



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การจำลองระดับโมเลกุลของการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และ
ก๊าซผสมของสารทั้งสองในรูปพรุนของถ่าน

โดย ผศ. ดร. อติชาต วงศ์กอบลาก และคณะ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การจำลองระดับโมเลกุลของการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และก๊าซผสม
ของสารทั้งสองในรูปพรุนของถ่าน

ผู้วิจัย

- 1...ผศ. ดร. อติชาต วงศ์กอบลาภ
- 2...ศาสตราจารย์ ดร. ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย
- 3...ศาสตราจารย์ ดร. จวง โต

สังกัด

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
The University of Queensland

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5280122

ชื่อโครงการ: การจำลองระดับโมเลกุลของการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ มีเทน และก๊าซผสมของสารทั้งสองในรูพรุนของถ่าน

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน:

- 1) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อติชาต วงศ์กอบलग มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 2) ศาสตราจารย์ ดร. ชัยยศ ตั้งสฤติย์กุลชัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- 3) ศาสตราจารย์ ดร. จวง โต The University of Queensland

อีเมล: atichat_w@hotmail.com, atichat@sut.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 16 มีนาคม 2552 ถึง 30 กันยายน 2556

บทคัดย่อ:

การศึกษานี้เป็นการศึกษาการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) มีเทน (CH_4) และก๊าซผสมทั้งสองในมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวหรือถ่านกัมมันต์ โดยใช้วิธีการสร้างแบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ด้วยวิธีมอนติคาร์โล (Monte Carlo) และทำการทดลองการดูดซับก๊าซในห้องปฏิบัติการ แบบจำลองโมเลกุลของมีเทนจะเป็นทรงกลมในขณะที่แบบจำลองโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์จะประกอบด้วยศูนย์กลางอะตอมสามจุดจัดเรียงตัวเป็นแนวเดียวกัน แบบจำลองของถ่านกัมมันต์ที่ใช้จะใช้เป็นแบบร่อง (slit pore) ซึ่งประกอบด้วยแผ่นแกรไฟต์ที่มีความยาวจำกัดสองด้านวางคู่ขนานกัน และแบบจำลองของท่อนาโนจะประกอบด้วยด้วยท่อทรงกระบอกจำนวนเจ็ดท่อจัดเรียงตัวกันเป็นรูปทรงหกเหลี่ยม โดยมีหนึ่งท่ออยู่ตรงกลาง จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะดูดซับในถ่านที่มีรูพรุนได้มากกว่าก๊าซมีเทน สำหรับทุกๆ ตัวอย่างถ่านที่ใช้ในการทดลอง ผลของอุณหภูมิพบว่า การดูดซับจะเกิดขึ้นได้มากขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ แสดงว่าการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือมีเทนเป็นการดูดซับทางกายภาพ เมื่อเปรียบเทียบการดูดซับก๊าซของถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิเดียวกันพบว่าท่อนาโนคาร์บอนสามารถดูดซับก๊าซได้เร็วกว่าถ่านกัมมันต์ สิ่งแปลกปลอมบนพื้นผิวถ่านช่วยให้การดูดซับก๊าซเกิดขึ้นได้เร็วขึ้นโดยดูดซับได้ด้วยความดันต่ำลงมา จากการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการจำลองและการทดลองในห้องปฏิบัติการ พบว่าให้ผลที่สอดคล้องกันดี จากการศึกษาในเรื่องนี้จะช่วยให้เกิดความเข้าใจในพฤติกรรมของการดูดซับของก๊าซทั้งสองในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งความสามารถในการแข่งขันดูดซับในรูพรุนของถ่าน ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในเรื่องการแยกสารออกจากกันหรือการศึกษาการกักเก็บก๊าซไว้ใช้เป็นพลังงานต่อไป

คำหลัก : ถ่านกัมมันต์, ท่อนาโนคาร์บอน, คาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน, แบบจำลองมอนติคาร์โล

Abstract

Project Code : MRG5280122

Project Title : Molecular Simulations of Adsorption of Carbon dioxide, Methane and their mixture in Carbon Nanopores

Investigator :

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1) Assistant Professor Dr. Atichat Wongkoblap | Suranaree University of Technology |
| 2) Professor Dr. Chaiyot Tangsathitkulchai | Suranaree University of Technology |
| 3) Professor Dr. Duong Do | The University of Queensland |

E-mail Address : atichat_w@hotmail.com, atichat@sut.ac.th

Project Period : March 16, 2009 to September 30, 2013

Abstract:

A Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation is used to study the adsorption of fluid in either activated carbon or single wall carbon nanotubes (SWCNs), while the experiment is performed by using a Gravimetric Analyzer. Methane is assumed to be a spherical model, while carbon dioxide is modeled as a 3-center-Lennard Jones (LJ) molecule. Activated carbon is assumed to be a parallel pair of finite-length graphene layers while that of SWCNs is the carbon-based adsorbents whose pores are cylinder. This model has seven tubes which arranged in a hexagonal form with one tube at the center of the hexagon and the other six are placed on the vertices of the hexagon. Adsorption of CO₂ in porous carbons is greater than that of CH₄ in the same sample of carbons and at the same temperature. The adsorption of fluid decreases by increasing temperature. An early onset of the isotherm and a lower saturated adsorbed amount inside the tubes are observed in the case of carbon nanotubes. Surface heterogeneity on graphene layer also affect the isotherm, CO₂ and CH₄ can be absorbed at lower pressures. The adsorption isotherm obtained for the finite-length pores agree significantly well with the experimental data. This study will provide the understanding of the adsorption behaviors of CO₂ and CH₄ in SWCNs and activated carbon, especially the competitive adsorption of a gas mixture on nanopores should have the potential in industrial applications such as energy storage and gas separation.

Keywords: activated carbon, carbon nanotubes, carbon dioxide, methane, Monte Carlo simulation

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนอยู่จำนวนมาก และมีความสามารถในการดูดซับสูง จึงถูกนำไปใช้งานเพื่อกระบวนการแยกสาร และ ทำสารให้บริสุทธิ์ อย่างกว้างขวาง เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี อุตสาหกรรมน้ำตาล ยา อาหาร เครื่องดื่ม เป็นต้น ในขณะที่ท่อนาโน (Carbon nanotubes) ซึ่งค้นพบโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อ Iijima [1991] ในปี ค.ศ. 1991 ได้มีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างมากมาย เช่นในงานการกักเก็บก๊าซมีเทน ก๊าซไฮโดรเจน เพื่อใช้เป็นพลังงาน ใช้ในอุตสาหกรรมการทำเครื่องมือวัด และใช้ในทางการแพทย์ [Kimura *et al.*, 2004] เป็นต้น ท่อนาโนสามารถจะอยู่รวมกันเป็นกลุ่ม (tube bundle) เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างกันด้วยแรง แวน เดอ วาลส์ (van der Waals) ดังนั้นการดูดซับจึงสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งภายในและภายนอกท่อนาโน [Agnihotri *et al.*, 2006]

จากปัญหาที่โลกร้อนขึ้นเนื่องจากภาวะเรือนกระจกทำให้นักวิทยาศาสตร์และวิศวกรหันมาสนใจในการแก้ปัญหาเรื่องนี้มากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งการหาวิธีการลดปริมาณหรือการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทนกลับมาใช้ใหม่ ได้มีข้อเสนอของนักวิจัย [Ji-Ho *et al.*, 2004; Handa & Stupin, 1992] ว่าให้ทำการอัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปในทะเลหรือถ่านหินเพื่อไปแทนที่ก๊าซมีเทนที่อยู่ในชั้นดินหรือในถ่านหิน จากนั้นจึงนำก๊าซมีเทนมากักเก็บเพื่อใช้เป็นพลังงานสะอาดต่อไป ดังนั้นเพื่อที่จะได้เข้าใจถึงกลไกการดูดซับของก๊าซทั้งสองชนิด รวมถึงของผสมระหว่างก๊าซทั้งสองชนิดในถ่าน การสร้างแบบจำลองทางด้นโมเลกุล (Molecular simulation) จึงได้นำมาใช้ในการศึกษาทางทฤษฎีเพื่อให้เข้าใจถึงพฤติกรรมดูดซับ และนำมาประยุกต์ใช้ต่อไปในอุตสาหกรรมจริง

ในการศึกษาโดยการสร้างแบบจำลองทางด้นโมเลกุลนั้น แบบจำลองของของแข็งและก๊าซมีความสำคัญมากในการอธิบายพฤติกรรมดูดซับที่ถูกต้อง แบบจำลองของของแข็งในการศึกษาคั้งนี้คือแบบจำลองของถ่านหินค่อนข้างซับซ้อน เพื่อให้ง่ายต่อการศึกษาก็ได้มีการประยุกต์ใช้แบบจำลองรูร่อง (Slit Pore) และแบบทรงกระบอก (Cylindrical pore) [Wongkoblap & Do, 2008] เพื่อใช้ในการอธิบายกลไกการดูดซับในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนแทน ในการศึกษาครั้งนี้จะทำการสร้างแบบจำลองของของแข็งให้มีขนาดต่างๆ กันทั้งความกว้างของร่อง (Pore width) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางท่อ (Pore diameter) และความยาว (Pore length) ในขณะที่แบบจำลองทางด้นโมเลกุลของก๊าซนั้นก็ได้มีการนำเสนอไว้หลายแบบ [Do & Do, 2003] ในที่นี้แบบจำลองของก๊าซมีเทนจะเป็นแบบจำลองทรงกลม (Spherical molecule) ในขณะที่แบบจำลองของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเป็นลักษณะเส้นตรง (Linear molecule) โดยมีจุดศูนย์กลางของอะตอม 3 จุดอยู่ที่กึ่งกลางของโมเลกุลตรงตำแหน่งของ คาร์บอนอะตอม 1 จุดและอยู่ที่ตำแหน่งของออกซิเจนอีก 2 จุด ตรงตำแหน่งของคาร์บอนอะตอมจะมีประจุบวก และที่ตำแหน่งของออกซิเจนจะเป็นประจุลบ ในการจำลองการดูดซับจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการดูดซับหลายๆ ค่าเพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับก๊าซสองชนิดนี้ ศึกษาถึงผลของสารแปลกปลอม (impurity) ที่อยู่ในถ่านต่อการดูดซับก๊าซ ในการศึกษาโดยแบบจำลองนี้จะมีการเปรียบเทียบกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการด้วย เพื่อให้สามารถอธิบายถึงพฤติกรรมที่เกิดขึ้นจริงได้อย่างถูกต้อง

2. วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาถึงการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการใช้งานได้จริง
2. เพื่อศึกษาถึงผลการเลือกที่จะดูดซับ (Selectivity) ในถ่านกัมมันต์หรือท่อนาโนของก๊าซทั้งสองชนิดในกรณีก๊าซผสม เพื่อจะใช้ในการอธิบายถึงความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนในถ่านที่มีรูพรุน
3. เพื่อศึกษาถึงผลของสิ่งแปลกปลอมในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนต่ออัตราการดูดซับก๊าซ เพื่อใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของถ่านกัมมันต์หรือท่อนาโน
4. เพื่อให้เข้าใจถึงกลไกการดูดซับของก๊าซเรือนกระจก และหาวิธีการเพื่อช่วยในการลดปริมาณหรือการนำก๊าซเรือนกระจกกลับมาใช้ใหม่ได้

3. ระเบียบวิธีวิจัย

1. พัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อสร้างแบบจำลองการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือ มีเทน ในถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กันและที่ขนาดของ pore width ต่าง ๆ กัน
2. พัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อสร้างแบบจำลองการดูดซับของก๊าซแต่ละตัว ในท่อนาโนที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน รวมถึงเปลี่ยนแปลงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนด้วย
3. วิเคราะห์สมบัติความพรุนของถ่านกัมมันต์และท่อนาโนด้วยวิธีการดูดซับ ด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ มีเทน ด้วยการทดลองโดยเครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer
4. พัฒนาโปรแกรมเพื่อใช้ในการคำนวณการกระจายขนาดรูพรุนของถ่านกัมมันต์และท่อนาโน โดยอาศัยหลักการ Monte Carlo simulation และโปรแกรม MATLAB ในการเปรียบเทียบผลจากการทำแบบจำลองกับผลการทดลอง
5. พัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์จากข้อ 1—2 โดยการดัดแปลงโครงสร้างของของแข็งให้มีสิ่งแปลกปลอมหรือโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ จากนั้นทำการจำลองการดูดซับก๊าซเพื่อศึกษาถึงผลของสิ่งแปลกปลอมหรือโครงสร้างต่ออัตราการดูดซับก๊าซและพฤติกรรมการดูดซับที่เปลี่ยนไป
6. ทำการวิเคราะห์และเปรียบเทียบผลการจำลองกับการทดลองเพื่อหาวิธีการที่เหมาะสมในการเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับในถ่านกัมมันต์และท่อนาโน

3.1 การสร้างแบบจำลองคอมพิวเตอร์ด้วยวิธีการมอนติคาร์โล

หลักการ GRAND CANONICAL MONTE CARLO (GCMC) ถูกใช้ในการจำลองการดูดซับก๊าซภายในท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว และการดูดซับก๊าซในถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เพื่ออธิบายถึงปรากฏการณ์การดูดซับที่เกิดขึ้นภายในถ่านที่มีรูพรุน แบบจำลองที่ใช้ในการศึกษามีรายละเอียดดังนี้

3.1.1 รูปแบบของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน

ในงานวิจัยนี้คาร์บอนไดออกไซด์จะถูกจำลองให้มีโครงสร้างแบบเส้นตรงประกอบด้วยศูนย์กลางของแต่ละอะตอม 3 ศูนย์กลาง (3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule) ซึ่งเป็นแบบจำลองที่เสนอโดย Harris and Yung [1995] ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 สำหรับรูปร่างโมเลกุลของมีเทนที่ใช้ในการศึกษานี้มีลักษณะเป็นทรงกลมและไม่มีขั้ว ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลอง 1-center Lennard-Jones (LJ) สำหรับค่าพารามิเตอร์ของโมเลกุลของ CO₂ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 สำหรับมีเทนจะมีค่า $\sigma_{ij} = 3.73 \text{ \AA}$ และ $\varepsilon_{ij}/k = 148.0 \text{ K}$ พลังงานระหว่างของไหลสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการของ Lennard-Jones 12-6 [Do & Do, 2003] ดังนี้

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

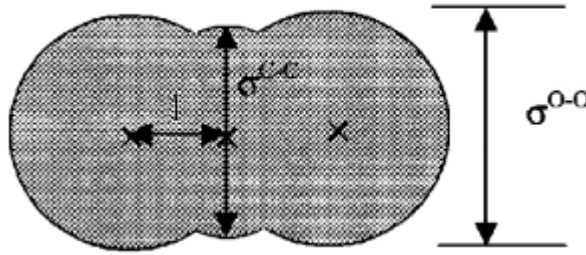
โดยที่ r_{ij} , σ_{ij} , ε_{ij} คือระยะห่างระหว่างศูนย์กลางของอะตอมทั้งสอง, เส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลในระยะที่ประทะ (collision diameter) และพลังงานศักย์ระหว่างโมเลกุลทั้งสอง (well depth of the interaction potential) ตามลำดับ และค่า k คือค่าคงที่ของโบลท์ซมานส์ (Boltzmann constant) นอกจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลทั้งสองแล้ว แรงกระทำระหว่างประจุในกรณีของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ยังสามารถคำนวณได้จากกฎของคูลอมบ์ โดยที่ q คือค่าความเป็นประจุของประจุบวกหรือลบบนโมเลกุล i และ j ที่กระทำต่อกัน

$$\varphi_{q^i q^j} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q^i q^j}{r_{ij}} \quad (2)$$

ในการศึกษาระยะทางที่ห่างกันเกินกว่า $5\sigma_{ff}$ เท่าของเส้นผ่านศูนย์กลางที่โมเลกุลทั้งสองประทะกัน ($5\sigma_{ff}$) ซึ่งคือค่า cut off radius ถูกนำมาใช้เพื่อลดเวลาในการคำนวณสำหรับการจำลองแรงกระทำระหว่างโมเลกุล โดยถือว่าถ้าระยะห่างระหว่างโมเลกุลเกินกว่าค่านี้แล้ว แรงกระทำระหว่างโมเลกุลทั้งสองมีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้ ในการจำลองจะทำการศึกษาการดูดซับตั้งแต่ที่ความดันต่ำจนถึงความดันสูงสุดที่ 20 MPa ส่วนการทดลองจะทำการดูดซับจนถึงความดันประมาณ 4 บาร์

ตาราง 1 ค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลองโมเลกุลของ CO₂

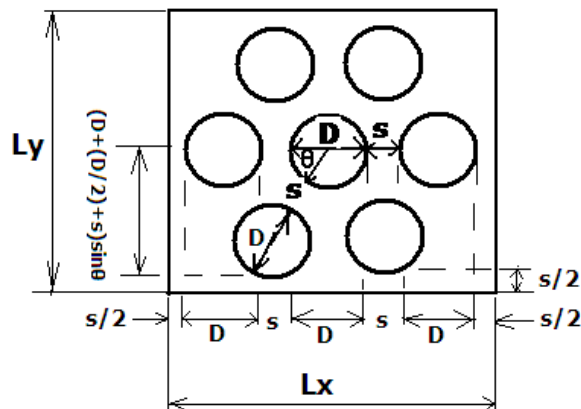
parameter	value	parameter	value
σ^{c-c}	2.757 Å	ε^{c-c}/k	28.129 K
σ^{o-o}	3.033 Å	ε^{o-o}/k	80.507 K
q^c	0.6512e	q^o	-0.3256e
λ^{c-o}	1.149 Å		



รูปที่ 1 รูปร่างของแบบจำลองคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองนี้ [Do & Do, 2003]

3.1.2 รูปแบบของมัดท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยว

การศึกษาโดยการสร้างแบบจำลองระดับโมเลกุล แบบจำลองของของแข็งและก๊าซนับเป็นสิ่งสำคัญ การจำลองหลายงานวิจัยได้เลือกใช้แบบจำลองของท่อนาโนคาร์บอนเป็นแบบท่อเดี่ยว [Wongkoblap, et al., 2009] แต่ในความเป็นจริงท่อนาโนคาร์บอนจะประกอบไปด้วยท่อหลากหลายขนาดและจัดเรียงตัวกันไม่เป็นระเบียบ แต่เพื่อความเหมาะสมต่อการศึกษาและง่ายต่อการอธิบายปรากฏการณ์การดูดซับก๊าซในท่อนาโนคาร์บอน จึงได้จำลองท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวเป็นรูปทรงกระบอกจำนวน 7 ท่อ โดยมีท่อหนึ่งอยู่ตรงกลางและอีก 6 ท่อรายล้อมตามตำแหน่งของรูปทรงหกเหลี่ยม (Hexagonal) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 1 ขนาดท่อที่ใช้ในการจำลองมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 9.5, 10.8, 13.6, 16.3 และ 19.0 Å และระยะห่างระหว่างผิวท่อ 4, 7 และ 10 Å ความยาวท่อ 50 Å ดังแสดงในรูปที่ 2 [Wongkoblap, et al., 2009]

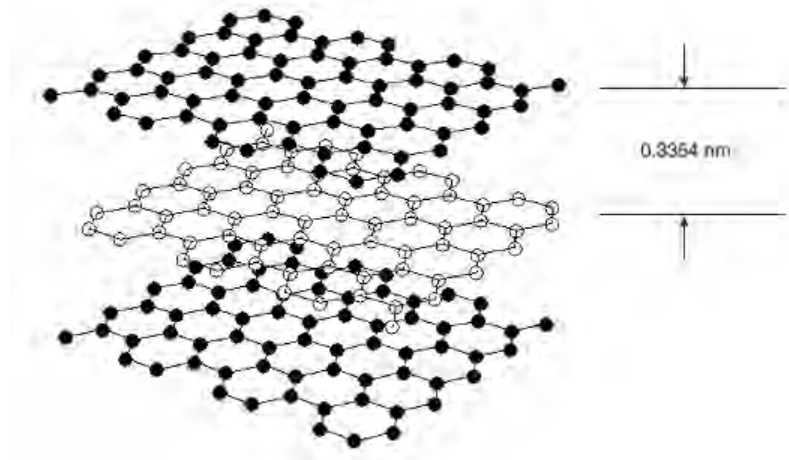


รูปที่ 2 แผนภาพของแบบจำลองท่อนาโนคาร์บอนผนังเดี่ยวที่ใช้ในการวิจัยนี้

3.1.3 แบบจำลองของถ่านกัมมันต์โดยใช้แบบจำลองแบบร่อง

แบบจำลองของถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดลองนี้ จะมีโครงสร้างเป็นแบบร่อง (slit-shape geometric structure) และมีความยาวจำกัด โดยจำลองให้ผนังทั้งสองของรูพรุนขนานกันหรือก็คือตั้งฉากกับแกน z โดยผนังแต่ละด้านจะมีโครงสร้างเป็นแผ่นแกรไฟต์จำนวน 3 แผ่นวางซ้อนกันไปตามแนวแกน z โดยมีระยะห่างระหว่างแผ่นแกรไฟต์เท่ากับ 0.3354 nm. แผ่นแกรไฟต์จะประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนซึ่งจัดเรียงตัวกันเป็นแบบวงแหวนอะโรมาติก (aromatic rings) โดยแต่ละวงแหวนจะประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนจำนวน 6 อะตอมและระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมเท่ากับ 0.142 nm. ขนาดความกว้างของรูพรุน (pore width) ก็คือ

ระยะห่างระหว่างจุดศูนย์กลางของคาร์บอนอะตอมที่อยู่ในแผ่นแกรไฟต์ชั้นในสุดของผนังแต่ละด้าน และใช้สัญลักษณ์ H แทนความกว้างของรูพรุนแบบร่องสำหรับการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ รูปที่ 3 แสดงแบบจำลองของผนังเพียงด้านเดียวของรูพรุนแบบร่องที่มีความยาวของผนังที่จำกัด



รูปที่ 3 แบบด้านข้างของผนังเพียงด้านเดียวของรูพรุนแบบร่องที่ใช้ในการทดลองนี้ (แสดงไว้เพียงหนึ่งในสี่ของความยาวทั้งหมดของผนังท่อ) [Wongkoblaph & Do, 2005]

ได้มีการรายงานไว้ว่าความยาวของแผ่นแกรไฟต์จะอยู่ในช่วง 2 – 7 nm. [Franklin, 1951] ดังนั้นในการศึกษาจึงได้จำลองให้ผนังท่อแบบร่องของถ่านกัมมันต์เป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสและความยาวเท่ากับ 6 nm. และได้ทำการจำลองขนาดของความกว้างของรูพรุนตั้งแต่ 0.6 ถึง 5 nm. สำหรับค่าพารามิเตอร์ของอะตอมของคาร์บอนที่ใช้คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนและค่าพลังงานต่ำสุดที่โมเลกุลอยู่ร่วมกันได้อย่างเสถียรซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.34 nm. และ 28K ตามลำดับ สมการที่ใช้ในการคำนวณหาพลังงานระหว่างก๊าซและอะตอมของคาร์บอนก็คือสมการที่ (1) โดยใช้กฎของ Lorentz-Berthelot สำหรับการหาค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์ทั้งสองระหว่างอะตอมของคาร์บอนและก๊าซ

3.1.4 วิธีการจำลองการดูดซับก๊าซด้วยคอมพิวเตอร์

Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) ensemble [Allen & Tildesley, 1987, Frenkel & Smit, 2002] นิยมใช้ในการจำลองการดูดซับ ทั้งนี้เนื่องจากสอดคล้องกับการดูดซับจริงในห้องปฏิบัติการ ซึ่งจะมีการกำหนดอุณหภูมิ ปริมาตรของระบบ และความดันหรือค่าศักย์เคมี (Chemical Potential) ของระบบ ซึ่งเมื่อถึงจุดสมดุลระหว่างเฟสก๊าซในระบบ (Bulk phase) และเฟสการดูดซับในรูพรุนของท่อนาโน (Adsorbed phase) ค่าศักย์เคมีทั้งสองเฟสจะมีค่าเท่ากัน ดังนั้นจึงสามารถหาไอโซเทิร์ม (isotherm) ของการดูดซับออกมาได้ ในการจำลองแต่ละจุดของไอโซเทิร์มจะถูกจำลองถึง 20000 รอบของ GCMC และแต่ละรอบของ GCMC จะประกอบไปด้วยการเคลื่อนที่แบบบิสระ (Random moves) ถึง 1000 ครั้งของโมเลกุล ทั้งการเปลี่ยนตำแหน่ง (Displacement move) การเติมโมเลกุลเข้าไปใหม่ (Insertion move) และการกำจัดโมเลกุลออก (Deletion move) ในสัดส่วนความน่าจะเป็นที่เท่าๆกัน แต่ละจุดของไอโซเทิร์มจะเริ่มจำลองตั้งแต่กล่องว่างเปล่าไม่มีโมเลกุลเลยจนกระทั่งถึงจุดสมดุลที่ซึ่งจำนวนโมเลกุลในกล่องจำลองไม่มีการเปลี่ยนแปลง

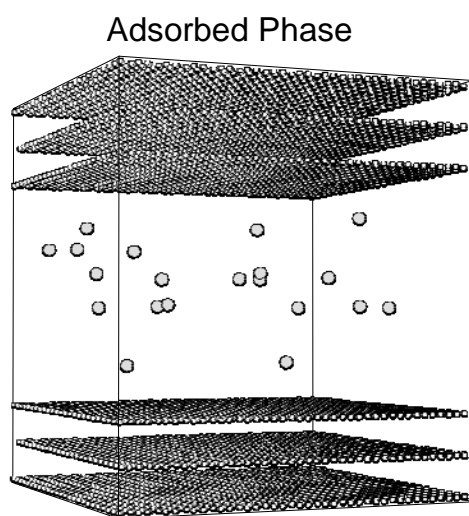
กล่องจำลอง (Simulation box) ที่ใช้ในการศึกษาการดูดซับก๊าซในท่อนาโนคาร์บอนจะมีลักษณะเป็นกล่องสี่เหลี่ยม ทั้งนี้กล่องสี่เหลี่ยมนี้จะขึ้นอยู่กับเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งความยาวในระนาบ x และแกน y หาได้จากสมการ

$$L_x = 3D + s \quad (3)$$

$$L_y = 2 \left[\left(\frac{3D}{2} + s \right) + \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right] + s \quad (4)$$

โดยที่ D คือขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนและ s คือระยะห่างระหว่างผิวท่อนาโนคาร์บอน

สำหรับกล่องจำลองของการดูดซับก๊าซในถ่านกัมมันต์จะมีลักษณะเป็นกล่องสี่เหลี่ยม โดยที่ด้านบนและด้านล่างของกล่องจำลองจะเป็นผนังของรูพรุนแบบร่องมีความยาวตามของด้านตามแกน x และ y เท่ากับ 6 nm. และความสูงของกล่องจำลองแปรเปลี่ยนไปตามขนาดความกว้างของรูพรุนดังแสดงไว้ในรูปที่ 4



รูปที่ 4 แบบกล่องจำลองของรูพรุนแบบร่องที่ใช้ในการทดลองนี้

สำหรับการดูดซับก๊าซในแบบจำลองถ่านที่มีรูพรุนจะคำนวณออกมาเป็นค่าความหนาแน่นของก๊าซที่ถูกดูดซับภายในรูพรุน (Pore density) เฉลี่ย ซึ่งนิยามไว้ว่าเป็นสัดส่วนของจำนวนอนุภาคหรือโมเลกุลภายในรูพรุนต่อปริมาตรของรูพรุน

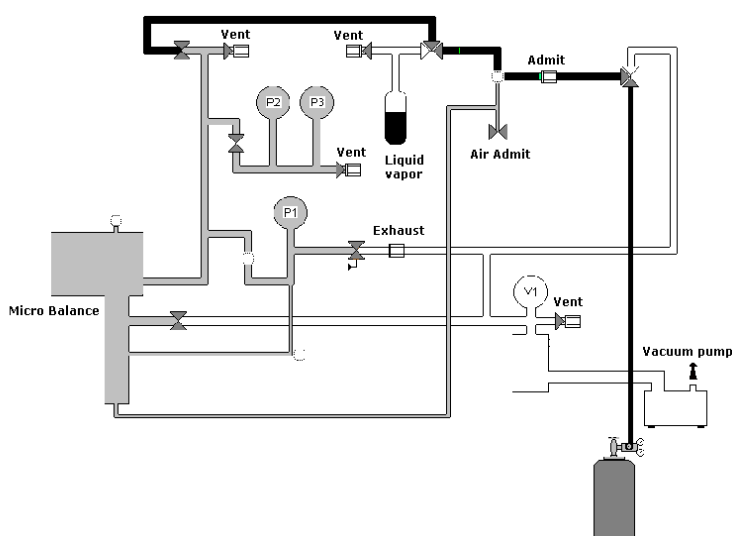
$$\rho = \frac{N_{\text{inside}}}{V_{\text{pore}}} \quad (5)$$

ซึ่ง $V_{\text{pore}} = 7\pi(R - \sigma_{ss})^2 L$ โดยที่ R คือรัศมีของท่อนาโนคาร์บอน σ_{ss} คือ collision diameter ของอะตอมคาร์บอนซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.34 นาโนเมตร และ L คือความยาวของท่อนาโน ในกรณีของแบบจำลองของถ่านกัมมันต์ $V_{\text{pore}} = L_x L_y (H - \sigma_{ss})$ โดยที่ L_x และ L_y คือความยาวของผนังท่อในแนวแกน x และ แกน y ตามลำดับ

3.2 วิธีการทดลองการดูดซับ

ท่อนาโนคาร์บอนที่ใช้ในการทดลองนี้ได้ซื้อจากบริษัท Chengdu Organic Chemicals ประเทศจีน สำหรับถ่านกัมมันต์ได้ซื้อจากบริษัท ซี. ไจแกนติก คาร์บอน จำกัด (C. Gigantitic Carbon co., Ltd.) และทำ

การสังเคราะห์ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการจากเมล็ดลำไย การทดลองการดูดซับก๊าซมีเทน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรือ ก๊าซผสมของก๊าซทั้งสองชนิด ในท่อนาโนคาร์บอนและถ่านกัมมันต์ได้ทำการทดลองโดยใช้เครื่อง Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) รุ่น IGA-002 ซึ่งเป็นเครื่องที่ซื้อจากบริษัท Hiden Analytical Ltd. จากประเทศอังกฤษ ก่อนทำการทดลองคาร์บอนจำนวน 0.2 กรัมจะถูกทำการอบแห้งเพื่อไล่ความชื้นและก๊าซที่ถูกดูดซับออก (outgassed) ที่อุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงจากนั้นจะถูกทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิที่จะใช้ในการทดลองการดูดซับ ในการศึกษครั้งนี้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 273 และ 300 K โดยคาร์บอนจะทำการดูดซับก๊าซที่ความดันตั้งแต่ 0 - 0.4 MPa โดยเครื่องจะทำการควบคุมการดูดซับโดยอัตโนมัติตามช่วงความดันที่กำหนดไว้ หลักการทำงานของเครื่อง IGA ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5



รูปที่ 5 แผนภาพแสดงการทำงานของเครื่อง IGA

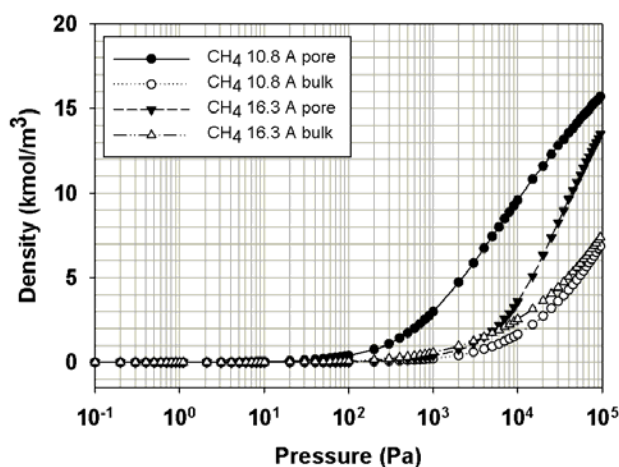
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในหัวข้อนี้จะเริ่มจากการนำเสนอการจำลองการดูดซับก๊าซมีเทนในมัดท่อนาโนคาร์บอน ด้วยคอมพิวเตอร์ก่อน โดยผลของขนาดท่อต่อการดูดซับก๊าซมีเทนในท่อนาโนที่อุณหภูมิ 273 K จะนำเสนอในหัวข้อที่ 4.1 จากนั้นในหัวข้อที่ 4.2 จะทำการวิเคราะห์ถึงผลของระยะห่างระหว่างผิวท่อต่อพฤติกรรมการดูดซับของก๊าซมีเทนในท่อนาโนคาร์บอน ที่อุณหภูมิ 273 K จากนั้นในหัวข้อที่ 4.3 จะทำการวิเคราะห์ผลการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอน และเปรียบเทียบผลกับการดูดซับก๊าซมีเทนในท่อนาโนเดียวกันและที่อุณหภูมิเดียวกัน การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์โดยแบบจำลองด้วยคอมพิวเตอร์จะแสดงผลไว้ในหัวข้อที่ 4.4 ส่วนหัวข้อที่ 4.5 จะกล่าวถึงการจำลองการดูดซับก๊าซมีเทนในถ่านกัมมันต์ ถัดมาหัวข้อที่ 4.6 เป็นผลจากการจำลองการดูดซับก๊าซในถ่านที่มีรูพรุนที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับก๊าซ ส่วนผลของสิ่งแปลกปลอมต่อการดูดซับก๊าซจะนำเสนอในหัวข้อที่ 4.7 สำหรับผลการทดลองการดูดซับในห้องปฏิบัติการจะถูกนำเสนอในหัวข้อที่ 4.8 โดยจะทำการเปรียบเทียบกับไอโซเทิร์มที่ได้จากการรวมผลของการจำลองการดูดซับ (combined isotherm) ว่าสอดคล้องกันอย่างไร

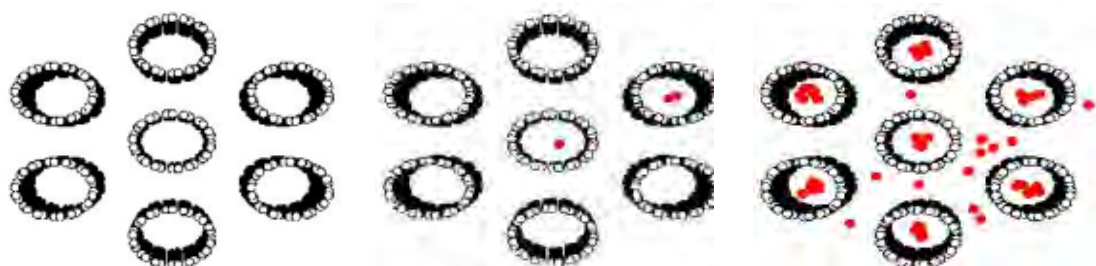
เพื่อหาการกระจายขนาดของท่อ (Pore Size Distribution: PSD) และในหัวข้อสุดท้ายหัวข้อที่ 4.9 จะแสดงผลการทดลองของการดูดซับก๊าซผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอน

4.1 ผลของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ ต่อการดูดซับก๊าซมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนโดยแบบจำลองการดูดซับ

จากการสังเกตไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซมีเทนภายในท่อนาโน (pore density) และภายนอกท่อนาโน รวมถึงช่องว่างระหว่างท่อ (Bulk density) สำหรับท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10.8 และ 16.3 Å (หรือ 1.08 และ 1.63 nm.) โดยที่ระยะห่างระหว่างท่อเท่ากันที่ 7 Å (0.7 nm.) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 6 พบว่าสำหรับท่อขนาด 10.8 Å (1.08 nm.) ที่ความดันต่ำ โมเลกุลของก๊าซจะเริ่มถูกดูดซับภายในท่อก่อนที่ความดัน 40 Pa ซึ่งเป็นการดูดซับเพื่อเรียงตัวเป็นชั้นที่หนึ่ง (Mono layering) แต่สำหรับท่อขนาด 16.3 Å (1.63 nm.) ก๊าซจะเริ่มถูกดูดซับภายในท่อที่ความดันประมาณ 2000 Pa ดังนั้นความดันเริ่มต้นดูดซับก๊าซมีเทนในท่อนาโนจะเพิ่มขึ้นตามขนาดท่อที่ใหญ่ขึ้น เมื่อความดันเพิ่มขึ้นการดูดซับก็จะมากขึ้นเมื่อการเรียงตัวในชั้นแรกเสร็จสิ้นก็จะเกิดการเรียงตัวของโมเลกุลในชั้นที่สอง ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของท่อ ซึ่งการเกิดปรากฏการณ์การจัดเรียงตัวของโมเลกุลจะสังเกตได้จากเส้นกราฟไอโซเทิร์มจะเพิ่มขึ้นช้าๆ เกือบเป็นแนวราบแต่ถ้าเส้นกราฟไอโซเทิร์มเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะมีควมชันมากจนเกือบเป็นเส้นตั้งขึ้นแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนชั้นการดูดซับ หรือเกิดการเปลี่ยนเฟสการดูดซับ (phase transition) เมื่อเพิ่มความดันขึ้นไปอีกจึงพบว่าการดูดซับในชั้นต่อไป และมีการดูดซับภายนอกท่อหรือช่องว่างระหว่างท่อตามมาด้วย จากข้อมูลดังกล่าวนี้การดูดซับสำหรับท่อขนาดเล็กเหมาะสมในการดูดซับก๊าซที่ความดันต่ำ มากกว่าท่อขนาดใหญ่ สำหรับในกรณีท่อที่มีรัศมีมากกว่าระยะห่างระหว่างท่อ เช่นในกรณีท่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.63 nm. (รัศมีเท่ากับ 0.815 nm. ระยะห่างระหว่างท่อ 0.7 nm.) พบว่าการดูดซับก๊าซมีเทนจะเริ่มเกิดที่ภายนอกท่อนก่อนเนื่องจากแรงกระทำระหว่างของแข็งและก๊าซที่ช่องว่างมากกว่าภายในท่อดังแสดงในรูปที่ 6 แต่ในขณะที่ท่อขนาดเล็กซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.08 nm. (รัศมีเท่ากับ 0.54 nm. ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าขนาดของช่องว่างระหว่างผิวท่อ) จะเกิดการดูดซับภายในท่อก่อน ดังแสดงไว้ใน snap shots ของรูปที่ 7 ซึ่งคล้ายกับการศึกษาการจำลองการดูดซับก๊าซอาร์กอนและไนโตรเจนในท่อนาโนคาร์บอน [Wongkoblap et al., 2009]



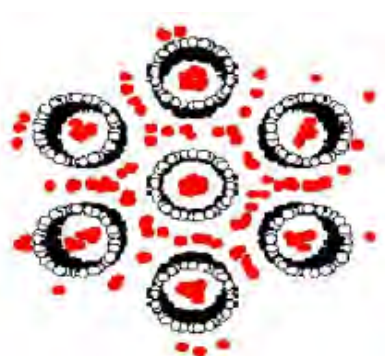
รูปที่ 6 ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซมีเทนภายในท่อและช่องว่างระหว่างผิวท่อที่อุณหภูมิ 273K ระยะห่างระหว่างผิวท่อ 0.7 nm. สำหรับท่อขนาด 1.08 nm. และ 1.63 nm.



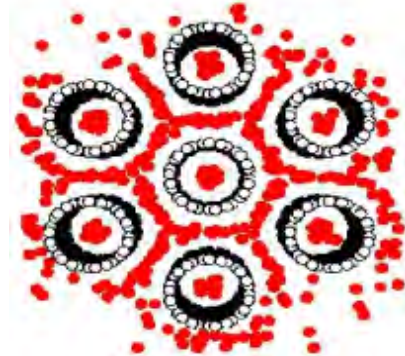
$D = 10.8 \text{ \AA}, s = 7 \text{ \AA}, P = 0.3 \text{ Pa}$

$D = 10.8 \text{ \AA}, s = 7 \text{ \AA}, P = 1 \text{ Pa}$

$D = 10.8 \text{ \AA}, s = 7 \text{ \AA}, P = 900 \text{ Pa}$



$D = 10.8 \text{ \AA}, s = 7 \text{ \AA}, P = 8,000 \text{ Pa}$



$D = 10.8 \text{ \AA}, s = 7 \text{ \AA}, P = 90,000 \text{ Pa}$

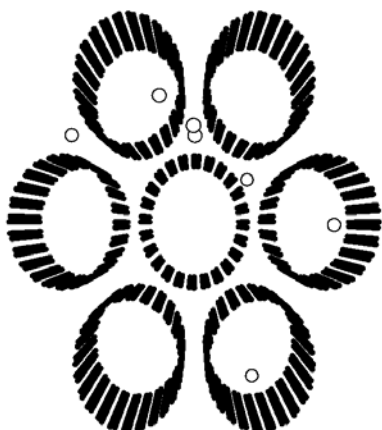
$D = 9.5 \text{ \AA}, s = 4 \text{ \AA}, P = 100 \text{ Pa}$



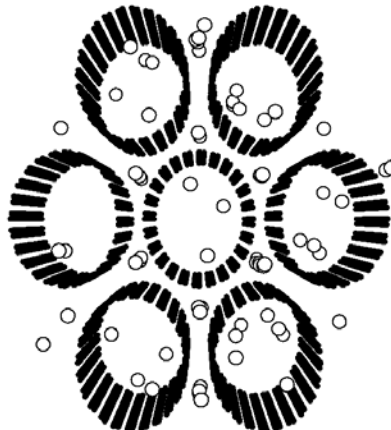
$D = 9.5 \text{ \AA}, s = 4 \text{ \AA}, P = 2000 \text{ Pa}$



$D = 16.3 \text{ \AA}, s = 4 \text{ \AA}, P = 100 \text{ Pa}$

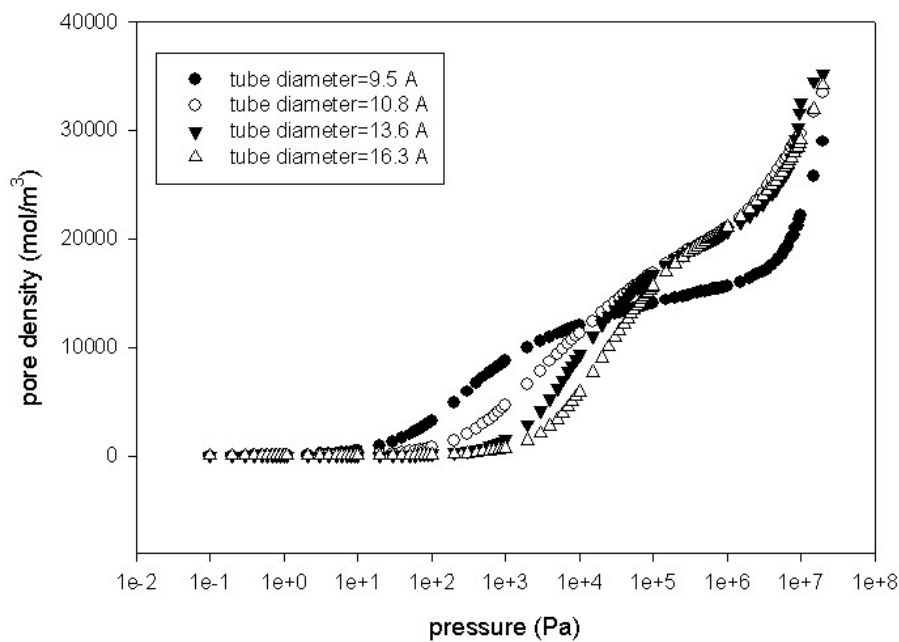


$D = 16.3 \text{ \AA}, s = 4 \text{ \AA}, P = 2000 \text{ Pa}$



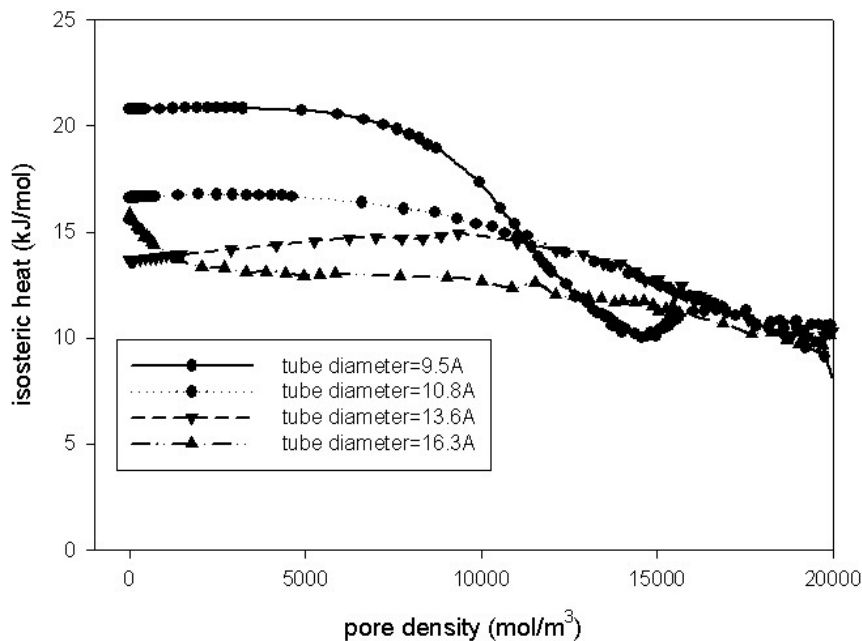
รูปที่ 7 Snap shots การดูดซับก๊าซมีเทนในท่อนาโนคาร์บอน

รูปที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการดูดซับภายในกับความดันในกราฟเซมิล็อก (semi-log scale) สำหรับท่อขนาดต่างๆ ที่ระยะห่างระหว่างผิวท่อเท่ากับ 0.4 nm. พบว่าความดันในการเริ่มต้นดูดซับในท่อขนาดเล็กจะต่ำกว่าท่อที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังได้กล่าวมาแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับโมเลกุลของคาร์บอนในท่อนาโนสำหรับท่อขนาดเล็กจะมากกว่าท่อขนาดใหญ่ ดังพบได้จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความร้อนของการดูดซับ หรือความร้อนไอโซสเทอริกกับความหนาแน่นภายในรูปที่ 9 ซึ่งพบว่าความร้อนของการดูดซับในท่อขนาดเล็กจะมีค่ามากกว่าความร้อนของการดูดซับในท่อขนาดใหญ่ ค่าความร้อนไอโซสเทอริกของท่อขนาด 9.5, 10.8 และ 13.6 Å จะมีลักษณะกราฟที่คล้ายกันกล่าวคือ ในช่วงที่ความหนาแน่นในรูปอยู่ในช่วงการจัดเรียงโมเลกุลชั้นแรก กราฟความร้อนจากการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆหรือค่อนข้างคงที่ เนื่องจากโมเลกุลของมีเทนถูกดูดซับภายในท่อ ก่อน จากนั้นความร้อนของการดูดซับจึงลดลงเนื่องจากการดูดซับภายในเพิ่มขึ้นและเริ่มมีการดูดซับภายนอกท่อเกิดขึ้นด้วย ต่างจากท่อขนาด 16.3 Å ซึ่งจะมีค่าความร้อนจากการดูดซับมากที่ความหนาแน่นในรูปต่ำซึ่งเป็นผลมาจากการดูดซับภายนอกท่อ ก่อน จากนั้นจึงลดลงเมื่อความหนาแน่นมากขึ้นและค่อนข้างคงที่ซึ่งจะมีลักษณะคล้ายกับการดูดซับภายในท่อของท่อขนาดเล็ก แสดงว่ามีโมเลกุลก๊าซมีเทนอยู่ภายนอกท่อทำให้ค่าความร้อนที่ได้ในช่วงแรกลดลงต่ำจนกระทั่งค่าความร้อนเริ่มคงที่แสดงว่าโมเลกุลก๊าซเริ่มเรียงตัวเป็นชั้นที่หนึ่งภายในท่อ



CH₄-compare tube diameter effect at tube wall distance=4 Å temperature=273K

รูปที่ 8 ไอโซเทิร์มของก๊าซมีเทนที่ระยะห่างระหว่างท่อ 0.4 nm. อุณหภูมิ 273K



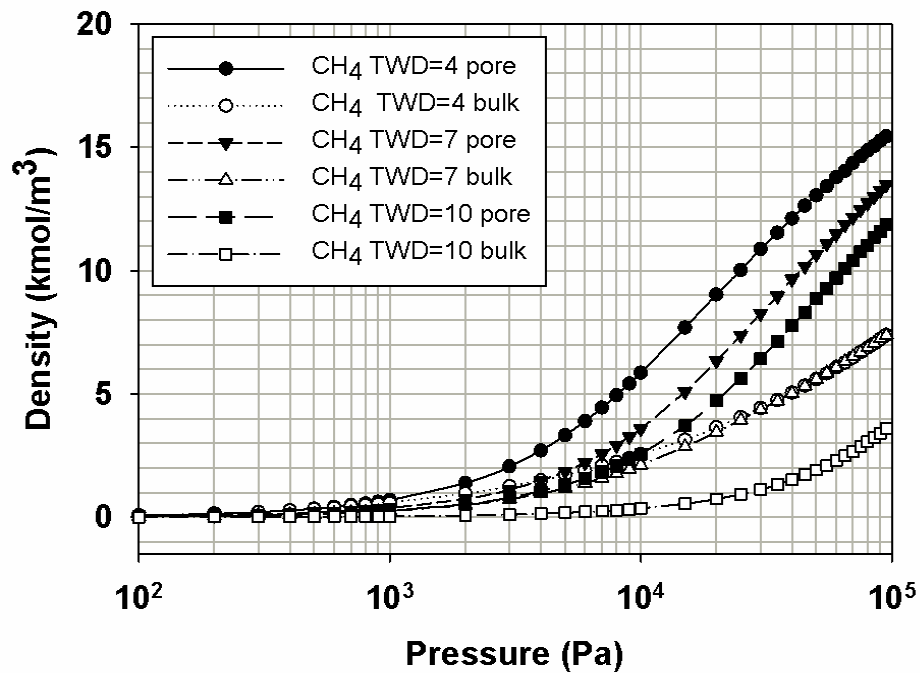
CH₄-compare tube diameter effect at tube wall distance=4 temperature=273K

รูปที่ 9 ความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับสำหรับท่อขนาดต่างๆ และระยะห่างระหว่างท่อ 0.4 nm. อุณหภูมิ 273K

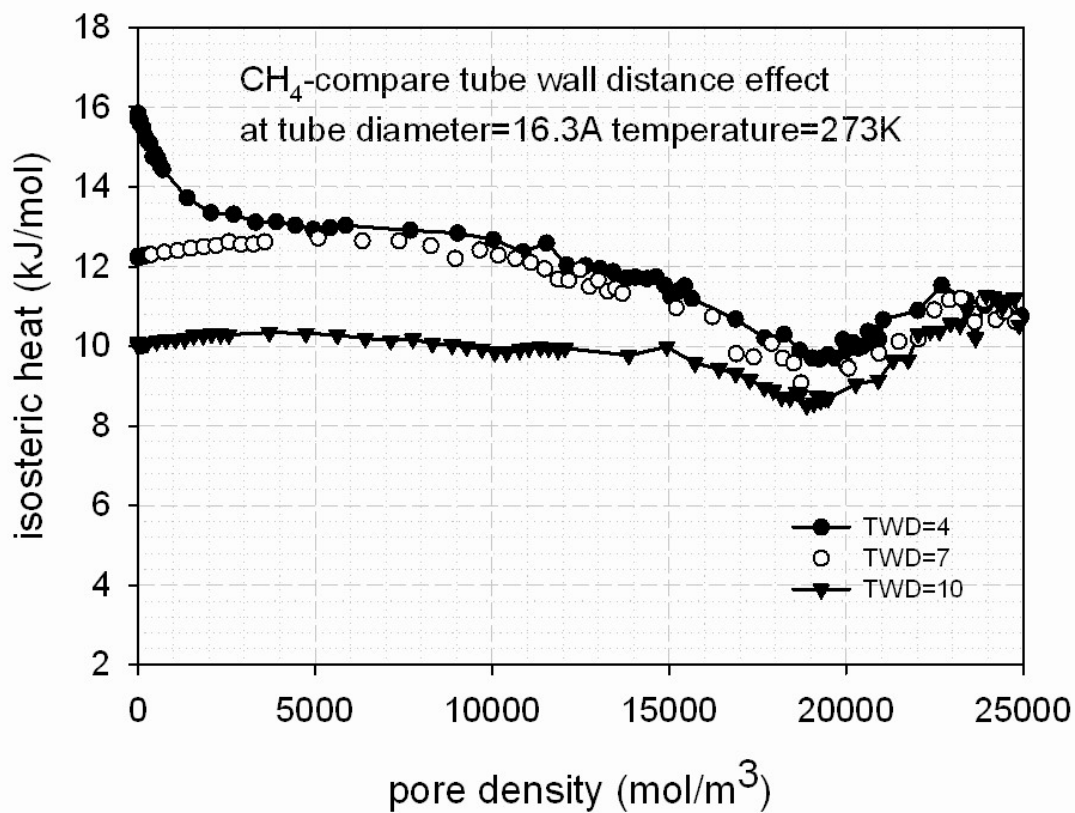
4.2 ผลของระยะห่างระหว่างผิวท่อต่อการดูดซับมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนโดยแบบจำลองการดูดซับ

หลังจากได้แสดงถึงผลของขนาดท่อต่อการดูดซับก๊าซมีเทนแล้ว ในการศึกษาในหัวข้อนี้จะทำการวิเคราะห์ถึงผลของระยะห่างระหว่างผิวท่อ ต่อการดูดซับก๊าซมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนสำหรับท่อที่มีขนาดเดียวกัน ท่อนาโนคาร์บอนที่ศึกษาในหัวข้อนี้ไม่มีสิ่งปนเปื้อนอยู่บนพื้นผิวของท่อ และไม่มีตำหนิที่ท่อนาโนคาร์บอน รูปที่ 10 เป็นกราฟไอโซเทิร์มแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นในรูพรุนกับความดัน สำหรับการดูดซับก๊าซมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 16.3 Å ที่อุณหภูมิ 273K โดยมีระยะห่างระหว่างผิวท่อต่างๆ กัน และรูปที่ 11 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนไอโซสเทอริกกับความหนาแน่นในรูพรุน จากการศึกษา พบว่า พฤติกรรมการดูดซับของก๊าซมีเทนในท่อขนาด 16.3 Å ที่ระยะห่างระหว่างท่อต่างๆ กัน จะมีพฤติกรรมคล้ายกัน แต่สิ่งที่สังเกตได้เพียงเล็กน้อยคือ การดูดซับจะเกิดขึ้นก่อนสำหรับระยะห่างระหว่างท่อที่น้อยกว่า และจะเริ่มดูดซับภายในท่อที่ความดันเพิ่มขึ้นเมื่อระยะห่างเพิ่มขึ้น เช่นที่ระยะห่างเท่ากับ 4 Å การดูดซับจะเริ่มที่ 100 Pa ในขณะที่เริ่มเกิดการดูดซับภายในท่อที่ความดัน 300 และ 800 Pa สำหรับระยะห่างระหว่างท่อเท่ากับ 7 และ 10 Å ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าการดูดซับของก๊าซมีเทนสำหรับระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å จะเกิดการดูดซับที่ภายนอกท่อก่อน เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างก๊าซกับคาร์บอนอะตอมที่ช่องว่างระหว่างท่อมีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างก๊าซกับคาร์บอนอะตอมภายในท่อ ดังพบได้จากค่าความร้อนของการดูดซับที่มีค่าสูงในช่วงแรกและลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้นและมีค่าใกล้เคียงกับความร้อนของการดูดซับสำหรับระยะห่างระหว่างท่อเท่ากับ 7 Å ดังแสดงในรูปที่ 11 และได้อธิบายไว้ในหัวข้อก่อนหน้านี้แล้ว อีกประการหนึ่งคือโมเลกุลของก๊าซมีเทนมีขนาด 3.73 Å โมเลกุลของก๊าซมีเทนจะเลือกที่อยู่ใกล้เคียงกับขนาดโมเลกุลซึ่งก็คือช่องแคบระหว่างท่อนาโนคาร์บอน ทำให้การดูดซับของมีเทนสำหรับท่อขนาด 16.3 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å จะเกิดการ

ดูดซับภายนอกท่อก่อน การศึกษาให้ผลสอดคล้องกับการศึกษาการจำลองการดูดซับอาร์กอนและไนโตรเจนใน
มัดท่อนาโนคาร์บอน [Wongkoblap et al., 2009]



รูปที่ 10 ไอโซเทิร์มของการดูดซับก๊าซมีเทนในท่อขนาด 16.3 Å ที่อุณหภูมิ 273 K สำหรับระยะห่างระหว่างผิวท่อต่างๆ กัน

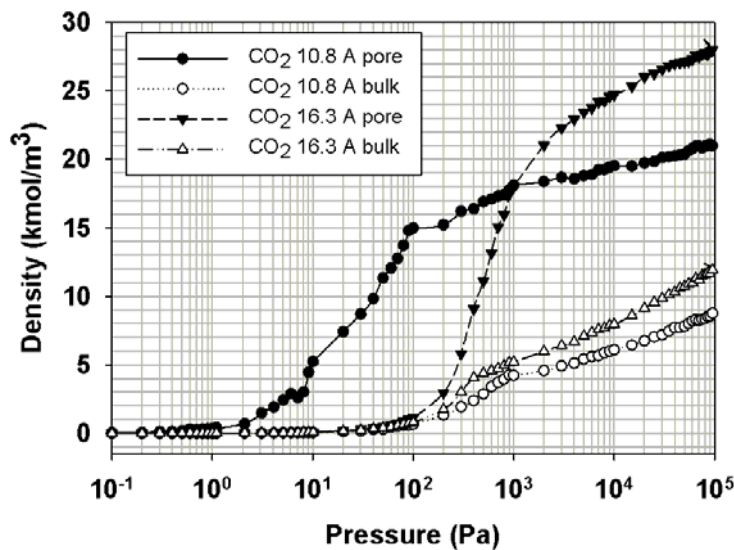


รูปที่ 11. ความร้อนไอโซสแตติกของการดูดซับสำหรับท่อขนาด 16.3 Å ที่อุณหภูมิ 273K และระยะห่างระหว่างผิวท่อต่างๆ กัน

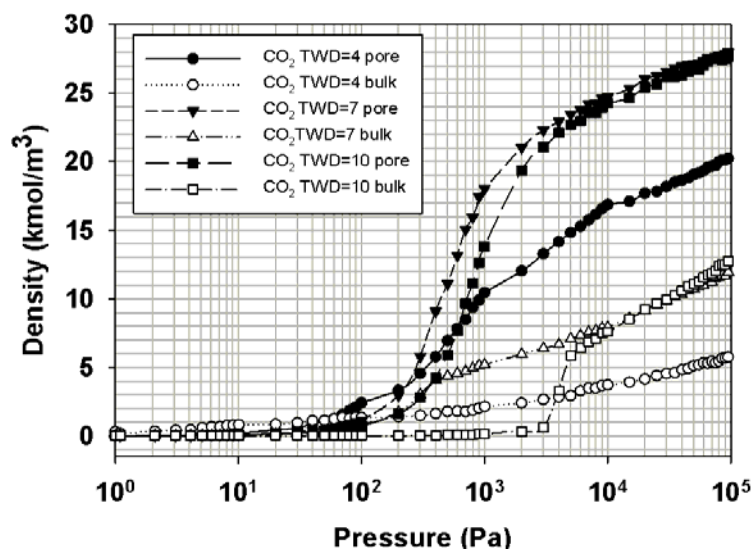
4.3 การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนโดยแบบจำลองการดูดซับ

ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ทั้งภายในท่อและภายนอกท่อสำหรับท่อนาโนคาร์บอนขนาด 10.8 และ 16.3 Å และระยะห่างระหว่างผิวท่อ 7 Å ได้แสดงไว้ในรูปที่ 12 จากรูปจะพบว่าก๊าซ CO_2 จะสามารถถูกดูดซับในท่อขนาดเล็กได้ดีกว่าท่อขนาดใหญ่ เนื่องจากท่อที่มีขนาดเล็กจะมีแรงกระทำระหว่างอนุภาคของของแข็งและก๊าซมากกว่าท่อที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้นจึงทำให้ท่อที่มีขนาดเล็กมีความสามารถในการดูดซับได้ดีกว่าท่อขนาดใหญ่ในกรณีที่มีระยะห่างระหว่างท่อเท่ากัน และการดูดซับเกิดขึ้นภายในท่อก่อนที่จะเกิดการดูดซับที่ด้านนอกของท่อซึ่งจะมีพฤติกรรมเหมือนกับการดูดซับของก๊าซมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนดังที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.1 แต่อย่างไรก็ตามพบว่าการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอน จะเกิดขึ้นได้มากกว่าก๊าซมีเทนสำหรับท่อขนาดเดียวกันและที่อุณหภูมิเดียวกัน

รูปที่ 13 แสดงไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อขนาด 16.3 Å โดยมีระยะห่างระหว่างท่อต่าง ๆ กัน (4, 7 และ 10 Å) ที่อุณหภูมิ 273K พบว่าถ้าระยะห่างระหว่างผิวน้อยจะเกิดการดูดซับได้เร็วกว่าท่อที่มีระยะห่างระหว่างผิวท่อมาก และการดูดซับมักเกิดขึ้นภายในท่อก่อนสำหรับท่อที่มีระยะห่างระหว่างผิวน้อยกว่า 10 Å ทั้งนี้เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ผิวท่อและโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ภายในท่อที่มีมากกว่า แรงดึงดูดระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ช่องว่างระหว่างผิวท่อกับโมเลกุลของก๊าซดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.2 ในขณะที่ถ้าระยะห่างระหว่างผิวท่อเท่ากับ 10 Å จะพบว่าสำหรับท่อขนาดใหญ่โมเลกุลของก๊าซจะดูดซับบริเวณช่องว่างระหว่างผิวก่อน จากนั้นจึงจะเกิดการดูดซับภายในท่อต่อไป ซึ่งพฤติกรรมการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนจะเหมือนกัน



รูปที่ 12 ไอโซเทิร์มของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนขนาด 10.8 และ 16.3 Å ที่อุณหภูมิ 273K และระยะห่างระหว่างผิว 7 Å

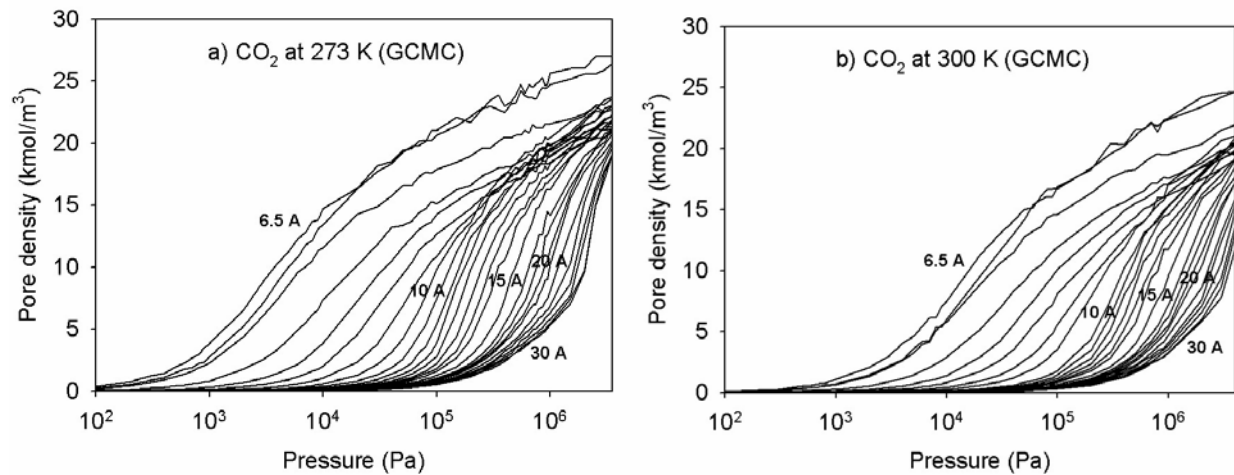


รูปที่ 13 ไอโซเทิร์มของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อขนาด 16.3 Å ที่อุณหภูมิ 273K สำหรับระยะห่างระหว่างผิวท่อต่างๆ กัน

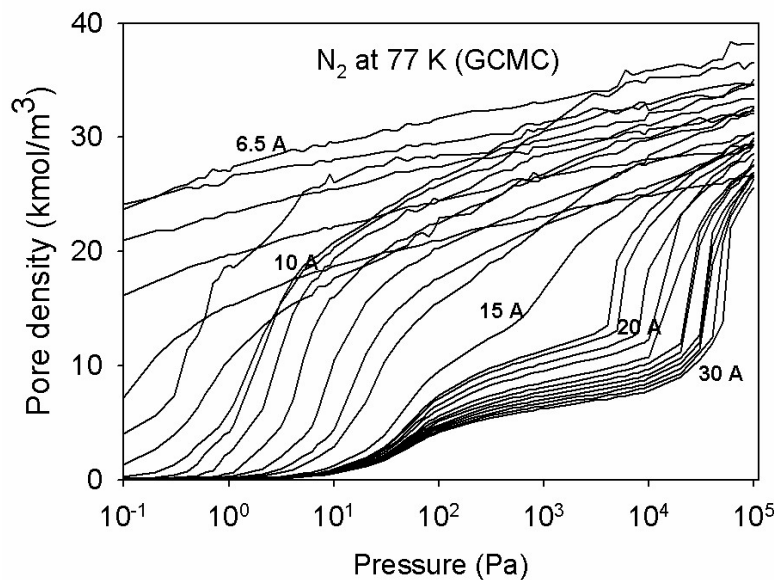
4.4 การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์โดยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเส้นกราฟไอโซเทิร์มที่ได้จากการจำลองการดูดซับก๊าซในรูพรุนขนาดต่างๆ กันตั้งแต่ 6.3 ถึง 30 Å และความดัน สำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 273 และ 300K ได้แสดงไว้ในรูปที่ 14 ในขณะที่เส้นไอโซเทิร์มที่ได้จากแบบจำลองสำหรับก๊าซไนโตรเจนที่ 77K ได้แสดงไว้ในรูปที่ 15 โดยจำลองการดูดซับที่ความดันต่ำๆ จนกระทั่งถึงความดันอิ่มตัวโดยวิธีการมันติคาร์โล และ snapshots ของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือไนโตรเจนในรูพรุนที่มีความดันต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 16 เพื่อที่จะได้ศึกษาถึงพฤติกรรมของการดูดซับที่แตกต่างกันในรูพรุนขนาดต่างๆ จากการทดลองด้วยแบบจำลองพบว่า การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนแบบร่องจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเนื่องจากปรากฏการณ์การค่อยๆ เติบโตภายในรูพรุน (pore filling) เป็นขั้นเดียวสำหรับรูพรุนที่มีขนาดความกว้างน้อยกว่า 8.5 Å และพบว่าความสามารถในการดูดซับสูงสุดจะมีค่าลดลงตามขนาดความกว้างของรูพรุนที่เพิ่มขึ้น และพบว่าความสามารถในการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะมากที่สุดที่รูพรุนที่กว้าง 6.3 Å เนื่องจากโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถจัดเรียงตัวเป็นชั้นเดียวได้อย่างพอดีโดยไม่มีช่องว่างระหว่างผิวของรูพรุนกับโมเลกุลของก๊าซ (tightly fit inside the pore as a single layer) สำหรับรูพรุนที่มีความกว้างมากกว่า 8.5 Å โมเลกุลของก๊าซจะเรียงตัวไปตามความยาวของผิวท่อเมื่อการจัดเรียงตัวชั้นแรกเสร็จ การจัดเรียงตัวชั้นถัดไปก็จะเริ่มขึ้น สำหรับท่อที่มีขนาดความกว้างของรูพรุนใหญ่ตั้งแต่ 20 ถึง 27 Å จะพบว่าเส้นกราฟไอโซเทิร์มจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นในช่วงแรกเนื่องจากการจัดเรียงตัวชั้นแรกตั้งได้อธิบายไว้ จากนั้นจะพบว่าเส้นกราฟเกิดการเปลี่ยนแปลงความชันอย่างรวดเร็วเนื่องจากเกิดปรากฏการณ์การเติมเต็มในรูพรุนที่มีความดันสูงๆ จากการทดลองพบว่าการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อที่มีขนาดความกว้างของรูพรุนขนาดนี้จะไม่เกิดปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุน ซึ่งจะแตกต่างจากที่พบในการดูดซับด้วยแบบจำลองโมเลกุลเดี่ยวเช่นของ มีเทน อาร์กอน หรือไนโตรเจน ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ในการ

จำลองนี้มีจุดศูนย์กลางอะตอมสามจุด จึงทำให้การจัดเรียงตัวภายในรูพรุนไม่แน่นพอ แต่ถ้าขนาดความกว้างของรูพรุนมากขึ้นเป็น 28 ถึง 30 Å ปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุนก็สามารถเกิดขึ้นได้



รูปที่ 14 ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองรูพรุนแบบร่องขนาดต่างๆ ที่ 273 และ 303K

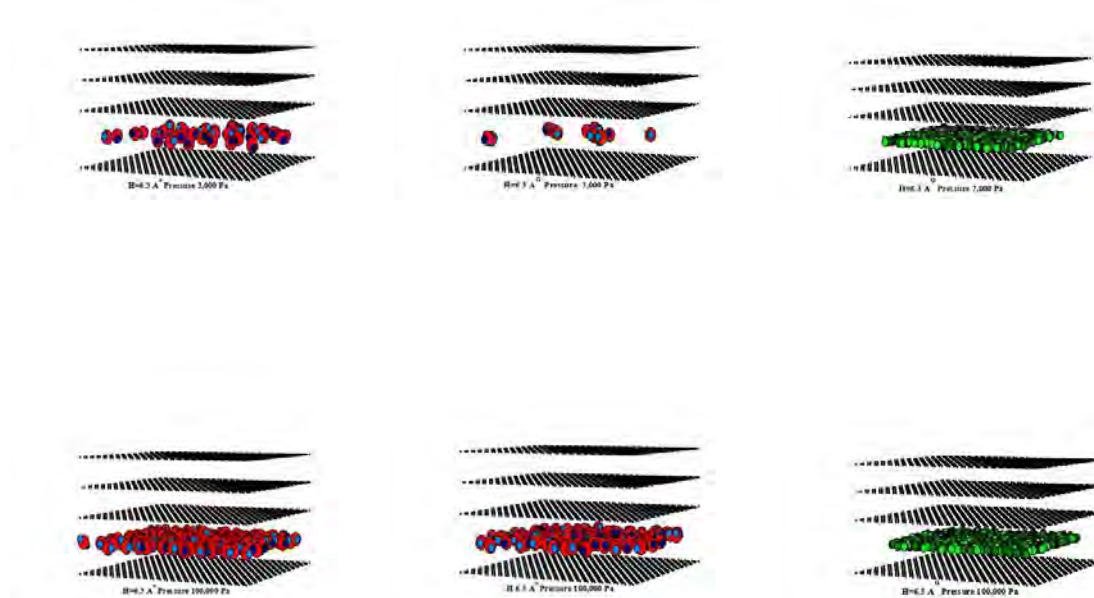


รูปที่ 15 ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซไนโตรเจนในแบบจำลองรูพรุนแบบร่องขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 77K

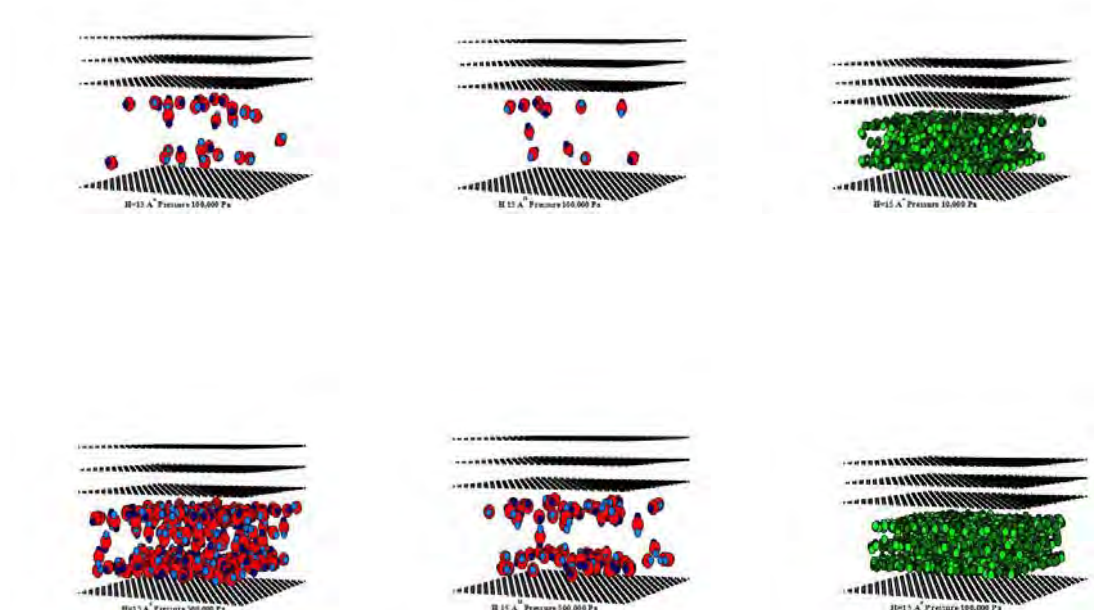
การดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 77K จะมีพฤติกรรมคล้ายกันกับคาร์บอนไดออกไซด์ เพียงแต่จะพบว่าปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุนสามารถสังเกตได้ในรูพรุนที่มีความกว้างมากกว่า 17 Å ขึ้นไป ดังแสดงในรูปที่ 14 ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่ต่างกันของไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ดังที่ได้ อธิบายไว้ก่อนหน้านี้แล้ว

รูปที่ 16 แสดงถึง Snapshots ของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองท่อแบบร่องขนาดความกว้าง 6.3, 15 และ 30 Å ที่อุณหภูมิ 273 และ 300K และการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ 77K ที่ความดันต่างๆ จากรูปวงกลมสีดำแสดงถึงอะตอมของคาร์บอนของแผ่นแกรไฟต์ซึ่งประกอบเป็นผนังท่อแบบร่อง ซึ่งแสดงไว้แค่แกรไฟต์เพียงชั้นเดียวเพื่อให้ดูได้ง่ายขึ้น วงกลมสีแดงแทนอะตอมของคาร์บอนสำหรับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ส่วนวงกลมสีน้ำเงินเล็กแทนอะตอมของออกซิเจนของคาร์บอนไดออกไซด์ สำหรับวงกลมสีเขียวใช้แทนโมเลกุลของไนโตรเจน จากรูปจะพบว่าจำนวนชั้นของโมเลกุลในท่อความกว้างขนาด

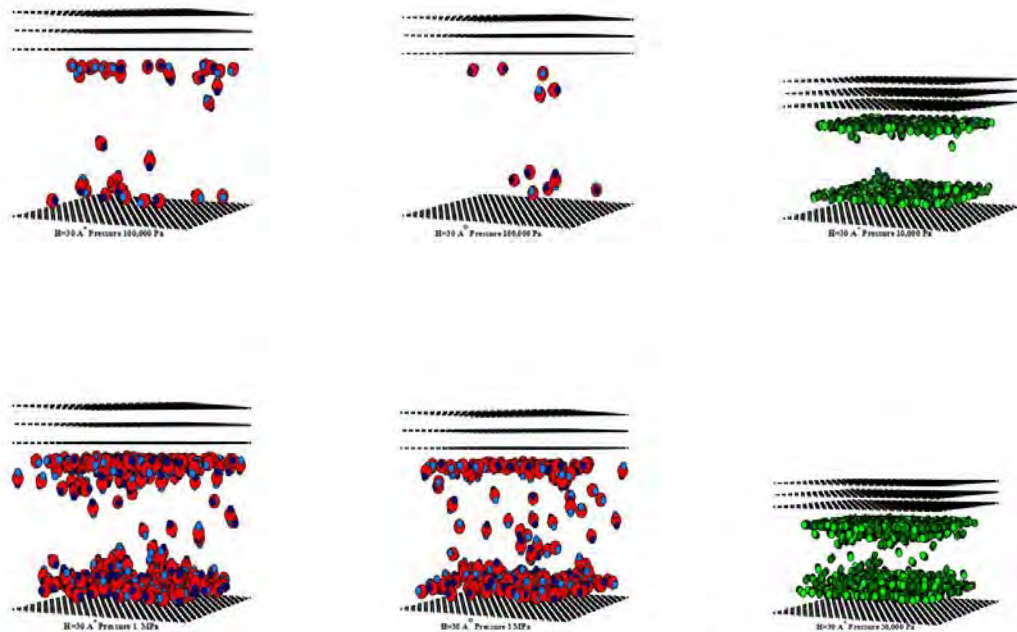
6.3, 15 และ 30 Å จะมีจำนวน 1, 4 และ 8 ชั้นตามลำดับ สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์อาจจะสังเกตเห็นชั้นโมเลกุลไม่ชัดเจนนัก ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลของ CO₂ สามารถหมุนได้หลายทิศทางนั่นเอง



รูปที่ 16a Snapshots ของ CO₂ ที่ 273 และ 300K และ N₂ ที่ 77K ในแบบจำลองท่อแบบร่องขนาดความกว้าง 6.3 Å ที่ความดันต่างๆ



รูปที่ 16b Snapshots ของ CO₂ ที่ 273 และ 300K และ N₂ ที่ 77K ในแบบจำลองท่อแบบร่องขนาดความกว้าง 15 Å ที่ความดันต่างๆ



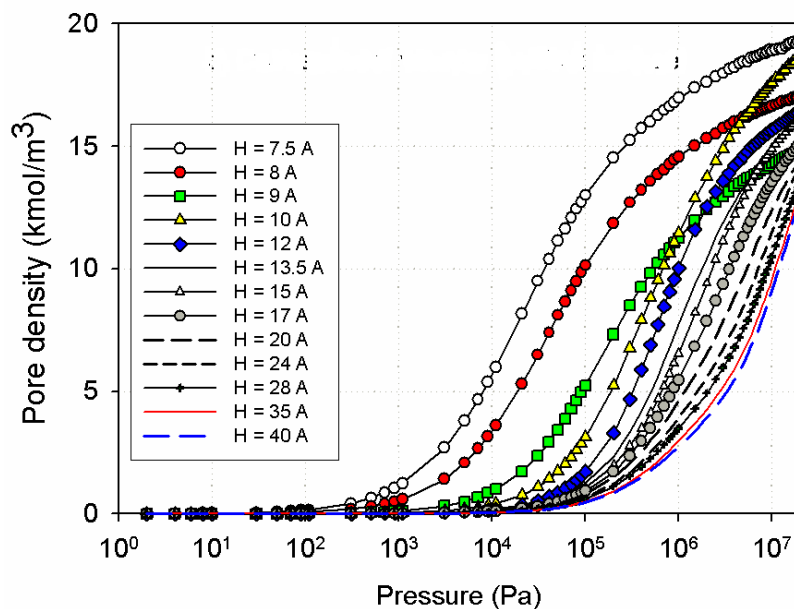
รูปที่ 16c Snapshots ของ CO_2 ที่ 273 และ 300K และ N_2 ที่ 77K ในแบบจำลองท่อแบบร่องขนาดความกว้าง 30 Å ที่ความดันต่างๆ

จากภาพจะพบว่าพฤติกรรมการดูดซับในท่อแต่ละขนาดจะคล้ายๆกัน กล่าวคือการดูดซับที่ความดันต่ำ โมเลกุลของก๊าซจะเริ่มจัดเรียงเป็นชั้นๆ จำนวนสองชั้นโดยแต่ละชั้นจะดูดซับถัดมาจากผนังท่อทั้งสอง ยกเว้นในกรณี 6.3 Å ซึ่งมีการจัดเรียงตัวเพียงชั้นเดียว ทั้งนี้เนื่องจากแรงกระทำที่ค่อนข้างมากระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับผนังท่อ เมื่อความดันเพิ่มขึ้น การจัดเรียงตัวของชั้นโมเลกุลของก๊าซก็จะสมบูรณ์ จากนั้นก็จะเกิดการดูดซับโมเลกุลของก๊าซจากด้านในของแกนกลางท่อออกมายังด้านปลายของผนังท่อ สำหรับท่อที่มีความกว้างมากๆ จะพบว่ามี meniscus เกิดขึ้นที่ปลายท่อและรูปร่างของ meniscus จะเริ่มจากรูปทรงเป็นทรงกระบอกแล้วจึงค่อยๆมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางลดลงเรื่อยๆตามความดัน จนกระทั่งมีรูปร่างแบนราบเสมอปลายท่อ เมื่อความดันมีค่าใกล้เคียงกับความดันไอ ปรากฏการณ์การเกิด meniscus จะไม่พบในแบบจำลองที่มีความยาวแบบไม่จำกัด (Infinite pores) [Wongkoblap et al., 2005]

4.5 การดูดซับก๊าซมีเทนในถ่านกัมมันต์โดยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับก๊าซมีเทนในแบบจำลองรูพรุนแบบร่องกับความดัน ที่อุณหภูมิ 273K สำหรับความกว้างของรูพรุนขนาดต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 17 จากกราฟจะพบว่ารูปร่างของกราฟจะมีลักษณะเดียวกัน (monotonic pattern) โดยลักษณะของกราฟการดูดซับจะเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องตามความดันที่เพิ่มขึ้น สำหรับรูพรุนขนาดเล็กการดูดซับจะเริ่มเกิดขึ้นที่ความดันต่ำจากนั้นจะเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องจนถึงความดันสูงสุดที่ใช้ในการจำลอง เนื่องจากปรากฏการณ์การก่อตัวเป็นชั้นโมเลกุลชั้นเดียวในรูพรุนขนาดเล็ก และเมื่อขนาดของรูพรุนใหญ่ขึ้นจะพบว่า การดูดซับจะเริ่มเกิดขึ้นที่ความ

ดันสูงขึ้นตามขนาดของรูพรุนที่เพิ่มขึ้น และความหนาแน่นของการดูดซับที่ความดันสูงสุดจะน้อยกว่าในกรณีของรูพรุนขนาดเล็ก ทั้งนี้เนื่องจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลก๊าซในรูพรุนขนาดใหญ่ไม่สามารถอัดแน่นพอทำให้เกิดช่องว่างระหว่างโมเลกุลตรงกลางที่มากขึ้นด้วย (packing effect) อย่างไรก็ตามพบว่าที่ขนาดความกว้างของรูพรุนขนาด 1.0 nm. การดูดซับจะเริ่มตันจะเกิดขึ้นที่ความดันสูงกว่ารูพรุนขนาด 0.9 nm. แต่เมื่อความดันมากกว่า 0.1 MPa แล้วกลับพบว่าความหนาแน่นของการดูดซับจะเพิ่มขึ้นมากกว่าค่าของรูพรุนขนาด 0.9 nm. และความหนาแน่นของการดูดซับที่ความดันสูงสุด จะมีค่ามากกว่ารูพรุนที่มีความกว้าง 0.9 nm. ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าด้วย ทั้งนี้เนื่องจากที่รูพรุนขนาด 1.0 nm. โมเลกุลของก๊าซสามารถอัดแน่นได้จำนวนสองชั้นพอดี ทำให้ไม่มีช่องว่างระหว่างโมเลกุล อย่างไรก็ตามปริมาณการดูดซับก๊าซมีเทนในรูพรุนแบบร่องสำหรับความกว้างขนาดเท่ากันและที่อุณหภูมิเดียวกันที่ 273K พบว่าจะมีค่าน้อยกว่าปริมาณการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) ของมีเทนมีค่าสูงกว่าค่าอุณหภูมิวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งที่อุณหภูมิ 273K เป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของมีเทน ดังนั้นจึงไม่พบปรากฏการณ์การควบแน่นในรูพรุนเกิดขึ้นสำหรับการดูดซับก๊าซมีเทน

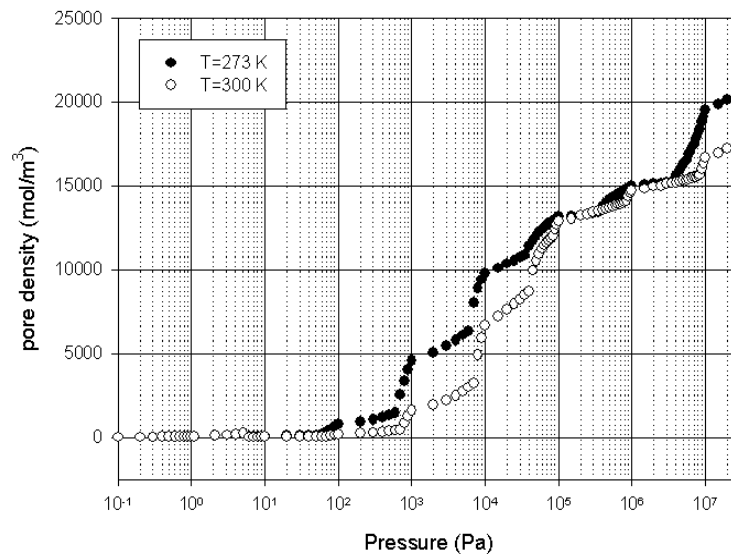


รูปที่ 17 ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซมีเทนในแบบจำลองรูพรุนแบบร่องขนาดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 273K

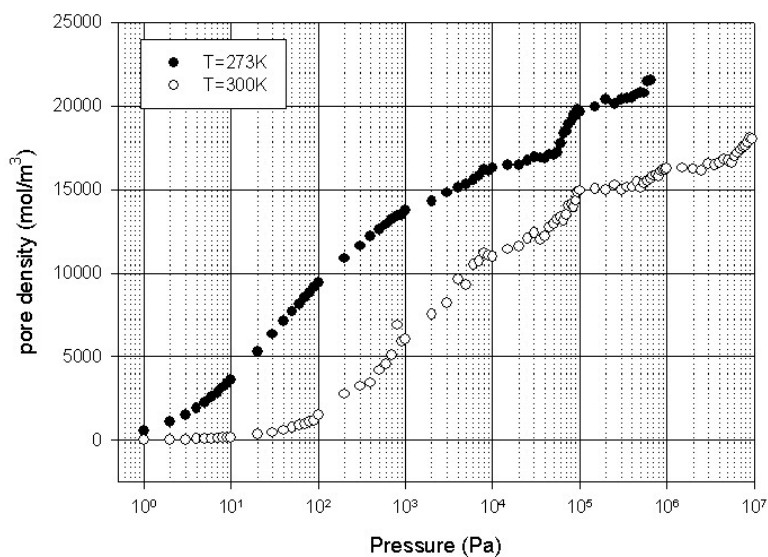
4.6 ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับก๊าซในรูพรุนของถ่านโดยแบบจำลองการดูดซับ

ผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับก๊าซมีเทน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนขนาด 9.5 Å และระยะห่างระหว่างผิวท่อเท่ากับ 4 Å ที่อุณหภูมิ 273 และ 300K ได้แสดงไว้ในรูปที่ 18 และ 19 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาที่ความดันเท่ากันพบว่าที่อุณหภูมิ 273K มีการดูดซับได้มากกว่าที่อุณหภูมิ 300K โดยดูจากความหนาแน่นที่ได้จากการดูดซับซึ่งที่ 273K จะมีค่าความหนาแน่นในการดูดซับมากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการดูดซับมีเทนในมัดท่อนาโนคาร์บอนเป็นการดูดซับทางกายภาพและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลงการดูดซับก็จะมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองในห้องปฏิบัติการ [Wongkoblap et

al., 2008]. จากการจำลองการดูดซับโดยคอมพิวเตอร์พบว่าอุณหภูมิจะส่งผลต่อปริมาณการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าการดูดซับของก๊าซมีเทน



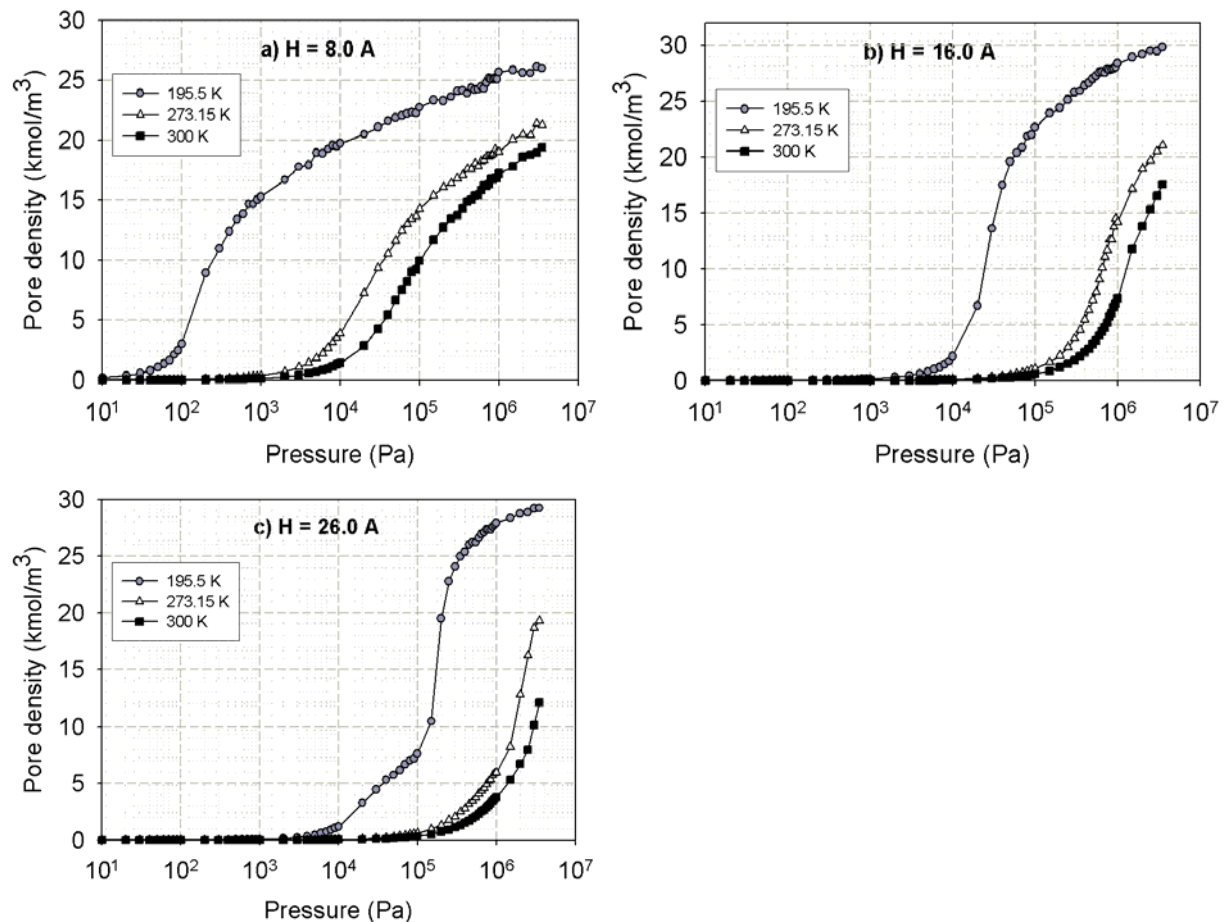
รูปที่ 18 ไอโซเทิร์มของการดูดซับก๊าซมีเทนในท่อขนาด 9.5 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน



รูปที่ 19 ไอโซเทิร์มของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อขนาด 9.5 Å และระยะห่างระหว่างท่อ 4 Å ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

สำหรับในกรณีของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน (195.5, 273 และ 300K) ในแบบจำลองรูพรุนขนาดความกว้าง 8, 16 และ 26 Å ได้แสดงไว้ในรูปที่ 20 พฤติกรรมของการดูดซับของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 และ 300K ที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.4 ก็สามารถพบได้เช่นกันสำหรับการดูดซับที่อุณหภูมิ 195.5K ซึ่งก็จะพบว่าผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับก๊าซในรูพรุนแบบรังกี้จะให้ผลไปในทิศทางเดียวกันกับการดูดซับก๊าซในท่อนาโนคาร์บอน กล่าวคือการดูดซับจะมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิ

สูงขึ้นสำหรับท่อที่มีขนาดเดียวกัน เนื่องจากการดูดซับทางกายภาพจะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการดูดซับจึงเกิดขึ้นได้น้อยลง

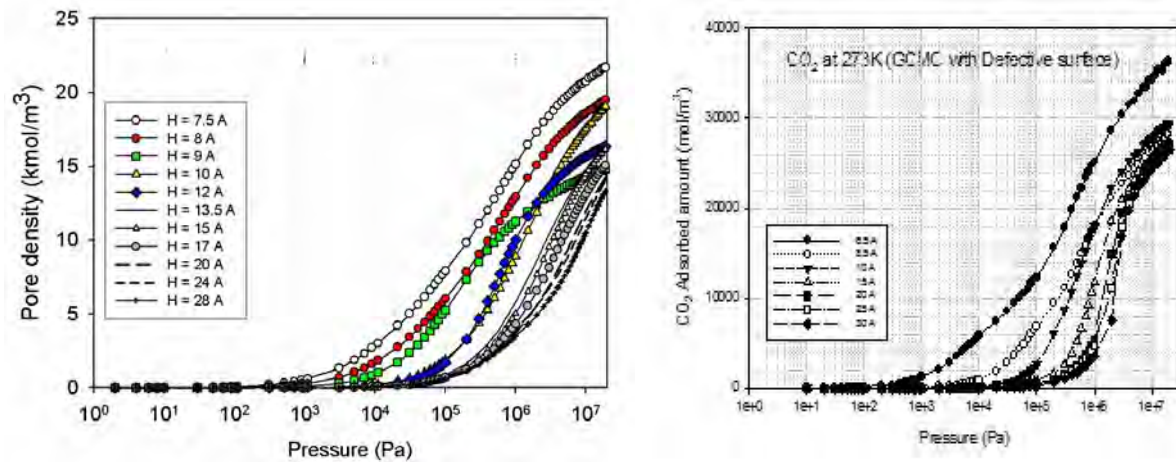


รูปที่ 20 ไอโซเทิร์มของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในรูพรุนแบบร่องขนาดความกว้าง 8 (a), 16 (b) และ 26 Å° (c) ที่อุณหภูมิต่างๆกัน

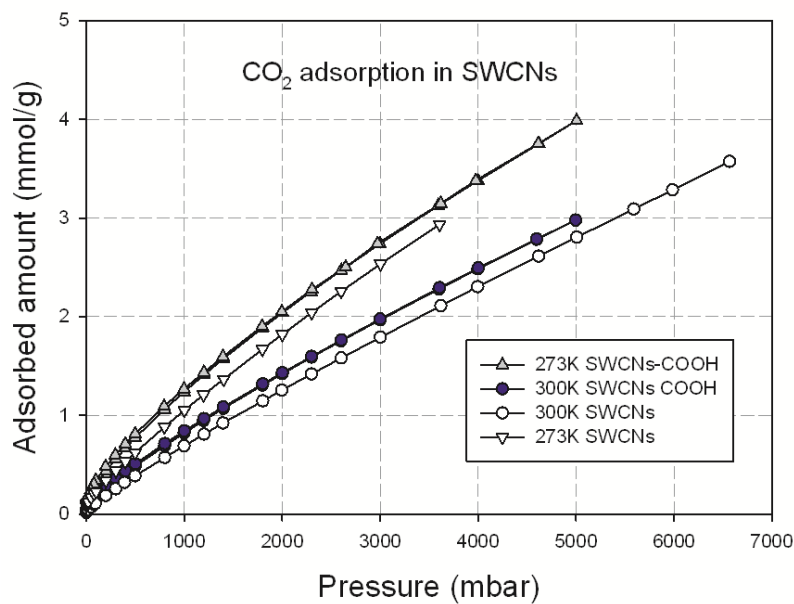
4.7 ผลของสิ่งแปลกปลอมบนผิวถ่านต่อการดูดซับก๊าซ

หลังจากได้เห็นผลการจำลองการดูดซับก๊าซบนพื้นผิวที่สมบูรณ์ของรูพรุนของถ่านด้วยคอมพิวเตอร์มาแล้ว ในหัวข้อนี้จะเป็นการศึกษาการดูดซับก๊าซบนพื้นผิวที่มีสิ่งแปลกปลอมของรูพรุนของถ่านที่อุณหภูมิ 273K ซึ่งได้แสดงไว้ในรูปที่ 21 ลักษณะเส้นกราฟไอโซเทิร์มการดูดซับบนพื้นผิวที่มีสิ่งแปลกปลอมในที่นี้คือพื้นผิวที่มีการฉีกขาดเป็นหลุม จะมีลักษณะคล้ายๆกับไอโซเทิร์มของการดูดซับบนพื้นผิวที่สมบูรณ์ (ซึ่งได้แสดงไว้แล้วในรูปที่ 14 และ 17) แต่การดูดซับบนพื้นผิวที่มีสิ่งแปลกปลอมจะเกิดขึ้นที่ความดันต่ำกว่าการดูดซับบนพื้นผิวที่สมบูรณ์ จนกระทั่งถึงความดันที่ 0.1 MPa การดูดซับบนพื้นผิวที่สมบูรณ์จึงจะกลับมามีค่ามากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากการดูดซับของโมเลกุลของก๊าซจะเริ่มตั้งแต่ที่สิ่งแปลกปลอมซึ่งจะมีพลังงานศักย์ของการดึงดูดระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับสิ่งแปลกปลอมมากกว่า จากนั้นเมื่อการดูดซับบริเวณดังกล่าวเต็มแล้วก็จะเกิดการดูดซับระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับอะตอมของคาร์บอนของพื้นผิวถ่านต่อไป นั่นก็คือผลของความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิว (surface heterogeneity) ต่อการดูดซับ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความหนาแน่นของโมเลกุลต่อปริมาตรของรูพรุนที่ความดันสูงสุดที่ใช้ในการจำลองการดูดซับ สำหรับพื้นผิวที่มีสิ่งแปลกปลอมจะ

มีค่ามากกว่าการดูดซับสำหรับพื้นผิวที่สมบูรณ์ ทั้งนี้เนื่องจากปริมาตรที่เพิ่มขึ้นทำให้การอัดแน่นหรือการดูดซับของจำนวนโมเลกุลของก๊าซมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 21 ไอโซเทิร์มของการดูดซับก๊าซมีเทน (ซ้าย) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (ขวา) ในรูพรุนแบบร่องที่พื้นผิวมีสิ่งแปลกปลอมสำหรับขนาดความกว้างต่างๆกันที่อุณหภูมิ 273K



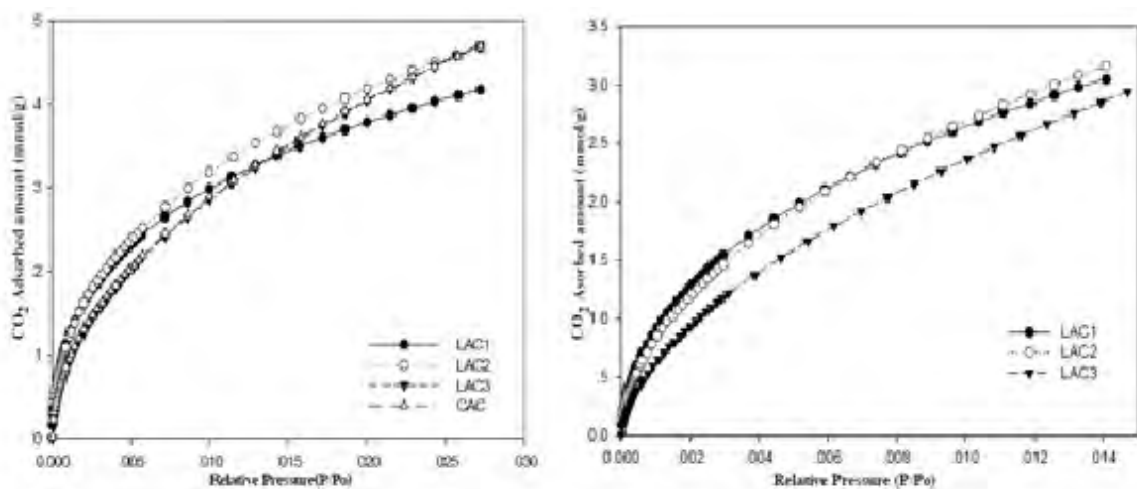
รูปที่ 22 ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในท่อนาโนคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันของอะซิดิกบนพื้นผิวที่อุณหภูมิ 273 และ 300K

ผลของสิ่งแปลกปลอมบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนต่อการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 22 จากรูปจะพบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันท่อที่มีหมู่ฟังก์ชันจะเริ่มดูดซับก๊าซได้ที่มีความดันต่ำกว่าท่อที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน ทั้งนี้เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับหมู่ฟังก์ชันที่มีมากกว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของก๊าซกับอะตอมของคาร์บอนนั่นเอง และพบว่าท่อที่มีหมู่ฟังก์ชันสามารถดูดซับก๊าซได้มากกว่าอีกด้วย ซึ่งผลของสิ่งแปลกปลอมต่อการดูดซับก๊าซในท่อนาโนคาร์บอนจะมีผลเหมือนกับการดูดซับก๊าซในถ่านกัมมันต์ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว

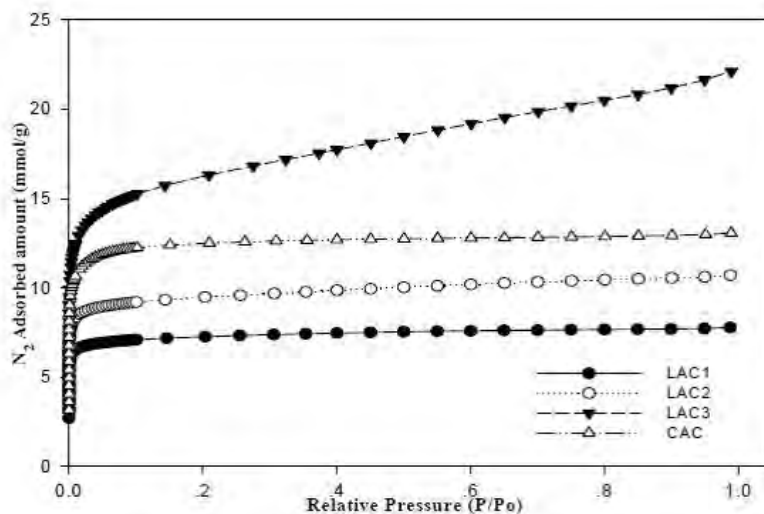
4.8 ผลการทดลองการดูดซับก๊าซในรูพรุนของถ่านในห้องปฏิบัติการ

4.8.1 ผลการทดลองการดูดซับก๊าซในถ่านกัมมันต์

ผลการทดลองการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ทางการค้า (CAC) และถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการจากเมล็ดลำไย (LCA) ที่อุณหภูมิ 273 และ 300K ได้แสดงไว้ในรูปที่ 23(a) ในขณะที่ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซไนโตรเจนที่ 77K ได้แสดงไว้ในรูปที่ 23(b) จากการทดลองการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ทั้งสองชนิด พบว่าพฤติกรรมการดูดซับคล้ายๆกัน กล่าวคือไอโซเทิร์มการดูดซับจะค่อยๆเพิ่มขึ้นในช่วงความดันสัมพัทธ์ (relative pressure) ต่ำๆ ซึ่งจะพบได้บ่อยๆ สำหรับถ่านที่มีรูพรุนขนาดเล็กระดับไมโคร (micropore) ที่ความดันสัมพัทธ์เข้าใกล้ 1 จะพบว่าถ่านขนาดรูพรุนใหญ่ๆในระดับมีโซ (mesopore) เส้นไอโซเทิร์มการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอันเนื่องมาจากการเกิดปรากฏการณ์การควบแน่นภายในรูพรุน (capillary condensation) และที่อุณหภูมิสูงขึ้นการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะน้อยลงเช่นเดียวกับที่พบในท่อนาโนคาร์บอน สำหรับการดูดซับก๊าซไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์จะพบว่ากราฟจะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วที่ความดันสัมพัทธ์ต่ำๆ แต่เมื่อความดันสัมพัทธ์สูงขึ้นไอโซเทิร์มการดูดซับจะค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ



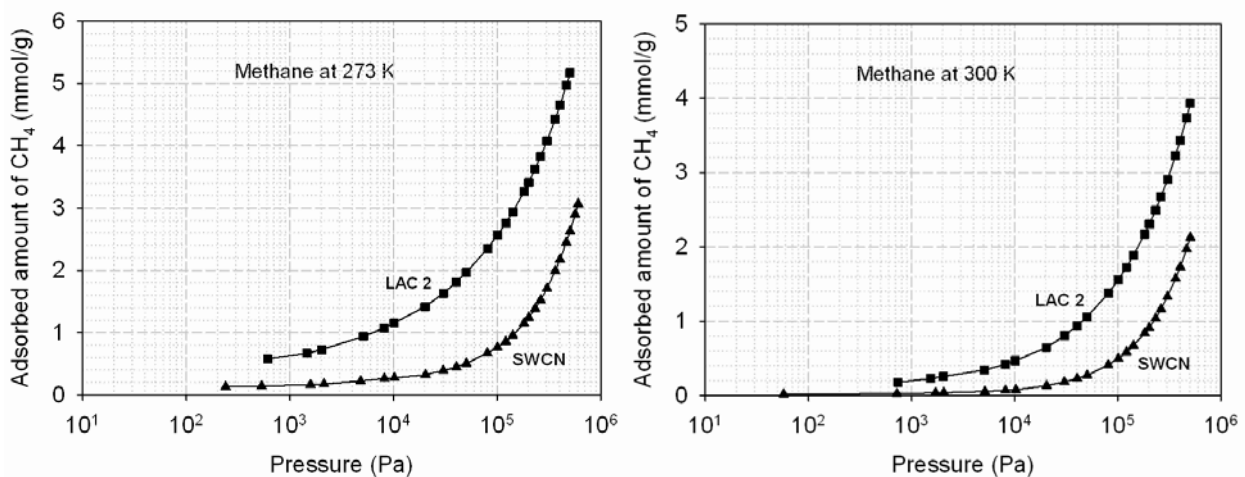
รูปที่ 23(a) ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ CAC และ LAC ที่ 273 และ 303K



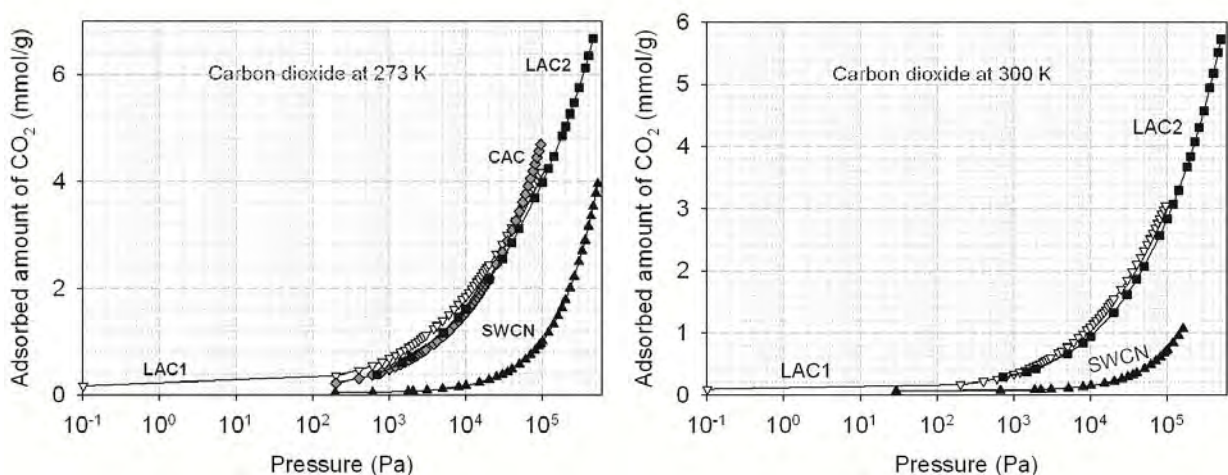
รูปที่ 23(b) ไอโซเทิร์มการดูดซับก๊าซไนโตรเจนในถ่านกัมมันต์ CAC และ LAC ที่ 77K

4.8.2 ผลการทดลองการดูดซับก๊าซในท่อนาโนคาร์บอน

ผลการทดลองการดูดซับก๊าซมีเทนในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 273 และ 300K ได้แสดงไว้ในรูปที่ 24 ในขณะที่รูปที่ 25 เป็นผลการทดลองการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จากการทดลองพบว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถดูดซับภายในท่อนาโนคาร์บอนได้เร็วกว่าก๊าซมีเทนซึ่งสอดคล้องกับผลการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์โดยวิธีการมอนติคาร์โล และผลการทดลองการดูดซับในถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิเดียวกัน พฤติกรรมการดูดซับจะเป็นลักษณะการค่อย ๆ จัดเรียงตัวชั้นแรก ขนานกับผิวท่อ (layering) ก๊าซจะดูดซับได้น้อยที่ความดันต่ำ ๆ และจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนกระทั่งถึงความดันค่าหนึ่งการดูดซับจึงจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากผลการทดลองยังพบว่าการดูดซับก๊าซทั้งในท่อนาโนคาร์บอนและในถ่านกัมมันต์ที่อุณหภูมิ 273K จะดูดซับได้มากกว่าที่อุณหภูมิ 300K ซึ่งได้อธิบายถึงผลของอุณหภูมิต่อการดูดซับไว้แล้วในหัวข้อที่ 4.6 การดูดซับก๊าซในถ่านกัมมันต์จะเริ่มเกิดการดูดซับที่ความดันต่ำกว่าท่อนาโนคาร์บอน ทั้งนี้เนื่องจากขนาดของรูพรุนในถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดลองนี้จะมีเล็กกว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอน การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์หรือมีเทนจะเกิดขึ้นได้ดี และสามารถดูดซับได้ที่มีความหนาแน่นของก๊าซในท่อสูง ๆ ที่ขนาดท่อเล็ก ๆ ใกล้เคียงกับโมเลกุลของก๊าซ ดังที่ได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อที่ 4.1



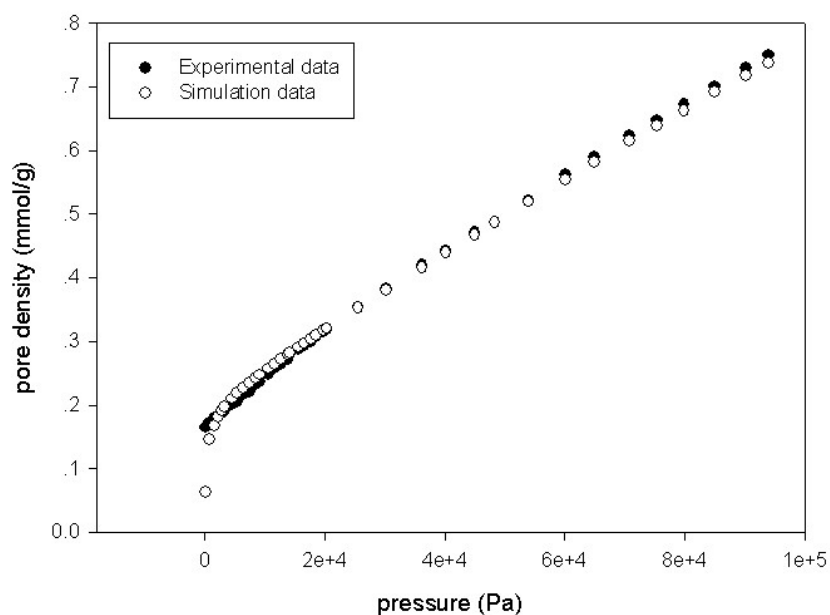
รูปที่ 24 การดูดซับก๊าซมีเทนในถ่านกัมมันต์และในท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 273 และ 300K



รูปที่ 25 การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์และท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 273 และ 300K

4.8.3 เปรียบเทียบผลการทดลองกับการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์

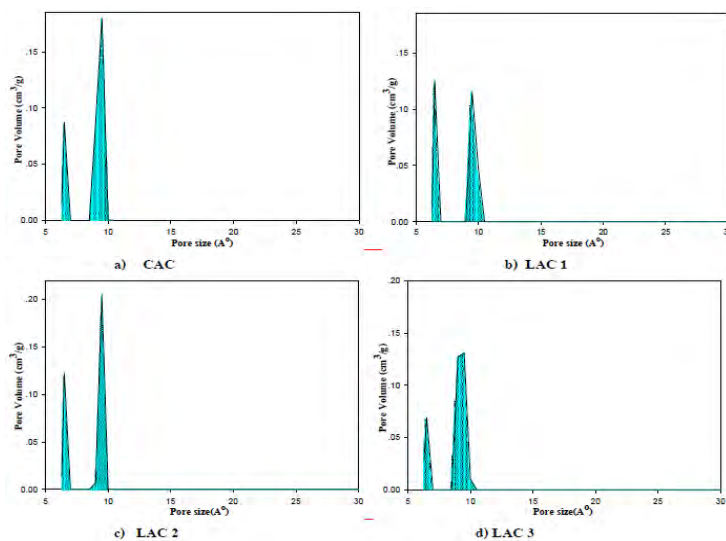
วิธีการที่ใช้สำหรับหาการกระจายขนาดของท่อ (Pore size distribution, PSD) ซึ่งเสนอโดย Samios *et al.* [1997] โดยอาศัยการเปรียบเทียบผลการดูดซับด้วยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์กับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษานี้เพื่อหาขนาดของท่อคาร์บอน แบบจำลองการดูดซับมีเทนในมัดท่อคาร์บอนแบบต่างๆ จำนวน 12 ไอโซเทิร์มจนถึงความดันที่จุดอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 273 K ได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการที่ละจุดที่ความดันเดียวกัน โดยใช้ฟังก์ชัน optimization ในโปรแกรม MATLAB และจากการเปรียบเทียบโดยการทำ optimization พบว่าท่อคาร์บอนทางการค้ามีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางส่วนใหญ่ 9.5 Å และระยะห่างระหว่างผิวท่อ 4 Å รูปที่ 26 แสดงผลการเปรียบเทียบการทดลองการดูดซับก๊าซมีเทนที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีดำ กับไอโซเทิร์มที่ได้จากการรวมการดูดซับจากแบบจำลองการดูดซับ (combined isotherm) ซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีขาว พบว่าผลการทดลองมีความสอดคล้องกันดีที่ความดันต่ำ แต่เมื่อความดันสูงขึ้นพบว่าผลจากการจำลองโดยแบบจำลองการดูดซับจะมีค่าแตกต่างจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ ทั้งนี้เนื่องจากการจำลองการดูดซับ มีเทนจะถูกดูดซับจนกระทั่งถึงจุดอิ่มตัว แต่ในการทดลองในห้องปฏิบัติการจะทำการทดลองที่ความดันต่ำซึ่งยังไม่ถึงจุดอิ่มตัวที่อุณหภูมินั้นๆ ดังนั้นจึงพบว่ากราฟมีลักษณะที่สูงชันขึ้น



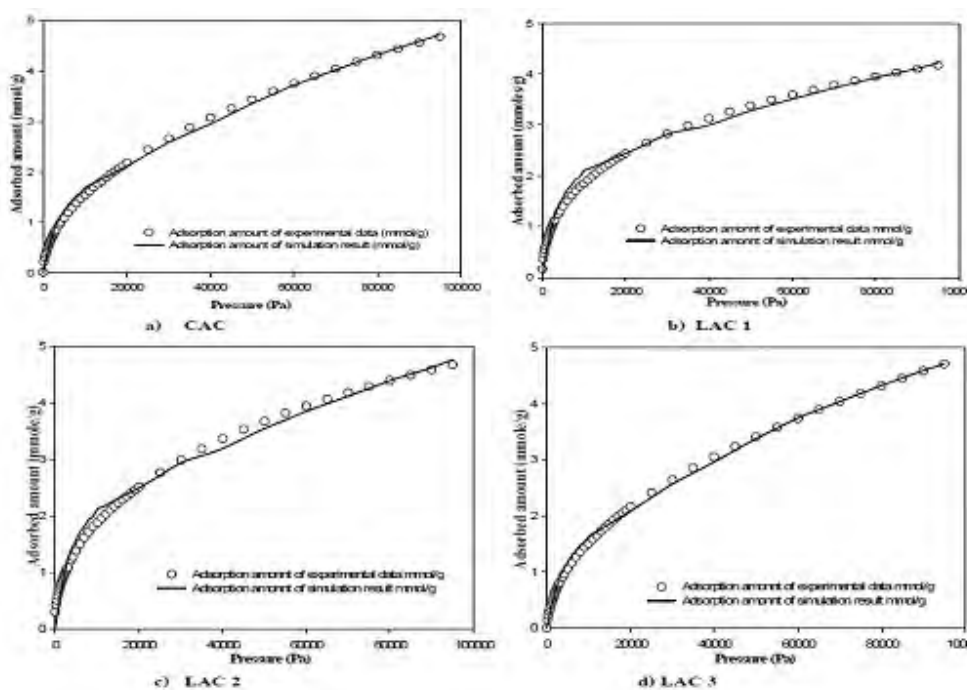
รูปที่ 26 ผลการทดลองในห้องปฏิบัติการเปรียบเทียบกับไอโซเทิร์มที่ได้จากผลรวมการดูดซับจากการจำลองการดูดซับมีเทนที่อุณหภูมิ 273 K

วิธีการดังกล่าวข้างต้นได้นำมาใช้ในการหาขนาดการกระจายขนาดของรูพรุนของท่อในถ่านกัมมันต์ โดยใช้ผลการทดลองการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในถ่านกัมมันต์ชนิดต่างๆมาทำ optimization เทียบกับผลการจำลองการดูดซับในรูพรุนแบบร่องขนาดต่างๆด้วยคอมพิวเตอร์ โดยผลการกระจายขนาดของรูพรุนที่ได้จากการทำ optimization ได้แสดงไว้ในรูปที่ 27 โดยพบว่าค่าปริมาตรรูพรุนจำเพาะ (specific pore volume) ของถ่านกัมมันต์ทางการค้า (CAC) และถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์จากเมล็ดลำไย (LAC1, LAC2 และ

LAC3) มีค่าเท่ากับ 0.371, 0.301, 0.348 และ 0.366 cm^3/g ตามลำดับ ให้ผลที่สอดคล้องกับการหาขนาดของรูพรุนจากการใช้วิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจนและแบบจำลอง Density Functional Theory (DFT) ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่สังเคราะห์ขึ้นจะแตกต่างกันในเรื่องเวลาที่ใช้ในการเผาไล่สารแปลกปลอมออกไป และพบว่าถ้าทำการเผาไล่สารแปลกปลอมนานขึ้น ขนาดของรูพรุนขนาดเล็กๆ (micropore และ mesopore) ก็จะมากขึ้นด้วย ดังนั้นการใช้แบบจำลองการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในแบบจำลองรูพรุนแบบร่อนโดยใช้วิธีมันติคาร์โล จึงนับว่าเป็นประโยชน์ในการนำมาใช้หาคุณลักษณะเฉพาะของพื้นผิวของวัสดุ (Pore Characterization) ได้ต่อไป ทั้งนี้จะสะดวกกว่าการใช้การดูดซับก๊าซไนโตรเจน ซึ่งจะต้องทำการทดลองที่อุณหภูมิค่อนข้างต่ำและยุ่งยากในการปฏิบัติงานกว่าการใช้การดูดซับด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 27 การหาการกระจายตัวของรูพรุนในถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการทดลองนี้

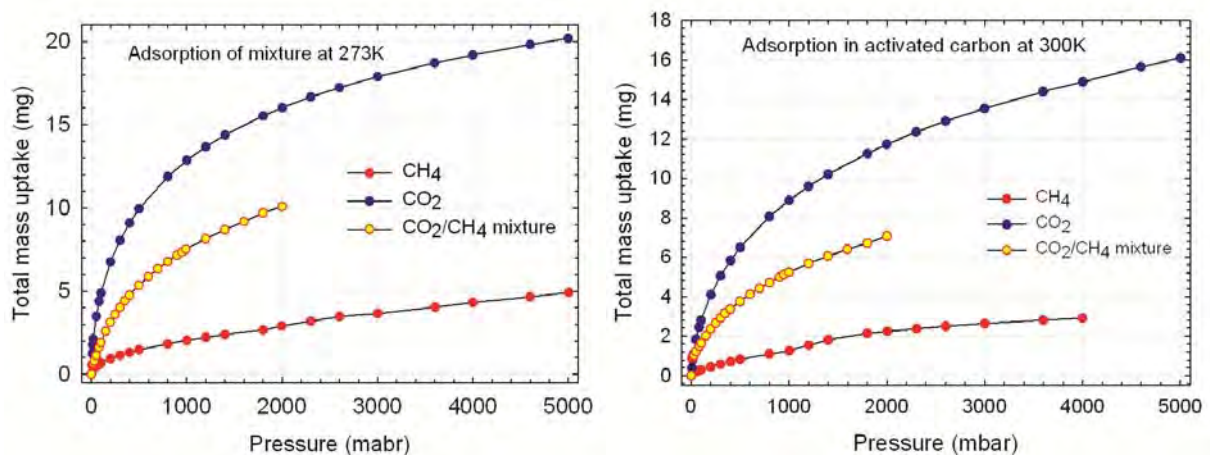


รูปที่ 28 ผลการทดลองในห้องปฏิบัติการเปรียบเทียบกับไอโซเทิร์มที่ได้จากผลรวมการดูดซับจากการจำลองการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 273 K

ไอโซเทิร์มการดูดซับที่ได้จากผลรวมการดูดซับจากการนำค่าการกระจายขนาดของรูพรุนจากการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากห้องปฏิบัติการพบว่ากราฟที่ได้ค่อนข้างทับกันได้ดีดังแสดงไว้ในรูปที่ 28 ดังนั้นข้อมูลการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่ำและอุณหภูมิไม่ต่ำมากนักจึงสามารถนำมาใช้ในการหาขนาดของรูพรุนและคุณลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีรูพรุนได้ค่อนข้างดีและสามารถใช้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งได้

4.9 การดูดซับก๊าซผสมของคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอน

ผลการทดลองการดูดซับก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนที่อุณหภูมิ 273 และ 300K ได้แสดงไว้ในรูปที่ 29 เพื่อให้เห็นการเปรียบเทียบจึงได้แสดงผลการดูดซับของก๊าซชนิดเดียว (single component) ของคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทนไว้ในกราฟเดียวกันด้วย จากกราฟจะพบว่า การดูดซับก๊าซผสมจะมีลักษณะเดียวกันกับการดูดซับก๊าซชนิดเดียว กล่าวคือจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตามความดันที่เพิ่มขึ้นแต่จะเป็นไปอย่างช้าๆ และมีพฤติกรรมดูดซับแบบเรียงตัวเป็นชั้น เนื่องจากทำการทดลองที่อุณหภูมิค่อนข้างสูงกว่าจุดวิกฤตของก๊าซ จึงไม่พบปรากฏการณ์การควบแน่นในรูพรุน จากกราฟจะเห็นได้ว่าเส้นกราฟของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่ามากกว่าการดูดซับของก๊าซผสม และการดูดซับก๊าซผสมจะมีค่ามากกว่าการดูดซับก๊าซมีเทนชนิดเดียว สัดส่วนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ลดลงจากการดูดซับก๊าซผสม จะประมาณเท่ากับสัดส่วนของก๊าซมีเทนที่ถูกดูดซับเพิ่มเข้ามา โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกดูดซับก่อนที่ความดันต่ำๆ จนกระทั่งถึงค่าความดันที่มากพอค่าหนึ่งมีเทนจึงจะถูกดูดซับและสัดส่วนการถูกดูดซับของก๊าซทั้งสองชนิดจะมีพฤติกรรมดูดซับเหมือนกับการดูดซับก๊าซเดี่ยว ดังนั้นจึงจะสามารถนำผลการจำลองการดูดซับของก๊าซเดี่ยวโดยใช้โปรแกรมมันติคาร์โลมาใช้ในการอธิบายการดูดซับก๊าซผสมได้



รูปที่ 29 ผลการทดลองการดูดซับก๊าซผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในห้องปฏิบัติการที่อุณหภูมิ 273 และ 300K

5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาด้วยวิธีการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์สำหรับการดูดซับก๊าซชนิดเดียวของคาร์บอนไดออกไซด์หรือมีเทน พบว่าเมื่อต้องการดูดซับก๊าซเหล่านี้ที่อุณหภูมิห้องจะต้องใช้ความดันที่สูงมาก

การลดอุณหภูมิลงจะทำให้การดูดซับก๊าซเกิดได้ดีขึ้นและความดันที่ต้องการก็จะต่ำลงมาด้วย โมเลกุลของก๊าซมักจะถูกดซับภายในท่อก่อนในกรณีที่มีขนาดเล็กและระยะห่างระหว่างท่อมาก แต่ถ้าท่อมีขนาดใหญ่มากเมื่อเทียบกับระยะห่างระหว่างท่อแล้วการดูดซับมักเกิดขึ้นภายนอกท่อก่อน การทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่าให้ผลการทดลองที่มีลักษณะเส้นกราฟไอโซเทิร์มของการดูดซับที่คล้ายกับผลที่ได้จากการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ และสามารถนำมาใช้ในการหาการกระจายขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อได้ จากผลการกระจายขนาดท่อที่ได้จากการทำ optimization เมื่อนำมาใช้ในการประมาณการ (prediction) การดูดซับก๊าซพบว่าผลรวมการดูดซับจากการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ให้ผลสอดคล้องกันดีกับผลที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ผลการทดลองการดูดซับก๊าซเดียวกันยังสามารถนำมาใช้ในการประมาณการการดูดซับของก๊าซผสมได้อีกด้วย

สำหรับการศึกษาการดูดซับก๊าซเดี่ยวของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์โดยการจำลองการดูดซับในรูพรุนแบบรỗngด้วยคอมพิวเตอร์และการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่า พฤติกรรมของการดูดซับก๊าซจะขึ้นอยู่กับขนาดของความกว้างของรูพรุนและอุณหภูมิ การดูดซับในรูพรุนขนาดเล็กๆ จะเกิดปรากฏการณ์การจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ ลักษณะกราฟจึงค่อยๆ เปลี่ยนแปลงและไม่มีการเปลี่ยนความชันอย่างรวดเร็ว แต่เมื่อขนาดความกว้างของรูพรุนมากขึ้นพบว่านอกจากปรากฏการณ์การจัดเรียงตัวเป็นชั้นๆ แล้วยังพบว่าเมื่อจำนวนชั้นถึงจุดๆ หนึ่งจะเกิดปรากฏการณ์การเติมเต็มในรูพรุนและนำไปสู่ปรากฏการณ์การควบแน่นในรูพรุน ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับการทดลอง ผลการจำลองการดูดซับของรูพรุนที่มีความกว้างขนาดต่างๆ สามารถนำมาใช้ในการหาขนาดการกระจายตัวของขนาดรูพรุนในถ่านกัมมันต์ได้ โดยใช้วิธีการทำ optimization พบว่าให้ผลสอดคล้องที่ดีกับการใช้เส้นกราฟไอโซเทิร์มการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน แต่สามารถประมาณขนาดของรูพรุนขนาดเล็กได้ดีกว่าการใช้กราฟไนโตรเจนอย่างเดียว และสามารถทำการทดลองได้ที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นการใช้แบบจำลองการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยคอมพิวเตอร์มาใช้ในการหาคุณสมบัติเฉพาะของวัสดุจึงน่าจะดีกว่าการใช้ไนโตรเจน และยังพบว่าผลรวมการดูดซับจากการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ให้ผลสอดคล้องกันเป็นอย่างดีกับผลที่ได้จากการทดลอง

5.2 ข้อเสนอแนะ

เพื่อให้งานวิจัยสมบูรณ์มากยิ่งขึ้นทางคณะผู้วิจัยจึงมีข้อเสนอแนะ เพื่อทำการทดลองและนำไปประยุกต์ใช้งานในอนาคตดังต่อไปนี้

1. เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองค่อนข้างเก่าและใช้กับความดันที่ไม่สูงพอสำหรับการประยุกต์ใช้งานจริง ดังนั้นต้องหาความร่วมมือกับหน่วยงานเอกชนหรือสถาบันการศึกษาอื่นที่มีเครื่องมือที่สามารถทดลองการดูดซับได้ที่ความดันสูงๆ
2. ควรศึกษาผลของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการดูดซับที่จะเป็นไปได้ในทางการค้า เนื่องจากหากทำงานที่อุณหภูมิที่ต่ำเกินไปก็ต้องเสียพลังงานในการทำ เย็นมาก ซึ่งอาจจะไม่คุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ในการกักเก็บก๊าซมีเทนมาใช้เป็นพลังงาน
3. ผลของสิ่งแปลกปลอมบน พื้นผิวถ่านมีผลต่อการดูดซับก๊าซที่มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามในการทดลองครั้งนี้จำกัดเพียงแค่หมู่ฟังก์ชันของอะซิติก และ ไฮดรอกซิลเท่านั้น ซึ่งก็ยังให้ผล

ต่อการดูดซับไม่มากนัก ดังนั้นจึงควรทำการศึกษาถึงผลของหมู่ฟังก์ชันหมู่อื่นๆ หรือโลหะคะตะลิสต์เพื่อช่วยในการดูดซับก๊าซที่มากขึ้น

6. เอกสารอ้างอิง

1. Agnihotri, S., Mota, J.P.B., Rostam-Abadi, M. and Rood, M.J., *Carbon*, 2006, **44**, 2376.
2. Allen, M.P. and Tildesley, D., *Computer Simulation of Liquid*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
3. Do, D.D. and Do, H.D., *Adsorption Science & Technology*, 2003, **21**, 389.
4. Franklin, R.E., *Royal Society of London*, 1951, **209**, 196.
5. Frenkel, D. and Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*, 2nd edition, Academic Press, New York, 2002.
6. Harris, J.G. and Yung, K.H., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 12021.
7. Handa, Y.P. and Stupin, D., *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 8599.
8. Iijima, S., *Nature (London)*, 1991, **354**, 56.
9. Ji-Ho Y., Kawamura, T., Yamamoto, Y. and Komai, T., *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 5057
10. Kimura, T., Kanoh, H. Kanda, T., Ohkubo, T., Hattori, Y., Higaonna, Y., Denoyel, R. and Kaneko, K., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 14043.
11. Samios, S., Stubos, A.K., Kanellopoulos, N.K., Cracknell, R.F., Papadopoulos, G.K. and Nicholson, D., *Langmuir*, 1997, **13**, 2795.
12. Wongkoblaph, A., Junpirom, S. and Do, D.D., *Adsorption Science and Technology*, 2005, **23**, 1.
13. Wongkoblaph, A. and Do, D.D., *Molecular Physics*, 2008, **106**, 627.
14. Wongkoblaph, A., Tantikul, W., Junpirom, S. and Tangsathitkulchai, C., *The 18th Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference Proceedings*, October, 20th - 21st, 2008, Pattaya, Thailand.
15. Wongkoblaph, A., Do, D.D. and Wang, K., *J. Colloid and Interface Science*, 2009, **331**, 65.

7. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

7.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1. **A, Wongkoblap**, C., Tangsathitkulchai, and D.D. Do, "Monte Carlo Simulation and Experimental Studies of CO₂ and CH₄ Capture in Activated Carbons", in preparation to submit in Molecular Simulation Journal (impact factor 1.241).
2. **A, Wongkoblap**, P. Phadungbut, W. Junklang, W. Intomya, C., Tangsathitkulchai, and D.D. Do, "Adsorption of CO₂, CH₄ and their Mixture in Porous Carbons: Simulation and Experimental Studies", in preparation to submit in Journal of Colloid and Interface Science (impact factor 1.611).

7.2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ในเชิงวิชาการ ได้ใช้โปรแกรมมันติคาร์โลที่ได้พัฒนาขึ้นมาไปใช้ในการเรียนการสอนในรายวิชาดังต่อไปนี้

1. วิชา โครงการงานทางด้านวิศวกรรมเคมี (Chemical Engineering Project) ซึ่งเป็นรายวิชาบังคับสำหรับ นักศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยี สุรนารี ทำให้นักศึกษาได้เรียนรู้การทำงานวิจัย ได้เรียนรู้การใช้การจำลองทางคอมพิวเตอร์ในการทดลอง การดูดซับก๊าซ และได้ฝึกใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการในการทดลองการดูดซับก๊าซ
2. วิชา การจำลองระดับโมเลกุลของของไหล (Molecular Simulation of Fluid) ซึ่งเป็นรายวิชาเลือก สำหรับนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย เทคโนโลยีสุรนารี ทำให้นักศึกษาได้รู้จักวิธีการพัฒนาโปรแกรมมันติคาร์โล มาใช้ในการสร้างแบบจำลอง การดูดซับก๊าซ และการจำลองทางด้านคอมพิวเตอร์รวมถึงการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการจำลองทาง คอมพิวเตอร์ระดับโมเลกุล
3. สร้างนักวิจัยใหม่ จากทุนวิจัยนี้ทำให้ผู้ได้รับทุนวิจัยคือ ผศ. ดร. อติชาต วงศ์กอบลาภ ได้เรียนรู้ และพัฒนาทักษะการสร้างแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ การวิจัย การค้นคว้าหาข้อมูลเพิ่มเติมจากนักวิจัย พี่เลี้ยง จึงนับเป็นการสร้างนักวิจัยรุ่นใหม่ขึ้นมาอย่างเป็นระบบวิธีหนึ่ง

7.3 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ

Intomya, W., Sriling, P., Julklang, W., Phadungbut, P., **Wongkoblap, A.** and Tangsathitkulchai, C., "Simulation Study for Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Carbon-nanotubes", *Engineering Transactions*, 2555, **15(2)**, pp. 72-77.

7.4 การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

1. **A. Wongkoblap**, C. Tangsathitkulchai and D.D. Do, "Characterization of Carbon Nanopores with Different Molecular Probes and Finite-Length Pore Models", *Book of Abstracts the 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption*, May 23-28, 2010, Awaji, Hyogo, Japan.

2. P. Phadungbut, W. Julklang, P. Sriling, W. Intomya, A. Wongkoblap, C. Tangsathitkulchai, "A Monte Carlo Simulation Study for Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Carbon Nanotubes". การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 22, 25-26 ตุลาคม 2555, เขาใหญ่, ปากช่อง, นครราชสีมา

ผลงานที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

Monte Carlo Simulation and Experimental Studies of CO₂ and CH₄ Capture in Activated Carbons.

A. Wongkoblap^{1*} • C. Tangsathitkulchai¹ • D.D. Do²

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

2. School of Chemical Engineering, University of Queensland, St. Lucia, Queensland, 4072, Australia

Phone: +6644-224496; Fax: +6644-224609; e-mail: atichat@sut.ac.th

Abstract

In this study, experimental data and the molecular simulation for the adsorption of carbon dioxide in activated carbons are presented. Activated carbon adsorbents represent an important sub-group of adsorbents because of their desirable properties for a broad range of applications. The adsorption of carbon dioxide tests are performed by using a Gravimetric Analyser, while a Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation method is used to investigate the adsorption behaviour of carbon dioxide in activated carbon. Traditional molecular simulations of activated carbons rely on the approximation of the pore as a parallel pair of infinite graphite slabs. In reality pores are neither infinite nor uniform. Therefore in this study, the molecular simulations of activated carbons are assumed to be a parallel pair of finite-length graphene layers. The adsorption capacity of this species in a finite pore is different from that in an infinite pore. The different behaviours are also observed in pores with different widths; the adsorption isotherm shows a gradual increase for small pores while the sharp change of isotherm are observed in the case of larger pore widths. We also investigate the adsorption of carbon dioxide at various temperatures. The adsorption capacity depends on temperature, it decreases by increasing temperature. Finally, we test our simulation results against the experimental data and have found that the adsorption isotherm obtained for the finite-length slit pores agrees well with the experiment. We also present the snapshots of carbon dioxide particles in the finite-length pore to show the mechanism of carbon dioxide adsorption in carbon nanopores.

1. Introduction

Activated carbon is one of generic commercial adsorbents used in adsorption because of its large micropore and mesopore volumes and high surface area. Therefore characterization of porous carbon (in term of pore size distribution) is necessary for the utilization and design of improved porous solid to serve in several applications. Argon and nitrogen are often used as adsorbates at their respective boiling points for this purpose. However to characterize carbon of fine microporosity, carbon dioxide adsorption shows a good capability of probing the narrowest micropores at experimentally measurable pressures [1].

To model porous carbon, it is regularly assumed to compose of pores of different widths. For the purpose of modeling; pores are assumed to be either infinite carbon slit pores [2-3] or infinite carbon cylindrical pores [4]. However, the infinite pore model is too ideal to reflect the adsorption behavior of activated carbon whose length is finite [5] and it contains chemical impurities, functional groups and defects on the basal graphene layers [6]. As a result, the interaction potential between a molecule and a solid surface is not only a function of the distance z between the molecule and the surface but also on the location (x, y) with respect to the surface [7]. Therefore a real carbon pore of finite length and carbon surfaces as graphene layers comprising of carbon atoms arranged in a hexagonal pattern is used in this study to model adsorption behavior of carbon dioxide.

In this paper, the adsorption isotherms of carbon dioxide at 195.5, 273.15 and 300 K are obtained for pore widths of 6.3 to 30 Å by using a Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation. These widths represent the micropore and mesopore commonly observed in activated carbon. The detailed descriptions of this ensemble and solid model will be presented in the next section. Computer generated adsorption isotherms obtained from this work on finite length carbon slit pores will be compared against the experimental data obtained for commercial activated carbon (CAC) and Longan seed activated carbon (LAC).

2. Methodology

2.1. **Fluid model.** In this paper, carbon dioxide is modeled as a 3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule having LJ interaction sites on the atoms and point charges to account for the quadrupole moment. This model is proposed by Harris and Yung [8] and its molecular parameters are shown in Table 1. The interaction energy between sites i and j on two molecules (ϕ_{ij}) is calculated using the Lennard-Jones 12-6 equation [2, 9].

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

where r_{ij} , ϵ_{ij} and σ_{ij} are the distance between the two sites, the well depth of the interaction potential and the collision diameter of sites, respectively, and k is Boltzmann's constant. Beside the interaction among LJ sites, the interaction between two charges takes the form of a Coulomb law of electrostatic interaction.

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

where ϵ_0 is the permittivity of free space.

Table 1 Molecular parameters of the 3-center-LJ model of CO₂.

parameter	value	parameter	value
σ^{C-C}	2.757 Å	ϵ^{C-C}/k	28.129 K
σ^{O-O}	3.033 Å	ϵ^{O-O}/k	80.507 K
q^C	0.6512e	q^O	-0.3256e
λ^{C-O}	1.149 Å		

2.2. **Solid model.** The solid model used in this study is the carbon-based adsorbents' structure whose pores typically have a slit-shaped geometry. A simple slit pore of finite length is modeled as a parallel pair of finite length walls which consist of graphite layers and perpendicular to the z-axis. Each of two walls consists of three graphene layers, and these layers are stacked on top of each other with an interlayer spacing of 3.354 Å. The width H of this slit pore model is defined as the

distance between a plane passing through all carbon atom centers of the outmost layer of one wall and the corresponding plane of the other wall. The configuration of carbon atoms in each layer takes the form of condensation of aromatic rings of six carbon atoms [10]. The adjacent carbon-carbon distance is 1.42 Å [6]. Figure 1 shows the schematic diagram of a carbon pore, which is finite in length in the x and y directions [11].

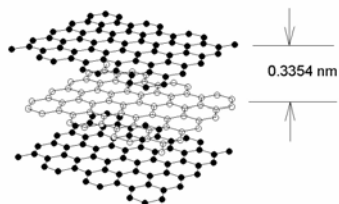


Figure 1 Side view of one pore wall, comprising of three graphene layers.

In this study all graphene layers are assumed to be square and equal in size, and they have a linear dimension of 60 Å, because it is reported in the literature [5] that the size of the graphene layer is between 20 and 70 Å. We choose values for pore width from 6.3 to 30 Å, to represent the micropore and mesopore in activated carbons. The LJ parameters for carbon, ϵ_{ss}/k and σ_{ss} , are 28 K and 3.4 Å respectively [2]. The interaction energy between a fluid molecule and a carbon atom is calculated by the Lennard-Jones 12-6 potential. These cross molecular parameters, σ_{sf} and ϵ_{sf} are calculated from the Lorentz-Berthelot rule.

2.3. Simulation method. A Monte Carlo (MC) simulation involves the use of random numbers to sample phase space. Basically a large number of possible configurations of particles in proportion to the probability of their occurrence are generated. This series of configuration is called the Markov chain. This chain of configurations is then used to compute the various properties using ensemble averages. In this paper we adopt the Metropolis algorithm in the simulations [12]. In the MC simulation, all length-scale and energy-scale variables are made non-dimensional by scaling against the collision diameter and the energy well-depth of CO₂, respectively. There are a number of ensembles that are commonly used in MC simulation for example Canonical ensemble (NVT), Gibbs ensemble (GEMC) and Grand Canonical ensemble (GCMC).

In this study, the GCMC is used to obtain the adsorption isotherms of CO₂ in a finite length carbon nanopore. The simulation box for this ensemble is a finite length carbon slit pore, and has a linear dimension of 60 Å in the x and y directions. We assume that the top and the bottom of the simulation box are two walls of the slit pore, and each wall consists of three graphene layers. We specify the volume of the box (i.e. pore volume), the chemical potential and the temperature of the system to obtain the adsorption equilibrium. One GCMC cycle consists of one thousand displacement moves and attempts of either insertion or deletion with equal probability. For an adsorption branch of the isotherm 10,000 cycles are typically needed for the system to reach equilibrium, and additional 10,000 – 20,000 cycles are used to obtain ensemble averages. For each point on the adsorption branch, we use an empty box as the initial configuration, and the simulation is carried out until the number of particles in the box does not change (in statistical sense). A cut-off radius of $5\sigma^{\text{c-c}}$, and initial displacement step length of $0.5\sigma^{\text{c-c}}$ are used in the simulation. The displacement length is decreased 5% when the acceptance ratio is less than 0.5 and increased 5% when this ratio is greater than 0.5. The pressure of the bulk gas corresponding to a given chemical potential are calculated from the equation of state proposed by Johnson *et al.* [13].

2.4. Experimental works The experimental data for CO₂ adsorption in a commercial activated carbon (CAC) and a Longan seed activated carbon produced in our laboratory (LAC) were obtained at 273.15K by using an Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) model IGA-002 supplied by Hiden Analytical Ltd., UK. Prior to adsorption experiments, the carbon sample (0.12 g) is outgassed at 200 °C for 10 hr and then allowed to cool down to the adsorption temperature.

3. Results and Discussion

We shall start discussion by presenting the experimental data for these two types of activated carbon at 273.15 K. Next we shall discuss the adsorption isotherms of CO₂ at 273.15 K in finite length pore with different widths to show the effects of pore width on the adsorption isotherm and then later compare them with those obtained for different temperatures by using the GCMC. Finally the simulation results of CO₂ in the finite length pore and measured isotherm data will be used to characterize these two activated carbon samples and compare with pore size distribution (PSD)

determined by using nitrogen adsorption isotherms at 77 K.

- 3.1. **CO₂ adsorption in activated carbon** The adsorption isotherms of carbon dioxide obtained for CAC and LAC at 273.15 K are shown in Figures 2 and 3, respectively. The same behaviour can be observed for both isotherms; the experimental data show a sharp change at low relative pressures and then increase gradually at high relative pressures. This is a typical isotherm observed for many micropore adsorbents (pore width below 20 Å), at relative pressure approaching unity, it may rise if large pores are present due to the capillary condensation in the mesopore.

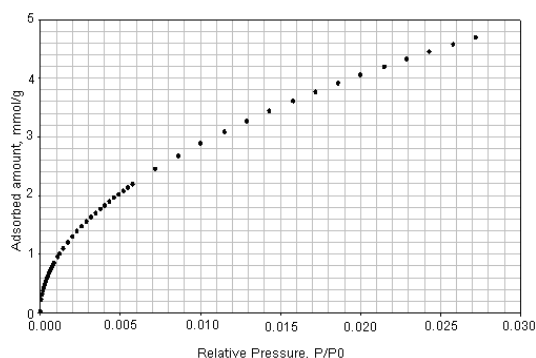


Figure 2 Adsorption of CO₂ in CAC at 273.15 K.

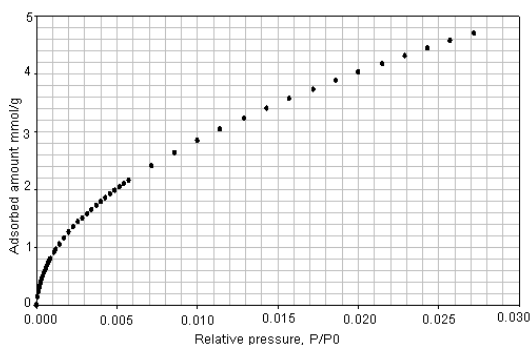


Figure 3 Adsorption of CO₂ in LAC at 273.15 K.

- 3.2. **Adsorption of CO₂ in finite-length pore with different widths.** The simulated isotherms versus pressures for CO₂ at 273.15 K in single carbon slit pores of various pore widths (from 6.3 to 30 Å) are obtained by using the GCMC method, for clarity only selected isotherms are shown in Figures 4. The snapshots of CO₂ molecules inside the pores at various pressures

are also shown in Figures 5 to study the adsorption behaviour of CO₂ in different pore widths.

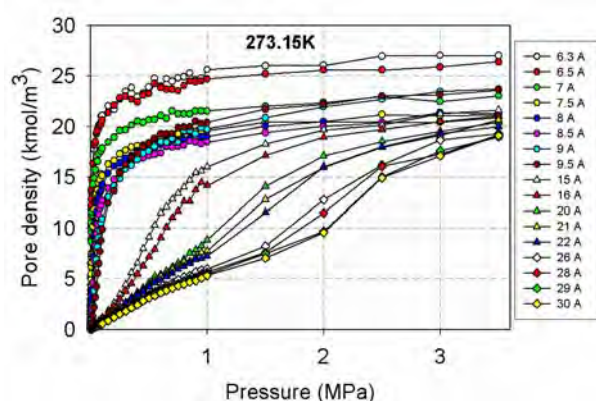


Figure 4 Selected isotherms of CO₂ in finite-length slit pores at 273.15K.

As one can see from Figure 4, the adsorption behavior of CO₂ in carbon nanopore depends on the pore width. For pores smaller than 9 Å, the change in density is continuous and this is due to the continuous filling of a single layer in those pores. The isotherm decreases with increasing of pore widths. This is due to the packing effect that leads to the difference maximum density in each pore. The high maximum density of 6.3 Å pore is due to that CO₂ particles can tightly fit inside the pore as a single layer. However in the case of pores having width greater than 8.5 Å, we observed that at pressures greater than 1.5 MPa, the maximum density is greater than that of 8.5 Å pore. This is due to that CO₂ molecules can form as two layers within those pores (Figures 5 for 6.3 and 9.0 Å).

For the larger pores of 20 to 22 Å, the slope of isotherms increases gradually due to the formation of monolayer along the pore wall and then it shows a small change at pressures greater than 2 MPa because of the pore filling phenomena. However the capillary condensation is not observed for this pore range which is different from the adsorption isotherm obtained for a spherical molecule such as argon and methane. This is due to that the CO₂ model of 3-center-LJ molecule forms a less dense packing determined by interplay between the tendency to lie flat to the wall and the

tendency to form T-like configurations due to the quadrupole [1], while the spherical molecule forms a dense structure.

The behavior of adsorption in larger pores of 28 to 30 Å is typical of layering and pore filling however a sharp change in adsorption isotherm at pressure 2 MPa is due to the capillary condensation which normally observed in the mesopores (see Figure 5 for 29.0 Å pore).

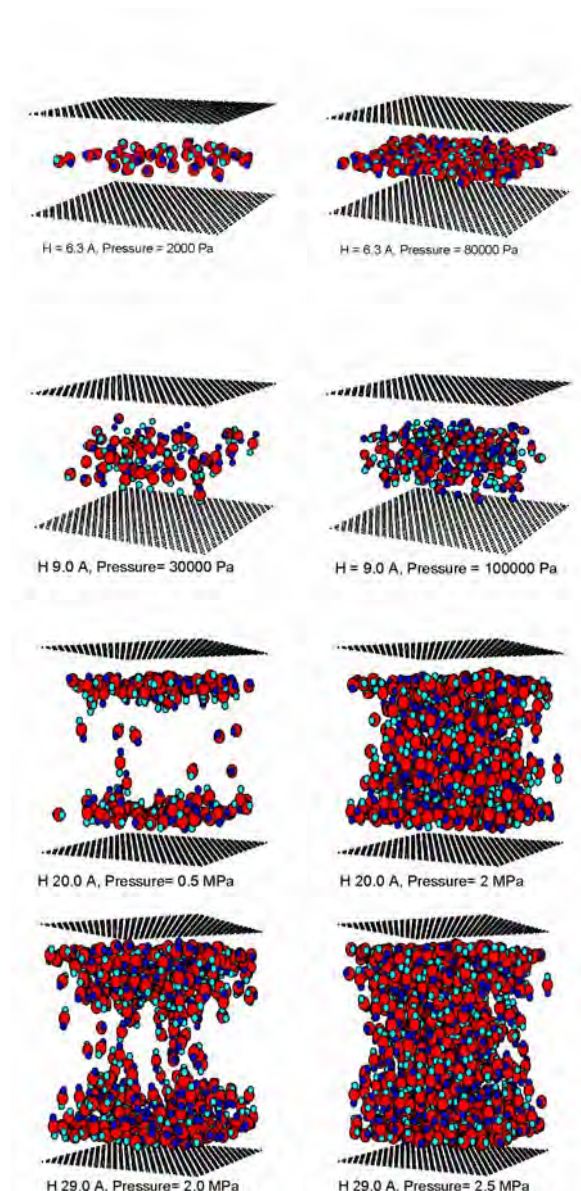
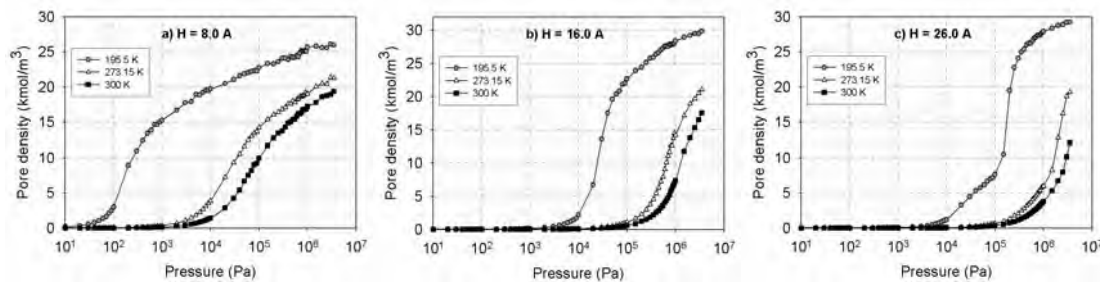


Figure 5 Snapshots of CO₂ in 6.3, 9.0, 20.0 and 29.0 Å at various pressures.

The snapshots of CO₂ molecules in finite pores of 6.3, 9.0, 20.0 and 29.0 Å width are shown in Figure 5 for various pressure values. In these figures, the black spheres represent carbon atoms of graphene layers, for clarity we show only one graphene layer for each wall, while the red spheres represent carbon atoms of CO₂, blue and cyan spheres are oxygen atoms of CO₂. The number of layers in the 6.3, 9.0, 20.0 and 29.0 Å is 1, 2, 5 and 8, respectively; however for the larger pores the higher layers are not quite clear due to that CO₂ molecules can rotate in any directions. It will be noted that the behavior in each pore is similar irrespective of its width, i.e. the adsorbed phase is started at low pressure by forming the two contact layers adjacent to the two walls due to the stronger solid-fluid interaction near the pore wall (except the 6.3 Å width that has a single layer). When the pressure increases, these contact layers are complete and the inner cores are then filled. In the larger pores, we can observe the presence of meniscus; the shape of meniscus is cylindrical and becomes flat at pressures close to the vapor pressure. It is noted that a study of meniscus is not possible with the simulation of infinite pores [4].

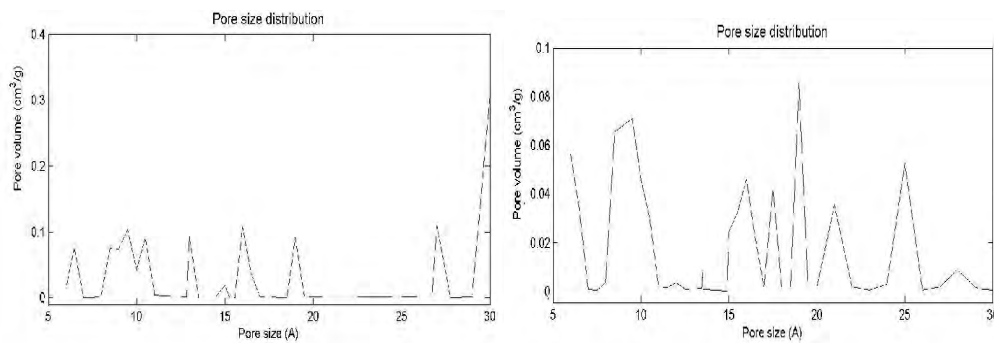
3.3. Effects of temperature on the adsorption of CO₂. The adsorption isotherms of CO₂ at different temperatures (195.5, 273.15 and 300K) in semi-logarithmic scale obtained for three pore widths of 8, 16 and 26 Å are shown in Figures 6.

What we have observed for the adsorption in different widths at 273.15K, is also observed for those at 195.5 and 300K. However the adsorption isotherm decreases with an increase of temperature which usually observed in the physical adsorption. This is due to that the adsorption is the exothermic process and the adsorbed molecules acquire the greater energy to evaporate [6].



Figures 6 Simulated isotherms of CO₂ at different temperatures for pore widths of a) 8, b) 16 and c) 26 Å .

3.4. Pore size distribution (PSD) analysis. A method to determine the PSD developed based on GCMC simulations and measured isotherm data of CO₂ proposed by Samios *et al.*, [9] is used in this study. A set of 39 CO₂ isotherms obtained from the GCMC simulation has been calculated for finite-length pores of 6.3 to 30 Å in width up to the saturation vapour pressure of CO₂ at 273.15K (ca. 3.44 MPa) as shown in Figures 4. Then these simulation results are compared against the corresponding experimental isotherm counterpart by using an optimization function of MATLAB code, the PSD of activated carbon sample has been selected as shown in Figures 7 for CAC and LAC.



Figures 7 PSD for Commercial activated carbon (above-CAC) and Longan seed activated carbon (below-LAC).

From the PSD result obtained from comparison, the isotherm can be constructed (star symbols) and compared against the experimental data (dashed line) as shown in Figures 8. The simulation isotherm agrees well with the data for both types of activated carbon. A specific pore volume obtained by CO₂ adsorption at 273.15K for CAC and LAC is 0.324 and 0.546 cm³/g, respectively. However these values differ from those obtained from nitrogen isotherms at 77K determined by a density functional theory (DFT) method. The specific volume determined from DFT is 0.45 and 0.76 cm³/g for CAC and LAC, respectively. The differences between these results may be due to that the 3-center-LJ model of CO₂ does not completely fill in the larger pores because of its orientation requirement.

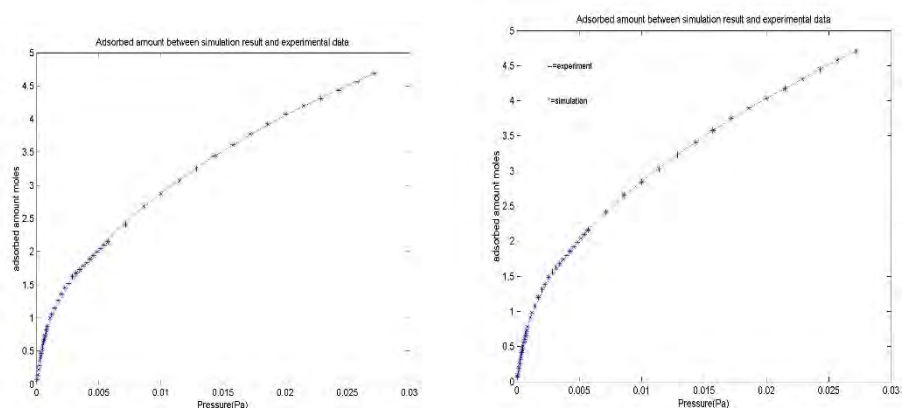


Figure 8 The experimental data of CO₂ (dashed line) and the simulation isotherm at 273.15K (star symbols) for CAC (above) and LAC (below)

3.5 Adsorption of gas mixture of CO₂ and CH₄ in activated carbon. The adsorption of gas mixture of both gases are presented in Figure 9.

4. Conclusions

In this paper, we have presented the adsorption of CO₂ in finite-length carbon slit pores. The adsorption behaviour depends on the pore width and the adsorption increases with decreasing temperature. The simulation isotherms for different single pore width together with the experimental data can be used to determine the PSD and the combined isotherm is in a good agreement with the data.

Acknowledgement

We acknowledge the Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education for the research grant No. MRG5280122 to AW and Suranaree University of Technology for the financial support for presenting in the conference.

References

- [1] Ravikovitch, P.I., Vishnyakov, A., Russo, R. and Neimark, A.V., Unified Approach to Pore Size Characterization of microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar and CO₂ Adsorption Isotherms, *Langmuir*, 16, 2000, 2311-2320.

- [2] Do, D.D. and Do, H.D., Pore Characterization of Carbonaceous Materials by DFT and GCMC: A Review, *Adsorption Sci. & Technology*, 21, 2003, 389-423.
- [3] Muller, E.A., Rull, L.F., Vega, L.F. and Gubbins, K.E., Adsorption of Water on Activated Carbons: A Molecular Simulation Study, *J. Phys. Chem.*, 100, 1996, 1189-1196.
- [4] Maddox, M., Ulberg, D. and Gubbins, K.E., Molecular Simulation of Simple Fluids and Water in Porous Carbons, *Fluid Phase Equilibria*, 104, 1995, 145-158.
- [5] Franklin, R.E., Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons, *Roy. Soc. Of London*, 209, 1951, 196.
- [6] Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, New Jersey, 1998.
- [7] Borowko, M., Adsorption on Heterogeneous Surfaces. In *Adsorption Theory, Modeling and Analysis*; Toth, J., Ed.; Marcel Dekker Inc., New York, 2002, 105-173.
- [8] Harris, J.G. and Yung, K.H., Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular model, *J. Phys. Chem.*, 99, 1995, 12021-4.
- [9] Samios, S., Stubos, A.K., Kanellopoulos, N.K., Cracknell, R.F., Papadopoulos, G.K. and Nicholson, D., Determination of Micropore Size Distribution from Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Experimental CO₂ Isotherm Data, *Langmuir*, 13, 1997, 2795-2802.
- [10] Nguyen, C. and Do, D.D., A New Method for the Characterization of Porous Materials, *Langmuir*, 15, 1999, 3608-15.
- [11] Wongkoblap, A., Junpirom, S. and Do, D.D., Adsorption of Lennard-Jones Fluids in Carbon Slit Pores of a Finite Length. A Computer Simulation Study, *Adsorption Sci. & Technology*, 23, 2005, 1-18.
- [12] Frenkel, D. and Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*, 2nd Ed; Academic Press, New York, 2002.
- [13] Johnson, J.K., Zollweg, J.A. and Gubbins, K.E., The Lennard-Jones equation of state revisited, *Molecular Physics*, 78, 1993, 591-618.

Adsorption of CO₂, CH₄ and their Mixture in Porous Carbons: Simulation and Experimental Studies.

A. Wongkoblap^{1*}, P. Phadungbut¹, W. Junklang¹, W. Intomya¹, C. Tangsathitkulchai¹ and D.D. Do²

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

2. School of Chemical Engineering, University of Queensland, St. Lucia, Queensland, 4072, Australia

Phone: +6644-224496

Fax: +6644-224609

e-mail: atichat@sut.ac.th

Abstract A Grand Canonical Monte Carlo Simulation (GCMC) is used to theoretically study the adsorption of carbon dioxide and methane in either activated carbon or carbon nanotubes, while the experimental works are performed by using a gravimetric analyzer. The molecular simulation of activated carbon is assumed to be a parallel pair of finite-length graphene layers while that of carbon nanotubes is the carbon-based adsorbents whose pores are cylinder and arranged in a hexagonal form with one tube at the centre of the hexagon and the other six are placed on the vertices of the hexagon. Carbon dioxide is modeled as a 3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule while methane is assumed to be a single LJ molecule. The adsorption capacity of fluid in a finite pore is different from that in an infinite pore. The different behaviors are also observed in pores with different widths; the adsorption isotherm shows a gradual increase for small pores while the sharp change of isotherm are observed in the case of larger pore widths. An early onset of the isotherm and a lower saturated adsorbed amount inside the tubes are observed in the case of tube bundle. We also investigate the adsorption of CO₂ and CH₄ at various temperatures. The adsorption capacity depends on temperature, it decreases by increasing temperature. Finally, the simulation results are compared against the experimental data for CO₂ in activated carbons and carbon nanotubes at 273 and 300 K up to 5 bars. Experimental data for CO₂ are performed by the gravimetric analyzer and we have found that the adsorption isotherm obtained for the finite-length pores agrees well with the experiment.

Keywords: *Activated Carbon • Adsorption • Carbon Nanotubes • Monte Carlo Simulation • CO₂ • CH₄*

1. Introduction

Adsorption of carbon dioxide and methane has been of significant interest to adsorption science and engineering because carbon dioxide is a potential molecular probe for characterizing narrow micropores at experimentally measurable pressures (Ravikovitch et al. 2000) while study of methane adsorption helps to tailor porous solid absorbent for its storage as a vehicular fuel and it has been an attractive research area and could play a key role in fuel cell technology (Ralph 2003). In addition, carbon dioxide and methane are implicated as greenhouse gases that can cause global warming due to greenhouse effects, therefore the utilization and reduction of greenhouse gases is becoming more important. Adsorption process is one of technologies used to control CO₂ emission to atmospheric environment by the removal of CO₂ from gas mixtures. Furthermore, mixtures of CO₂ and CH₄ usually occur in fermented-biogas while mixtures of CO₂ with hydrocarbons occur in natural gas, such that the separation of CO₂ from gas mixtures is also important in enhanced energy utilization. Adsorption techniques such as membrane technology and pressure swing adsorption together with porous adsorbents; especially porous carbons are one of promising candidates for these separations (Heuchel et al. 1999). Therefore characterization of porous carbon (in term of pore size distribution (PSD)) is necessary for the utilization and design of improved porous solid to serve in several applications. However, the evaluation of activated carbons for a separation is still very difficult; this is due to its difficulty to predict their adsorption behaviors in a suitable model for the structure of carbon (Heuchel et al. 1999).

Activated carbon is one of generic commercial adsorbents used in adsorption because of its large micropore and mesopore volumes and high surface area while single wall carbon nanotube (SWCN) has been increasingly used in many applications because of its strong fluid-solid interaction and electronic properties (Mintmire et al. 1992; Hamada et al. 1992). To model activated carbon, it is regularly assumed to compose of pores of different widths. For the purpose of modeling; pores are assumed to be either infinite carbon slit pores (Heuchel et al. 1999; Nguyen and Do 1999; Ravikovitch et al. 2000; Gauden et al. 2004; Alberto et al. 2008) or infinite carbon cylindrical pores (Maddox et al. 1995; Alexiadis and Kassinos 2008). However, the infinite pore model is too ideal to reflect the adsorption behavior of activated carbon whose length is finite (Franklin 1951) and it contains chemical impurities, functional groups and defects on the basal graphene layers (Do 1998). While the isolated SWCN have been commonly used in many simulations; but this simplistic model does not truly represent experimental carbon nanotubes because these tubes are usually found in tangled or partly aligned bundles due to the strong Van der Waals interactions (Yin et al. 1999; Agnihotri et al. 2006). Therefore in this study, a real

carbon pore of finite length and carbon surfaces as graphene layers comprising of carbon atoms arranged in a hexagonal pattern is used to model adsorption behavior of carbon dioxide and methane in porous carbons. Activate carbon is assumed to be a slit shape geometry modeled as a parallel pair of finite-length walls which each wall consists of three graphene layers while the carbon nanotubes bundle consist of seven SWCNs, one at the centre and the others arranged at the vertices of a hexagon (Wongkoblal et al. 2005; Wongkoblal et al. 2009). The detail of solid models will be described in section 2.2.

In this study, adsorption isotherms of CO₂ and CH₄ at 273 and 300 K were obtained for graphitic slit pores having widths 6.3 to 30 Å by using a Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation and they were used as a kernel to characterize the experimental data obtained for commercial activated carbon (CAC) and Longan seed activated carbon (LAC). Simulation results were also obtained with carbon nanotubes bundle which cylindrical pores having diameter of 9.5, 10.8, 13.6 and 16.3 Å and they were used to characterize the experimental data obtained for commercial single walled carbon nanotubes (SWCNs). For comparison, the characterization result obtained from adsorption of nitrogen at 77 K in finite-length pore model using the GCMC will be tested against that of nitrogen in infinite pore model using a Density Functional Theory (DFT) method for the same carbon and temperature. The single isotherm obtained for CO₂ and CH₄ in finite-length pores will be used to predict the adsorption isotherm obtained for the binary mixtures and compare against the experimental data. In this paper, we will investigate the abilities of PSD obtained for finite-length pore model to predict pure and binary adsorption of carbon dioxide and methane in activated carbon and carbon nanotures.

2. Theory

2.1 Fluid-fluid potential models

In this study, methane is used as a model species for simple Lennard-Jones fluid while carbon dioxide is modeled as a 3-center-Lennard-Jones (LJ) molecule having LJ interaction sites on the atoms and point charges to account for the quadrupole moment proposed by Harris and Yung (1995). Nitrogen is assumed to be the non-spherical model which has two interaction sites located at the centre of nitrogen atoms separated by 1.1 Å, a positive charge at the centre of the molecule and two negative charges at the centre of nitrogen atoms. The electrostatic value of the positive charge of 12.98×10^{-20} C and that of the negative charge of -6.49×10^{-20} C are used (Murthy et al. 1980; Vernov and Steele 1986). The molecular parameters used in this study are listed in Table 1 for methane and nitrogen while those in Table 2 for carbon dioxide.

Table 1 Molecular parameters for methane and nitrogen.

Fluid	$\sigma_{ff}, \text{\AA}$	$\varepsilon_{ff} / k, \text{K}$	$r_{NN}, \text{\AA}$
CH ₄	3.730	148.0	-
N ₂ (2 LJ sites)	3.320	36.4	1.1

Table 2 Molecular parameters for carbon dioxide.

parameter	value	parameter	value
$\sigma_{\text{c-c}}$	2.757 \AA	$\varepsilon_{\text{c-c}} / k$	28.129 K
$\sigma_{\text{o-o}}$	3.033 \AA	$\varepsilon_{\text{o-o}} / k$	80.507 K
q_{c}	0.6512e	q_{o}	-0.3256e
$\lambda_{\text{c-o}}$	1.149 \AA		

where ε_{ff} and σ_{ff} are the energy well depth and the collision diameter of fluid, respectively and k is the Boltzmann's constant, r_{NN} is the separation distance between nitrogen atoms. A cut-off radius in the calculation of interaction energy of five times the collision diameter of fluid ($5\sigma_{ff}$) is used in this study. The interaction energy between fluids (ϕ_{ff}) is calculated using the Lennard-Jones 12-6 equation (Do and Do 2003).

$$\phi_{ff}(r) = 4\varepsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

where r is the separation distance. Beside the interaction between two LJ sites, the interaction between two charges for nitrogen molecule and that between two charges for carbon dioxide molecule should be taken into account. The interaction between two charges, each of which is on different molecule, takes the form of a Coulomb law of electrostatic interaction.

$$\phi_{q^a q^b}(r^{ab}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q^a q^b}{r^{ab}} \quad (2)$$

where ε_0 is the permittivity of free space, r^{ab} is the distance between two charges a and b .

2.2 Solid models

The solid models used in this study are the carbon-based adsorbents' structure whose pores typically have a slit-shaped geometry to represent the activated carbon while whose pores are cylinder in shape to represent the single wall carbon nanotube. A simple slit pore of finite length is modeled as a parallel pair

of finite length walls which consist of graphite layers and perpendicular to the z-axis. Each of two walls consists of three graphene layers, and these layers are stacked on top of each other with an interlayer spacing of 3.354 Å (Wongkoblal et al. 2005). The width H of this slit pore model is defined as the distance between a plane passing through all carbon atom centers of the outmost layer of one wall and the corresponding plane of the other wall. The configuration of carbon atoms in each layer takes the form of condensation of aromatic rings of six carbon atoms (Nguyen and Do, 1999). The adjacent carbon-carbon distance is 1.42 Å (Do 1998). In this study all graphene layers are assumed to be square and equal in size, and they have a linear dimension of about 60 Å, because it is reported in the literature (Franklin, 1951) that the size of the graphene layer is between 20 and 70 Å. We choose values for pore width from 6.3 to 50 Å, to represent the micropores and mesopores in activated carbons.

The solid model for SWCN has seven tubes arranged in a hexagonal pattern. Figure 1 shows a schematic diagram of a cross section of bundles of Single Wall Carbon Nanotubes (SWCN) and the minimum image convention of the model. Each cylindrical pore consists of one graphene wall and its diameter (D) is that of a ring passing through the centers of the carbon layer. The distance between two carbon atoms in a graphene layer is 1.42 Å. The separation spacing of carbon atoms on the external surface of two adjacent nanotubes is denoted as s. In this study, two different types of interstices are identified: (i) the space between the individual nanotubes, i.e., the cusp interstices, and (ii) the space at the corner of simulation box which formed the square interstices. The cylindrical pores used in this study are (7:7), (8:8), (10:10), and (12:12) SWCNs, which correspond to the diameters of 9.5, 10.8, 13.6, and 16.3 Å, respectively and the spacing is varied from 4 to 10 Å (Wongkoblal et al. 2009).

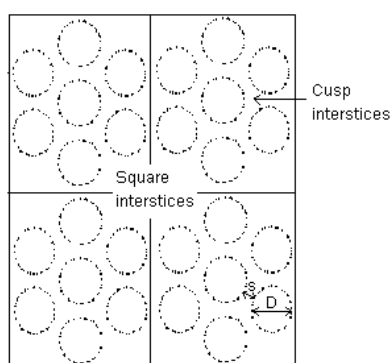


Fig. 1 A schematic diagram of a cross section of bundles of SWCN and the minimum image convention used in this study.

The LJ parameters for a carbon atom in a graphene layer, σ_{ss} and ϵ_{ss}/k , are 3.4 Å and 28 K, respectively (Do and Do 2003). The interaction energy between a fluid molecule and a carbon atom is calculated by the Lennard-Jones 12-6 equation. The cross molecular parameters are calculated from the Lorentz-Berthelot rule (Do and Do 2003).

To study the effects of defect on adsorption phenomena, we assumed that a carbon atom in the inner layer of each wall is randomly selected and removed as well as all surrounding neighbors whose distances to the selected atom less than an effective defect radius, R_c . This randomly selection of carbon atom is repeated until the percentage of carbon atoms removed has reached a given value. The two important parameters for modeling of a non-graphitized surface are the percentage of defect and the size of the defect, which is measured by the effective radius (Do and Do 2006; Wongkoblap and Do 2007). This model shows the interplay not only between the surface heterogeneity and the fluid-fluid interaction but also with the overlapping of potentials exerted by two walls of the pore. The entire set of local isotherms obtained for different pores with defective surfaces is used to characterize activated carbons with experimental adsorption isotherm.

2.3 Monte Carlo Simulation

We adopt the Metropolis algorithm in the Monte Carlo (MC) simulation (Frenkel and Smit 2002) and the GCMC ensemble is used to obtain the adsorption isotherms. In the case of slit pore, the simulation box for this ensemble is a finite length carbon slit pore of either perfect or defective surfaces, and has a linear dimension of about 60 Å in x and y directions. We assume that the top and the bottom of the simulation box are two walls of the slit pore, and each wall consists of three graphene layers. We specify the volume of the box (i.e. pore volume), the chemical potential and the temperature of the system to obtain the adsorption equilibrium. One GCMC cycle consists of one thousand displacement moves and attempts of either insertion or deletion with equal probability. In each displacement move, the particle is also rotated randomly around x, y or z axis with equal probability in the case of nitrogen with 2 LJ centers and carbon dioxide with 3 LJ centers. For an adsorption branch of the isotherm 20,000 cycles are typically needed for the system to reach equilibrium. For each point on the adsorption branch, we use an empty box as the initial configuration, and the simulation is carried out until the number of particles in the box does not change (in statistical sense). The displacement step length is initially chosen as 0.5 times the collision diameter of fluid, and it is decreased by 5% when the acceptance ratio is less than 0.5 and increased by 5% when this ratio is greater than 0.5. In the finite length pores, the usual periodic boundary conditions are

not applied. Instead the particle move is rejected if the attempted displacement puts the selected particle outside the simulation box. The pressure of the bulk gas corresponding to a given chemical potential are calculated from the equation of state proposed by Johnson *et al.* (1993).

The simulation box for carbon nanotubes bundle is a rectangular box with the z-dimension being the same as the tube length while the dimensions in the x- and y-directions depend on the tube diameter and spacing to produce replica of seven tubes in the neighbouring boxes. A tube length of 50 Å is chosen in this study. The diameters of SWCN (D) are 9.5, 10.8, 13.6, and 16.3 Å and the separation spacing between tube walls is 4, 7 and 10 Å. The length in x and y directions can be calculated from these equations (Wongkoblap et al. 2009).

$$L_x = 3(D + s); \quad L_y = 2 \left\{ \left(\frac{3D}{2} + s \right) * \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right\} + s \quad (3)$$

Similar to the slit pore model, the GCMC method is also used to obtain the adsorption isotherm of fluid in a bundle of seven tubes. However in the case of tube bundle, periodic boundary conditions (PBCs) (Frenkel and Smit 2002; Allen and Tildesley 1987) are applied in x and y directions.

Pore Density

The average pore density (ρ_{av}) can be defined as the ratio of the number of particle inside the pores to the pore volume (Wongkoblap et al. 2009):

$$\rho_{av} = \frac{\langle N_{inside} \rangle}{V_{pore}} \quad (4)$$

where $V_{pore} = 7\pi R^2 L$, where R is the subtraction of half a collision diameter of carbon atom from the pore radius, L is the pore length and N_{inside} is the number of particle inside nanotubes. While the average outside density, volume is defined as $L_x L_y L_z - (7\pi(R + \sigma_{ss})^2 L)$, where L_x , L_y and L_z are linear dimensions of the box, and $N_{outside}$ is defined as $N - N_{inside}$, where N is total number of particle. In the case of slit pore, $V_{pore} = L_x L_y (H - \sigma_{ss})$, where H is the pore width.

Isosteric Heat

The isosteric heat is evaluated using the following equation (Nicholson and Parsonage 1982):

$$q_{st} = \frac{\langle U \rangle \langle N \rangle - \langle UN \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle \langle N \rangle} + kT \quad (5)$$

where $\langle \rangle$ is an ensemble average, U is the configuration energy of the system. This equation is valid for sub-critical fluid and the gas behaves as an ideal gas.

3. Experimental

The experimental isotherms of N_2 at 77 K, CO_2 at 273 and 300 K, CH_4 at 273 and 300 K and mixtures of CO_2 and CH_4 for CAC, LAC1, LAC2 and SWCN are obtained by using an Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) model IGA-002 supplied by Hiden Analytical Ltd., UK. Prior to adsorption experiment, the carbon sample (0.12 g) is outgases at 200°C for 10 hrs and then followed to cool down to the adsorption temperature. Adsorbents used in this study are longan seed activated carbons which differ in the percentage of burn-off, 19 % for LAC1 and 26 % for LAC2 which produced in our laboratory, commercial activated carbon supplied by Gigantic Carbon from Thailand and carbon nanotubes supplied by Chengdu Organic Chemicals from China. High purity gases of N_2 , CO_2 and CH_4 are supplied by Thai Industrial Gases Public Company (TIG) in Thailand.

4. Results and discussions

We start our discussion by first presenting the experimental data for single component and mixture in either activated carbon or single wall carbon nanotube (SWCN), and then discussing the effects of pore length on the adsorption of fluid, nitrogen and methane, on homogeneous finite-length and infinite-length carbon slit pore models. Next the adsorption isotherms obtained for the finite-length carbon slit pores and carbon nanotubes bundles will be presented in order to study the effects of curvature on the adsorption behavior. Then the pore size distribution (PSD) obtained from different adsorbate type will be discussed, and finally the model are validated with the experimental data of methane, carbon dioxide and mixtures on SWCN and activated carbons.

4.1 Experimental isotherms

First we present the adsorption isotherms of nitrogen at 77 K obtained for activated carbons and single wall carbon nanotubes in Figure 2 and these isotherms are used to determine the porous properties of tested carbons such as BET surface area, micropore volume and total pore volume that shown in Table 3. The adsorption isotherms of methane, carbon dioxide and their mixtures at 273 and 300 K for various

carbons are presented in Figures 3, 4 and 5, respectively.

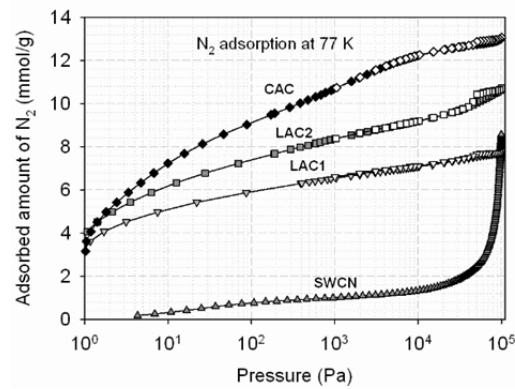


Fig. 2 Adsorption isotherms of nitrogen at 77 K in various kinds of carbon, (filled symbols for adsorption and unfilled symbols for desorption).

The experimental isotherms for nitrogen adsorption in SWCN, LAC1, LAC2 and CAC at 77 K versus pressure in semi-log scale are shown as upward-triangle, downward-triangle, square and diamond symbols, respectively in Figure 2, filled symbols are those for adsorption and unfilled symbols are those for desorption. In the case of SWCN, the experimental data show a negligible adsorption at pressures lower than 10 Pa, and then increase gradually to about 2×10^4 Pa, after which the slope of the isotherm increases steeply. It increases gradually due to the formation of monolayer inside and outside the tubes, and the dramatically increase in adsorption isotherm because of the multilayer adsorption outside the tubes (Wongkoblaph et al. 2009). Unlike SWCN, in the case of activated carbons, the experimental data show a monotonically increase with pressure which correspond to type I adsorption isotherm. This type I isotherm indicates that the activated carbon used in this study are dominated by microporesity and a slant hysteresis loop also can be observed. The porous properties of SWCN and activated carbons used in this study shown in Table 3, are derived by using the density functional theory (DFT) which supplied by Micrometrics together with the experimental data of nitrogen at 77 K.

Table 1 Porous properties of carbons used in this study

Sample	BET surface area (m ² /g)	Micropore volume (cc/g)	Meso- and macropores volume (cc/g)	Total pore volume (cc/g)	Average pore width (Å) <10 Å	Average pore width (Å) <20 Å
SWCN	469	0.15	0.09	0.24	8.9	16.9
LAC1	538	0.20	0.07	0.27	7.4	13.5
LAC2	705	0.26	0.11	0.37	7.6	13.4
CAC	923	0.37	0.08	0.45	7.8	13.6

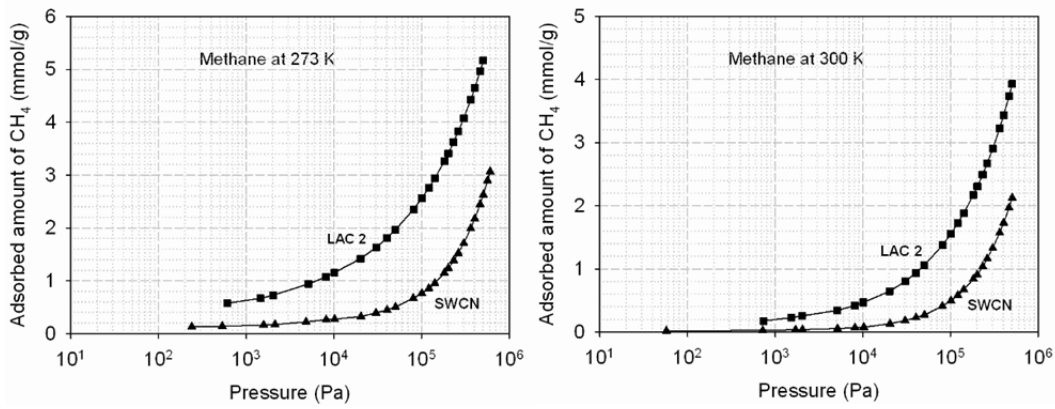


Fig. 3 Adsorption isotherms of methane in activated carbon and single wall carbon nanotube at 273 and 300 K.

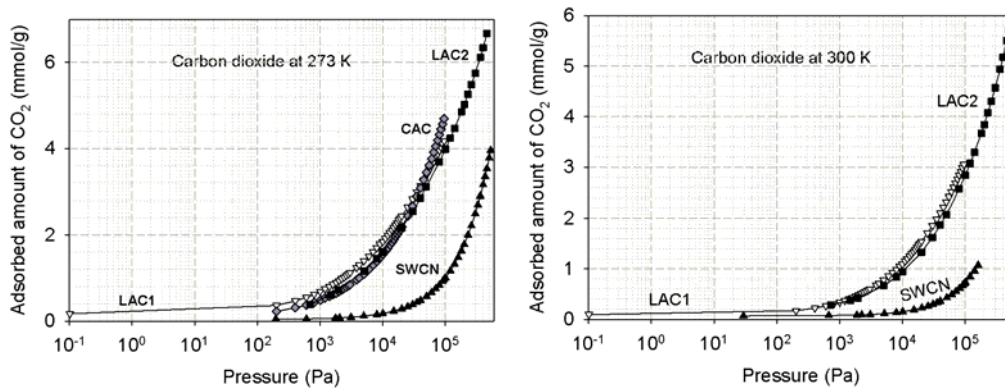


Fig. 4 Adsorption isotherms of carbon dioxide at 273 and 300 K in various kinds of carbon.

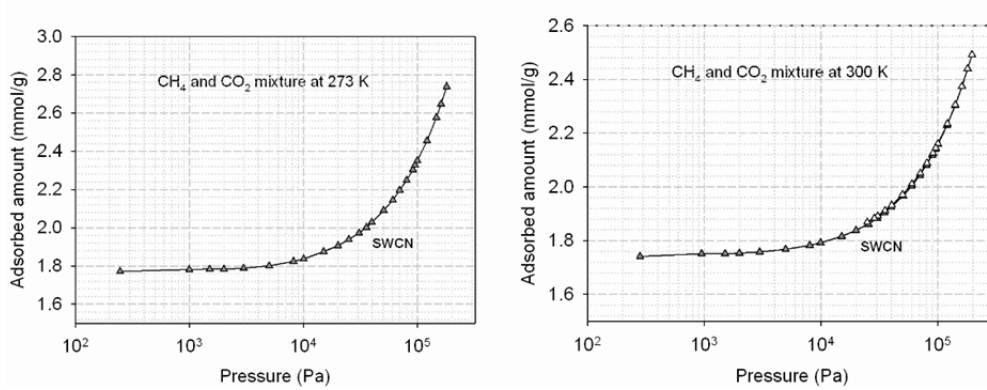


Fig. 5 Adsorption isotherms of methane and carbon dioxide mixture in SWCN at 273 and 300 K, (filled symbols for adsorption and unfilled symbols for desorption).

The same behaviour can be observed for carbon dioxide, methane and their mixtures; the experimental data show a gradual increase in that of isotherm at low pressures. This is a typical isotherm observed for many micropore adsorbents, at high pressures; it rises rapidly due to the multilayer adsorption in the mesopore. It is noted that the adsorption of the studied fluids operated at pressure lower than the saturated pressure except nitrogen. The adsorption capacity decreases when the temperature increases indicated that adsorption of CO_2 , CH_4 and their mixtures are physical adsorption and it is an exothermic behaviour.

4.2 Effects of pore-length on the adsorption isotherm

The adsorption isotherm obtained for pore width of 15 \AA which is a typical micropore size found in activated carbon. The simulated isotherms versus pressure in semi-log scale for methane at 113 K are shown in Figures 6. The curve for the finite-length pore is the one with triangle symbols, while that for the infinite pore with the same width is presented as a curve with square symbols.

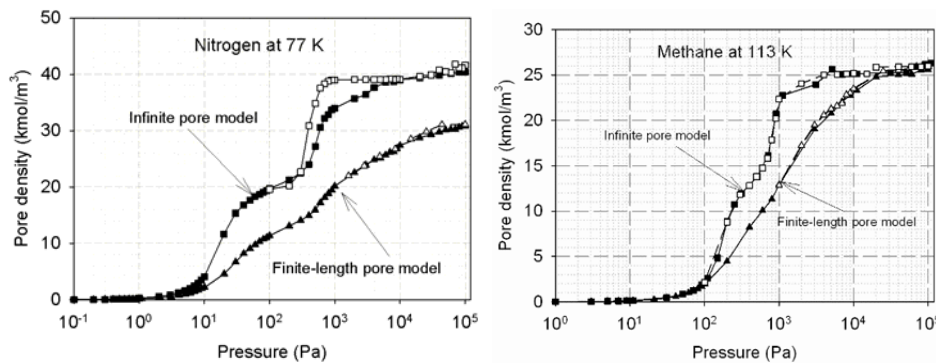


Fig. 6 Adsorption isotherms of nitrogen at 77 K and methane at 113 K obtained for a finite-length pore and those for an infinite pore (filled symbols for adsorption and unfilled symbols for desorption).

The finite-length pore model leads to smoother adsorption isotherms, a smaller hysteresis loop and the existence of a meniscus at the pore mouth (Wongkoblap et al. 2005). This is due to the lower solid-fluid interaction in the pore mouth region where a fluid particle at a given location interacts with a lesser number of carbon atoms. The isotherms obtained for the finite-length pores agree significantly well with the experimental data (Wongkoblap et al. 2005; Jagiello and Olivier 2009). The well description of adsorption of fluid in activated carbon using this model should provide better characterization of micropore size distribution in porous carbon.

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ

Reviewer's report on the paper submitted for being published in the Engineering Transactions

Paper title: ... Simulation Study for Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Carbon nanotubes.....

Paper's author(s): P. Phadungbut, W. Julklang, P. Sriling, W. Intomya, A. Wongkoblap, C.Tangsathitkulchai

PART A

1. **OBJECTIVE** : Summarize the research objective, findings and conclusions, and the extent to which the paper objectives were met by the author(s).

☒ clear ☐ average ☐ poor

2. **ORIGINALITY** : Make a judgement about the originality and significance of the work.

☒ good ☐ fair ☐ poor

3. **PRESENTATION** : Make a judgement about the overall presentation of the paper.

☒ good ☐ fair ☐ poor

Comments

-

PART B

1. **LITERATURE REVIEW** : Evaluation should take into account the comprehensiveness of the literature review, integration and organisation of the material, and relevance to the proposed study.

☒ good ☐ fair ☐ poor

2. **METHOD** : Evaluation should take into account the quality of the study design and the appropriateness of the method/procedures chosen.

☐ clear ☒ average ☐ poor

3. **RESULTS AND FINDINGS** : Evaluation should consider the importance and presentation of the results and findings.

☒ good ☐ average ☐ poor

4. **DISCUSSION OF RESULTS** : Evaluation should consider whether the results are clearly understood and presented; the integration of results with theory, either existing or new; the contribution of the findings to scientific theory or design and development practice; and the potential of the findings to stimulate further research.

☒ clear ☐ average ☐ poor

5. **STYLE** : Evaluation should refer to the more general issues of clarity of writing style, organisation of material and visual presentation of information.

☐ good ☒ average ☐ poor

Comments

- Fig. 1 should be drawn more clearly.
- The formula for calculating the box length may not be correct. If the smallest separation spacing of the bundle and the simulation box is defined as $(s/2)$, it should be:
 $Lx=3(D+s)$
 $Ly=2(D+s)[\sin(\pi/3)+0.5]$
- The definition of the bulk density should be explained
- Maybe the snapshots in Fig. 6 and 7 have been alternated.

Simulation Study for Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Carbon-nanotubes

P. Phadungbut, W. Julklang, P. Sriling, W. Intomya, A. Wongkoblaph*, C.Tangsathitkulchai

School of Chemical Engineering, Institute of Engineering,
Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand
*e-mail: atichat@sut.ac.th

ABSTRACT

This paper presents the study of either carbon dioxide or methane adsorption in single wall carbon nanotube bundles (SWCNs) using a Monte Carlo simulation. Effects of tube diameter, tube wall distance and temperature on adsorption of each fluid in SWCNs are investigated. The adsorption capacity of fluid in a smaller tube diameter is greater than that in a larger pore diameter which observed at the same temperature, and tube wall distance, the initial adsorption occurs inside cylindrical pores. For the effect of separation spacing, an early onset in adsorption isotherm is observed for the smaller tube wall distances. In the case of 16.3 Å pore, if the wall distance is greater than 7 Å the adsorption initially occurs in the cusp interstices, on the other hand, it initially resides inside tubes. Finally the experimental data show that gas can be adsorbed in carbon nanotubes better than in activated carbon.

Keywords: Computer simulation, Carbon-nanotubes, Gas adsorption, Monte Carlo.

1. INTRODUCTION

Physical and chemical adsorptions on porous materials such as zeolite, activated carbon, polymeric materials and carbon nanotubes, plays an important role in many industries, and it is involved in many applications, including purification of gases and liquids, membrane technology, catalysis, energy storage and environmental technology. Single wall carbon nanotubes (SWCNs) have been increasingly used in many applications, for example methane and hydrogen storages, sensor technology and medical technology since the discovery of carbon nanotubes by Iijima in 1991 [1]. SWCNs can stick to each other and form bundles due to the strong Van der Waals interactions [2]. As a result adsorption of fluids can occur outside

SWCNs at the cusp interstices where the fluid-solid interaction potentials are enhanced to give the deepest potential minimum [3]. The characterization of the porosity of SWCNs and the adsorption mechanism of fluids in nanotube bundles are important for all applications.

Adsorption of carbon dioxide (CO₂) and methane (CH₄) has been of significant interest to adsorption science and engineering because carbon dioxide is a good molecular probe for characterizing the narrow micropores at experimentally measurable pressures [4] while methane adsorption is used to develop the new adsorbent for methane storage as a vehicular fuel. SWCNs are one of the promising adsorbents for methane storage. In addition, carbon dioxide and methane are implicated as greenhouse gases that can cause global warming due to greenhouse effects, therefore the utilization and reduction of greenhouse gases is becoming more important. To elucidate the adsorption mechanism of these fluids in carbon nanotubes, molecular simulation such as Monte Carlo (MC) and Molecular Dynamics (MD) should be used.

This study focuses on using homogeneous nanotubes bundles to investigate the adsorption mechanism of either CO₂ or CH₄ in single wall carbon nanotubes (SWCNs). The adsorption isotherms and snapshots of fluid at various temperatures are obtained by using a Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation. The effects of tube diameter (TD), tube wall distance (TWD) and temperature on the adsorption of these fluids will be investigated to determine the adsorption behavior.

2. METHODOLOGY

The Grand Canonical Monte Carlo simulation is used to obtain the adsorption isotherm for CH₄ and CO₂ adsorption in single wall carbon nanotube bundles at 273 and 300K. For this method to give correct results, the choice of fluid and solid models used in the simulation method is important. The essential equations

used in the simulation are the potential equations between fluid particles and those between a fluid particle and a solid surface.

2.1 Solid Model

The solid model used in this study is the carbon-based adsorbents whose pores are cylinders. The simplest model of carbon nanotube as an isolated single cylinder has been commonly used in many studies; however it does not represent experimental carbon nanotubes because these tubes are usually found in tangled or partly aligned bundles [5]. In this study, carbon nanotubes bundle consisted of seven cylindrical tubes arranged in a hexagonal pattern, one at the center and the others arranged at the vertices of a hexagon is used as a solid model. Fig. 1 shows a schematic diagram of SWCNs bundle, each cylinder consists of one graphene wall and its diameter (TD) is that of a ring passing through the centers of the carbon layer. The separation spacing of carbon atoms on the external surface of two adjacent nanotubes is denoted as s . Tube diameters used in this paper are 9.5, 10.8, 13.6 and 16.3 Å and tube wall distances (s or TWD) are 4, 7 and 10 Å with 50 Å tube length.

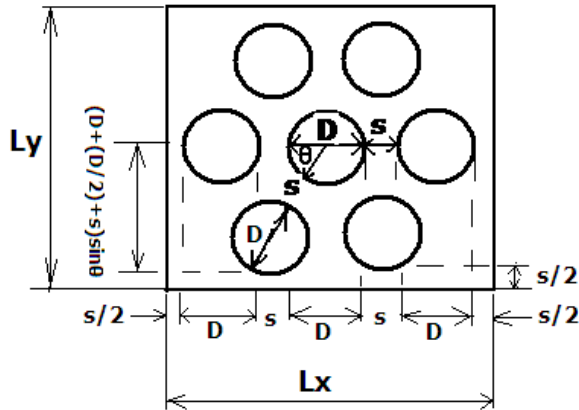


Fig. 1 A Schematic Diagram of SWCNs Bundle Inside a Simulation Box.

2.2 Fluid Models

In this study, methane is modeled as a spherical and non-polar molecule with a single Lennard-Jones (LJ) center, although its molecular shape should be tetrahedral. This is due to the weak point charges of methane. The molecular parameters of methane, collision diameter and energy well depth, are $\sigma_{ij} = 3.73$ Å and $\epsilon_{ij}/k = 148.0$ K, respectively. While the molecular shape of carbon dioxide is linear structure with 3-LJ centers [6] and its parameters used in this study are shown in Table

1. The interaction energy between fluids is calculated using the Lennard-Jones 12-6 equation.

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

which r_{ij} is separation distance between fluids.

In the case of carbon dioxide, an electrostatic interaction between two point charges, each of which is on different molecule, is calculated by using the Coulomb's law.

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

where ϵ_0 is the permittivity of free space, r_{ij} is the distance between two charges.

Table 1 Molecular Parameters for CO₂ Molecule

parameter	value	parameter	value
σ^{c-c}	2.757 Å	ϵ^{c-c}/k	28.129 K
σ^{o-o}	3.033 Å	ϵ^{o-o}/k	80.507 K
q^c	0.6512e	q^o	-0.3256e
λ^{c-o}	1.149 Å		

2.3 Simulation Method

The GCMC with metropolis algorithm which specified temperature, volume and chemical potential of system is used to obtain the adsorption isotherm of fluids in a bundle of seven tubes [7]. One GCMC cycle consists of one thousand random moves with the equal probability of insertion, deletion and displacement moves. 20,000 GCMC cycles are used for the system to reach equilibrium, and additional 20,000 cycles are used to obtained ensemble averages. Each point of adsorption isotherm, an empty box is used as the initial configuration, and the simulation is carried out until the number of particles in the box does not change.

The simulation box is a rectangular box which the dimension in the x and y axis depend on tube diameter and tube wall distance (L_x and L_y) while the z dimension being the same as the tube length (L). Box length in x axis can be calculated from:

$$L_x = 3(D + s) \quad (3)$$

In y direction, the distance from the center of the middle tube to the tube wall of adjacent tube along radius direction is equal to $D+(D/2)+s$. When we project it in y direction, it will be equal to $(D+(D/2)+s) \sin\theta$, where θ is $\pi/3$ radians. So the total length in y direction (L_y) is twice this length plus the two spacing between tube wall and simulation box.

$$L_y = 2 \left\{ \left(D + (D/2) + s \right) \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right\} + 2 \left(\frac{s}{2} \right) \quad (4)$$

$$L_y = 2 \left\{ \left(\frac{3D}{2} + s \right) \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right\} + s$$

The average pore density can be defined as the ratio of fluid particles or molecules inside the pores to pore volume:

$$\rho = \frac{N_{\text{inside}}}{V_{\text{pore}}} \quad (5)$$

$$V_{\text{pore}} = 7\pi(R - \sigma_{ss})^2 L \quad (6)$$

which R is tube radius and σ_{ss} is collision diameter between carbon atoms which equals to 0.34 nm and L is carbon nanotube length. While the average bulk density is defined as the ratio of the number of particle outside the pores to volume of simulation box, where box volume is defined as $L_x L_y L_z$, and N_{outside} is defined as $N - N_{\text{inside}}$, where N is total number of particle.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

In this paper, first, we start our discussion by presenting the effects of pore diameter on the adsorption isotherm of CH_4 and CO_2 in carbon nanotubes bundle at 273K. Then we discuss the effects of the separation spacing on the adsorption isotherm. Next the effects of temperature are studied, and finally experimental adsorption isotherms of CO_2 at 273K obtained for activated carbon and carbon nanotubes will be compared.

3.1 Effects of Tube Diameter on Adsorption Isotherm

The simulated isotherms versus pressure for CH_4 and CO_2 in bundle of SWCNs with a tube wall distance of 7 Å at 273K for 10.8 and 16.3 Å tubes are shown in Fig. 2. The snapshots of CO_2 and CH_4 in tube diameter of 10.8 Å are shown in Fig. 3 and Fig. 4, respectively to show the preferential adsorption at low loadings.

First, we will discuss the effect of tube diameter on CH_4 and CO_2 adsorption and then compare the adsorption mechanism between both adsorbates.

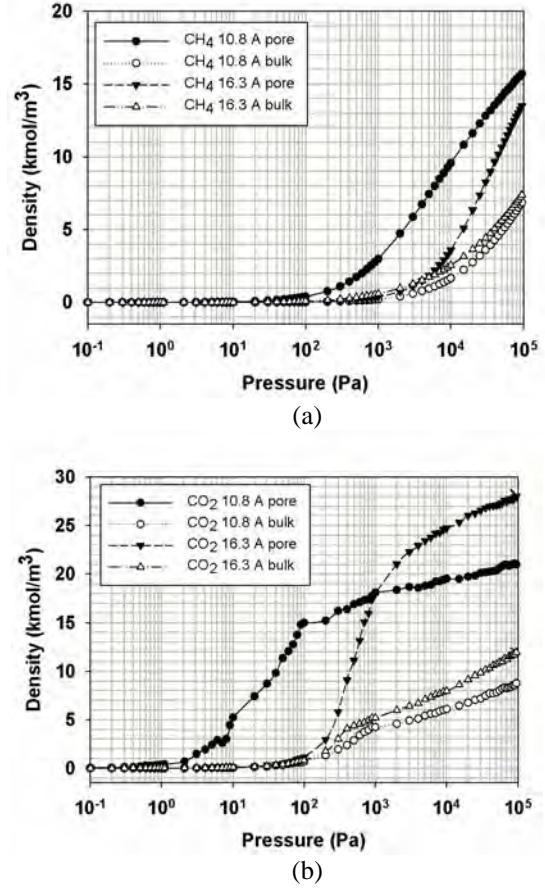


Fig. 2 Adsorption Isotherms of (a) CH_4 and (b) CO_2 in Bundles of Tube Size 10.8 and 16.3 Å with Tube Wall Distance of 7 Å at 273 K.

Adsorption isotherms of CH_4 and CO_2 in bundles of carbon nanotubes of different sizes are shown in Fig. 2 (a) and (b), respectively, the similar behavior for the bundles of smallest tubes (10.8 Å) and those of larger tubes (16.3 Å) can be observed. At low pressures, fluid molecules are initially adsorbed in the interior of the tubes to form a monolayer because of the stronger solid-fluid potential inside the tube. The snapshots in Fig. 3 (a) and (b) for CO_2 adsorption and Fig. 4 (a) – (c) for CH_4 adsorption show this preferential adsorption inside the tube. As pressure is increased adsorption continues to occur inside the tube and adsorption begins to happen in the various interstices outside the tubes as shown in Fig. 3 (c) – (e) and Fig. 4 (d) – (e). The initial adsorption pressure for the bundles of larger tubes is greater than

that for those of smaller tubes. This is due to the stronger interaction between fluid and solid in the case of smaller tubes. The following features are also observed: (i) the adsorption density inside the tube increases gradually with pressure due to the molecular layering and the pore-filling mechanisms and (ii) the density outside the tube also increase gradually. The adsorption isotherm outside the tube for larger and smaller tubes with narrow TWD are not much different, this is due to that the interstices between tubes can be packed with one layer as one can seen from Fig. 3 (c) and 4 (d) for CO_2 and CH_4 , respectively.

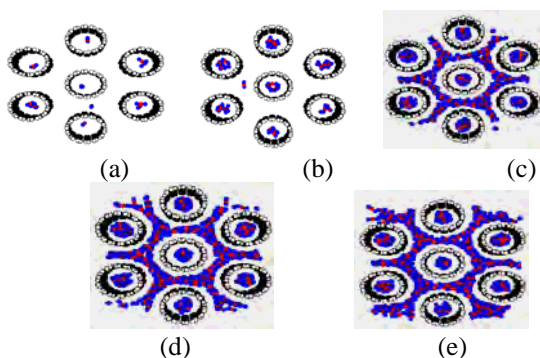


Fig. 3 Snapshots of CO_2 Adsorption at Various Pressures: (a) $P = 0.3$, (b) 1, (c) 900, (d) 8000 and (e) 90000 Pa in 10.8 Å Tubes at 273K and TWD of 7 Å.

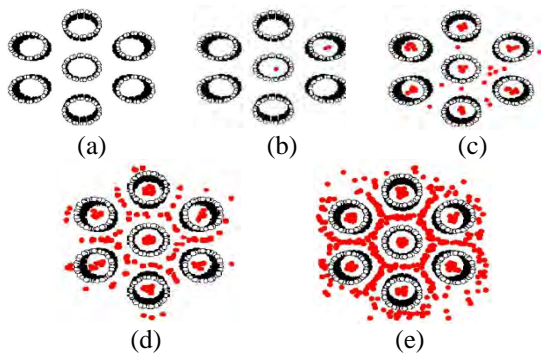


Fig. 4 Snapshots of CH_4 Adsorption at Various Pressures: (a) $P = 0.3$, (b) 1, (c) 900, (d) 8000 and (e) 90000 Pa in 10.8 Å Tubes at 273 K and TWD of 7 Å.

Now turn to the discussion of adsorption behavior between CH_4 and CO_2 in bundles of tubes, CO_2 molecules initially adsorb at lower pressures than those of CH_4 for the same tube diameter. At the same pressure and tube diameter, adsorption density inside the tube for CO_2 is greater than that for CH_4 and this is due to the quadrupole effect in the case of CO_2 and lead to the stronger fluid-solid interaction.

3.2 Effects of Tube Wall Distance

Having seen the effects of the tube diameter, now turn to discussing the effects of tube wall distance on adsorption mechanism. The simulation isotherms of CH_4 and CO_2 in bundles of SWCNs of 16.3 Å at 273 K at various tube wall distance of 4, 7 and 10 Å are shown in Fig. 5 while the snapshots of CH_4 adsorption in bundles of tubes for tube wall distance of 4 and 10 Å are shown in Fig. 6 and 7, respectively.

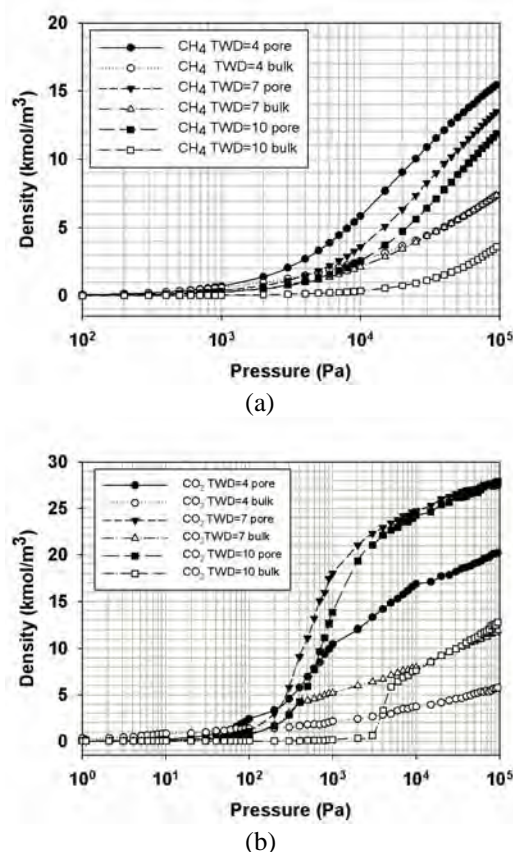


Fig. 5 Adsorption Isotherms of (a) CH_4 and (b) CO_2 in Bundles of 16.3 Å Tubes at 273K at Various Tube Wall Distance of 4, 7 and 10 Å.

Observing these isotherms for bundles of carbon nanotubes of different tube wall distances, the distinct difference between the tube wall distance less than 10 Å (4 and 7 Å) and TWD of 10 Å at low loadings can be observed. At low pressures, fluid particles are initially adsorbed inside the tubes if the separation spacing is less than 10 Å due to the stronger solid-fluid potential inside the tube as discussed in Section 3.1. The snapshots in Fig. 6 show this preferential adsorption inside the tube. For larger tube wall distance, the behavior is different

from the TWD less than 10 \AA tubes in that at low loadings adsorption occurs in the cusp interstices where the solid-fluid potential is stronger than that inside the tube (see the snapshots in Fig. 7). This is the direct result from the difference in size of the cusp interstices and the tube diameter. As a result, when the tube radius is greater than the separation spacing between tubes, adsorption in the cusp interstices occurs first followed by that in the tube interior. The opposite is true when the tube radius is smaller than the spacing [8]. In the case of CO_2 adsorption outside the tubes of 16.3 \AA diameter and TWD of 10 \AA , the isotherm increase gradually due to the layering outside the tube walls and then suddenly changes in adsorption isotherm. This is due to the capillary condensation behavior of CO_2 molecules in the cusp interstices at sufficiently high pressure.

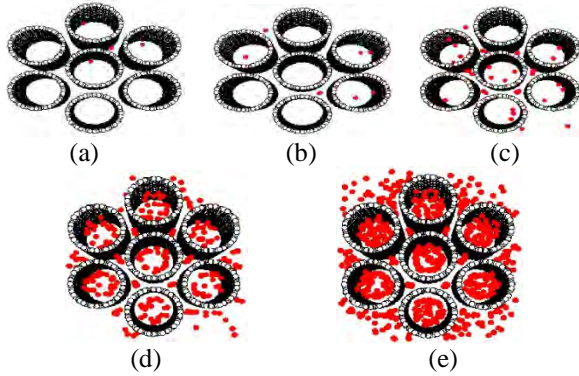


Fig. 6 Snapshots of CH_4 Adsorption in Bundles of 16.3 \AA Tubes at 273K and TWD of 4 \AA at (a) $P = 50$, (b) 200 , (c) 1000 , (d) 10000 and (e) 100000 Pa .

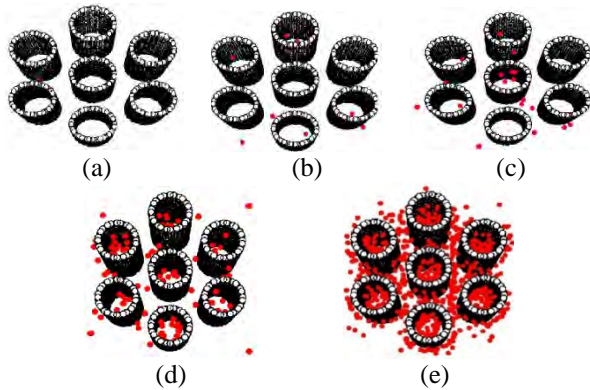
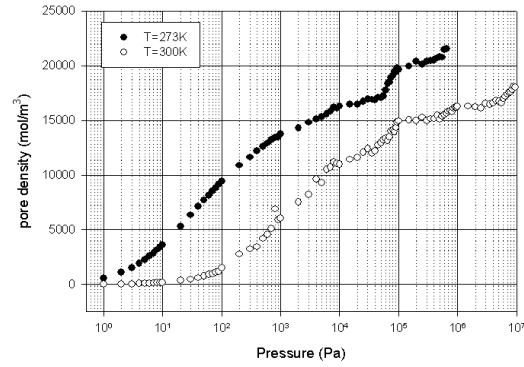


Fig. 7 Snapshots of CH_4 Adsorption in Bundles of 16.3 \AA Tubes at 273K and TWD of 10 \AA at (a) $P = 50$, (b) 200 , (c) 1000 , (d) 10000 and (e) 100000 Pa .

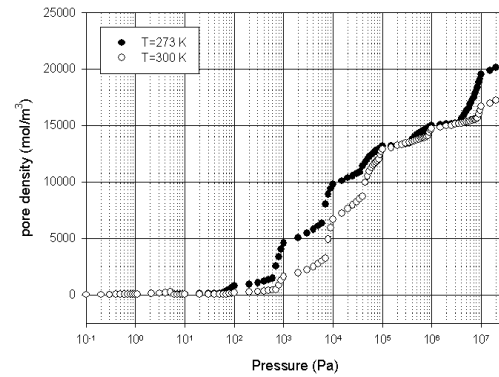
3.3 Effect of Temperature

Fig. 8 shows the results of CO_2 and CH_4 adsorptions in SWCNs with tube size of 9.5 \AA and tube wall distance of 4 \AA at 273 and 300K . The adsorption isotherm

decreases by increasing temperature which usually observed in the physical adsorption. This is due to that the adsorption is the exothermic process and the adsorbed molecules acquire the greater energy to evaporate [9].



(a)



(b)

Fig. 8 Adsorption Isotherms of (a) CO_2 and (b) CH_4 at 273 and 300K in Bundles of Tube Size 9.5 \AA and Tube Wall Distance of 4 \AA .

3.4 Comparison between the Adsorption Isotherm for Activated Carbon and That for Carbon Nanotubes

The experimental results shown in Fig. 9 are obtained by using an Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) for the adsorption of CO_2 in Longan seed activated carbon produced in our laboratory and carbon nanotubes at 273K . Prior to adsorption experiments, the carbon sample about 0.2 g is outgassed at 200°C for 10 hours, and then is cool down to the adsorption temperature. As seen in Fig. 9, the adsorbed amount of CO_2 in carbon nanotubes is greater than that in activated carbon. This is due to that carbon nanotubes have strong interaction according to their circular orientation of carbon atoms.

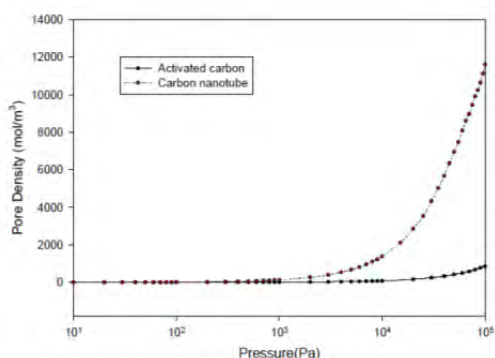


Fig. 9 CO_2 Adsorption Isotherms Obtained for Activated Carbon and Carbon Nanotubes at 273K.

4. CONCLUSION

In this paper, adsorption isotherms of CO_2 and CH_4 in nanotube bundles have been presented. The simulation results can be used to describe the adsorption behavior in carbon nanotubes. It has been found that tube diameter, tube wall distance and temperature affect the adsorption isotherm. For the smaller tubes, the adsorption initially occurs inside the tube interior however the initial adsorption is carried out at the cusp interstices if the tube radius is greater than the separation spacing. This study will lead to an understanding for CH_4 and CO_2 adsorption in carbon nanotubes and may be used for further study in energy storage and solid development for separating the exhaust gases mixture.

ACKNOWLEDGEMENT

We acknowledge the Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education for research funding to AW and Suranaree University of Technology for the financial support for presenting in the conference.

REFERENCES

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol. 354, pp. 56, 1991.
- [2] S. Agnihotri, J.P.B. Mota, M. Rostam-Abadi, M.J. Rood, *Carbon*, Vol. 44, pp. 2376, 2006.
- [3] K. Murata, K. Kaneko, W.A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuva, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 105, pp. 10210, 2001.
- [4] P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A.V. Neimark, "Unified Approach to Pore Size Characterization of microporous Carbonaceous Materials from N_2 , Ar and CO_2 Adsorption Isotherms", *Langmuir*, Vol. 16, pp. 2311, 2000.

[5] Y.F. Yin, T. Mays, B. McEnaney, "Adsorption of Nitrogen in Carbon Nanotube Arrays", *Langmuir*, Vol. 15, pp. 8714, 1999.

[6] J.G. Harris, K.H. Yung, "Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.99, pp.12021-12024, 1995.

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

[8] A. Wongkoblap, D.D. Do, K. Wang, "Adsorption of Polar and Nonpolar Fluids in Carbon Nanotube Bundles: Computer Simulation and Experimental Studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 331, pp. 65-76, 2009.

[9] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, New Jersey, 1998.

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

Characterization of Carbon Nanopores with Different Molecular Probes and Finite-Length Pore Models.

A. Wongkoblap,^{*,a} C. Tangsathitkulchai,^a and D. D. Do^b

^a School of Chemical Engineering, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand

^b School of Chemical Engineering, University of Queensland, St Lucia, Brisbane, 4072, Australia

E-mail: atichat@sut.ac.th

In this study, a Grand Canonical Monte Carlo simulation (GCMC) method is used to theoretically study the adsorption of fluid in activated carbon, while the experimental tests are performed by using a Gravimetric Analyzer. Nitrogen and carbon dioxide are used as molecular probes. N₂ is modeled as a 2-center Lennard-Jones (LJ) molecule while CO₂ is treated as a three-center LJ molecule. In most simulations, activated carbon is usually assumed to be composed of pores whose surfaces are of infinite extent. Here we consider the pore surface composed of finite-length graphene layers. This model leads to smoother adsorption isotherms, a smaller hysteresis loop and the existence of a meniscus at the pore mouth¹. This is due to the lower solid-fluid interaction in the pore mouth region where a fluid particle at a given location interacts with a lesser number of carbon atoms. The isotherms obtained for the finite-length pores agree significantly well with the experimental data¹⁻². The well description of adsorption of fluid in activated carbon using this model should provide better characterization of micropore size distribution in porous carbon.

The GCMC results for N₂ at 77 K and CO₂ at 273 K in finite-length slit pores of various widths up to the saturation pressure are shown in Figure 1. The adsorption isotherms show a gradual increase at low pressures and the continuous pore filling for the small width, typically observed for many micropore adsorbents. For larger pores (mesopores) we observe condensation as signified by a large change in the adsorption density.

The simulation results obtained for the finite pores are matched against the experimental data to obtain the pore size distribution (PSD). We obtained the PSDs with GCMC for finite length pores and DFT with pores of infinite length. Using nitrogen adsorption data at 77K, we find that the total pore volume for the GCMC model is 0.395 cm³/g, which is smaller than that for the DFT model (0.45 cm³/g). The PSDs for these two models are shown in Figure 2, where we see a significant difference between the two models. This is due to the effects of pore-length as discussed above. The PSD for the same carbon is also obtained from the adsorption of CO₂ at 273 K as shown in Figure 2c and we find a specific pore volume of 0.371 cm³/g, which differ from that obtained from nitrogen result at 77 K for the same method (Figure 2b). The differences between these results may be due to the molecular structure and operating pressure. Because of the range of pressure limited at 1 atm, carbon dioxide does not effectively probe larger pores, and as a result there is no presence of large pores in the derived PSD. Had the pressure range been greater, the larger pores would have been probed and their volumes would have shown in Figure 2c and the specific pore volume would have been greater than 0.371 cm³/g.

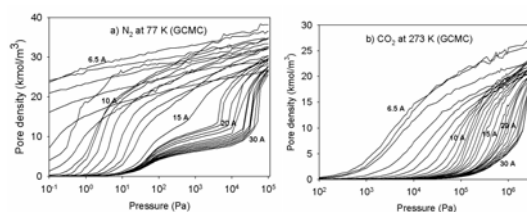


Figure1. The isotherms obtained using GCMC for a) nitrogen at 77 K and b) CO₂ at 273 K in finite-length pores.

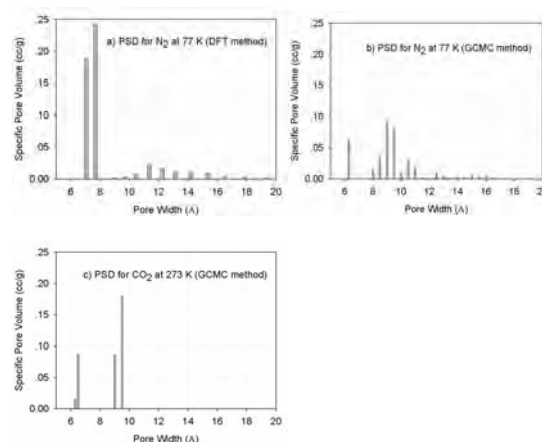


Figure2. Pore size distributions for a) nitrogen at 77 K by DFT b) nitrogen at 77 K by GCMC and c) CO₂ at 273 K by GCMC.

1. A. Wongkoblap, S. Junpirom, and D.D. Do, "Adsorption of Lennard-Jones Fluids in Carbon Slit Pores of a Finite Length. A Computer Simulation Study", *Adsorption Sci. & Technology*, **23**, 1-18, (2005).
2. J. Jagiello, and J.P. Olivier, "Physical adsorption in carbon pores of finite dimensions: Application to characterization of porous carbons", *5th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology Proceeding, Singapore*, (2009).

A Monte Carlo Simulation Study for Adsorption of Carbon Dioxide and Methane in Carbon Nanotubes

(การศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทนในท่อนาโนคาร์บอนโดยการจำลองด้วยวิธีการมอนติคาร์โล)

P. Phadungbut, W. Julklang, P. Sriling, W. Intomya, A. Wongkoblap*, C. Tangsathitkulchai

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

*e-mail: atichat@sut.ac.th

Abstract – This paper presents the study of either carbon dioxide (CO₂) or methane (CH₄) adsorption in single wall carbon nanotube bundles (SWCNs) using a Monte Carlo (MC) simulation method. The molecular simulation of carbon nanotubes is the carbon-based adsorbents whose pores are cylinder. This model has seven tubes which arranged in a hexagonal form with one tube at the center of the hexagon and the other six are placed on the vertices of the hexagon. Carbon dioxide is modeled as a 3 center-Lennard-Jones (LJ) molecule having LJ interaction sites on the atoms and point charges to account for the quadrupole moment while methane is assumed to be a spherical molecule. Effects of tube diameter, the distance between tube walls and temperature on adsorption of each fluid in SWCNs are investigated. Regarding to independent parameters of SWCNs, tube diameters (TD) are varied from 9.5 to 16.3 Å while the tube wall distances (TWD) are varied from 4 to 10 Å and the adsorption temperature is carried out at 273 and 300 K. The adsorption capacity of fluid in a smaller tube diameter is greater than that in a larger pore diameter which observed at the same temperature, pressure and tube wall distance, we also observed that the initial adsorption occurs inside cylindrical pores. For the effect of separation spacing study, we have found that an early onset in adsorption isotherm is observed for the smaller tube wall distances. In the case of 16.3 Å pore, if the tube wall distance is greater than 7 Å the adsorption initially occurs in the cusp interstices, on the other hand, it initially resides inside tubes. The adsorption capacity depends on temperature, it decreases by increasing temperature, this is due to that the adsorption of CO₂ and CH₄ are consequence of physical adsorption. Finally the experimental data for the adsorption of fluid in carbon nanotubes is compared against that in Longan seed activated carbon at the same temperature, it has been seen that gas can be adsorbed in carbon nanotubes better than in activated carbon.

Keyword: Computer simulation, Carbon nanotubes, Gas adsorption, Monte Carlo.

1. Introduction

Physical and chemical adsorptions on porous materials such as zeolite, activated carbon, polymeric materials and carbon nanotubes, plays an important role in many industries, and it is involved in many applications, including purification of gases and liquids, membrane technology, catalysis, energy storage and environmental technology. Single wall Carbon nanotubes (SWCNs) have been increasingly used in many applications, for example methane and hydrogen storages, sensor technology and medical technology since the discovery of carbon nanotubes by Iijima in 1991 [1]. SWCNs can stick to each other and form bundles due to the strong van der Waals interactions [2]. As a result adsorption of fluids can occur outside SWCNs at the cusp interstices where the fluid-solid interaction potentials are enhanced to give the deepest potential minimum [3]. The characterization of the porosity of SWCNs and the adsorption mechanism of fluids in nanotube bundles are important for all applications.

Adsorption of carbon dioxide and methane has been of significant interest to adsorption science and engineering because carbon dioxide is a good molecular probe for characterizing the narrow micropores at experimentally measurable pressures [4] while methane adsorption is used to develop the new adsorbent for methane storage as a vehicular fuel. SWCNs are one of the promising adsorbents for methane storage. In addition, carbon dioxide and methane are implicated as greenhouse gases that can cause global warming due to greenhouse effects, therefore the utilization and reduction of greenhouse gases is becoming more important. To elucidate the adsorption mechanism of these fluids in carbon nanotubes, molecular simulation such as Monte Carlo and Molecular Dynamics should be used.

2. Methodology

The Grand Canonical Monte Carlo simulation is used to obtain the adsorption isotherm for CH₄ and CO₂ adsorption in single wall carbon nanotube bundles at 273 and 300 K. For this method to give correct results, the choice of fluid and solid models used in the simulation method is important. The essential equations used in the simulation are the potential equations between fluid particles and those between a fluid particle and a solid surface.

2.1 Solid model

2.2 Fluid models

$$\phi_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$
$$\phi_{q^i q^j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q^i q^j}{r_{ij}} \quad (2)$$

where ϵ_0 is the permittivity of free space, r_{ij} is the distance between two charges.

Table 1. Molecular parameters for CO₂ molecule

parameter	value	parameter	value
σ^{C-C}	2.757 Å	ϵ^{C-C}/K	28.129 K
σ^{O-O}	3.033 Å	ϵ^{O-O}/K	80.507 K
q^C	0.6512e	q^O	-0.3256e
λ^{C-O}	1.149 Å		

2.3 Simulation method

The GCMC with metropolis algorithm which specified temperature, volume and chemical potential of system is used to obtain the adsorption isotherm of fluids in a bundle of seven tubes [7]. One GCMC cycle consists of one thousand random moves with the equal probability of insertion, deletion and displacement moves. 20,000 GCMC cycles are used for the system to reach equilibrium, and additional 20,000 cycles are used to obtained ensemble averages. Each point of adsorption isotherm, an empty box is used as the initial configuration, and the simulation is carried out until the number of particles in the box does not change.

The simulation box is a rectangular box which the dimension in the x and y axis depend on tube diameter and tube wall distance while the z dimension being the same as the tube length. Box length in x and y axis can be calculated from:

$$L_x = 3D + s \quad (3)$$

$$L_y = 2 \left[\left(\frac{3D}{2} + s \right) + \sin\left(\frac{\pi}{3}\right) \right] + s \quad (4)$$

2.4 Pore density

The average pore density can be defined as the ratio of the number of fluid particle inside the pores to the pore volume:

$$\rho_{av} = \frac{\langle N_{inside} \rangle}{V_{pore}} \quad (5)$$

$$V_{pore} = 7\pi(R - \sigma_{ss})^2 L \quad (6)$$

which R is tube radius and σ_{ss} is collision diameter of carbon atom which equals to 0.34 nm and L is the length of carbon nanotubes.

3. Results and discussions

In this paper, first, we start our discussion by presenting the effects of pore diameter on the adsorption isotherm of CH₄ and CO₂ in carbon nanotubes bundle at 273 K. Then we discuss the effects of the separation spacing on the adsorption isotherm. Next the effects of temperature are studied, and finally experimental adsorption isotherms of CO₂ at 273 K obtained for activated carbon and carbon nanotubes will be compared.

3.1 Effects of tube diameter on adsorption isotherm

The simulated isotherms versus pressure for CH₄ and CO₂ in bundle of SWCNs with a tube wall distance of 7 Å at 273 K for 10.8 and 16.3 Å tubes are shown in Fig.2. The snapshots of CO₂ and CH₄ in tube diameter of 10.8 Å are shown in Fig.3 to show the preferential adsorption at low loadings. First, we will discuss the effect of tube diameter on CH₄ and CO₂ adsorption and then compare the adsorption mechanism between both adsorbates.

Adsorption isotherms of CH₄ and CO₂ in bundles of carbon nanotubes of different sizes are shown in Fig. 2 (a) and (b), respectively, the similar behavior for the bundles of smallest tubes (10.8 Å) and those of larger tubes (16.3 Å) can be observed. At low pressures, fluid molecules are initially adsorbed in the interior of the tubes to form a monolayer because of the stronger solid-fluid potential inside the tube. The snapshots in Fig. 3 (a) and (b) for CO₂ adsorption and Fig. 4 (a) – (c) for CH₄ adsorption show this preferential adsorption inside the tube. As pressure is increased adsorption continues to occur inside the tube and adsorption begins to happen in the various interstices outside the tubes as shown in Fig. 3 (c) – (e) and Fig. 4 (d) – (e). The initial adsorption pressure for the bundles of larger tubes is greater than that for those of smaller tubes. This is due to the stronger interaction between fluid and solid in the case of smaller tubes. The following features are also observed: (i) the adsorption density inside the tube

increases gradually with pressure due to the molecular layering and the pore-filling mechanisms and (ii) the density outside the tube also increases gradually. The adsorption isotherm outside the tube for larger and smaller tubes with narrow TWD are not much different, this is due to that the interstices between tubes can be packed with one layer as one can see from Fig. 3 (c) and 4 (d) for CO_2 and CH_4 , respectively.

Now turn to the discussion of adsorption behavior between CH_4 and CO_2 in bundles of tubes, CO_2 molecules initially adsorb at lower pressures than those of CH_4 for the same tube diameter. At the same pressure and tube diameter, adsorption density inside the tube for CO_2 is greater than that for CH_4 and this is due to the quadrupole effect in the case of CO_2 and lead to the stronger fluid-solid interaction.

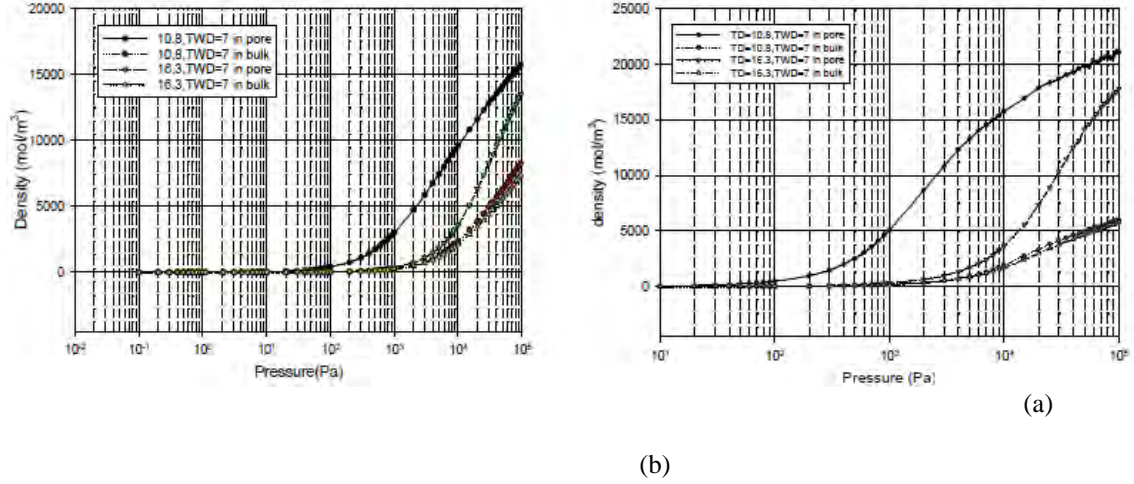


Fig. 2. Adsorption isotherms of (a) CH_4 and (b) CO_2 in bundles of tube size 10.8 and 16.3 Å with tube wall distance of 7 Å at 273 K.

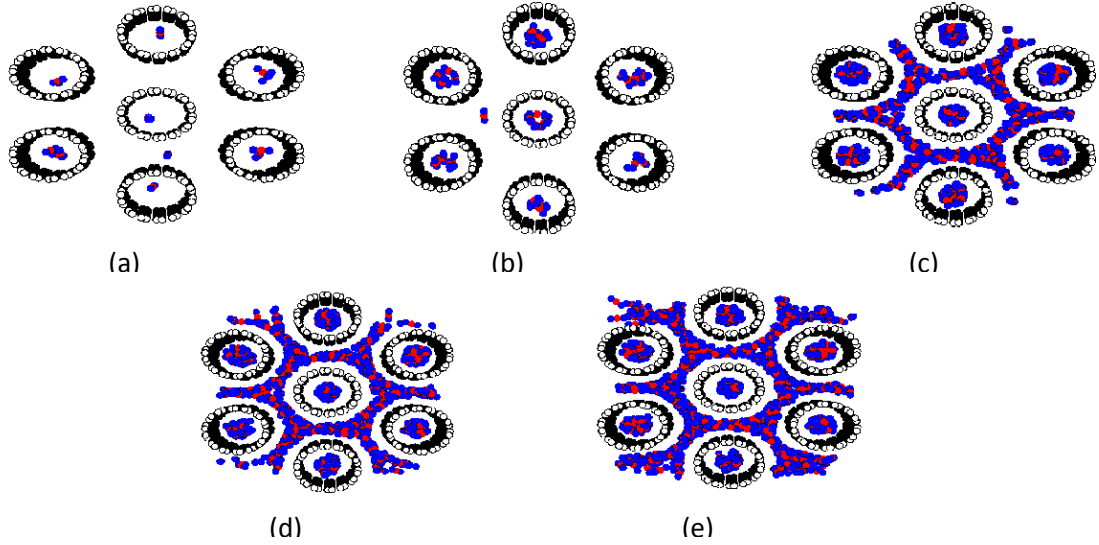


Fig. 3. Snapshots of CO_2 adsorption at various pressures: (a) $P = 0.3$, (b) 1, (c) 900, (d) 8000 and (e) 90000 Pa in 10.8 Å tubes at 273 K and TWD of 7 Å.

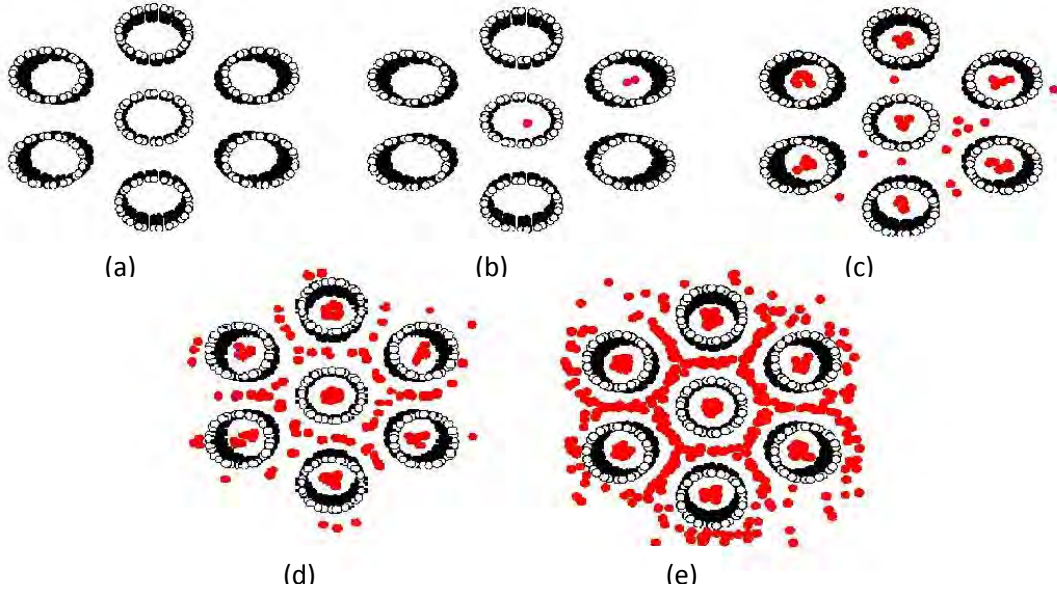


Fig. 4. Snapshots of CH_4 adsorption at various pressures: (a) $P = 0.3$, (b) 1, (c) 900, (d) 8000 and (e) 90000 Pa in 10.8 \AA tubes at 273 K and TWD of 7 \AA .

3.2 Effects of tube wall distance

Having seen the effects of the tube diameter, now turn to discussing the effects of tube wall distance on adsorption mechanism. The simulation isotherms of CH_4 and CO_2 in bundles of SWCNs of 16.3 \AA at 273 K at various tube wall distance of 4, 7 and 10 \AA are shown in Fig. 5 while the snapshots of CH_4 adsorption in bundles of tubes for tube wall distance of 4 and 10 \AA are shown in Fig. 6 and 7, respectively.

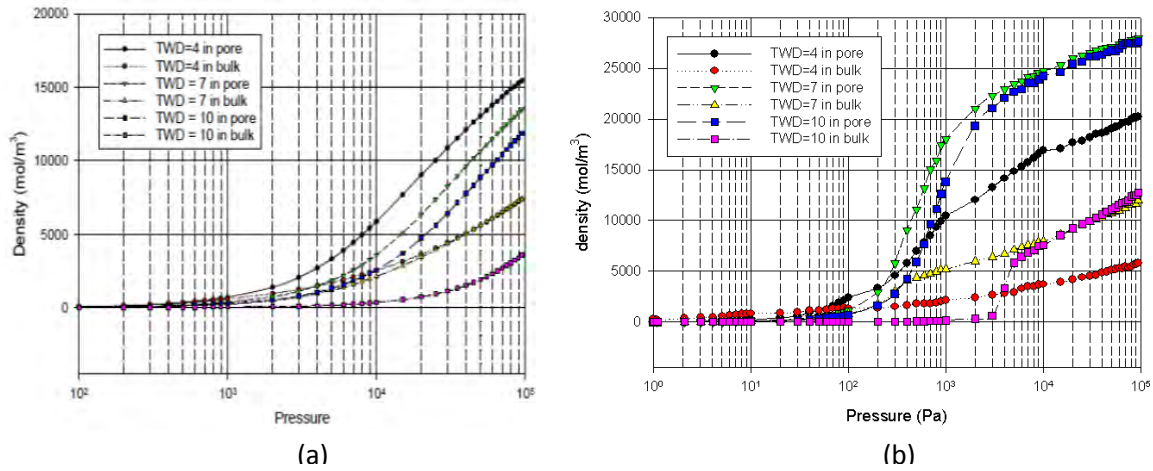


Fig. 5. Adsorption isotherms of (a) CH_4 and (b) CO_2 in bundles of 16.3 \AA tubes at 273 K at various tube wall distance of 4, 7 and 10 \AA .

Observing these isotherms for bundles of carbon nanotubes of different tube wall distances, the distinct difference between the tube wall distance less than 10 \AA (4 and 7 \AA) and TWD of 10 \AA at low loadings can be observed. At low pressures, fluid particles are initially adsorbed inside the tubes if the separation spacing is less than 10 \AA due to the stronger solid-fluid potential inside the tube as discussed in Section 3.1. The snapshots in Fig. 6 show this preferential adsorption inside the tube. For larger tube wall distance, the behavior is different from the TWD less than 10 \AA tubes in that at low loadings adsorption occurs in the cusp interstices where the solid-fluid potential is stronger than that inside the tube (see the snapshots in Fig. 7). This is the direct result from the difference in size of the cusp interstices and the tube diameter. As a result, when the tube radius is greater than the separation spacing between tubes, adsorption in the cusp interstices occurs first followed by that in the tube interior. The opposite is true when the tube radius is smaller than the spacing [8]. In the case of CO_2 adsorption outside the tubes of 16.3 \AA diameter and TWD of 10 \AA , the isotherm increases gradually due to the layering outside the tube walls and then suddenly changes in adsorption isotherm. This is due to the capillary condensation behavior of CO_2 molecules in the cusp interstices at sufficiently high pressure.

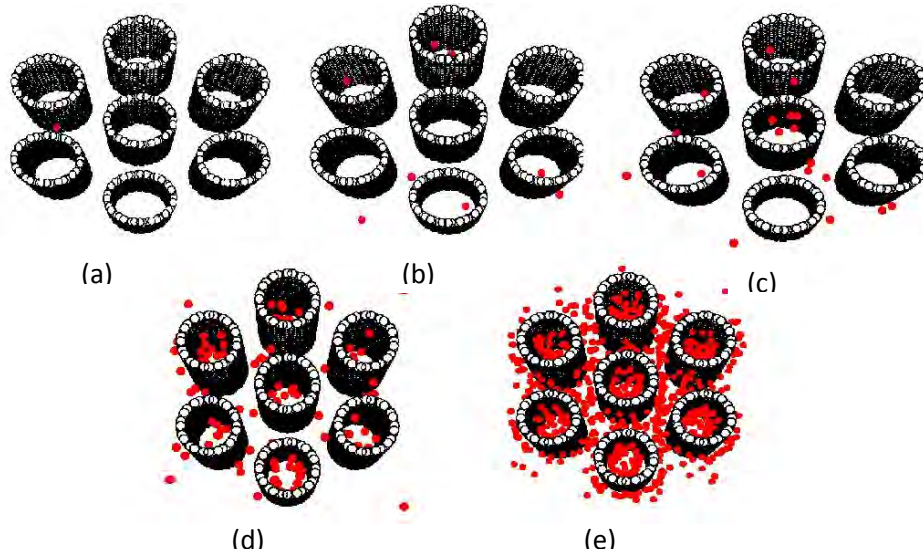


Fig. 6. Snapshots of CH_4 adsorption in bundles of 16.3 \AA tubes at 273 K and TWD of 4 \AA at (a) $P = 50$, (b) 200 , (c) 1000 , (d) 10000 and (e) 100000 Pa .

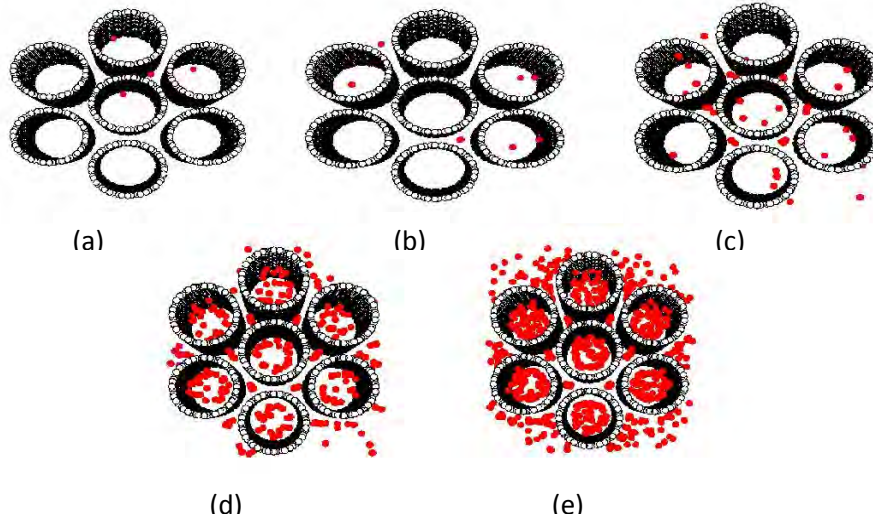


Fig. 7. Snapshots of CH_4 adsorption in bundles of 16.3 \AA tubes at 273 K and TWD of 10 \AA at (a) $P = 50$, (b) 200 , (c) 1000 , (d) 10000 and (e) 100000 Pa .

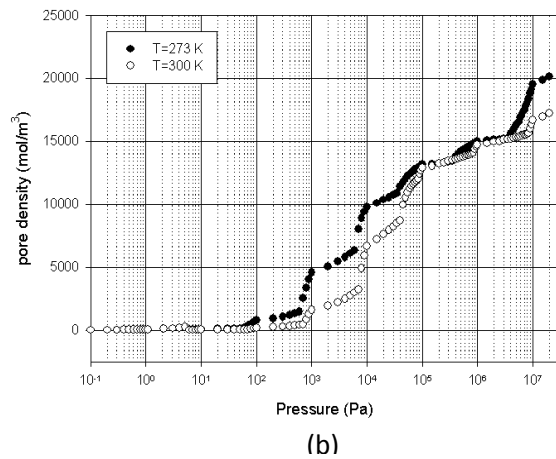
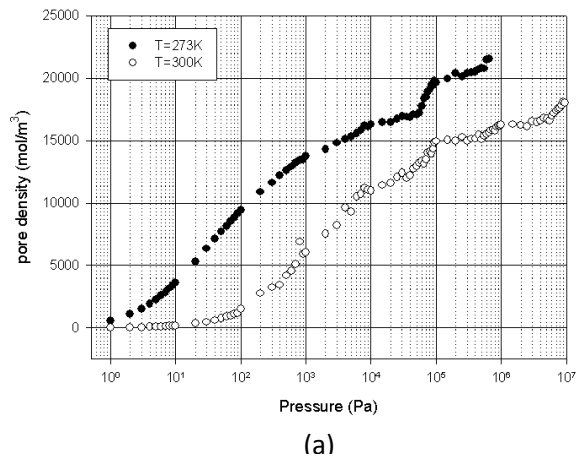


Fig. 8. Adsorption isotherms of (a) CO_2 and (b) CH_4 at 273 and 300 K in bundles of tube size 9.5 \AA and tube wall distance of 4 \AA .

3.3 Effects of temperature

Fig. 8 shows the results of CO_2 and CH_4 adsorptions in SWCNs with tube size of 9.5 \AA and tube wall distance of 4 \AA at 273 and 300 K . The adsorption isotherm decreases by increasing temperature which usually observed in the physical adsorption. This is due to that the adsorption is the exothermic process and the adsorbed

molecules acquire the greater energy to evaporate [9].

3.4 Comparison between the adsorption isotherm for activated carbon and that for carbon nanotubes

The experimental results shown in Fig. 9 are obtained by using an Intelligent Gravimetric Analyzer (IGA) for the adsorption of CO₂ in Longan seed activated carbon produced in our laboratory and carbon nanotubes at 273 K. Prior to adsorption experiments, the carbon sample about 0.2 g is outgassed at 200°C for 10 hours, and then is cool down to the adsorption temperature. As seen in Fig. 9, the adsorbed amount of CO₂ in carbon nanotubes is greater than that in activated carbon. This is due to that carbon nanotubes have strong interaction according to their circular orientation of carbon atoms.

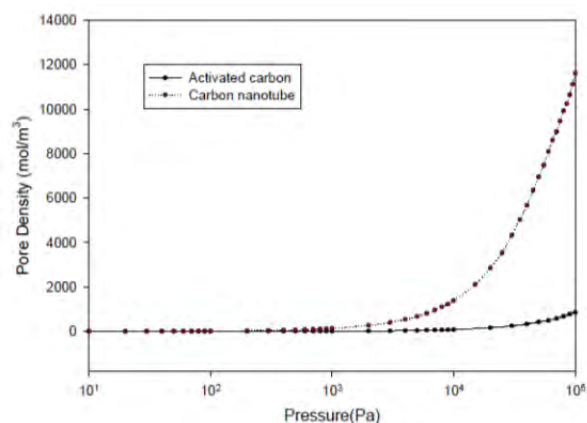


Fig. 9. CO₂ adsorption isotherms obtained for activated carbon and carbon nanotubes at 273 K.

4. Conclusions

In this paper, adsorption isotherms of CO₂ and CH₄ in nanotube bundles have been presented. The simulation results can be used to describe the adsorption behavior in carbon nanotubes. It has been found that tube diameter, tube wall distance and temperature affect the adsorption isotherm. For the smaller tubes, the adsorption initially occurs inside the tube interior however the initial adsorption is carried out at the cusp interstices if the tube radius is greater than the separation spacing. This study will lead to an understanding for CH₄ and CO₂ adsorption in carbon nanotubes and may be used for further study in energy storage and solid development for separating the exhaust gases mixture.

References

- [1] S. Iijima, *Nature (London)*, 354, 1991, p. 56.
- [2] S. Agnihotri, J.P.B. Mota, M. Rostam-Abadi, M.J. rood, *Carbon*, 44, 2006, p. 2376.
- [3] K. Murata, K. Kaneko, W.A. Steele, F. Kokai, K. Takahashi, D. Kasuva, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, 105, 2001, p. 10210.
- [4] P.I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A.V. Neimark, *Unified Approach to Pore Size Characterization of microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar and CO₂ Adsorption Isotherms*, *Langmuir*, Vol. 16, 2000, p. 2311.
- [5] Y.F. Yin, T. Mays, B. McEnaney, *Langmuir*, 15, 1999, p. 8714.
- [6] J.G. Harris, K.H. Yung, *Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model*, *Journal of Physical Chemistry*, Vol.99, 1995, p.12021-12024.
- [7] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd edition, Academic Press, New York, 2002.
- [8] A. Wongkoblap, D.D. Do, K. Wang, *Adsorption of Polar and Nonpolar Fluids in Carbon Nanotube Bundles: Computer Simulation and Experimental Studies*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 2009, p.65-76.
- [9] D.D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, New Jersey, 1998.