

การแพร่และการดูดซับของแก๊สผสมมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ ในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Zn(tbip)

Diffusion and Adsorption of CH₄/CO₂ Mixtures in Zn(tbip) Metal Organic Framework

คมพิชิต สีหามาตย์¹ และ ไพโรจน์ มุลตระกูล²

Kompichit Seehamart¹ and Pairot Moontragoon²

¹ สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขตขอนแก่น

² ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

¹ Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Isan, Khon Kaen Campus

² Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University

Received : 8 March 2016

Accepted : 20 September 2016

Published online : 26 September 2016

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ใช้วิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุลเพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ และพฤติกรรมการดูดซับของแก๊สผสมในสัดส่วนที่เท่ากันระหว่าง CH₄ และ CO₂ ในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Zn(tbip) ที่มีลักษณะโครงสร้างภายในเป็นรูเปิด 1 มิติขนาด 4.5 อังสตรอม ผลการคำนวณโดยใช้แบบจำลองพบว่าที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สน้อยๆ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH₄ ($D_{s,1}$) มากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO₂ ($D_{s,2}$) แต่ค่า $D_{s,1} < D_{s,2}$ ที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สมากๆ และเมื่อวิเคราะห์การกระจายของจุดศูนย์กลางมวลและฟังก์ชันกระจายเชิงรัศมี (RDF) ของโมเลกุลแก๊สทั้งสองพบว่า CH₄ ถูกดูดซับที่พื้นผิวของ Zn(tbip) ได้ดีกว่า CO₂ และการดูดซับ CH₄ ที่พื้นผิวเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นรวมของแก๊สมากขึ้น ค่าการแพร่จำเพาะ (S_{diff}) ซึ่งคำนวณจากความสัมพันธ์ $D_{s,1}/D_{s,2}$ มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 0.6-1.5 และค่าการแพร่จำเพาะที่คำนวณได้นี้แตกต่างจากค่า Knudsen selectivity ($S_{diff,Kn}$) ที่หาจากความสัมพันธ์ $\sqrt{M_2/M_1}$ เมื่อ M_1 และ M_2 คือมวลโมเลกุลของ CH₄ และของ CO₂ ตามลำดับและความแตกต่างระหว่างค่าทั้งสองมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อแรงของการดูดซับของ CH₄ กับพื้นผิวมากขึ้นและมากกว่าของ CO₂ นอกจากนี้จากค่า $S_{diff} < 1$ ที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สน้อยๆ และ $S_{diff} > 1$ ที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สมากๆ แสดงว่า Zn(tbip) ใช้แยกแก๊สผสม CH₄/CO₂ ได้

คำสำคัญ : วิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ สัมประสิทธิ์การแพร่ การดูดซับ แก๊สผสม

*Corresponding author. E-mail : kseehamart@gmail.com

Abstract

Molecular dynamics (MD) simulations were performed to investigate the self-diffusivities and the adsorption behavior of CH₄ and CO₂ for their equimolar mixtures in Zn(tbip), which is a metal organic framework (MOF) that has one-dimensional 4.5 Å^o-sized channels. The MD simulations yield the CH₄ self-diffusivities ($D_{s,1}$) are larger than the CO₂ self-diffusivities ($D_{s,2}$) at low concentrations, but $D_{s,1} < D_{s,2}$ at high concentrations. Furthermore, analysis of center of mass distribution and radial distribution function (RDF) of guest molecules shows that CH₄ is preferentially adsorbed at the surface of Zn(tbip) over CO₂, and the adsorption for CH₄ more increases as the total concentration increases. The diffusion selectivities (S_{diff}), defined by $D_{s,1} / D_{s,2}$, were calculated giving the values are in the range of 0.6-1.5. And the calculated S_{diff} is different from the Knudsen selectivity, $S_{diff,Kn} = \sqrt{M_2 / M_1}$, where M_1 and M_2 are molar mass of CH₄ and CO₂ respectively, and the difference increased when CH₄ has the higher adsorption strength over CO₂. In addition, the $S_{diff} < 1$ at low concentrations and $S_{diff} > 1$ at high concentrations show that Zn(tbip) can be used for separating CH₄/CO₂ mixture.

Key words : molecular dynamics, metal organic framework, self-diffusion, adsorption, gas mixture

บทนำ

การแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ออกจากแก๊สธรรมชาติซึ่งมีแก๊สมีเทน (CH₄) เป็นองค์ประกอบหลักยังคงเป็นเทคโนโลยีที่ทำนายสำหรับอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี และวิธีการแยกแก๊สดังกล่าวที่มีการพัฒนาในปัจจุบันอาศัยวิธีการเหล่านี้คือการแยกด้วยการดูดซับ (Absorption) การแยกด้วยวิธีโครโอเจนิค (Cryogenic separation) การแยกด้วยเมมเบรน (membrane separation) และการแยกด้วยการดูดซับ (Adsorption) ซึ่งอาศัยวัสดุที่มีลักษณะเป็นรูพรุนเป็นตัวดูดซับ (Adsorbent) โดยตัวดูดซับที่ดีต้องมีคุณสมบัติดังนี้คือ มีความจำเพาะเจาะจงในการดูดซับแก๊สแต่ละชนิด และใช้พลังงานในการทำให้คืนสภาพ (Regeneration) ที่ต่ำ ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับขนาดและรูปร่างของแก๊สแต่ละชนิดกับขนาดรูพรุนของตัวดูดซับ แรงของการดูดซับ (Adsorption strength) ระหว่างพื้นผิวของตัวดูดซับกับแก๊ส และความเร็วในการแพร่ (Diffusion) ของแก๊สภายในตัวดูดซับ ปัจจุบันวัสดุผสมชนิดใหม่ที่มีชื่อว่า โครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks: MOFs) ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในการแยกแก๊สแทนวัสดุรูพรุนดั้งเดิมเช่น ซีโอไลต์ (Zeolite) และถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) ทั้งนี้เพราะ MOFs มีคุณสมบัติเด่นหลายประการไม่ว่าจะเป็นเรื่อง มีความเป็นรูพรุนสูง มีพื้นผิวมาก มีความหนาแน่นต่ำ มีโครงสร้างที่แข็งแรง และมีความเสถียรเชิงความร้อนสูง นอกจากนี้ลักษณะทางโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของ MOFs ยังสามารถออกแบบและปรับแต่งได้หลากหลายทั้งก่อนและขณะถูกสังเคราะห์ได้ด้วย (Yaghi *et al.*, 2003 ; Yaghi & Li, 2009)

อย่างไรก็ตามจนถึงปัจจุบันการศึกษาการแยกแก๊สธรรมชาติโดยใช้ MOFs ทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและอาศัยแบบจำลองทางคอมพิวเตอร์ยังคงเน้นที่การวัดค่าไอโซเทอร์มของการดูดซับ (Adsorption isotherm) ของแก๊ส CO₂, CH₄, C₂H₄

$C_2H_6N_2$ และแก๊สผสม (Gas mixture) ของแก๊สเหล่านี้ เช่นงานของ Pillai et al. (2014) ได้ศึกษาพฤติกรรมการดูดซับและหาค่าไอโซเทอร์มของการดูดซับของ CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 และ CO_2 ใน IRMOF-1 และ IRMOF-8 โดยใช้วิธี Grand canonical Monte Carlo simulations (GCMC) และเปรียบเทียบผลกับการทดลอง ส่วน Wang et al. (2008) ศึกษากระบวนการดูดซับและการแยกแก๊ส CO_2 , CH_4 และ C_2H_6 ใน Cu-BTC โดยใช้วิธี GCMC และสำหรับแก๊สชนิดเดียวกันนี้ Babarao et al. (2007) Keskin & Sholl (2007) และ Waltan et al. (2008) ศึกษาโดยใช้ IRMOF-1 รวมทั้งงานของ Yang & Zhong (2006) ที่ศึกษาแก๊สเหล่านี้ทั้งใน Cu-BTC และ IRMOF-1 นอกจากนี้ยังมีงานของ Houndonougbo et al. (2013) ที่ศึกษาการดูดซับของ CH_4 และ CO_2 และหาค่าการแยกจำเพาะ (Selectivity) ของแก๊สทั้งสองใน MOF ชนิดใหม่ที่ชื่อว่า Zeolite imidazolate framework (ZIF) หลายชนิดทั้งโดยวิธีทางคอมพิวเตอร์และการทดลอง ส่วนในงานด้านการศึกษาพลวัตของแก๊ส Haldoupis et al. (2012) ได้ศึกษาพฤติกรรมการแพร่และหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusivity) ของ CH_4 และ CO_2 ในแบบจำลองโครงข่าย ZIF-8 โดยใช้โครงข่ายทั้งที่แบบแข็งเกร็ง (Rigid framework) และแบบยืดหยุ่น (Flexible framework) ส่วน Salles et al. (2013) ศึกษาการแพร่การของระบบแก๊สผสมมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ (CH_4/CO_2) ใน MOF ชนิด MIL-47(V) และ MIL-53(Cr) โดยการทดลองด้วยวิธี Neutron scattering measurement และวิธีการจำลองพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular dynamics simulation; MD)

และเพื่อการพัฒนากระบวนการการแยกแก๊สโดยใช้ MOFs ทั้งวิธีแยกด้วยเมมเบรน และแยกด้วยการดูดซับ เราต้องการข้อมูลที่แม่นยำและถูกต้องเกี่ยวกับการดูดซับของแก๊สผสม (mixture adsorption) และการแพร่ของแก๊สผสม (mixture diffusion) ซึ่งข้อมูลทั้งสองเรื่องนี้เป็นประโยชน์อย่างมากต่อการค้นหา MOFs ที่มีคุณสมบัติจำเพาะเจาะจงในการแยกแก๊สผสมแต่ละชนิด ถึงแม้ว่าจนถึงปัจจุบันการศึกษาดูดซับของแก๊สผสมทั้งการทดลองและการจำลองแบบด้วยคอมพิวเตอร์จะมีจำนวนมากดังที่กล่าวข้างต้น (ผลของการศึกษาบางส่วนแสดงในตารางที่ 3) แต่ข้อมูลที่ได้ส่วนใหญ่เน้นอาศัยการวิเคราะห์ข้อมูลจากการศึกษาในระบบแก๊สเดี่ยว (single component gas) ซึ่ง Keskin & Sholl (2007) ได้แนะนำว่าข้อมูลที่ได้นี้ไม่เพียงพอต่อการตัดสินใจเลือกใช้ MOFs ในการแยกแก๊ส เพราะเรายังขาดแคลนข้อมูลที่สำคัญเกี่ยวกับพฤติกรรมการแพร่ของโมเลกุลแก๊สที่ได้จากการศึกษาในระบบแก๊สผสมจริงๆ ปัจจุบันวิธี MD มีบทบาทและเป็นเครื่องมือสำคัญในการเปิดเผยข้อมูลเชิงลึกเกี่ยวกับพฤติกรรมการแพร่ของโมเลกุลแก๊สผสมใน MOFs นอกจากนี้วิธี MD ยังช่วยประหยัดทั้งค่าใช้จ่ายและเวลาในการค้นหา MOFs ใดๆเพื่อนำไปใช้งานจากจำนวน MOFs เป็นหมื่นๆ ชนิดที่สังเคราะห์ได้จนถึงปัจจุบัน อย่างไรก็ตาม Amirjalayer et al. (2007) และ Haldoupis et al. (2012) ได้แนะนำว่า เนื่องจาก MOFs เป็นโครงข่ายที่มีความยืดหยุ่นสูงกว่าวัสดุตั้งเดิมอื่นๆ ดังนั้นในการศึกษาพฤติกรรมการแพร่ของแก๊สในโครงข่าย MOFs ควรใช้แบบจำลองโครงข่ายแบบแบบยืดหยุ่น ซึ่งจะให้ข้อมูลที่มีความแม่นยำมากกว่าการใช้แบบจำลองโครงข่ายแบบแข็งเกร็ง โดยเฉพาะเมื่อขนาดโมเลกุลของแก๊สใกล้เคียงกับขนาดรูพรุนในโครงข่าย งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการแพร่และการดูดซับของแก๊สผสม CH_4/CO_2 ใน MOF ชนิด $Zn(tbip)(H_2tbip)$ = 5-tert-butyl isophthalic acid (Pan et al., 2006) ที่อุณหภูมิ 298K โดยใช้วิธี MD และใช้แบบจำลองโครงข่าย $Zn(tbip)$ แบบยืดหยุ่น ซึ่ง $Zn(tbip)$ เป็นวัสดุโครงข่าย 3 มิติและมีโครงสร้างภายในเป็นรูเปิด 1 มิติ (1-dimensional pores) โดยแต่ละรูเปิดมีส่วนที่มีลักษณะเป็นข้อหรือกระเปาะ (Segment) และขนาดของรูเปิดระหว่างกระเปาะ (Window) มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4.5 Å ดังแสดงให้เห็นเป็นโครงสร้างในภาพที่ 1 และ 4 จากงานวิจัยก่อนหน้านี้นี้เราพบว่าเมื่อใช้แบบจำลองของ $Zn(tbip)$ เป็นโครงข่ายแบบยืดหยุ่นศึกษาการแพร่ของแก๊สมีเทน

(Seehamart *et al.*, 2010) ให้ผลสอดคล้องกับผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ นอกจากนี้ Zn(tbip) ยังมีคุณสมบัติเด่นคือมีโครงสร้างที่แข็งแรงคงสภาพได้ดีที่อุณหภูมิสูง และมีลักษณะพื้นผิวเป็นกระเปาะที่สามารถใช้เป็นตัวดูดซับหรือแยกแก๊สผสมได้ (Pan *et al.*, 2006; Seehamart *et al.*, 2011) งานวิจัยนี้มีความคาดหวังว่าข้อมูลและองค์ความรู้ที่ได้จะเป็นประโยชน์ต่อการศึกษ การค้นหา การพัฒนา และการประยุกต์ใช้ MOFs ในอุตสาหกรรมการแยกแก๊สธรรมชาติ และอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอื่นๆ ในอนาคต

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ใช้วิธี MD ด้วยโปรแกรม DL_POLY (Smith, 2006) เพื่อการศึกษาระบบแก๊สผสม CH_4/CO_2 ในโครงข่าย Zn(tbip) ค่าพารามิเตอร์สำหรับสนามแรงกระทำระหว่างอะตอม (Force fields) ค่าพลังงานศักย์แบบสร้างพันธะ (Bonded potentials) และแบบไม่สร้างพันธะ (Non-bonded potentials) รวมทั้งประจุของทุกอะตอมในโครงข่าย Zn(tbip) เหมือนที่อธิบายไว้ในงานของ Seehamart *et al.*, (2009) สำหรับ CH_4 เป็นโมเลกุลไม่มีประจุตามแบบจำลอง united atom model (Martin & Siepmann, 1998) ส่วน CO_2 ใช้แบบจำลอง three Lennard-Jones site model เหมือนงานของ Krishna & van Baten, (2007) โดย CO_2 มีประจุอยู่ที่จุดศูนย์กลางของแต่ละอะตอม กล่าวคือ ประจุบนอะตอม C เท่ากับ $+0.6512e$ ($e=1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$) ประจุบนอะตอม O เท่ากับ $-0.3256e$ และความยาวพันธะระหว่างคาร์บอนและออกซิเจน ($\text{C}=\text{O}$) เท่ากับ 1.16 อังสตรอม ดังแสดงอีกครั้งในตารางที่ 1

พลังงานศักย์แบบไม่สร้างพันธะระหว่างโมเลกุลแก๊ส-แก๊ส และแก๊ส-Zn(tbip) อธิบายด้วยผลรวมของอันตรกิริยาทั้ง Lennard Jones (LJ) interactions และ อันตรกิริยาไฟฟ้าสถิต (Electrostatic interaction) ดังสมการ (1)

$$U(r_{ij}) = \sum_{i \neq j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

เมื่อ ϵ_{ij} คือค่าพลังงานศักย์ต่ำสุด (LJ well-depth) ของอันตรกิริยาระหว่างอะตอม i และ j

σ_{ij} คือเส้นผ่านศูนย์กลางการชน (collision diameter หรือ LJ diameter) หรือระยะห่างระหว่างอะตอม i และ j ที่ซึ่งพลังงานศักย์ระหว่างอะตอมเป็นศูนย์

r_{ij} คือระยะห่างระหว่างอะตอม i และ j

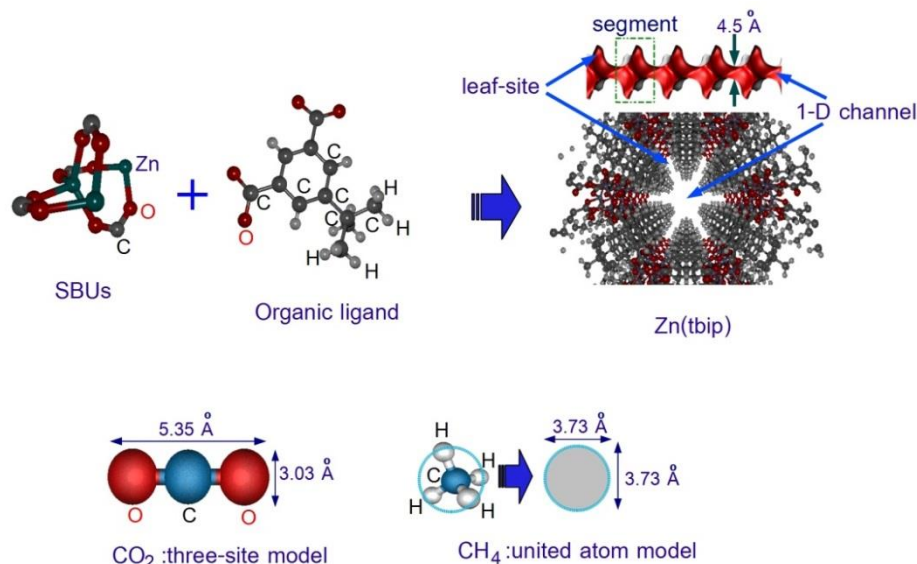
และค่าพารามิเตอร์สำหรับอันตรกิริยาระหว่างอะตอมต่างชนิด (LJ cross-interactions) ของ Zn(tbip) และโมเลกุลแก๊สทั้งสองชนิดหาได้จาก Lorentz-Berthelot mixing rules นั่นคือ

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad \text{และ} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (2)$$

ในวิธี MD กล่องของแบบจำลอง (Simulation box) มีขนาดเท่ากับ $28.863 \text{ \AA} \times 49.992 \text{ \AA} \times 39.855 \text{ \AA}$ ซึ่งบรรจุ 5 ยูนิต เซลล์ของ Zn(tbp) โดยมีจำนวนอะตอมทั้งหมด 5,220 อะตอม ใช้เงื่อนไขขอบเขต (Periodic boundary conditions) ทั้ง 3 มิติ และการคำนวณอันตรกิริยาแบบเลนนาร์ด-โจนส์ ใช้ cut off radius เท่ากับ 12 \AA ใช้เทคนิค Ewald summation สำหรับคำนวณ long-range electrostatics และในงานวิจัยนี้ในแต่ละค่าความเข้มข้นของโมเลกุลแก๊ส (concentration) โมเลกุล CH_4 และ CO_2 เริ่มต้นจะถูกวางแบบสุ่มตำแหน่งในหลายๆ รูเปิดของ Zn(tbp) โดยให้มีจำนวนโมเลกุลแก๊สแต่ละชนิดเท่ากันในแต่ละรูเปิด และแต่ละรูเปิดมีจำนวนโมเลกุลแก๊สรวมแล้วเท่ากัน ส่วนคุณสมบัติเชิงพลวัตของโมเลกุลในระบบอธิบายด้วยสมการการเคลื่อนที่ของนิวตันซึ่งให้ผลเฉลยเป็นตำแหน่ง ความเร็ว และความเร่งที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาของทุกๆ อะตอมภายในระบบ โดยสมการถูกอินทิเกรตโดยใช้ระเบียบวิธีผลต่างสืบเนื่อง (Finite difference method) ด้วยอัลกอริทึมแบบ velocity Verlet ใช้ช่วงเวลา (time step; Δt) เท่ากับ 1fs และคำนวณในระบบ canonical (NVT) ensemble ที่อุณหภูมิ 298K ควบคุมอุณหภูมิด้วย Nosé-Hoover thermostat algorithm และโครงสร้างเริ่มต้นถูกปรับให้เข้าสู่อุณหภูมิที่ต้องการด้วยการปรับค่าความเร็วของอะตอม (rescaling the velocities) เป็นเวลา 0.5ns แล้วปล่อยให้ระบบอยู่ที่อุณหภูมิ 298K โดยไม่มีการปรับค่าความเร็วอีก 0.5ns หลังจากนั้นข้อมูลคือ ตำแหน่ง ความเร็ว และความเร่งของทุกๆ อะตอมในระบบจะถูกเก็บทุกๆ 100fs เป็นเวลา 5ns เพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์ผล

ตารางที่ 1 ค่าพารามิเตอร์สำหรับ Lennard Jones interactions และ Electrostatic interaction ของโมเลกุลแก๊สที่ใช้ในงานวิจัยนี้

แก๊ส (adsorbate)	ϵ (kJ/mol)	σ (\AA)	Charge(e)	Bond (\AA)
$\text{CH}_4\text{-CH}_4$	1.2305	3.730	0	-
C-C (in CO_2)	0.2339	2.757	0.6512	1.16 (C =O)
O-O (in CO_2)	0.6694	3.033	-0.3256	



ภาพที่ 1 แบบจำลองของโครงข่าย Zn(tbip) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และมีเทน(CH₄)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

สัมประสิทธิ์การแพร่ (Self-diffusivity)

ข้อมูลที่ได้จากวิธี MD คือตำแหน่งของโมเลกุลแก๊สแต่ละชนิดที่เปลี่ยนไปตามเวลา ได้ถูกนำมาใช้เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส (D_s) เพื่อใช้บอกความเร็วในการแพร่ของ CH₄ และ CO₂ ภายในช่องเปิดของ Zn(tbip) โดยอาศัยสมการของไอน์สไตน์ (Einstein equation) (Krishna *et al.*, 2006) นั่นคือ

$$D_{s,i} = \frac{1}{2N_i} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \left\langle \sum_{l=1}^{N_i} \bar{z}_{l,i}(t + \Delta t) - \bar{z}_{l,i}(t) \right\rangle^2 \tag{3}$$

หรือ

$$D_{s,i} = \frac{MSD}{2t} \tag{4}$$

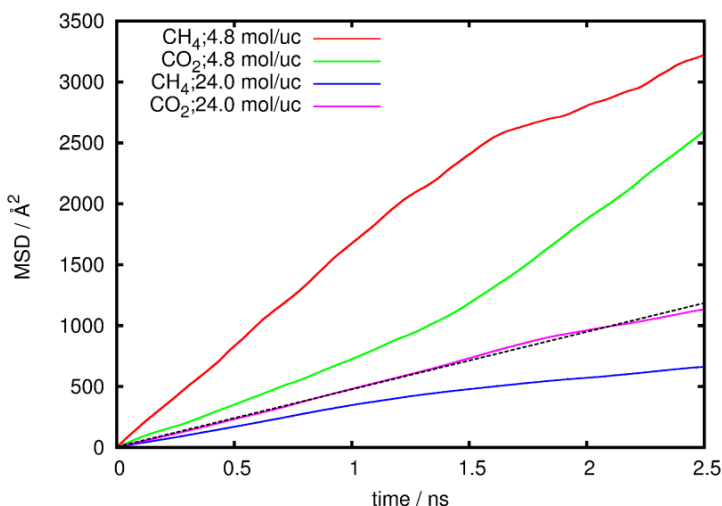
เมื่อ $D_{s,i}$ คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของโมเลกุลชนิด i ดังนั้นในระบบแก๊สผสม $D_{s,1}$ คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH₄ และ $D_{s,2}$ คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO₂

$\bar{z}_{l,i}$ คือเวกเตอร์บอกตำแหน่งใน 1 มิติ (ตามแกน z) ของโมเลกุล l ชนิด i ที่เวลา t

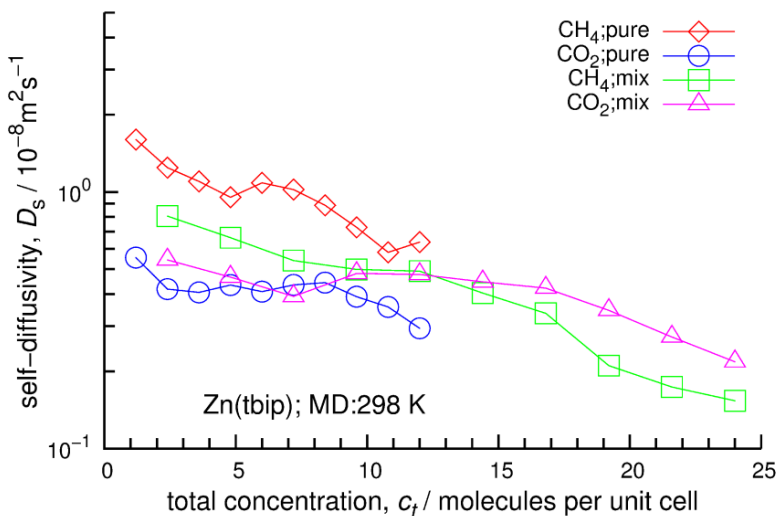
N_i คือจำนวนของโมเลกุลชนิด i

MSD คือการกระจัดยกกำลังสองเฉลี่ย (Mean-square displacement) ของโมเลกุลในช่วงเวลา t

จากสมการ (4) ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สามารถคำนวณได้จากค่าความชันกราฟระหว่าง MSD กับ เวลา t ในช่วงเวลาที่ยาวนานเพียงพอ ดังแสดงเป็นตัวอย่างในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง MSD กับเวลา ของแก๊สผสม CH₄/CO₂ ในโครงข่าย Zn(tbip) ที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สเท่ากับ 4.8 และ 24 โมเลกุลต่อหน่วยเซลล์ (mol/uc) ส่วนเส้นประเป็นการฟิตกราฟเพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่



ภาพที่ 3 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH₄ และ CO₂ ในโครงข่าย Zn(tbip)

ภาพที่ 3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH₄ และ CO₂ ทั้งในระบบแก๊สเดี่ยวและระบบแก๊สผสม ในช่วงความเข้มข้นรวมของแก๊ส (total concentration; c_t) ที่ได้ศึกษา โดย $c_t = c_1 + c_2$ เมื่อ c_1 คือความเข้มข้นของ CH₄ และ c_2 คือความเข้มข้นของ CO₂ จะเห็นว่าในระบบแก๊สเดี่ยวค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH₄ มีค่าอยู่ระหว่าง 5.81×10^{-9} - 16.0×10^{-9} m²/s และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO₂ มีค่าอยู่ระหว่าง 2.94×10^{-9} - 5.55×10^{-9} m²/s (Seehamart *et al.*, 2011) และที่ความเข้มข้น

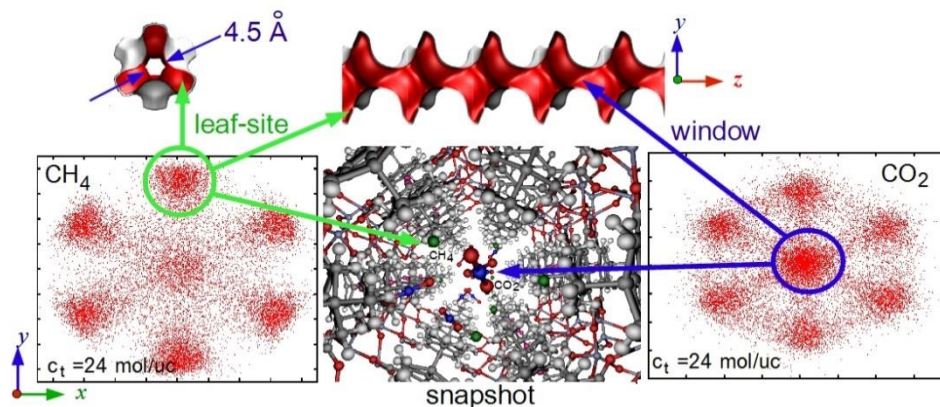
เดียวกันค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH_4 มากกว่าของ CO_2 ทั้งนี้เนื่องจาก CH_4 มีมวลโมเลกุลน้อยกว่า CO_2 จึงสามารถแพร่ผ่านวัสดุที่มีรูพรุนขนาดเล็กๆ ได้ดีกว่า CO_2 ที่มีมวลโมเลกุลมากกว่า นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สทั้งสองมีแนวโน้มลดลงเมื่อค่าความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการกีดขวางกันเองของโมเลกุลแก๊ส (Mutual steric hindrance) ขณะแพร่ผ่านรูเปิดภายในวัสดุโครงข่าย

ส่วนในระบบแก๊สผสมเราพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH_4 ($D_{s,1}$) มีค่าอยู่ระหว่าง 1.54×10^{-9} - $8.04 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 ($D_{s,2}$) มีค่าอยู่ระหว่าง 2.18×10^{-9} - $5.43 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (ดังแสดงในตารางที่ 2) ซึ่งจากค่าดังกล่าวทำให้เราสังเกตเห็นพฤติกรรมการแพร่ของแก๊สผสม 3 ลักษณะใน 3 ช่วงความเข้มข้นที่น่าสนใจคือ

1) ช่วงความเข้มข้นรวมน้อยกว่า 12 โมเลกุลต่อยูนิทเซลล์ ซึ่งเป็นช่วงความเข้มข้นที่แต่ละกระเปาะในรูเปิดของ Zn(tbip) มีโมเลกุลแก๊สครอบครองอยู่น้อยกว่า 2 โมเลกุล พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH_4 มากกว่าของ CO_2 ($D_{s,1} > D_{s,2}$) ซึ่งสามารถอธิบายสาเหตุได้ว่าที่ความเข้มข้นต่ำนี้พื้นผิวของกระเปาะของ Zn(tbip) ยังมีพื้นที่ว่างมากพอให้แก๊ส CH_4 ซึ่งเป็นแก๊สที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่า (แต่มีภาคตัดขวางของขนาดเชิงจลนพลศาสตร์ (Kinetic diameter; σ) มากกว่า คือ $\sigma = 3.73 \text{ \AA}$ ดังแสดงในภาพที่ 1) จะสามารถแพร่ผ่านรูเปิดไปยังกระเปาะที่อยู่ติดกันได้ดีกว่า CO_2 ที่มีมวลโมเลกุลมากกว่า (แต่มีภาคตัดขวางของขนาดเชิงจลนพลศาสตร์น้อยกว่าคือ $\sigma = 3.03 \text{ \AA}$) จึงกล่าวได้ว่าในช่วงความเข้มข้นน้อย ๆ ความสามารถในการแพร่ของแก๊สผสมขึ้นกับมวลโมเลกุลของแก๊ส และพื้นที่ผิวที่ว่างของตัวดูดซับ

2) ความเข้มข้นรวมเท่ากับ 12 โมเลกุลต่อยูนิทเซลล์ ซึ่งเป็นความเข้มข้นที่แต่ละกระเปาะในรูเปิดของ Zn(tbip) มีโมเลกุลแก๊สครอบครองอยู่เท่ากับ 2 โมเลกุล (อาจเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิด) พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH_4 มีค่าใกล้เคียงกับของ CO_2 ($D_{s,1} \approx D_{s,2}$) แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นดังกล่าวนี้แก๊สทั้งสองมีความสามารถในการแพร่เท่ากัน ซึ่งเป็นลักษณะของพฤติกรรมการแพร่ของระบบแก๊สผสมที่กำลังแพร่ผ่านวัสดุที่มีรูเปิดใน 1 มิติ โดยรูเปิดมีขนาดเล็กและอนุญาตได้เพียงแก๊ส 1 โมเลกุลเท่านั้นผ่านได้ ณ เวลาเดียวกัน

3) ช่วงความเข้มข้นรวมมากกว่า 12 โมเลกุลต่อยูนิทเซลล์ เป็นช่วงความเข้มข้นที่แต่ละกระเปาะในรูเปิดของ Zn(tbip) มีโมเลกุลแก๊สครอบครองอยู่มากกว่า 2 โมเลกุลพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH_4 น้อยกว่าของ CO_2 ($D_{s,1} < D_{s,2}$) ซึ่งลักษณะพฤติกรรมการแพร่ดังกล่าวนี้ไม่พบในแก๊สผสมอื่นๆ ใน Zn(tbip) (Seehamart *et al.*, 2011) หรือแม้แต่แก๊สผสม CH_4/CO_2 ใน MOF-5 (Keskin & Sholl, 2009) และใน ZIF (Keskin, 2011b) อย่างไรก็ตามในของ Krishna & van Baten, (2007) ที่ได้ศึกษาในระบบแก๊สผสม CH_4/CO_2 ในวัสดุซีโอไลท์ ชนิด MOR และ LTL โดยทั้งสองมีลักษณะโครงสร้างเป็นรูเปิด 1 มิติ และชนิด MFI ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นกระเปาะกั้นด้วยหน้าต่าง (Cages separated by windows) พบว่าสำหรับโครงข่ายทั้งสามชนิดเมื่อความเข้มข้นรวมของแก๊สผสมน้อยกว่า 3 mol/kg ค่า $D_{s,1} > D_{s,2}$ และที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สผสมประมาณ 3 mol/kg ค่า $D_{s,1} \approx D_{s,2}$ แต่เฉพาะในวัสดุชนิด MFI ที่พบว่าเมื่อความเข้มข้นรวมของแก๊สผสมมากกว่า 3 mol/kg แล้วค่า $D_{s,1} < D_{s,2}$ และเพื่อหาคำตอบสำหรับใช้อธิบายพฤติกรรมของแก๊สผสม CH_4/CO_2 ใน Zn(tbip) ที่ความเข้มข้นรวมสูงๆ เราได้สังเกตการกระจายของจุดศูนย์กลางมวล (Center of mass distribution) และหาฟังก์ชันกระจายเชิงรัศมี (Radial distribution function, RDF) ซึ่งได้อธิบายในหัวข้อต่อไป



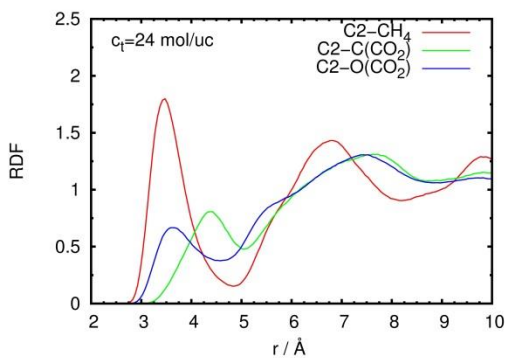
ภาพที่ 4 การกระจายของจุดศูนย์กลางมวลของ CH_4 (ซ้าย) และ CO_2 (ขวา) ที่ความเข้มข้นรวมเท่ากับ 24 โมเลกุลต่อยูนิตเซลล์บนระนาบ xy ของ Zn(tbip) และภาพถ่ายขณะใดๆ ของโมเลกุล CH_4 และ CO_2 ภายในรูเปิดของ Zn(tbip) (กลาง)

การกระจายของจุดศูนย์กลางมวลและฟังก์ชันกระจายเชิงรัศมี

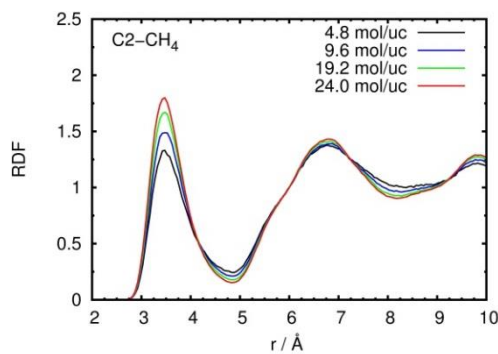
ภาพที่ 4 แสดงการกระจายของจุดศูนย์กลางมวลของ CH_4 และ CO_2 บนระนาบ xy ภายในรูเปิดของ Zn(tbip) และภาพถ่าย ณ ขณะใดๆ (Snapshot) ของโมเลกุลแก๊สทั้งสอง จากรูปจะเห็นว่าที่ความเข้มข้นรวมสูงๆ CH_4 ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีลักษณะเป็นก้อนกลมกว่า (More compact molecule) จะถูกพบมากที่บริเวณที่เรียกว่า leaf site (ส่วนยื่นออกเล็กๆ ที่ผิวของกระเปาะรูปที่ 1 และ 4 ประกอบ) หรือกล่าวได้ว่า leaf site เป็นบริเวณดูดซับ (Adsorption site) สำหรับ CH_4 ซึ่งการดูดซับนี้เป็นการดูดซับทางกายภาพ (Physisorption) เกิดขึ้นเมื่อ CH_4 ซึ่งมีขนาดและรูปร่างโมเลกุลพอเหมาะกับพื้นผิวกระเปาะได้เข้าไปใกล้พื้นผิว แล้ว CH_4 ทำการยึดเกาะกับพื้นผิวด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) ซึ่งเป็นแรงอย่างอ่อน เมื่อ CH_4 ถูกดูดซับที่บริเวณผิวกระเปาะได้ดี การแพร่ไปยังกระเปาะที่อยู่ติดกันจึงเกิดขึ้นได้น้อย ในขณะที่ CO_2 ถึงแม้จะมีมวลโมเลกุลมากกว่า แต่มีรูปร่างยาวและเล็กเรียกว่า (Longer and slander molecule) บริเวณที่พบมากที่สุดคือตรงกลางรูเปิดและใกล้หน้าต่างระหว่างกระเปาะ และเนื่องจากขนาดของหน้าต่างอนุญาตให้เพียง 1 โมเลกุลแก๊สกระโดดข้ามได้ ณ เวลาเดียวกัน ดังนั้นเมื่อ CO_2 อยู่ใกล้หน้าต่างการกระโดดข้ามไปยังกระเปาะที่อยู่ติดกันจึงเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าหรือเกิดการแพร่ได้ง่ายกว่า และอันตรกิริยาอีกอย่างที่ขับให้ CH_4 เข้าใกล้ผิวกระเปาะคืออันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลแก๊สกล่าวคือ CO_2 ซึ่งอยู่บริเวณกลางรูเปิดได้ส่งแรงสุทธิผลัก CH_4 ให้เข้าใกล้พื้นผิวกระเปาะได้มากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแก๊สมากขึ้นนั่นเอง

ส่วนในภาพที่ 5(ก) แสดงค่าฟังก์ชันกระจายเชิงรัศมี (RDF) ระหว่างอะตอมคาร์บอน (แทนด้วย C2) ในหมู่ลิแกนด์ สารอินทรีย์หรือหมู่เบนซีนในโครงข่าย Zn(tbip) (คือบริเวณ leafsite ภายในโครงข่าย) กับโมเลกุลแก๊ส CH_4 และ CO_2 ที่ความเข้มข้นรวมเท่ากับ 24 โมเลกุลต่อยูนิตเซลล์ โดยค่า RDF ของ C2 กับมีเทน (C2-CH_4) มีพีคแรกอยู่ที่ระยะ 3.48 Å ขณะที่ค่า RDF ของ C2 กับอะตอมออกซิเจน ($\text{C2-O}(\text{CO}_2)$) และ C2 กับอะตอมคาร์บอน ($\text{C2-C}(\text{CO}_2)$) ของแก๊ส CO_2 มีพีคแรกอยู่ที่ระยะ 3.63 Å และ 4.43 Å ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า CH_4 เข้าใกล้บริเวณ leaf site ได้มากกว่า นอกจากนี้ค่า RDF ระหว่าง C2-CH_4 มีค่าสูงกว่าของ $\text{C2-O}(\text{CO}_2)$ และ $\text{C2-C}(\text{CO}_2)$ อย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าโอกาสที่จะพบ CH_4 ที่บริเวณ leaf site มากกว่าพบ CO_2 อย่างมาก นอกจากนี้ในภาพที่ 5 (ข) และ (ค) ยังได้แสดงค่า RDF ระหว่าง C2-CH_4 และ $\text{C2-O}(\text{CO}_2)$ ที่

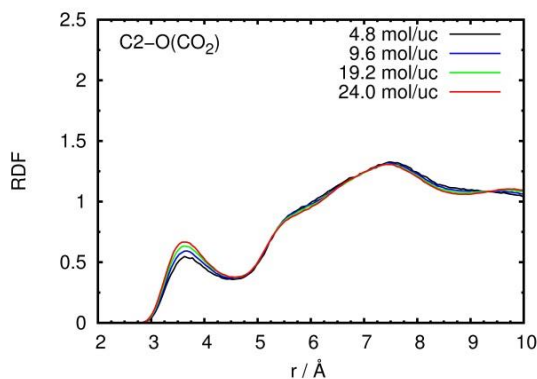
ความเข้มข้นรวมของแก๊สผสมต่างๆ ถึงแม้ว่าค่า RDF ของทั้ง C2-CH₄ และ C2-O(CO₂) เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นรวมเพิ่มขึ้น แต่ค่า RDF ของ C2-CH₄ ยังมีค่ามากกว่าของ C2-O(CO₂) อย่างเห็นได้ชัด นั่นแสดงว่า CH₄ ถูกดูดซับที่บริเวณ leaf site ได้ดีกว่า CO₂ อย่างมากเมื่อความเข้มข้นรวมของแก๊สผสมเพิ่มขึ้น เมื่อ CH₄ ถูกดูดซับที่บริเวณที่ผิวของกระเปาะได้ดี ขณะที่ CO₂ มีโอกาสแพร่ไปยังกระเปาะที่อยู่ติดกันได้ดีกว่า ดังนั้นพฤติกรรมดังกล่าวนี้จึงเป็นสาเหตุให้ในแก๊สผสม CH₄/CO₂ ที่ความเข้มข้นรวมสูงๆ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH₄ น้อยกว่าของ CO₂ ข้อมูลดังกล่าวนี้ชี้ให้เห็นว่า ลักษณะพื้นผิว (เช่น มีรูปร่างเป็นกระเปาะ) ลักษณะของโมเลกุลแก๊ส (เช่น ลักษณะเป็นก้อนกลม หรือเล็กเรียวยาว) ขนาดของโมเลกุลแก๊ส (ขนาดเชิงจลนพลศาสตร์) รวมทั้งความยืดหยุ่นของโครงข่าย ได้แสดงบทบาทที่สำคัญต่อพฤติกรรมการแพร่และการดูดซับของแก๊สผสมในวัสดุโครงข่ายที่มีลักษณะเป็นรูพรุน



(ก)

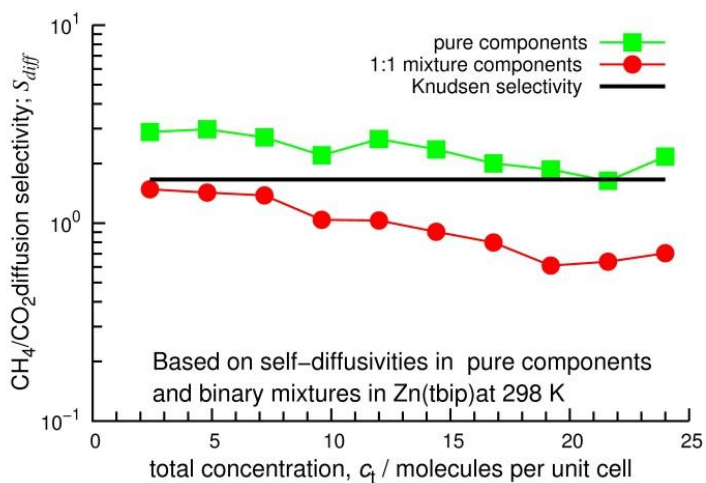


(ข)



(ค)

ภาพที่ 5 ค่า RDF ระหว่าง (ก) C2-CH₄, C2-O(CO₂) และ C2-C(CO₂) ที่ความเข้มข้นรวมของแก๊ส 24 โมเลกุลต่อยูนิตเซลล์ (ข) C2-CH₄ ที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สค่าต่างๆ และ (ค) C2-O(CO₂) ที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สค่าต่างๆ



ภาพที่ 6 ค่าการแพร่จำเพาะ ของแก๊สผสม CH₄/CO₂ ในโครงข่าย Zn(tbip) เปรียบเทียบกับค่า Knudsen selectivity

ตารางที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH₄ และ CO₂ และค่าการแพร่จำเพาะ ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นรวมของแก๊ส; c_t (mol/uc)	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่; D_s ($\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)		ค่าการแพร่จำเพาะ ; S_{diff}	เปอร์เซ็นต์ความแตกต่าง ระหว่าง S_{diff} กับ $S_{diff,Kn}$ (%)
	$D_{s,1}$ (CH ₄)	$D_{s,2}$ (CO ₂)		
2.4	8.04	5.43	1.48	11.5
4.8	6.64	4.66	1.42	15.6
7.2	5.40	3.92	1.38	18.2
9.6	4.99	4.81	1.04	45.9
12.0	4.91	4.77	1.03	46.8
14.4	4.03	4.46	0.904	59.0
16.8	3.36	4.22	0.796	70.4
19.2	2.11	3.46	0.610	92.5
21.6	1.73	2.72	0.636	89.2
24.0	1.54	2.18	0.706	80.6

* $S_{diff,Kn}$ คือ ค่า Knudsen selectivity = $\sqrt{2.75}$

ตารางที่ 3 ค่าการแยกจำเพาะ (Selectivity) ของตัวดูดซับชนิดต่างๆ

ชนิดตัวดูดซับ (adsorbent)	ค่าการแยกจำเพาะ (Selectivity)		วิธีการ	อ้างอิง
	ค่า	ชนิด		
MOF-5	1.8-3.0	CO ₂ /CH ₄ adsorption selectivity	GCMC	Yang & Zhong (2006)
CuBTC	6.0-9.0	„	„	„
MOF-5	1-7	„	Exp. And MD	Keskin & Sholl (2007)
„	0.3-1.7	CO ₂ /CH ₄ Diffusion selectivity	„	„
„	2.0-3.4	CO ₂ /CH ₄ adsorption selectivity	GCMC	Babarao <i>et al.</i> (2007)
MFI	2.0-2.8	„	„	„
C ₁₆₈	3.4-5.4	„	„	„
Zn(BDC)	3	CO ₂ /CH ₄ adsorption selectivity	Experiment	Bastin <i>et al.</i> (2008)
ZIF-68	0.06-0.5	CO ₂ /CH ₄ Diffusion selectivity	„	Liu <i>et al.</i> (2011)
ZIF-70	0.07-0.42	„	„	„
IRMOF-1	0.2-	CO ₂ /CH ₄ adsorption selectivity	GCMC	Keskin (2011a)
IRMOF-8	1.6-2.4	„	„	„
IRMOF-9	3.0-4.6	„	„	„
IRMOF-10	1.8-2.0	„	„	„
IRMOF-14	1.0-1.6	„	„	„
COF-102	2.2-4.6	„	„	„
ZIF-10	2.5-6.8	„	„	„
MMIF	7.8-8.2	„	„	„
ZIF-3	4.5-6.0	CO ₂ /CH ₄ adsorption selectivity	GCMC	Keskin (2011b)
„	0.3-0.5	CO ₂ /CH ₄ Diffusion selectivity	MD	„
ZIF-10	2.5-4.2	CO ₂ /CH ₄ adsorption selectivity	GCMC	„
„	0.4-0.7	CO ₂ /CH ₄ Diffusion selectivity	MD	„
ZIF-25	2.53	CO ₂ /CH ₄ adsorption selectivity	Experiment	Houndonougbo <i>et al.</i> (2013)
ZIF-71	2.67	„	„	„
ZIF-93	8.19	„	„	„
ZIF-96	10.20	„	„	„
ZIF-97	6.14	„	„	„
IRMOF-8	4-4.5	„	Experiment	Pillai <i>et al.</i> (2014)
„	1.5-2.6	„	GCMC	„

การแพร่จำเพาะ (Diffusion selectivity)

เพื่อบ่งบอกความสามารถในการแยกแก๊สผสม CH_4/CO_2 ของโครงข่าย Zn(tbip) เราได้หาค่าการแพร่จำเพาะ (S_{diff}) โดยคำนวณจากอัตราส่วนระหว่างค่า $D_{s,1}$ กับ $D_{s,2}$ ดังอธิบายด้วยสมการ (4) (Krishna & van Baten, 2011a)

$$S_{diff} = \frac{D_{s,1}}{D_{s,2}} \quad (4)$$

จากสมการ (4) หากค่า $S_{diff} > 1$ แสดงว่า CH_4 มีอัตราการแพร่สูงกว่า CO_2 แต่หาก $S_{diff} < 1$ แสดงว่า CO_2 มีอัตราการแพร่สูงกว่า CH_4

ผลการคำนวณค่า S_{diff} แสดงในภาพที่ 6 โดยกราฟเส้นพร้อมสัญลักษณ์ ■ คือข้อมูลที่คำนวณจากค่าสมประสิทธิผลการแพร่ของ CH_4 และ CO_2 ที่ได้จากระบบแก๊สเดี่ยว ซึ่งค่าที่ได้ค่อนข้างคงที่อยู่ในช่วง 1.6-3 ส่วนกราฟเส้นพร้อมสัญลักษณ์ ● คือข้อมูลที่คำนวณจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH_4 และ CO_2 ในระบบแก๊สผสมซึ่งได้ค่า S_{diff} อยู่ระหว่าง 0.6-1.5 โดยที่ความเข้มข้นต่ำได้ค่า $S_{diff} > 1$ ที่ความเข้มข้นประมาณ 12 โมเลกุลต่อยูนิตเซลล์ ได้ค่า $S_{diff} \approx 1$ และที่ความเข้มข้นสูงได้ค่า $S_{diff} < 1$ ซึ่งเป็นไปตามพฤติกรรมการแพร่ของระบบแก๊สผสมดังที่กล่าวข้างต้น ส่วนกราฟเส้นทึบ คือค่า Knudsen selectivity ($S_{diff,Kn}$) ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\sqrt{2.75}$ โดยคำนวณจากสมการ (5) (Krishna & van Baten, 2011a)

$$S_{diff,Kn} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (5)$$

เมื่อ M_1 คือมวลโมเลกุลแก๊ส CH_4

M_2 คือมวลโมเลกุลแก๊ส CO_2

นอกจากนี้ในภาพที่ 6 เรายังสังเกตเห็นว่า ที่ความเข้มข้นรวมต่ำๆ (เข้าสู่ศูนย์) หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นความเข้มข้นที่ยังไม่มีโมเลกุลแก๊สชนิดใดถูกดูดซับที่ผิวระเปาะของ Zn(tbip) ค่า S_{diff} ที่หาได้ใกล้เคียงกับค่า $S_{diff,Kn}$ แต่เมื่อความเข้มข้นรวมของแก๊สผสมเพิ่มขึ้นซึ่งเราได้ทราบแล้วว่ามี การดูดซับ CH_4 ที่ผิวระเปาะของ Zn(tbip) มากขึ้นด้วย ค่า S_{diff} น้อยกว่าค่า $S_{diff,Kn}$ และความแตกต่างระหว่างค่า S_{diff} กับ $S_{diff,Kn}$ มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแก๊สมากขึ้น (เปอร์เซ็นต์ความแตกต่างระหว่างค่าทั้งสองแสดงในตารางที่ 2) โดยค่าอัตราส่วน $S_{diff}/S_{diff,Kn}$ อยู่ระหว่าง 0.3-0.9 ซึ่งน้อยกว่า 1 และค่า $S_{diff}/S_{diff,Kn} < 1$ นี้บ่งบอกให้เราทราบว่าค่าแรงของการดูดซับ (Adsorption strenght) ระหว่าง CH_4 กับพื้นผิวของ Zn(tbip) มากกว่าค่าแรงของการดูดซับระหว่าง CO_2 กับพื้นผิวของ Zn(tbip)

จนถึงปัจจุบันยังไม่มีผลการทดลองระบบแก๊สผสม CH_4/CO_2 ในโครงข่าย Zn(tbip) เพื่อใช้ยืนยันพฤติกรรมการแพร่และการดูดซับตามที่พบในงานวิจัยนี้ แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยที่คล้ายกันของ Krishan & van Baten, (2011a) ซึ่งได้ศึกษา ระบบแก๊สผสมมีเทนกับอาร์กอน (CH_4/Ar) ในวัสดุผลึกชนิด เมโซพอร์ซิลิกา (silica mesopores) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของช่องเปิดเท่ากับ 2nm 3nm 4nm 5.8nm 7.6 nm และ 10nm พบว่าได้ค่า S_{diff} น้อยกว่าค่า $S_{diff,Kn}$ หรือ $S_{diff}/S_{diff,Kn}$ น้อยกว่า 1 โดยเหตุผลเนื่องจาก CH_4 ถูกดูดซับที่ผิวของเมโซพอร์ซิลิกาได้ดีกว่า Ar ส่วนในงานวิจัยของ Krishan & van Baten,

(2011b) ซึ่งได้ศึกษากระบวนการแยกแก๊สผสม CH_4/CO_2 ในวัสดุโครงข่าย covalent organic framework (COF) ชนิด BTP-COF ซึ่งมีโครงสร้างภายในเป็นรูเปิดใน 1 มิติ ขนาด 3.4 nm พบว่าได้ค่า $S_{diff} / S_{diff,Kn}$ อยู่ระหว่าง 1.5-3 เหตุผลเนื่องจาก CO_2 ดูดซับที่ผิวของ BTP-COF ได้ดีกว่า CH_4 และในงานของ Keskin, (2011b) ซึ่งศึกษากระบวนการแยกแก๊สผสม CH_4/CO_2 สัดส่วน 10:90 ในวัสดุ ZIF-3 ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูเปิดเท่ากับ 4.6 Å และ ZIF-10 ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูเปิดเท่ากับ 8.2 Å พบว่าได้ค่า S_{diff} อยู่ระหว่าง 2-3.3 สำหรับ ZIF-3 และระหว่าง 1.4 -2.5 สำหรับ ZIF10 หรือกล่าวได้ว่า CO_2 ถูกดูดซับด้วย ZIF-3 และ ZIF-10 ได้ดีกว่า CH_4

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาพฤติกรรมแพร่และการดูดซับของแก๊สผสม CH_4/CO_2 ในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ชนิด Zn(tbip) โดยใช้วิธีจำลองแบบพลวัตเชิงโมเลกุล พบว่าที่ความเข้มข้นรวมของแก๊สผสมน้อยกว่า 12 โมเลกุลต่อยูนิตเซลล์ ให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CH_4 ($D_{s,1}$) มากกว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ CO_2 ($D_{s,2}$) ที่ความเข้มข้น 12 โมเลกุลต่อยูนิตเซลล์ ให้ค่า $D_{s,1} \approx D_{s,2}$ และที่ความเข้มข้นมากกว่า 12 โมเลกุลต่อยูนิตเซลล์ ให้ค่า $D_{s,1} < D_{s,2}$ โดยสาเหตุที่ $D_{s,1} < D_{s,2}$ เนื่องจาก CH_4 มีลักษณะโมเลกุลเป็นก้อนกลมเหมาะสมกับการดูดซับที่บริเวณพื้นผิว และมีแรงของการดูดซับกับพื้นผิวของ Zn(tbip) ดีกว่าของ CO_2 ที่มีลักษณะโมเลกุลยาวและเล็กเรียกว่า และในแก๊สผสมนี้แรงของการดูดซับของ CH_4 กับพื้นผิวของ Zn(tbip) มากกว่าของ CO_2 จึงมีผลทำให้ค่าการแพร่จำเพาะ (S_{diff}) แตกต่างจากค่า Knudsen selectivity ($S_{diff,Kn}$) โดย $S_{diff} / S_{diff,Kn}$ มีค่าอยู่ระหว่าง 0.3-0.9 และได้ค่า S_{diff} อยู่ระหว่าง 0.6-1.5 ซึ่งแสดงว่า Zn(tbip) สามารถใช้แยกแก๊สผสม CH_4/CO_2 ได้

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี วิทยาเขตขอนแก่น ที่สนับสนุนทุนงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Amirjalayer, S., Tafipolsky, M. & Schmid, R. (2007). Molecular Dynamics Simulation of Benzene Diffusion in MOF-5: Importance of Lattice Dynamics. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 463-466.
- Babarao, R., Hu, Z. & Jiang, J. (2007). Storage and separation of CO_2 and CH_4 in Silicalite, C_{168} Schwarzite and IRMOF-1: A comparative study from Montecarlo simulation. *Langmuir*, 23, 659-666.
- Bastin, L., Barcia, P S., Hurtado, E. J., Silva, Jose A. C., Rodrigues, A. E. & Chen, B. (2008). A microporous metal-organic framework for separation of CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 by fixed-base adsorption. *J. Phys. Chem. C*, 112, 1575-1581.
- Czaja, A.U., Trukhan, N. & Müller, U. (2009). Industrial applications of metal organic frameworks. *Chem. Soc. Rev*, 38, 1284-1293.
- Halddoupis, E., Watanabe, T., Nair, S. & Sholl, D. S. (2012). Quantifying large effects of framework flexibility in MOFs: CH_4 and CO_2 in ZIF-8. *Chem. Phys. Chem*, 13, 3449-3452.
- Houndonougbo, Y., Siger, C., He, N., Morris, W., Furukawa, H., Ray, K. G., Olmsted, D. L., Asta, M., Laird, B. B. &

- Yaghi, O. M. (2013). A combined experimental-computational investigation of methane adsorption and selectivity in a series of Isorecticular Zeolite Imidazolate Framework. *J. Phys. Chem. C*, 117, 10326-10335.
- Keskin, S. & Sholl, D. S. (2007). Screening metal-organic framework materials for membrane-based methane/carbon dioxide separations. *J. Phys. Chem. C*, 111, 14055-14059.
- Keskin, S., & Sholl, D. S. (2009). Assessment of a Metal-Organic Framework Membrane for Gas Separation Using Atomically Calculation: CO₂/CH₄/N₂/H₂ Mixtures in MOF-5. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 914-922.
- Keskin, S. (2011a). High CO₂ Selectivity of a Microporous Metal-Imidazolate Framework: A Molecular Simulation Study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 8230-8236.
- Keskin, S. (2011b). Atomistic Simulations for Adsorption, Diffusion, and Separation of Gas Mixtures in Zeolite Imidazolate Frameworks. *J. Phys. Chem. C*, 115, 800-807.
- Krishna, R., van Baten, J.M., Garcia-Perez, E. & Calero, S. (2006). Diffusion of CH₄ and CO₂ in MFI, CHA and DDR zeolites. *Chemical physics letters*, 429, 219-224.
- Krishna, R. & van Baten, J.M. (2007). Using molecular for screening of zeolites for separation of CO₂/CH₄ mixtures. *Chem. Eng. J.*, 133, 121-131.
- Krishna, R. & van Baten, J.M. (2011a). Influence of adsorption on the diffusion selectivity for mixture permeation across mesoporous membranes. *J. memsci*, 369, 545-549.
- Krishna, R. & van Baten, J.M. (2011b). Investigating the Validity of the Knudsen Prescription for Diffusivities in a Mesoporous Covalent Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 7083-7087.
- Liu, J., Keskin, S., Sholl, D.S. & Johnson, J.K. (2011). Molecular Simulations and Theoretical Predictions for Adsorption and Diffusion of CH₄/H₂ and CO₂/CH₄ Mixtures in ZIFs. *J. Phys. Chem. C*, 115, 12560-12566.
- Martin, M.G. & Siepmann, J.I. (1998). Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *J. Phys. Chem. B*, 102, 2569-2577.
- Pan, L., Parker, B., Huang, X., Olson, D.H., Lee, J.Y. & Li, J. (2006). Zn(tbip)(H₂-tbip) 5-tert-Butyl Isophthalic Acid): A Highly Stable Guest-Free Microporous Metal Organic Framework with Unique Gas Separation Capability. *J. AM. CHEM. SOC.*, 128, 4180-4181.
- Pillai, R. S., Pinto, M. L., Pires, J., Jorge, M. & Gomes, J. R. B. (2014). Understanding gas adsorption selectivity in IRMOF-8 using molecular simulation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 624-637.
- Salles, F., Jobic, H., Devic, T., Guillerm, V., Serre, C., Koza, M. M., Ferry, G. & Maurin, G. (2013). Diffusion of binary CO₂/CH₄ in the MIL-47(V) and MIL-53(Cr) metal-organic framework type solids: A combination of neutron scattering measurements and molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. C*, 117, 1275-1284.
- Seehamart, K., Nanok, T., Krishna, R., van Baten, J.M., Remsungnen, T. & Fritzsche, S. (2009). A Molecular

- Dynamics investigation of the influence of framework flexibility on self-diffusivity of ethane in Zn(tbip) frameworks. *Micro Meso Mater*, 125, 97–100.
- Seehamart, K., Nanok, T., Karger, J., Chmelik, C., Krishna, R. & Fritzsche, S. (2010). Investigating the reasons for the significant influence of lattice flexibility on self-diffusivity of ethane in Zn(tbip). *Micro Meso Mater*, 130, 92–96.
- Seehamart, K., Chmelik, C., Krishna, R. & Fritzsche, S. (2011). Molecular dynamics Investigation of the self-diffusion of binary mixture diffusion in the metal-organic framework Zn(tbip) accounting for framework flexibility. *Micro Meso Mater*, 143, 125–131.
- Smith, W., Forester, T R., Todorov, I.T. & Leslie, M. (2006). THE DL_POLY_2 USER MANUAL. UK: CCLRC Daresbury Laboratory.
- Walton, K. S., Millward, A. R., Dubbeldam, D., Frost, H., Low, J. J., Yaghi, M. & Snurr, R. Q. (2008). Understanding inflections and steps in carbon dioxide adsorption isotherms in metal-organic framework. *J. AM.CHEM.SOC*, 130, 406-407.
- Wang, S., Yang, Q. & Zhong, C. (2008). Adsorption and separation of binary mixture in metal-organic framework Cu-BTC: A computational study. *Separation and Purification Technology*. 60, 30-35.
- Yaghi, O.M., O'Keeffe, M., Ockwing, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M. & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 432, 705-714.
- Yaghi, O.M. & Li, Q. (2009). Reticular Chemistry and Metal-Organic Framework for Clean Energy. *MRS BULLETIN*, 34, 682-690.
- Yang, Q. & Zhong, C. (2006). Molecular Simulation of Carbon Dioxide/Methane/Hydrogen Mixture Adsorption in metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. B*, 110, 17776-17783.