



# การประยุกต์ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์

## Application of Metal–Organic Frameworks for Carbon Dioxide capture

อภิพงษ์ พุฒคำ

Apipong Putkham

สาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

Correspondent author: Apipong.p@msu.ac.th

### บทคัดย่อ

คาร์บอนไดออกไซด์จัดเป็นแก๊สเรือนกระจกหลักที่ส่งผลให้เกิดสภาวะโลกร้อนและการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ ผลการวิจัยพบวาระหว่างปี ค.ศ. 1950-2000 อุณหภูมิผิวโลกสูงเพิ่มขึ้นประมาณ  $0.6^{\circ}\text{C}$  อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นนี้อาจส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศและกิจกรรมของมนุษย์ทั่วโลก The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) ได้เสนอให้มีการกักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากการเผาไหม้ก่อนระบายสู่บรรยากาศ เพื่อบรรเทาปัญหาสภาวะโลกร้อนที่เกิดขึ้น ซึ่งในภาคอุตสาหกรรมปิโตรเคมีมีการใช้สารละลายเอมีนในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สอื่นไว้อย่างไรก็ตามกระบวนการแยกด้วยเอมีนนี้มีข้อด้อยคือค่าใช้จ่ายของพลังงานที่สูงและมีปัญหาเรื่องการกัดกร่อนระบบท่อ ปัจจุบันมีงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์โดยอาศัยการดูดซับด้วยวัสดุที่มีความพรุนเป็นระบบที่มีการดูแลและบำรุงรักษาระบบง่ายกว่ากระบวนการดูดซับโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal-organic frameworks: MOFs) เป็นวัสดุที่มีความพรุนชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจในการนำมาใช้ในระบบการดูดซับ เนื่องจากมีคุณลักษณะการดูดซับ/การคายซับที่โดดเด่น หลายชนิดมีหมู่ฟังก์ชันทำให้เกิดการดูดซับที่จำเพาะและเกิดแรงยึดเหนี่ยวเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้บางชนิดยังมีพื้นที่ผิวและความพรุนที่สูงกว่าวัสดุที่มีความพรุนประเภทอื่น เป็นต้น ในบทความนี้จะกล่าวถึงคุณลักษณะพื้นฐานของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ การศึกษาความสามารถในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ทั้งในแก๊สเดี่ยวและแก๊สผสม รวมถึงกลไกหลัก 2 แบบที่ทำให้เกิดการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย

### Abstract

Carbon dioxide, also known as green house gas, has a potential to cause the global warming and also climate change. Results from many researchers indicated that the earth's surface temperature has increased about  $0.6^{\circ}\text{C}$  during AD 1950-2000. These changes may have a widely negative effect on ecological system and human activities all over the world. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) suggested that carbon dioxide capture from post combustion process could be applied for reducing green house gas emissions.

Amine absorption is a commercially available technology which is widely used for carbon dioxide separation in petrochemical process. However, two main compromising of amine absorption are high operating cost and corrosion problem. Recently, Metal organic frameworks (MOFs) have attracted much attention from the researchers due to their unique adsorption/desorption properties, such as functional pores leads to high isosteric heat of adsorption. Furthermore, some MOFs exhibited higher surface area than other porous materials. This review described some basic characteristics of MOFs and further reviewed on their carbon dioxide adsorption capacity from both single and mixture components. Two main carbon dioxide adsorption/separation mechanisms also commented.

**คำสำคัญ:** วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ พอลิเมอร์แบบโคออดิเนต การดักจับคาร์บอนไดออกไซด์

**Keywords:** Metal-organic frameworks, Coordination polymers, Carbon dioxide capture

## 1. บทนำ

การเพิ่มความเข้มข้นของแก๊สเรือนกระจกในบรรยากาศเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดสภาวะโลกร้อน และส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสภาพภูมิอากาศ ผลการศึกษาแบบจำลองสภาพภูมิอากาศพบว่าแก๊สเรือนกระจกที่เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้ปริมาณหยาดน้ำฟ้าลดลงทั่วโลกร้อยละ 3 และเกิดภูมิอากาศที่มีความรุนแรงมากขึ้น (1, 2) แก๊สเรือนกระจกที่เกิดจากกิจกรรมของมนุษย์คิดเป็นสัดส่วนคาร์บอนไดออกไซด์กว่าร้อยละ 50 รองลงมาได้แก่สารกลุ่มคลอโรฟลูออโรคาร์บอน ร้อยละ 20 และมีเทนร้อยละ 16 ตามลำดับ หากพิจารณาแหล่งกำเนิดหลักของคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าภาคการผลิตพลังงานเป็นแหล่งหลักในการระบายคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึงร้อยละ 60 ดังนั้นการจัดการแก๊สเรือนกระจกที่ระบายจากภาคการผลิตพลังงานจัดเป็นแนวทางหลักที่จะช่วยลดปริมาณการระบายได้มาก (3, 4)

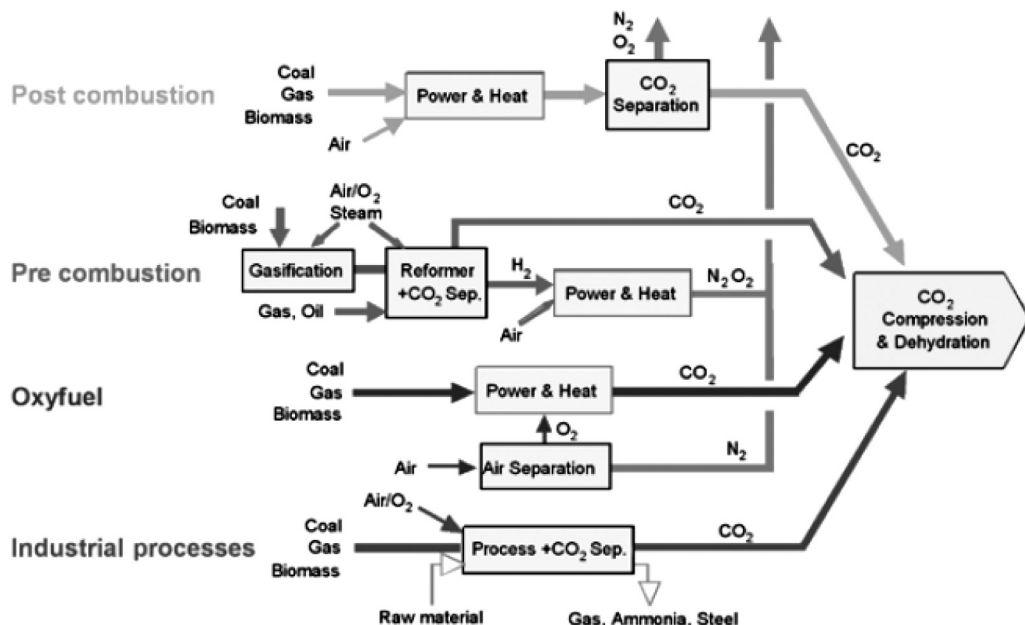
Intergovernmental Panel on Climate Change: IPCC (5) เสนอแนวทางเลือกในการดักจับและบรรจุคาร์บอนไดออกไซด์(carbon capture and storage: CCS) ที่เกิดจากกระบวนการผลิตไฟฟ้าและอุตสาหกรรม (ดังรูปที่ 1) โดยมี 3 แนวทางหลักคือ 1) การดักจับก่อนการเผาไหม้ (pre-combustion capture) ซึ่งอาศัยการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงบรรพชีวินด้วยกระบวนการทำให้เป็นแก๊ส (gasification) โดยแก๊สหลักที่เกิดขึ้นคือ  $H_2$  และ  $CO_2$

จากนั้นจึงแยก  $CO_2$  ออกจาก  $H_2$  แล้วนำมาเก็บกัก ส่วน  $H_2$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงก็นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง 2) การเผาไหม้ในสภาวะที่มีปริมาณออกซิเจนสูง (oxyfuel combustion) เป็นการเผาไหม้ที่ใช้ออกซิเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงแทนการใช้อากาศในการเผาไหม้ ซึ่งมีผลทำให้ไอเสียที่เกิดขึ้นมีความเข้มข้นของคาร์บอนไดออกไซด์สูงมากกว่าแก๊สชนิดอื่นๆ จึงง่ายต่อการดักจับและกักเก็บ 3) การดักจับหลังการเผาไหม้ (post combustion capture) เป็นการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากไอเสียหลังจากการเผาไหม้เชื้อเพลิง จากที่กล่าวมาข้างต้น กระบวนการในแนวทางที่ 1 และ 2 จะต้องมีการเปลี่ยนแปลงระบบป้อนเชื้อเพลิง ระบบการเผาไหม้ รวมถึงระบบดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ ทำให้มีการลงทุนที่สูง ส่วนแนวทางที่ 3 นั้น ปกติจะมีการลงทุนและปรับปรุงระบบดักจับที่เพิ่มเติมขึ้นมาเท่านั้น ทำให้มีค่าใช้จ่ายน้อยกว่าแนวทางข้างต้น ขณะที่ประสิทธิภาพในการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากไอเสียอยู่ในเกณฑ์ที่ดี ดังนั้นแนวทางการแยก/กักเก็บคาร์บอนไดออกไซด์จากไอเสียจึงเป็นแนวทางที่กำลังได้รับความสนใจอย่างยิ่งในปัจจุบัน โดยระบบที่ใช้ในการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากไอเสียที่ใช้เชิงพาณิชย์แล้วคือการใช้สารเคมีในกลุ่มเอมีนชนิดพ่นในหอดูดกลืน (absorber) เพื่อให้จับกับคาร์บอนไดออกไซด์แยกออกจากไอเสีย ระบบนี้มีปัญหาในเรื่องการกัดกร่อนระบบท่อเนื่องจากคุณสมบัติที่เป็นเบสของสารเอมีนเอง ทั้งยังต้องนำน้ำเสียที่เกิดจากระบบ

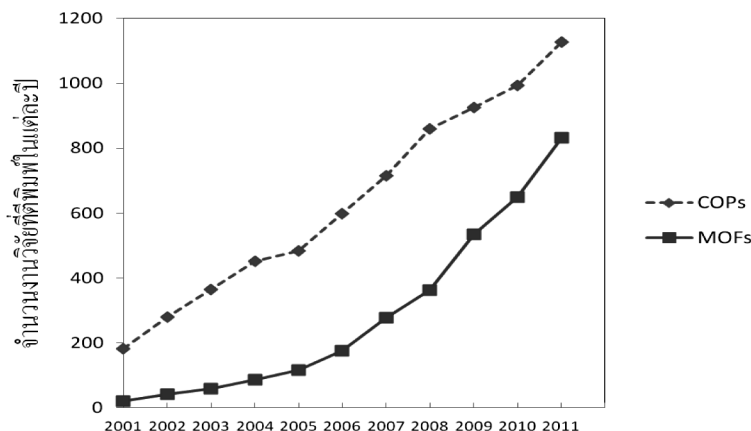
ไปบำบัดต่อ รวมถึงค่าใช้จ่ายที่สูงอันเกิดจากการเดินและดูแลระบบ ปัจจุบันจึงมีการศึกษาใช้กระบวนการดูดซับในถึงปฏิกรณ์แบบปรับลดความดัน (pressure swing adsorber: PSA) หรือถึงปฏิกรณ์แบบปรับลดอุณหภูมิ (temperature swing adsorber: TSA) ที่บรรจุวัสดุที่มีรูพรุน (porous materials) เพื่อแยกคาร์บอนไดออกไซด์โดยวัสดุที่ใช้เช่น ถ่านกัมมันต์ ซีโอไลต์ และวัสดุชนิดใหม่คือ วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ เป็นต้น (6-8)

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (metal-organic frameworks: MOFs) หรือ พอลิเมอร์แบบโคออดิเนต (co-ordination polymers: COPs) เป็นวัสดุผสม (composite materials) ที่ทั้งมีการศึกษาคุณสมบัติของความพรุนเมื่อไม่นานมานี้ โดยมีรายงานแรกในปี 1997 เกี่ยวกับการนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มาใช้ในการศึกษาพฤติกรรมดูดซับแก๊ส (9) วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์หลายชนิดจัดเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูงและมีคุณสมบัติ

เฉพาะทาง (functional materials) นอกจากนี้บางชนิดยังสามารถปรับแต่งโครงสร้างของโครงข่ายภายหลังจากการสังเคราะห์ (post-synthesis modification) ให้มีความจำเพาะทางเคมีมากขึ้น ขณะที่ขนาดของรูพรุนของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ก็สามารถออกแบบตั้งแต่ก่อนการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้ขนาดรูพรุนในระดับนาโนเมตรได้ (9, 10) ซึ่งขนาดรูพรุนระดับนาโนเมตรนี้จะช่วยทำให้ความสามารถในการดูดซับแก๊สเพิ่มสูงขึ้น จากคุณสมบัติที่กล่าวมานี้ทำให้ MOFs ได้รับความสนใจอย่างยิ่งสำหรับการวิจัยเพื่อใช้ในอุตสาหกรรม ดังจะเห็นได้จากงานวิจัยที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดตลอด 10 ปีที่ผ่านมา (รูปที่ 2) ในส่วนของบทความนี้จะกล่าวถึงคุณลักษณะพื้นฐานของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ การศึกษาการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และแนวทางการปรับปรุงประสิทธิภาพในการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์



รูปที่ 1. แนวทางเลือกเสนอโดย IPCC ในการดักจับและบรรจุงา๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากภาคการผลิตไฟฟ้าและอุตสาหกรรม (5)



รูปที่ 2. จำนวนงานวิจัยเกี่ยวกับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์หรือพอลิเมอร์แบบโคออดิเนตโดยค้นจาก ISI Web of Science ใช้คำสำคัญ Coordination polymers (COPs) หรือ Metal-organic frameworks (MOFs) (สืบค้นวันที่ 7 มิถุนายน 2555)

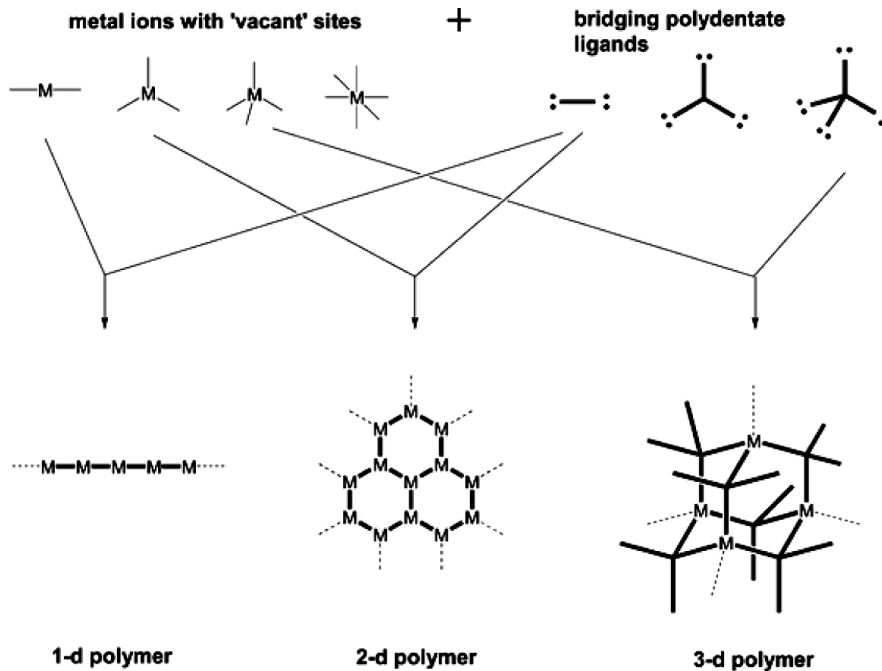
## 2. โครงข่ายโลหะอินทรีย์ (Metal-organic frameworks: MOFs)

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์หรือพอลิเมอร์แบบโคออดิเนต เป็นวัสดุที่มีความเป็นผลึกสูงมีหน่วยย่อยประกอบด้วย ไอออนโลหะต่อเชื่อมกับลิแกนด์สารอินทรีย์ (organic ligand) ด้วยพันธะโคเวเลนต์ผ่านอะตอมออกซิเจน หรือไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ (8-10) ดังแสดงในรูปที่ 3 วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงข่ายทั้งในลักษณะ 1 มิติ 2 มิติ หรือ 3 มิติ (1-, 2-, 3-dimensional framework) ปกติแล้วพื้นที่ในโครงข่ายโลหะอินทรีย์แบบ 3 มิติจะมีโมเลกุลตัวทำละลายบรรจุอยู่ (guest molecule) เมื่อให้ความร้อนกับ MOFs โมเลกุลที่บรรจุอยู่จะระเหยออก หาก MOFs มีโครงข่ายที่แข็งแรงสามารถคงสภาพโครงข่ายได้จะพบโพรงหรือรูพรุนขึ้นในโครงสร้าง (void or cavity) ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยทั่วไปแล้วการสังเคราะห์ MOFs ทำได้โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล/โซลโวเทอร์มัล (hydro/solvothermal synthesis) โดยผสมสารที่จะสังเคราะห์เข้าด้วยกันและนำเข้าอโตคลอว์ (autoclave) เพื่อให้ความร้อนในสภาวะมีน้ำหรือสารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ขณะให้ความร้อนที่อุณหภูมิที่เหมาะสมสาร

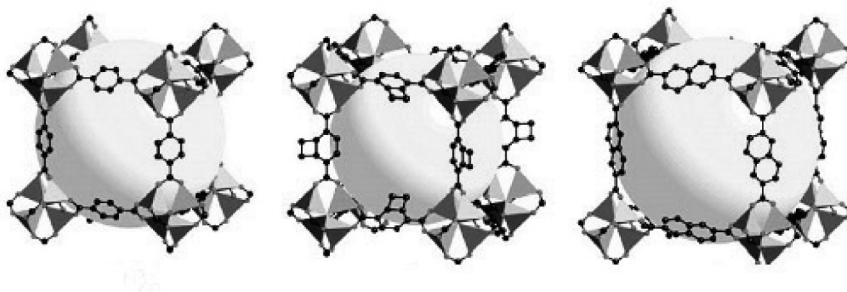
จะรวมตัวกันเองเป็นโครงข่าย (self assembly) โดยทั่วไปแล้วไอออนโลหะทรานซิชันและโลหะแลนทาไนด์ในรูปสารประกอบในเตรท ฟอสเฟตและซัลไฟด์ เป็นสารที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ MOFs เนื่องจากโลหะเหล่านี้จะก่อตัวเป็นกลุ่มหรือหน่วยสร้างทุติยภูมิ (metal clusters or secondary building unit : SBU) ตัวอย่างของหน่วยสร้างทุติยภูมินี้ได้แก่ หน่วยสร้างทุติยภูมิที่เกิดจาก  $Zn_4O$  ในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ MOF-5 (รูปที่ 5) หน่วยสร้างทุติยภูมินี้เองจะสร้างพันธะต่อกับลิแกนด์อินทรีย์ ส่งผลให้เกิดเป็นโครงข่ายพอลิเมอร์ 3 มิติขึ้น (9-11)

โดยทั่วไปแล้วลิแกนด์อินทรีย์ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ MOFs สามารถแบ่งได้เป็นสามประเภทหลัก คือ 1) ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีไนโตรเจนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับโลหะในการสร้างพันธะ (nitrogen-donor organic ligands) เช่น 4,4'-bipyridine และ 1,2-bis(4-pyridyl) ethane 2) ลิแกนด์อินทรีย์ที่ให้ออกซิเจนเป็นตัวสร้างพันธะ (oxygen-donor organic ligands) เช่น 1,4-benzenedicarboxylic acid และ 1,3,5-benzenetricarboxylic acid และ 3) ลิแกนด์อินทรีย์ที่มีทั้งออกซิเจนและไนโตรเจนเป็นตัวให้อิเล็กตรอนกับโลหะในการสร้างพันธะ เช่น pyridine-4-carboxylic acid เป็นต้น ทั้งนี้

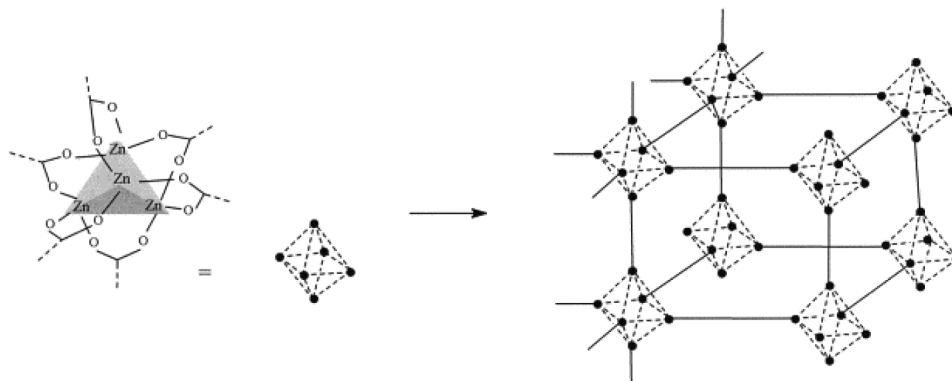
เนื่องจากลิแกนด์ข้างต้นสามารถก่อพันธะได้หลายพันธะ โครงสร้างของลิแกนด์อินทรีย์ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ (multidentate) จึงมีโอกาสร่างโครงข่ายโพลิเมอร์ขึ้น วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์แสดงดังรูปที่ 6 เป็น 3 มิติ ทำให้เกิดวัสดุที่มีรูพรุนขึ้น (10-12) ตัวอย่าง



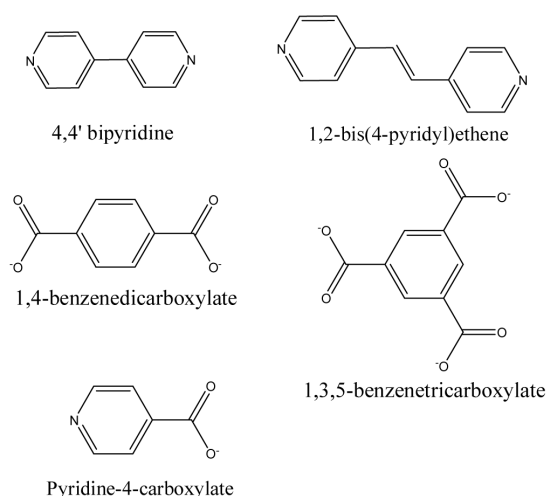
**รูปที่ 3.** หน่วยสร้างทุติยภูมิของ MOFs ประกอบด้วยไอออนโลหะ (M) และโมเลกุลของสารอินทรีย์ (เส้นสีดำเข้ม) ต่อเชื่อมสร้างโครงข่ายด้วยพันธะโควาเลนต์ผ่านอะตอมออกซิเจนหรือไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ (10)



**รูปที่ 4.** โครงข่ายสามมิติของ MOFs ประกอบกันขึ้นด้วยหน่วยสร้างทุติยภูมิ (Secondary building unit) และลิแกนด์อินทรีย์ ทำให้เกิดโพรงหรือรูพรุนขึ้นในโครงสร้าง (ในรูปทรงกลมตรงกลางโครงสร้าง) (12)



รูปที่ 5. หน่วยสร้างทุติยภูมิที่เกิดจาก  $Zn_4O$  ในวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ MOF-5 (13)



รูปที่ 6. ตัวอย่างโครงสร้างของลิแกนด์อินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (9)

วัสดุ MOFs มีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญ คือ อาจสามารถออกแบบและสังเคราะห์โครงสร้างขนาดรูพรุนให้เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้ในงานอุตสาหกรรม เช่น MOFs ที่มีรูพรุนระดับนาโนเมตรมีศักยภาพในการนำไปใช้แยกโมเลกุล (molecular sieve) เช่น ใช้แยกอะเซทิลีนออกจากคาร์บอนไดออกไซด์ (13) แยกไนโตรเจนออกจากอากาศ (air separation) (14, 15) เป็นต้น นอกจากนี้ MOFs ยังอาจสังเคราะห์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน เพื่อให้เกิดการดูดซับที่จำเพาะมากขึ้น เช่น MOFs ที่มีออกซิเจนเป็นหมู่ฟังก์ชันสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ดี (16, 17) ซึ่งอาจนำไปใช้ในการจับไอน้ำที่เจือปนมาในแก๊สเชื้อเพลิงได้ ขณะเดียวกันโลหะที่เป็น

องค์ประกอบของ MOFs บางชนิดแสดงคุณสมบัติ แอนไทเฟอร์โรแมกเนติก(anti-ferromagnetic) หรือ ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้ MOFs มีศักยภาพในการพัฒนาเป็นเซนเซอร์ได้ (18) นอกจากนี้ MOFs บางชนิดจัดวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดในกลุ่มวัสดุที่มีความพรุน และเป็นวัสดุที่มีความพรุนชนิดเดียวที่โครงสร้างของรูพรุนหรือโพรงมีความยืดหยุ่น (flexible structure) สามารถหดหรือขยายตัวตามสภาวะแวดล้อมที่มันกระตุ้นได้ (19) จากคุณสมบัติเฉพาะตัวของ MOFs ดังที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้นักวิจัยหันมาให้ความสนใจในการสังเคราะห์และพัฒนา MOFs เพื่อเพิ่มศักยภาพในการนำไปใช้ในงานอุตสาหกรรม (20) รวมถึงการดักและ

กักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ให้ได้ประสิทธิภาพสูงขึ้น (21-23)

### 3. ความสามารถในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์

ในหัวข้อนี้กล่าวถึงการทดลองการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์แบบแก๊สเดี่ยว (single component adsorption) ในการหาปริมาณแก๊สที่ดักจับได้ด้วยวัสดุที่มีความพรุนอาศัยเครื่องมือสองประเภทหลัก คือเครื่องมือที่ใช้หลักการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและเครื่องมือที่ใช้หลักการเปลี่ยนแปลงโดยน้ำหนัก (volume metric and gravimetric methods) สิ่งที่ต้องคำนึงคือการวิเคราะห์ด้วยหลักการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ต้องคำนวณปรับแก้ค่าจากการทดลองด้วยปริมาตรแก๊สที่ไม่ได้มีส่วนในการแลกเปลี่ยนแก๊ส (dead space/volume) และหลักการเปลี่ยนแปลงโดยน้ำหนักจะต้องมีการคำนวณปรับแก้ผลการทดลองด้วยแรงลอยตัว (buoyancy effect) จึงจะทำให้ข้อมูลการดักจับหรือการดูดซับนั้นมีความถูกต้องยิ่งขึ้น (19) ขณะที่แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่นำมาวิเคราะห์จะต้องมีความบริสุทธิ์ที่สูงด้วย ซึ่งผู้ที่จะนำข้อมูลไปใช้จำเป็นต้องพิจารณาถึงความถูกต้องในการวิเคราะห์นี้ด้วย การดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวัสดุที่มีความพรุนให้ได้ประสิทธิภาพสูงนั้น อาศัยสองกลไกหลักคือ กลไกการดูดซับ (adsorption) และ/หรือ กลไกการแยก (separation) โดยกลไกการดูดซับนั้นเป็นกลไกหลักในการดักจับโมเลกุลของแก๊สให้ยึดติดที่ผิวของวัสดุทั่วไปที่มีความพรุน ส่วนกลไกการแยกนั้นเกิดขึ้นกับวัสดุบางชนิดที่มีขนาดของรูพรุนที่มีความจำเพาะมีผลทำให้เกิดการคัดแยกตามขนาดโมเลกุลขึ้น (19-22) ดังจะกล่าวเพิ่มเติมในหัวข้อต่อไป

#### 3.1 กลไกการดูดซับ

ความสามารถของการดูดซับแก๊สให้ยึดติดที่ผิวของวัสดุที่มีความพรุนนั้นจะขึ้นกับประเภทของแรงกระทำระหว่างพื้นที่ผิวของวัสดุดูดซับกับแก๊ส

คาร์บอนไดออกไซด์ได้แก่

1) การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) อาศัยแรงดึงดูดอ่อน ๆ ระหว่างโมเลกุลของแก๊สที่เคลื่อนตัวเข้าใกล้ผิวของวัสดุดูดซับกับผิวของวัสดุดูดซับ (van der Waals interaction) ซึ่งอาจเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างขั้วคู่และขั้วคู่ (dipole-dipole interaction) หรืออันตรกิริยาระหว่างขั้วคู่เหนี่ยวนำและขั้วคู่ (dipole-induced dipole interaction) หรือ แรงระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้วด้วยกัน (London force) โดยแรงดึงดูดเหล่านี้จะอ่อนลงเมื่ออุณหภูมิของการดูดซับสูงขึ้น (24) ดังนั้นในการทดลองหาความสามารถการดูดซับสูงสุด (maximum adsorption capacity) จึงทำที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่าในสถานะที่มีความดันแก๊สเข้าใกล้ค่าวิกฤต (critical pressure) ที่ทำให้แก๊สมีสภาพใกล้เป็นของเหลวซึ่งมีผลทำให้โมเลกุลของแก๊สมีความหนาแน่นมากขึ้นทำให้ดูดติดผิวของวัสดุได้มากขึ้นด้วย ขณะที่เมื่อต้องการไล่แก๊สออกจากรูพรุนของวัสดุก็สามารถทำได้โดยเพิ่มอุณหภูมิหรือลดความดัน แรงดึงดูดแบบอ่อน ๆ นี้ ทำให้การดูดซับและการคายซับผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ ข้อเด่นนี้ทำให้สามารถนำวัสดุที่มีความพรุนกลับมาใช้ใหม่ (regenerate) ได้หลายวัฏจักร อย่างไรก็ตามการดูดซับด้วยแรงทางกายภาพจะมีความเฉพาะเจาะจงในการดูดซับแก๊สที่ต้องการน้อยกว่าการดูดซับทางเคมี (25) ข้อมูลความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย MOFs ต่างชนิดกัน ในสถานะความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ รวมถึงพื้นที่ผิวและความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับแสดงดังตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ MOF-210 ซึ่งเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดในโลก มีความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูงถึง  $62.5 \text{ mmol g}^{-1}$  (21) สำหรับวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์อื่น ๆ ที่มีพื้นที่ผิวน้อยกว่าทำให้ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับกราฟของ Li และคณะ (22) แสดงให้เห็นว่าเมื่อพื้นที่ผิวของวัสดุโครงข่ายอินทรีย์เพิ่มสูงขึ้นความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ก็มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นด้วย (รูปที่ 7) อย่างไรก็ตามยังมีข้อยกเว้นโดยเฉพาะสำหรับวัสดุที่มีคุณสมบัติกรองโมเลกุล (molecular sieve) เนื่องจากรูพรุนขนาดเล็กของวัสดุกรอง

โมเลกุลนี้อาจเป็นอุปสรรคทำให้ความสามารถในการดูดซับลดลง ดังผลการศึกษาของ Millward และ Yaghi (28) ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิห้องด้วย MOF-177 (พื้นที่ผิว  $4750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) ซีโอไลต์ 13X (พื้นที่ผิว  $1130 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) และถ่านกัมมันต์ MAXSORB (พื้นที่ผิว  $2100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) พบว่า MOF-177 ที่มีพื้นที่ผิวมากกว่า มีประสิทธิภาพการดูดซับสูงกว่าวัสดุที่มีพื้นที่ผิวน้อย แต่ถ่านกัมมันต์ MAXSORB กลับมีค่า

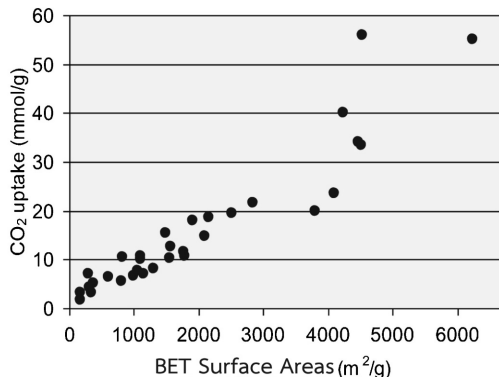
ความสามารถในการดูดซับแก๊สต่ำกว่าซีโอไลต์ 13X (รูปที่ 8) ทั้งนี้เนื่องจาก MAXSORB จัดเป็นวัสดุกรองโมเลกุลที่มีขนาดรูพรุนขนาดเล็ก (น้อยกว่า  $5 \text{ \AA}$  มาก) ทำให้โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีขนาด  $3.3 \text{ \AA}$  เคลื่อนตัวเข้าไปอุดติดที่ผิวในรูพรุนได้ยาก ดังนั้นการคัดเลือกวัสดุที่มีความพรุนมาใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากจะต้องคำนึงถึงพื้นที่ผิวที่สูงแล้วยังต้องพิจารณาถึงขนาดรูพรุนของวัสดุนั้น ๆ ด้วย

**ตารางที่ 1.** ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย MOFs ต่างชนิดกัน ในสภาวะความดันและอุณหภูมิต่าง ๆ รวมถึงพื้นที่ผิวและความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับ

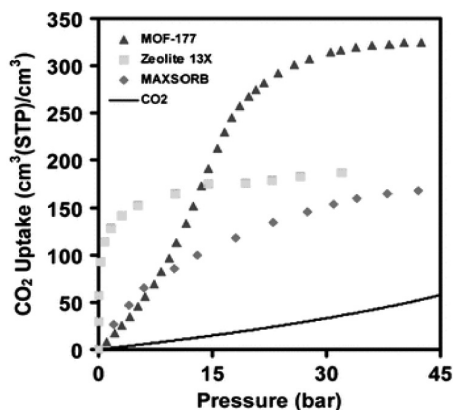
| Compounds (Reference)                                                           | BET Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | P/bar (Temperature K) | Amount of $\text{CO}_2$ uptake (mmol/g) | Functionalized ligand                | Isosteric heat of $\text{CO}_2$ adsorption (kJ/mol) |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $[\text{Cu}(\text{isonicotinate})_2\text{DMF}]_n$ , NEW-1(16)                   | 308                                        | 50(303)               | 2.4                                     | Uncoordinated -O                     | 17.4                                                |
| $\text{Zn}_9\text{O}_3$ (2,7-ndc) <sub>6</sub> (26)                             | 901                                        | 50(298)               | 10                                      | Without functional group             | N.A.                                                |
| $\text{Al}(\text{BDC}(\text{OH}))$ , MIL-53-Al (27)                             | 1500*                                      | 25(302)               | 10                                      | -OH                                  | 37                                                  |
| $\text{Cr}(\text{BDC}(\text{OH}))$ , MIL-53-Cr (27)                             | 1500*                                      | 25(302)               | 10                                      | -OH                                  | 32                                                  |
| $\text{V}(\text{BDC}(\text{O}))$ , MIL-47 (27)                                  | 1500*                                      | 20(302)               | 11.1                                    | -OXO                                 | 22                                                  |
| $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , MOF-5 (28)                                        | 1781                                       | 42(298)               | 11                                      | Without functional group             | N.A.                                                |
| $\text{Cr}_3\text{OF}(\text{BTC})_2$ , MIL-100 (29)                             | 1900                                       | 50(304)               | 18                                      | $-\text{NH}_4$                       | 66                                                  |
| $\text{Zn}_4\text{O}(\text{dbdc})_3$ , IRMOF-6 (29)                             | 2516                                       | 35(298)               | 19.5                                    | Without functional group             | N.A.                                                |
| $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ , IRMOF-1(29)                               | 2833                                       | 35(298)               | 21.7                                    | Without functional group             | N.A.                                                |
| $[\text{Cu}_{24}(\text{TPBTM}^*)_8(\text{H}_2\text{O})_{24}]$ (30)              | 3160                                       | 20(298)               | 23.5                                    | -NH                                  | 26.3                                                |
| $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{NO}_{16}\text{Zn}_4$ , UMCM-1-NH2(31)          | 3887                                       | 18(298)               | 19.3                                    | -COOH                                | 18.6                                                |
| $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{O}_{13}\text{Zn}_4$ , UMCM-MA (31)<br>1-NH2-MA | 4092                                       | 18(298)               | 21.8                                    | Without functional group             | 7.1                                                 |
| $\text{Cr}_3\text{OF}(\text{BDC})_3$ , MIL-101c (29)                            | 4230                                       | 50(304)               | 40                                      | Activated with $\text{NH}_4\text{F}$ | 44                                                  |
| $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTB})_3$ , MOF-177 (32)                              | 4750                                       | 42(302)               | 33.5                                    | Without functional group             | N.A.                                                |
| $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BTE})_{4/3}$ (BPDC), MOF-210 (21)                    | 6240                                       | 50(298)               | 65.2                                    | Without functional group             | N.A.                                                |

$\text{BDC}^{2-}$  = 1,4-benzenedicarboxylate;  $4,4'$ -bpy =  $4,4'$ -bipyridine; BTC = benzenetricarboxylate;  $\text{dbdc}^{2-}$  = 1,2-dihydrocyclobutabenzene-3,6-dicarboxylate; 2,7-ndc = 2,7-naphthalenedicarboxylate;  $\text{H}_3\text{BTB}$  = 1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene. TPBTM = N,N0,N00-tris(isophthalyl)-1,3,5-benzenetricarboxamide;  $\text{H}_2\text{BPDC}$  = biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid;  $\text{H}_3\text{BTE}$  =  $4,4',4''$ -(Benzene-1,3,5-triyltris(ethyne-2,1-diyl))tribenzoic acid

\*Langmuir Surface area; N.A. = Not Available



รูปที่ 7. ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์กับพื้นที่ผิวของ MOFs ชนิดต่าง ๆ (22)

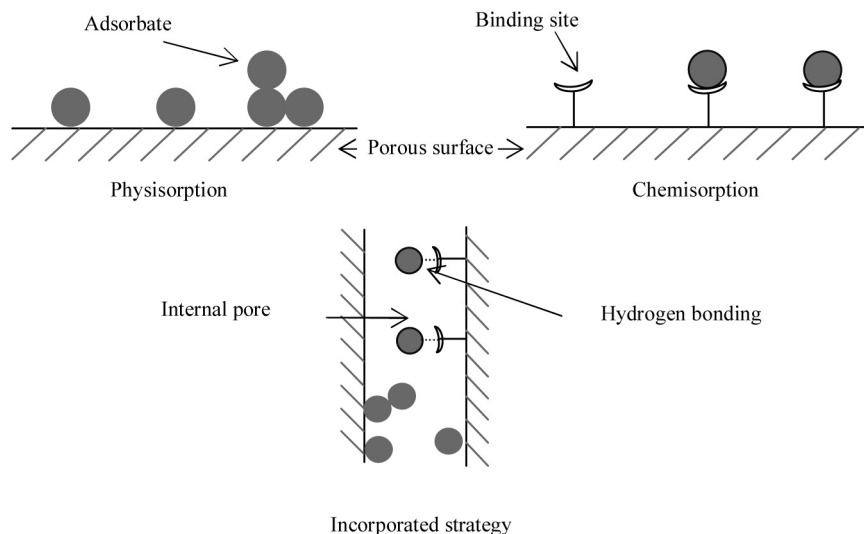


รูปที่ 8. การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิห้องด้วย MOF-177 ซีโอไลต์ 13X และ ถ่านกัมมันต์ MAXSORB (28)

## 2) การดูดซับทางเคมี (chemisorption)

เป็นการเกิดพันธะระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลทำให้เกิดการใช้อิเล็กตรอน วงนอกร่วมกันกลายเป็นพันธะทางเคมีที่มีความแข็งแรงสูง การดูดซับทางเคมีเกิดขึ้นได้ดีเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากต้องการพลังงานที่มากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy) อย่างไรก็ตามพันธะเคมีที่เกิดขึ้นมีผลทำให้การดูดซับและการคายซับผันกลับได้ไม่สมบูรณ์หรือผันกลับไม่ได้เลย ทำให้ไม่สามารถนำวัสดุดูดซับมาใช้ซ้ำได้ สำหรับรายงานการวิจัย MOFs ยังไม่พบรายงานการดูดซับทางเคมีที่เกิดขึ้นกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบเพียงการดูดซับทางเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างไอน้ำกับโลหะในโครงสร้างของ MOFs เท่านั้นและหลังจากการดูดซับมีผลทำให้โครงสร้าง MOF สูญเสียความพรุนไม่สามารถใช้ในการดูดซับต่อได้ (16, 33)

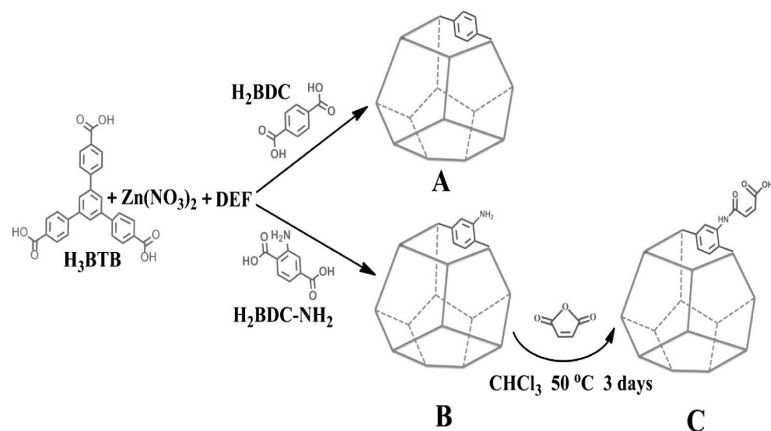
เพื่อเป็นการเลี่ยงไม่ให้เกิดการดูดซับทางเคมีซึ่งมักจะผันกลับไม่ได้ งานวิจัยในปัจจุบันจึงหันมาสนใจการปรับปรุงโครงสร้างของ MOFs เพื่อให้สามารถเกิดทั้งการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับที่มีความเฉพาะเจาะจงมากขึ้น โดยการดูดซับที่มีความเฉพาะเจาะจงนี้ส่วนใหญ่เกิดจากพันธะไฮโดรเจนหรืออันตรกิริยาระหว่างขั้วคู่และขั้วคู่ระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของ MOFs ซึ่งเป็นพันธะที่มีแรงดึงดูดน้อยกว่าการดูดซับทางเคมีแต่มากกว่าทางกายภาพ ทำให้เกิดการดูดซับและคายซับที่ผันกลับได้สมบูรณ์และมีความจำเพาะกว่าการดูดซับทางกายภาพ (30, 31) ดังรูปที่ 9



รูปที่ 9. เปรียบเทียบแนวทางในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการดูดซับ (16)

การทำให้ MOFs มีหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างสามารถทำได้ตั้งแต่เริ่มการสังเคราะห์หรือทำการปรับปรุงหลังการสังเคราะห์แล้ว (Post synthesized) โดยหมู่ฟังก์ชันที่มีการปรับปรุงเช่น คาร์บอกซิลิก เอมีน ไฮดรอกซิล (30, 31) เป็นต้น ตัวอย่างการปรับปรุงโครงสร้าง MOFs หลังการสังเคราะห์ที่น่าสนใจคือ Xiang และคณะ (31) ได้ทำการปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายอินทรีย์ UMCM-MA ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันให้มีหมู่เอมีนและหมู่คาร์บอกซิลิก (รูปที่ 10) พบว่าหลังการเติมหมู่คาร์บอกซิลิกเข้าไปในโครงสร้างทำให้วัสดุโครงข่ายอินทรีย์มีพื้นที่ผิวลดลงประมาณ 5% ทำให้ความสามารถในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงประมาณ 11 % แต่ค่าความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับ (isosteric heat of adsorption) เพิ่มขึ้นประมาณ 38 % (ตารางที่ 1) ขณะที่ Liu และคณะ (34) พบว่าเมื่อเติมหมู่เมทิลใน

โครงสร้าง MOFs ทำให้ปริมาตรรูพรุนและความสามารถในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงประมาณ 56 % และประมาณ 65 % ตามลำดับ ในการทดลองปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของถ่านกัมมันต์โดยเอ็บซุ่ม (impregnation) ด้วยสารประกอบเอมีนก็พบว่า สารประกอบเอมีนไปอุดตันรูพรุนทำให้พื้นที่ผิวถ่านกัมมันต์ลดลง 89-95 % และความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง 40-60 % อย่างไรก็ตามการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันที่โครงสร้างของ MOF มีผลทำให้ค่าความร้อนไอโซสเทอริกของการดูดซับระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับโครงสร้างที่มีหมู่ฟังก์ชันมีค่าสูงมากขึ้นเมื่อเทียบกับโครงสร้างที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันแสดงให้เห็นถึงความจำเพาะและแรงยึดจับที่เพิ่มสูงขึ้น ความจำเพาะและความยึดเหนี่ยวที่เพิ่มสูงขึ้นมีความสำคัญมากในกรณีนำไปใช้แยกคาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สผสมในสถานะความดันต่ำ (25, 35)

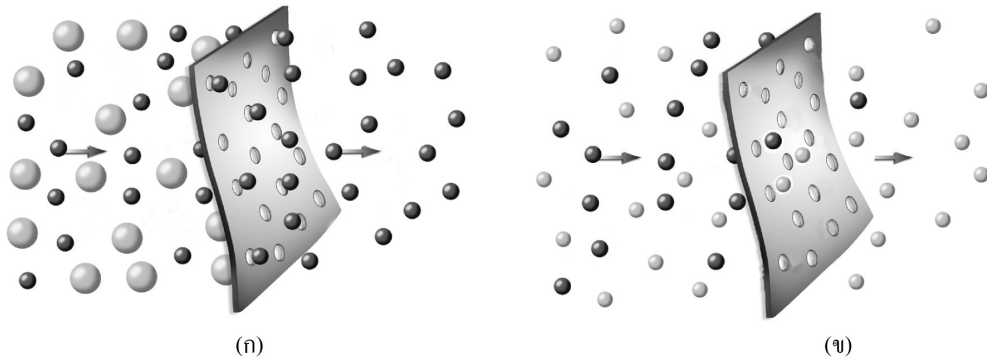


รูปที่ 10. การปรับปรุงโครงสร้างของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ UMCM-MA ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (A) ให้มีหมู่ให้หมู่อะมีน (B) และหมู่คาร์บอกซิลิก (C) (31)

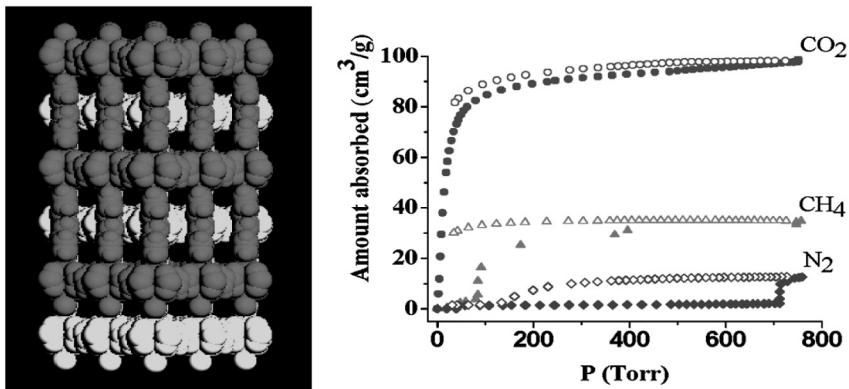
### 3.2 กลไกการแยก

เป็นกลไกที่อาศัยลักษณะทางกายภาพโดยเฉพาะขนาดของรูพรุน (pore size) และเส้นผ่านศูนย์กลางทางจลนพลศาสตร์ของโมเลกุลแก๊สที่จะนำมาดูดซับ (kinetic diameter) หากเส้นผ่านศูนย์กลางทางจลนพลศาสตร์ของโมเลกุลแก๊สมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของรูพรุนมากทำให้โมเลกุลแก๊สไม่สามารถเข้าไปดูดซับในรูพรุนได้เรียกกลไกนี้ว่าการคัดแยกด้วยขนาด (size exclusion) หากเส้นผ่านศูนย์กลางทางจลนพลศาสตร์ของโมเลกุลแก๊สของแก๊สมีขนาดใกล้เคียงกับขนาดของรูพรุนอาจเกิดการคัดแยกด้วยจลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (kinetics separation) โดยแก๊สที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางทางจลนพลศาสตร์ที่เล็กกว่าจะเคลื่อนที่เข้าไปดูดซับที่ผิวได้เร็วกว่าแก๊สที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางทางจลนพลศาสตร์ใหญ่กว่า (14-16, 36) ดังแสดงในรูปที่ 11 กลไกการแยกคาร์บอนไดออกไซด์มีความซับซ้อนและอาจมีกลไกร่วม

อย่างอื่นทำให้เกิดการคัดแยกขึ้น เช่น ความยืดหยุ่นของโครงข่ายโลหะอินทรีย์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามงานวิจัยในปัจจุบันมักพบว่ากลไกการคัดแยกด้วยขนาดทำให้เกิดการคัดแยกคาร์บอนไดออกไซด์ ดังการทดลองของ Chen และคณะ (37, 38) พบว่า MOF  $Zn(ADC)(4,4'-Bpe)$  [ $ADC = 4,4'$ -azobenzenedicarboxylate;  $4,4'$ -Bpe = trans-bis-(4-pyridyl)ethylene] และ MOF  $Cu(FMA)$  ( $4,4'$ -Bpe) [ $FMA = \text{fumarate}$ ] ซึ่งมีขนาดรูพรุน  $3.4\text{ }\text{\AA} \times 3.4\text{ }\text{\AA}$  และ  $2.0\text{ }\text{\AA} \times 3.2\text{ }\text{\AA}$  ตามลำดับ ทำให้เกิดการแยกคาร์บอนไดออกไซด์ จากแก๊สอื่น ๆ เนื่องจากมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางทางจลนพลศาสตร์เล็กที่สุด ( $3.3\text{ }\text{\AA}$ ) ทำให้ผ่านเข้าไปดูดซับในรูพรุนได้ง่ายกว่าแก๊สมีเทน ( $3.8\text{ }\text{\AA}$ ) และไนโตรเจน ( $3.64\text{ }\text{\AA}$ ) โดยมีสัดส่วนการแยกแก๊สเดียว (pure component separation) ที่สมดุลการดูดซับสำหรับ  $CO_2/CH_4$  ประมาณ 40 และ  $CO_2/N_2$  ประมาณ 16 ดังรูปที่ 12



รูปที่ 11. การคัดแยกด้วยขนาด (ก) และการคัดแยกด้วยจุลนพลศาสตร์ของการดูดซับ (ข) (16)



รูปที่ 12. แสดงโครงสร้างของ  $\text{Cu}(\text{FMA})(4,4'\text{-Bpe})$  ที่ซ้อนทับกันระหว่างชั้นทำให้เกิดรูพรุนขนาดเล็ก และ (ขวา) ไอโซเทอร์มของการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 195 K (37)

#### 4. การทดลองดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ ในแก๊สผสม

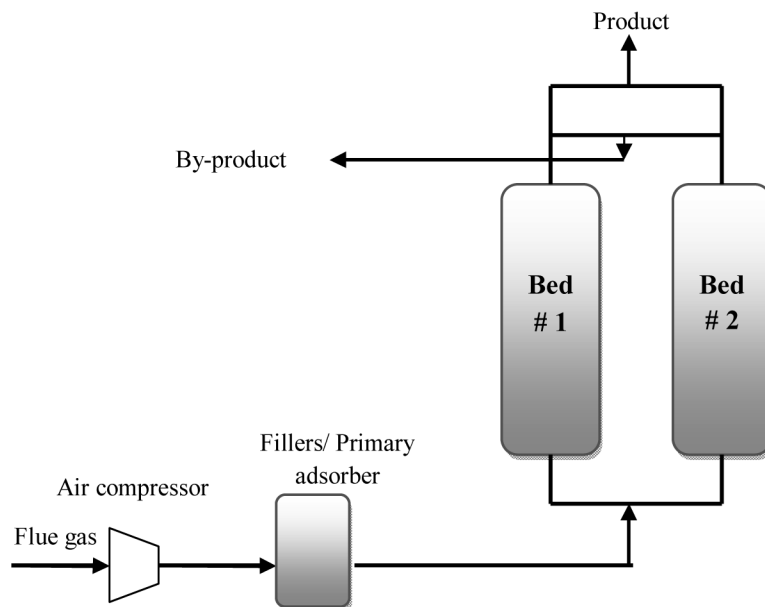
การทดลองที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการทดลองการดักจับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์หรือแก๊สอื่น ๆ แบบชนิดเดียว (single component adsorption) ซึ่งจะทำให้ทราบความสามารถสูงสุดของการดูดซับแก๊สแต่ละชนิด อย่างไรก็ตามในอุตสาหกรรมมักจะประกอบไปด้วยแก๊สอื่นอีกหลายชนิด เช่น ไอน้ำ ไนโตรเจน ออกซิเจน ดังแสดงในตารางที่ 2 (7, 22) ดังนั้นการทดสอบดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สผสมเพื่อดูผลจากการดูดซับแบบแข่งขัน (competitive adsorption) ต่อประสิทธิภาพการดักจับแก๊สที่ต้องการจึงมีความจำเป็น

ขณะที่ผลที่ได้จากการทดลองสามารถนำมาใช้ในการออกแบบระบบดักจับในระดับอุตสาหกรรมได้ด้วยกระบวนการดูดซับในถังปฏิกรณ์แบบปรับลดความดัน (pressure swing adsorber: PSA) มีหลักการคือผ่านแก๊สเข้าสู่ตัวดูดซับในถังปฏิกรณ์ ซึ่งมักจะเกิดทั้งกลไกการแยกและการดูดซับเกิดขึ้นในถัง โดยกลไกการแยกนั้นจะเป็นแบบการคัดแยกด้วยขนาดหรือการคัดแยกด้วยจุลนพลศาสตร์นั้นก็ขึ้นกับขนาดรูพรุนของตัวดูดซับและแก๊สที่ถูกดูดซับดังที่กล่าวข้างต้น เมื่อเกิดการแยกและดูดซับเกิดขึ้นประสิทธิภาพการดูดซับของวัสดุจะลดลง ซึ่งสังเกตได้จากร้อยละความบริสุทธิ์ของแก๊สที่แยกได้จะค่อย ๆ ลดลง จากนั้นต้องทำการลดความดันในระบบลงให้เท่ากับความดันบรรยากาศเพื่อให้วัสดุดูด

ซับในถังปฏิกรณ์คายแก๊สในรูปรูหนอนออกมา จากนั้นจึงเริ่มเดินระบบใหม่ได้ หรือขณะที่ถังแรกลดความดันลงก็สามารถสลับไปใช้ถังสำรองให้ทำงานต่อได้ (รูปที่ 13) ขณะที่ถังปฏิกรณ์แบบปรับลดอุณหภูมิ (temperature swing adsorber: TSA) ก็ใช้หลักการเดียวกัน เพียงแต่การเปลี่ยนจากการลดความดันเป็นการเพิ่มอุณหภูมิให้อังปฏิกรณ์เพื่อให้วัสดุดูดซับในถังปฏิกรณ์คายแก๊สในรูปรูหนอนออกมา (25, 32)

**ตารางที่ 2.** องค์ประกอบและคุณสมบัติของแก๊สในไอเสียที่จะเข้าสู่ระบบดักจับคาร์บอนไดออกไซด์หลังการเผาไหม้ (7, 22)

| Flue gas composition                                  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | O <sub>2</sub> | CO     | N <sub>2</sub> | SO <sub>x</sub> | NO <sub>x</sub> |
|-------------------------------------------------------|-----------------|------------------|----------------|--------|----------------|-----------------|-----------------|
| % by Volume                                           | 15-16           | 5-7              | 3-4            | 20 ppm | 70-75          | < 800 ppm       | 500 ppm         |
| Kinetic diameter (Å)                                  | 3.3             | 2.65             | 3.43           | 3.75   | 3.64           | -               | -               |
| Polarizability (x 10 <sup>-25</sup> cm <sup>3</sup> ) | 29.1            | 14.5             | 15.8           | 19.5   | 17.4           | -               | -               |



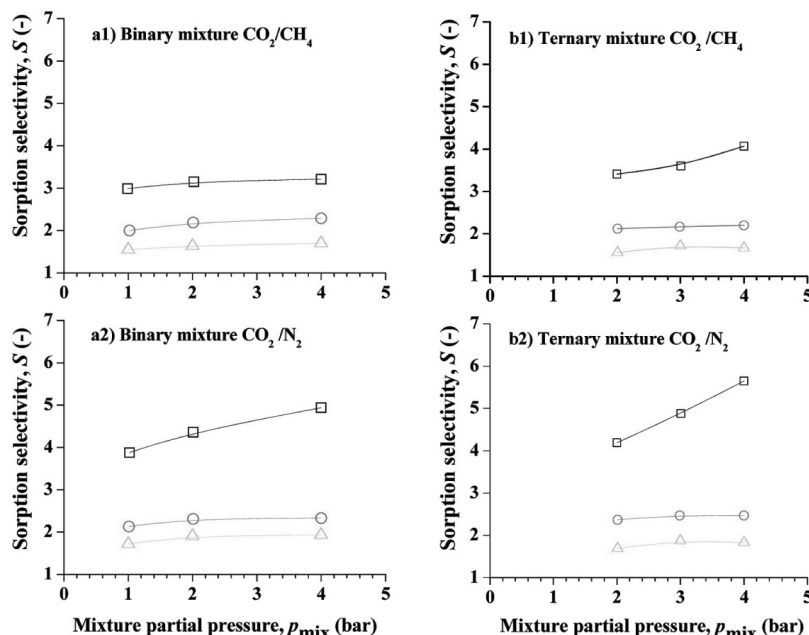
**รูปที่ 13.** ถังปฏิกรณ์แบบปรับลดความดัน (Pressure swing adsorber: PSA) (16)

Bastin และคณะ (39) นำ Zn(BDC)(4,4'-Bipy)<sub>0.5</sub> (MOF-508b, BDC = 1,4-benzenedicarboxylate, 4,4'-Bipy = 4,4'-bipyridine) ซึ่งมีขนาดของรูพรุน 4.0 Å × 4.0 Å มาใช้ในการทดลองแยกคาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สผสมสองชนิด (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> และ CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> : binary mixture) และสามชนิด (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> : ternary mixture) ในถังปฏิกรณ์ ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน พบว่าความสามารถในการซับเลือก (Sorption selectivity) เกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิ

ห้อง (303 K) โดยมีค่าระหว่าง 3-6 และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการซับเลือกลดลงเหลือ 1-2 (ดังรูปที่ 14) ขณะที่เส้นโค้งแสดงการถ่ายเทมวลในระหว่างการดูดซับ (breakthrough curve) ชี้บ่งว่าความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาการดูดซับซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Nakagawa และคณะ (40) ที่ทดลองแยกคาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สผสมด้วย MOF ในถังปฏิกรณ์เช่นกัน การที่ความสามารถใน

การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาการดูดซับนี้ทำให้ทราบว่า การแยกด้วยกลไกการแพร่กระจายไม่ได้เป็นกลไกหลักที่ควบคุมกระบวนการแยก การแยกน่าจะควบคุมโดยกลไกการคัดแยกด้วยขนาด ดังนั้นการเลือกวัสดุที่มีขนาดรูพรุนที่เหมาะสมอาจจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการคัดแยกคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้นด้วย จากตารางที่ 2 จะเห็นได้ว่าไอน้ำเป็นองค์ประกอบหนึ่งในไอเสียและเนื่องจากไอน้ำมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่าคาร์บอนไดออกไซด์ ดังนั้นจึงอาจส่งผลทำให้เกิดการแย่งกันดูดซับ มีผลทำให้ความสามารถในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงด้วย มี

รายงานของ Liu และคณะ (25) ได้ทำการทดลองแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากแก๊สผสมสามชนิด ( $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$ ) ด้วย Ni-MOF-74 ในสถานะไม่มีและไอน้ำผสม 3% ที่อุณหภูมิ 298 K พบว่าปริมาณไอน้ำในไอเสียทำให้ความสามารถในการคัดแยกคาร์บอนไดออกไซด์จากแก๊สอื่น ๆ ลดลง ประมาณ 28 % เนื่องจากโครงข่ายอินทรีย์ในโครงสร้างของ Ni-MOF-74 มีคุณสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) น้ำจึงเข้าไปทำอันตรกิริยากับลิแกนด์อินทรีย์ในโครงสร้างของ Ni-MOF-74 ส่งผลทำให้พื้นที่ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง



**รูปที่ 14.** เปรียบเทียบความสามารถในการขับเลือกระหว่าง  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  และ  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  จากแก๊สผสมสองชนิด ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$  และ  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  : binary mixture) และสามชนิด ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$  : ternary mixture) ด้วย  $\text{Zn}(\text{BDC})(4,4'\text{-Bipy})_{0.5}$  ในถังปฏิกรณ์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ( $\square$ ,  $T = 303 \text{ K}$ ;  $\circ$ ,  $T = 323 \text{ K}$ ;  $\triangle$ ,  $T = 343 \text{ K}$ ) (39)

นอกจากปริมาณไอน้ำจะมีผลต่อความสามารถในการคัดกรองคาร์บอนไดออกไซด์แล้ว สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงในการเลือกวัสดุโครงข่ายอินทรีย์คือความเสถียรต่อไอน้ำในระยะยาว เนื่องจากวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์หลายชนิดไม่เสถียรกับไอน้ำเพราะไอน้ำมักเข้าทำปฏิกิริยาเคมีกับโลหะในโครงสร้างทำให้

โครงข่ายถูกทำลาย ดังนั้นการเลือก MOF ที่ทนต่อไอน้ำมาใช้งานจึงมีความจำเป็นมาก ขณะที่การเดินระบบถังปฏิกรณ์ดูดซับด้วยวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มักจะมีปัญหาความดันลด (pressure drop) เนื่องจากวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มักจะมีลักษณะเป็นผงผลึกขนาดเล็กจนถึงไมโครเมตร (microcrystal) การเดินระบบจึงต้อง

ใช้พลังงานไฟฟ้าสูงเพื่อให้เกิดแรงดันแก๊สไหลผ่านถังปฏิกรณ์ ดังนั้นการวิจัยเพื่อสังเคราะห์วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ให้เป็นผลึกใหญ่ขึ้นหรือทำให้อยู่ในรูปวัสดุผสม (composite material) เช่น วัสดุผสมเจลโลหะอินทรีย์จึงมีความจำเป็นเช่นกัน

## 5. บทสรุป

วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติโดดเด่นหลายอย่าง เช่น พื้นที่ผิวและความพรุนที่สูง นอกจากนี้แล้วยังอาจทำการสังเคราะห์ให้มีรูพรุนขนาดเล็ก ทำการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันหลังการสังเคราะห์เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการคัดแยกและดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ให้สูงขึ้น คุณสมบัติที่โดดเด่นเหล่านี้ทำให้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์มีความเป็นไปได้สูงในการนำไปใช้งานอุตสาหกรรม อย่างไรก็ตามการวิจัยการนำวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ไปใช้ในการดักจับคาร์บอนไดออกไซด์ในสภาวะจริงยังอยู่ในขั้นเริ่มต้น ยังต้องใช้เวลาทำการวิจัยเพิ่มเติมเพื่อ 1) ให้เข้าใจกระบวนการในการคัดแยก รวมถึงการทดลองการคัดแยกคาร์บอนไดออกไซด์กับไอเสียจริง 2) แนวทางการสังเคราะห์ที่ทำให้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ทนต่อสภาวะแวดล้อม มีขนาดเหมาะสมต่อการใช้งาน และราคาถูก

## 6. เอกสารอ้างอิง

- (1) Andrews T, Doutriaux-Boucher M, Boucher O, Forster P. A regional and global analysis of carbon dioxide physiological forcing and its impact on climate. *Climate Dynamics*. 2011;36(3):783-92.
- (2) Lee M-H, Ho C-H, Kim J, Song C-K. Assessment of the changes in extreme vulnerability over East Asia due to global warming. *Climatic Change*. 2011;1-21.
- (3) Friedlingstein P, Houghton RA, Marland G, Hackler J, Boden TA, Conway TJ, et al. Update on CO<sub>2</sub> emissions. *Nature Geosci*. 2010;3(12):811-2.
- (4) Kennedy C, Steinberger J, Gasson B, Hansen Y, Hillman T, Havrnek M, et al. Methodology for inventorying greenhouse gas emissions from global cities. *Energy Policy*. 2010;38(9):4828-37.
- (5) IPCC, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge. p 108, 2005.
- (6) Damen K, Faaij A, Turkenburg W. Pathways towards large-scale implementation of CO<sub>2</sub> capture and storage: A case study for the Netherlands. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2009;3(2):217-36.
- (7) Wang M, Lawal A, Stephenson P, Sidders J, Ramshaw C. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*. 2011;89(9):1609-24.
- (8) Berger AH, Bhowan AS. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO<sub>2</sub> from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*. 2011; 4(0):562-7.
- (9) Kitagawa S, Kitaura R, Noro S-i. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004;43(18):2334-75.
- (10) James SL. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*. 2003;32(5):276-88.
- (11) Abourahma H, Moulton B, Kravtsov V, Zaworotko MJ. Supramolecular isomerism in coordination compounds: nanoscale molecular hexagons and chains. *Journal of the American Chemical Society*. 2002;124(34):9990-1.

- (12) Yaghi OM, O'Keeffe M, Ockwig NW, Chae HK, Eddaoudi M, Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*. 2003;423(6941):705-14.
- (13) Xiang S, Zhou W, Gallegos JM, Liu Y, Chen B. Exceptionally high acetylene uptake in a microporous metal-organic framework with open metal sites. *Journal of the American Chemical Society*. 2009;131(34):12415-9.
- (14) Putkham A, Thomas KM. Applications of novel Cu-MOF for hydrogen storage and air separation. The 6<sup>th</sup> Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012); 2012 January 11-13, 2012; Chiang Mai, Thailand: Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University and Chemical Society of Thailand; 2012. p. 1045-8.
- (15) Putkham A. Kinetic molecular sieving of oxygen, nitrogen and argon on metal organic frameworks and a carbon molecular sieve. 9<sup>th</sup> International Symposium on the Characterisation of Porous Solids - COPS 9; 5<sup>th</sup>-8<sup>th</sup> June Dresden, Germany: DEHEMA Society for Chemical Technology and Biotechnology 2011. p. 150.
- (16) Putkham A. Synthesis, characterisation and gas adsorption studies for metal organic framework materials, Ph.D. thesis. Newcastle upon Tyne: Newcastle University; 2010.
- (17) Fletcher AJ, Uygur Y, Thomas KM. Role of surface functional groups in the adsorption kinetics of water vapor on microporous activated carbons. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(23):8349-59.
- (18) Rosi NL, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak DT, Kim J, O'Keeffe M, et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*. 2003 May 16, 2003;300(5622):1127-9.
- (19) Thomas KM. Hydrogen adsorption and storage on porous materials. *Catalysis Today*. 2007;120(3-4):389-98.
- (20) Mueller U, Schubert M, Teich F, Puetter H, Schierle-Arndt K, Pastre J. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*. 2006;16(7):626-36.
- (21) Furukawa H, Ko N, Go YB, Aratani N, Choi SB, Choi E, et al. Ultrahigh porosity in petal-organic frameworks. *Science*. 2010;329(5990):424-8.
- (22) Li J-R, Ma Y, McCarthy MC, Sculley J, Yu J, Jeong H-K, et al. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. 2011;255(15-16):1791-823.
- (23) Millward AR, Yaghi OM. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(51):17998-9.
- (24) Rouquerol F, Rouquerol J, Sing KSW. Adsorption by powders, porous solids. London: Academic Press 1999. p 478.
- (25) Yang RT. Adsorbents: Fundamentals and Applications: Wiley-Interscience 2003. p 478.
- (26) Park M, Moon D, Yoon JW, Chang J-S, Lah MS. A metal-organic framework based on an unprecedented nonanuclear cluster as a secondary building unit: structure and gas sorption behavior. *Chemical Communications*. 2009(15):2026-8.
- (27) Bourrelly S, Llewellyn PL, Serre C, Millange F, Loiseau T, Ferey G. Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotopic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(39):13519-21.

- (28) Millward AR, Yaghi OM. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 2005;127(51):17998-9.
- (29) Llewellyn PL, Bourrelly S, Serre C, Vimont A, Daturi M, Hamon L, et al. High uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in mesoporous metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101. *Langmuir*. 2008;24(14):7245-50.
- (30) Zheng B, Bai J, Duan J, Wojtas L, Zaworotko MJ. Enhanced CO<sub>2</sub> binding affinity of a high-uptake rht-type metal-organic framework decorated with acylamide groups. *Journal of the American Chemical Society*. 2012;133(4):748-51.
- (31) Xiang Z, Leng S, Cao D. Functional group modification of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(19):10573-9.
- (32) Liu J, Tian J, Thallapally PK, McGrail BP. Selective CO<sub>2</sub> capture from flue gas using metal-organic frameworks: A fixed bed study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(17):9575-81.
- (33) Küsgens P, Rose M, Senkovska I, Fröde H, Henschel A, Siegle S, et al. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009;120(3):325-30.
- (34) Liu H, Zhao Y, Zhang Z, Nijem N, Chabal YJ, Zeng H, et al. The effect of methyl functionalization on microporous metal-organic frameworks' capacity and binding energy for carbon dioxide adsorption. *Advanced Functional Materials*. 2011;21(24):4754-62.
- (35) Plaza MG, Pevida C, Arenillas A, Rubiera F, Pis JJ. CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*. 2007;86(14):2204-12.
- (36) Chen B, Zhao X, Putkham A, Hong K, Lobkovsky EB, Hurtado EJ, et al. Surface interactions and quantum kinetic molecular sieving for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> adsorption on a mixed metal-organic framework material. *Journal of the American Chemical Society*. 2008;130(20):6411-23.
- (37) Chen B, Ma S, Hurtado EJ, Lobkovsky EB, Zhou H-C. A triply interpenetrated microporous metal-organic framework for selective sorption of gas molecules. *Inorganic Chemistry*. 2007;46(21):8490-2.
- (38) Chen B, Ma S, Zapata F, Fronczek FR, Lobkovsky EB, Zhou H-C. Rationally Designed Micropores within a Metal-Organic Framework for Selective Sorption of Gas Molecules. *Inorganic Chemistry*. 2007;46(4):1233-6.
- (39) Bastin L, Barcia PS, Hurtado EJ, Silva JAC, Rodrigues AE, Chen B. A microporous metal-organic framework for separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> by fixed-bed adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(5):1575-81.
- (40) Nakagawa K, Tanaka D, Horike S, Shimomura S, Higuchi M, Kitagawa S. Enhanced selectivity of CO<sub>2</sub> from a ternary gas mixture in an interdigitated porous framework. *Chemical Communications*. 2010;46(24):4258-60.