนวนของโมเลกุลไม่มีการเปลี่ยนแปลงอีกต่อไป และพลังงานของระบบมีค่าเสถียร



รูปที่ 1 ไอโซเทอมของแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 293.15 K และ 313.15 K ขนาดรูพรุน 15.24 Å และเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.5



รูปที่ 2 ไอโซเทอมของแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 303.15 K เศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 ที่ขนาดรูพรุนต่างๆ

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

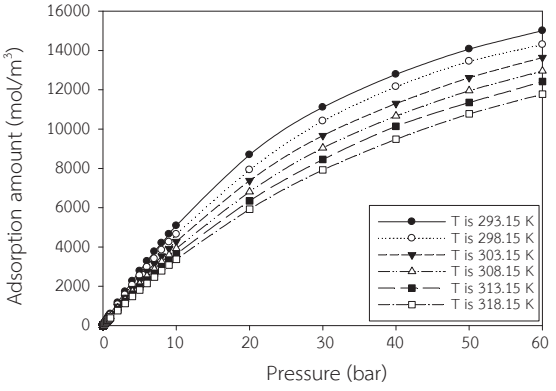
สำหรับในส่วนของผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองนั้นจะเริ่มจากการอภิปรายกลไกการดูดซับ ตามด้วยการอภิปรายผลการทดลองของการเปลี่ยนแปลงขนาดรูพรุน การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของระบบ และผลของการเปลี่ยนแปลงเศษส่วนโมล ค่าการเลือกดูดซับ ข้างต้นที่กล่าวมานั้นเป็นผลการจำลองของสารผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

3.1 กลไกการดูดซับแก๊สผสม

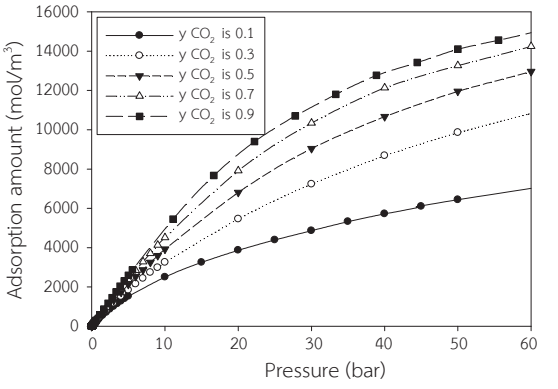
จากรูปที่ 1 การจำลองการดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ขนาดรูพรุน 15.24 Å เศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 ดังรูปที่ 1 จะพบว่าเกิดกลไกการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer Adsorption) บนถ่านกัมมันต์ โมเลกุลของแก๊สผสมสามารถอยู่ในขนาดความกว้างรูพรุนนี้ได้พอดีเพียงชั้นเดียว เนื่องจากระยะห่างระหว่างผนังของถ่านกัมมันต์และโมเลกุลแก๊สมีค่าน้อย โมเลกุลสามารถถูกยึดติดไว้ได้ดี และพลังงานนั้นมีค่าเสถียร

จากรูปที่ 2 แสดงไอโซเทอมของแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 303.15 K และเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 ที่ขนาดรูพรุนต่างๆ พบว่าเกิดการดูดซับได้ดีมาก (ปริมาณการดูดซับสูง) ที่ขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.762 nm หรือขนาด 2 เท่าของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลแก๊สมีเทน ($2\sigma_{CH_4}$) และการดูดซับปริมาณต่ำสุดที่ขนาดรูพรุนเท่ากับ 7.62 nm หรือขนาด 20 เท่าของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลแก๊สมีเทน ($2\sigma_{CH_4}$) สาเหตุการเกิดการดูดซับแบบนี้นั้นมาจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับผนังของถ่านกัมมันต์ ระยะช่องว่างของผนังถ่านกัมมันต์นั้น ถ้ายิ่งมีค่าน้อยมากเท่าไหร่ แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับผนังของถ่านกัมมันต์ก็จะมีค่ามากตามขึ้นไปด้วย นั่นหมายถึงโมเลกุลของแก๊สถูกยึดเหนี่ยวไว้ได้ดีและเสถียรกับผนังของถ่านกัมมันต์ ส่วนในทางตรงกันข้ามแล้ว การเพิ่มขนาดความกว้างของรูพรุนจะส่งผลให้แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับผนังของถ่านกัมมันต์ลดลงและไม่เสถียร สำหรับความกว้างของรูพรุนขนาดใหญ่นี้ จะเกิดการยึดเกาะของโมเลกุลได้ดีที่ระยะใกล้กับผนังของถ่านกัมมันต์ ในขณะที่ช่องว่างตรงกลางของรูพรุนนั้นมีโมเลกุลของแก๊สมาอยู่น้อยมาก เนื่องจากระยะห่างของโมเลกุลจากผนังของถ่านกัมมันต์มีค่ามากและจำเป็นต้องเกิดการดูดซับชั้นแรกให้เต็มก่อนนั่นเอง

จากรูปที่ 3 แสดงไอโซเทอมของแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ความกว้างรูพรุนขนาด 1.524 nm (15.24 Å) เศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 293.15 K ถึง 318.15 K จากผลการจำลอง



รูปที่ 3 ไอโซเทอมของแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่ความกว้างรูพรุนขนาด 1.524 nm (15.24 Å) เศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 ที่อุณหภูมิต่างๆ

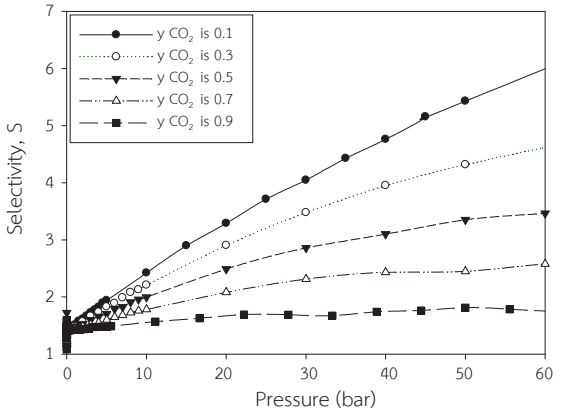


รูปที่ 4 ไอโซเทอมของแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 308.15 K ความกว้างของรูพรุนขนาด 1.524 nm (15.24 Å) ที่การเปลี่ยนแปลงเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่างๆ

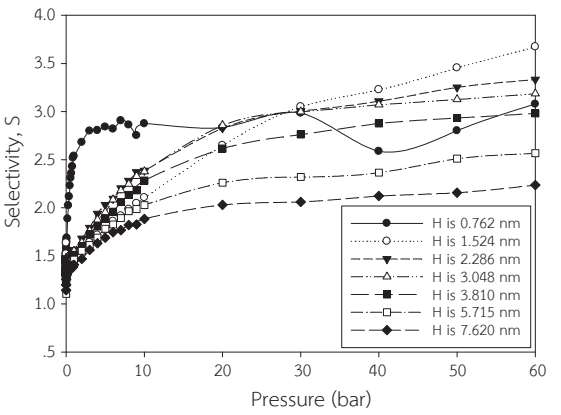
พบว่าการดูดซับเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ จากการสังเกตพบว่าค่าปริมาณการดูดซับที่เพิ่มขึ้น เป็นผลเนื่องมาจากความดันของระบบที่เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาจากปริมาณการดูดซับรวมของแก๊สทั้งสองชนิด ที่อุณหภูมิ 293.15 K พบว่าเกิดการดูดซับได้ดีมาก จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการจำลองสูงขึ้น ผลการจำลองที่ออกมานั้นแสดงให้เห็นว่าปริมาณการดูดซับมีค่าลดลง เมื่อพิจารณาที่ความดันเดียวกัน จากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่าการดูดซับบนถ่านกัมมันต์เป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption, Physisorption) และการดูดซับดังกล่าวนี้เป็นปรากฏการณ์คายความร้อน (Exothermic Adsorption) ดังนั้นแล้วการเพิ่มอุณหภูมิในการจำลองจะทำให้เกิดการดูดซับลดลง

จากรูปที่ 4 ไอโซเทอมของแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนที่อุณหภูมิ 308.15 K ความกว้างของรูพรุนขนาด 1.524 nm (15.24 Å) ที่การเปลี่ยนแปลงเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์จาก 0.1 ถึง 0.9 จากผลการจำลองนั้นพบว่าเมื่อความดันรวมในวัฏภาคแก๊สเพิ่มขึ้นแล้ว ปริมาณการดูดซับรวมนั้นก็เพิ่มขึ้นตามที่ทุกๆ เศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น โดยที่ความดันรวมจาก 0 ถึง 20 bar มีการดูดซับอย่างรวดเร็วที่ความดันต่ำ จากนั้นจะเกิดการดูดซับที่ช้าลงที่ความดัน 20 bar เป็นต้นไป จนถึงความดันสุดท้ายของการจำลอง [5] และจากการเปลี่ยนแปลงเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มเศษส่วนโมลแล้วจะทำให้ปริมาณการดูดซับรวมเพิ่มขึ้นตาม จากปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นอธิบายได้ว่าถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่ามีเทน ยิ่งเศษส่วนโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นมากเท่าไหร่ ปริมาณการดูดซับก็จะยิ่งเพิ่มขึ้นตาม และสำหรับแรงกระทำระหว่างโมเลกุลแล้ว แรงกระทำระหว่างถ่านกัมมันต์และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีแรงมากที่สุดในระบบ ตามด้วยแรงกระทำระหว่างถ่านกัมมันต์และแก๊สมีเทน และสุดท้ายคือแรงกระทำระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สมีเทน ซึ่งแรงกระทำระหว่างถ่านกัมมันต์และคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากนั้นส่งผลให้พลังงานของระบบต่ำสุด (มีค่าเป็นลบมากที่สุด) ดังที่กล่าวไว้ข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่าแก๊สมีเทน [5]

จากรูปที่ 5 ค่าการเลือกดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เทียบกับมีเทนที่อุณหภูมิ 308.15 K ความกว้างรูพรุนขนาด 1.524 nm (15.24 Å) ที่การเปลี่ยนแปลงเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์จาก 0.1 ถึง 0.9 ผลการจำลองนั้นแสดงให้เห็นว่าค่าเลือกการดูดซับเกิดขึ้นในช่วงตั้งแต่ 1.0 ถึง 6.0 ส่วนค่าการเลือกนั้นมีค่ามากที่สุดที่เศษส่วนโมลของแก๊ส



รูปที่ 5 ค่าการเลือกดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เทียบกับมีเทนที่อุณหภูมิ 308.15 K ความกว้างรูพรุนขนาด 1.524 nm (15.24 Å) ที่การเปลี่ยนแปลงเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่างๆ



รูปที่ 6 ค่าการเลือกดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เทียบกับมีเทนที่อุณหภูมิ 308.15K เศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 ที่ขนาดรูพรุนต่างๆ

คาร์บอนไดออกไซด์ต่ำที่สุดซึ่งสามารถอธิบายได้โดยสมการที่ (4) เพราะค่าความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีน้อยมากในระบบ ค่าการเลือกจึงน้อยลงตามด้วย ส่วนที่ความดันต่ำมากๆ ค่าการเลือกจะสูงขึ้นตามเศษส่วนโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น [6] ดังนั้นจะสามารถกล่าวได้ว่าค่าการเลือกดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบนั่นเอง

จากรูปที่ 6 ค่าการเลือกดูดซับของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เทียบกับมีเทนที่อุณหภูมิ 308.15 K เศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.5 ที่ขนาดรูพรุนต่างๆ จากผลการจำลองพบว่าค่าเลือกดูดซับมีค่าสูงที่ขนาดรูพรุนต่ำเป็นผลเนื่องมาจากระยะห่างระหว่างผนังของถ่านกัมมันต์กับโมเลกุลของแก๊สนั้นมีค่าน้อย จึงเกิดการยึดเหนี่ยวกันไว้ได้ดี มีพลังงานยึดเหนี่ยวมากและเสถียร และจากกราฟจะพบว่าที่ขนาดรูพรุน 0.762 nm (7.62 Å) จะมีค่าการเลือกสูงที่สุดที่ช่วงความดันต่ำและเป็นขนาดรูพรุนที่พอดีกับการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer Adsorption) จากนั้นแล้วเมื่อความดันสูงขึ้นจะพบว่าที่ขนาดรูพรุน 1.524 nm (15.24 Å) จะมีค่าการเลือกสูงที่สุดตามมา ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าเกิดการดูดซับชั้นแรกจนเต็มที่ขนาดรูพรุน 0.762 nm จากนั้นแล้วเมื่อเพิ่มขนาดรูพรุนเป็นสองเท่า ก็ทำให้เกิดการดูดซับชั้นที่สองตามมา

4. สรุป

ที่ขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์เท่ากับ 0.762 nm (7.62 Å) จะสามารถดูดซับแก๊สผสมคาร์บอนไดออกไซด์-มีเทนได้ดีที่สุด ที่เศษส่วนโมลของแก๊สทั้งสองเท่ากันและอุณหภูมิเท่ากับ 303.15 K ส่วนการดูดซับแก๊สผสมที่อุณหภูมิ 298.15 K จะเกิดการดูดซับได้ดีมากเพราะกระบวนการดูดซับแก๊สผสมทั้งสองชนิดนี้เป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic Adsorption) จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเศษส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการดูดซับ พบว่าถ่านกัมมันต์มีความสามารถในการดูดซับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่ามีเทน สาเหตุเนื่องมาจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลและพื้นผิวถ่านกัมมันต์เป็นหลัก และสุดท้ายการศึกษาค่าการเลือกดูดซับของแก๊สผสม พบว่าค่าการเลือกขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่ำและขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์มีค่าเท่ากับ 0.762 nm (7.62 Å) พบว่าให้ค่าการเลือกดูดซับที่ดีที่ความดันต่ำ ในขณะที่ความดันสูงขึ้นไปนั้น ขนาดรูพรุน 1.524 nm (15.24 Å) จะให้ค่าการเลือกดูดซับดีที่สุด

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสถานบันวิจัย สถานพัฒนาคณาจารย์ และศูนย์คอมพิวเตอร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี สำหรับการสนับสนุนทางการเงินและซุปเปอร์คอมพิวเตอร์สำหรับการประมวลผลการจำลอง และขอขอบคุณโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษกที่มอบทุน คปก. ให้แก่ นายกฤตเมธ โพธิ์ทอง

เอกสารอ้างอิง

[1] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, Inc., 1998.

[2] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., Academic Press, New York, 2002.

[3] J. G. Harris and K. H. Yung, "Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, no. 31, pp. 12021–12024, 1995.

[4] D. D. Do and H. D. Do, "Pore characterization of carbonaceous materials by DFT and GCMC simulations: A review," *Adsorption Science & Technology*, vol. 21, no.5, pp. 389–423, 2003.

[5] J. Zhang, K. Liu, M. B. Clennell, D. N. Dewhurst, and M. Pervukhina, "Molecular simulation of CO_2–CH_4 competitive adsorption and induced coal swelling," *Fuel*, vol. 160, pp. 309–317, 2015.

[6] Y. Kurniawan, S. K. Bhatia, and V. Rudolph, "Monte carlo simulation of binary mixture adsorption of methane and carbon dioxide in carbon slit pores," *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska. Sectio AA*, Chemia. LX, 2005, pp. 79–92.