



โครงการ: การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15
จากเถ้าแกลบและการใช้เป็นตัวรองรับในการเร่งปฏิกิริยา
การผลิตน้ำมันดีเซลบริสุทธิ์

โดย: รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช

กรกฎาคม 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบและการใช้เป็น
ตัวรองรับในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันดีเซลบริสุทธิ์

รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัยนี้ ได้รับทุนอุดหนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ในช่วงปี พ.ศ. 2548 - 2551 เป็นระยะเวลา 3 ปี และได้รับการสนับสนุนทุนสมทบทุนเมธีวิจัย จากสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ในช่วงเวลาเดียวกัน และผู้วิจัยยังได้รับคำแนะนำอันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งกับงานวิจัยนี้ จาก ศ.ดร.จำรัส ลิ้มตระกูล ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และจาก Professor John T. Gleaves และ Professor Gregory Yablonsky แห่งภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยวอชิงตัน เมืองเซนต์หลุยส์ ประเทศสหรัฐอเมริกา

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU4880016

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบและการใช้เป็นตัวรองรับในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันดีเซลบริสุทธิ์

ชื่อผู้วิจัย: รศ.ดร. เมตตา เจริญพานิช ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

E-mail Address: fengmtc@ku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

วัตถุประสงค์:

- 1) เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบ
- 2) เพื่อใช้ซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ได้ในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลบริสุทธิ์โดยมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทนเป็นสารตั้งต้น
- 3) เพื่อทราบความสัมพันธ์ Structure และ reactivity และข้อมูลเชิงจลนพลศาสตร์ในการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลบริสุทธิ์
- 4) เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ที่เป็นพื้นฐานต่อการพัฒนางานวิจัย เพื่อแก้ไขปัญหาการขาดแคลนพลังงาน

วิธีทดลอง:

- 1) สังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบ
- 2) เติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะและปรับปรุงคุณลักษณะของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยา
- 3) ศึกษาความสามารถในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลจาก CO_2 และ CH_4
- 4) ศึกษาความเสถียรของตัวเร่งปฏิกิริยา
- 5) หาความสัมพันธ์ระหว่าง Structure ของตัวเร่งปฏิกิริยาและ reactivity ในการเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดลองและวิจารณ์:

การผลการวิจัยพบว่า สามารถเตรียมตัวรองรับซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ที่มีขนาดรูพรุนสม่ำเสมอในช่วง 7-9 nm จากเถ้าแกลบ และใช้ก๊าซ CO_2 และ CH_4 ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์น้ำมันเบนซินและดีเซล โดยผ่านกระบวนการเติมไฮโดรเจนและการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน โดยมีโลหะโคบอลต์เป็นตัวเร่ง พบว่าเกิดเป็นเชื้อเพลิงในกลุ่มก๊าซหุงต้มประมาณร้อยละ 25 และน้ำมันเบนซินและดีเซลรวมกันประมาณร้อยละ 60

สรุป: คณะผู้วิจัยประสบผลสำเร็จในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยา และสามารถควบคุมการผลิตและการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ในช่วงก๊าซหุงต้ม น้ำมันเบนซินและดีเซลจากก๊าซ CO_2 และ CH_4 ได้ดี

ข้อเสนอแนะ: ควรเพิ่มเติมการศึกษาเพื่อการลดอุณหภูมิในการกระบวนการเติมไฮโดรเจน

คำหลัก: ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15, เถ้าแกลบ, ก๊าซ CO_2 และ CH_4 , ดีเซล

ABSTRACT

- Project Code:** RMU4880016
- Project Title:** Synthesis of SBA-15 mesoporous silica from rice husk ash and the use as catalyst support for clean diesel oil production
- Investigator:** Assoc.Prof.Dr. Metta Chareonpanich, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University
- E-mail Address:** fengmtc@ku.ac.th
- Project Period:** 3 years
- Objectives:**
- 1) To study the synthesis of SBA-15 mesoporous silica from rice husk ash
 - 2) To synthesize clean diesel oil from CO₂ and CH₄ using SBA-15 mesoporous silica as the catalyst support
 - 3) To investigate Structure-reactivity and kinetic information of the catalysis process
 - 4) To gain new basic knowledge as the solution for the energy needs
- Methodology:**
- 1) Synthesis of SBA-15 mesoporous silica from rice husk ash
 - 2) Metal loading and modification of SBA-15 support
 - 3) Study of catalytic performance of Metal-loaded SBA-15 for diesel synthesis from CO₂ and CH₄
 - 4) Investigation of catalyst stability
 - 5) Structure-reactivity study in the FTS reaction
- Results and Discussion:**
- It was found that SBA-15 mesoporous silica with uniform pore sizes in the range of 7-9 nm can be successfully prepared from rice husk ash. Co-loaded SBA-15 was then used for gasoline and diesel synthesis from CO₂ and CH₄ via hydrogenation and Fischer-Tropsch synthesis. It was found that the conversions of LPG and gasoline and diesel were 25 and 60 %, respectively.
- Conclusion:** The Co/SBA-15 catalysts have been successfully synthesized and developed in order to control and selectively produce the fuels in the ranges of LPG, gasoline, and diesel from CO₂ and CH₄.
- Suggestions:** The operating temperature of hydrogenation process should be focused.
- Keywords:** SBA-15 mesoporous silica, rice husk ash, CO₂ and CH₄, diesel

โครงการ: การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบและการใช้เป็นตัวรองรับในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันดีเซลบริสุทธิ์

เนื้อหางานวิจัย

1. บทนำ

ปัจจุบันปัญหาด้านวิกฤตการณ์พลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการขาดแคลนน้ำมันปิโตรเลียม นับวันยิ่งทวีความรุนแรงมากขึ้น การทำวิจัยพื้นฐานและประยุกต์โดยมีเป้าหมายเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว โดยการพยายามลดหรือหลีกเลี่ยงการใช้้ำมันปิโตรเลียม และหันมาใช้พลังงานในกลุ่มพลังงานทดแทน จัดเป็นประเด็นที่อยู่ในความสนใจของนักวิจัยในปัจจุบันอย่างแพร่หลาย โครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยมุ่งประเด็นการทำวิจัยเพื่อศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลบริสุทธิ์ จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นก๊าซเหลือใช้จากโรงแยกก๊าซ และก๊าซมีเทน โดยเริ่มจากการสังเคราะห์และพัฒนาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมขึ้นมา

จากประสบการณ์การทำวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากวัตถุดิบต่างๆ และการผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าสูงจากทั้งถ่านหินและก๊าซออกไซด์ของคาร์บอน ประกอบกับข้อมูลจากการสำรวจเอกสาร ทำให้ผู้วิจัยมุ่งเน้นการทำวิจัยอย่างครบวงจร เริ่มจากการใช้ทรัพยากรที่มีอยู่ภายในประเทศและเป็นลักษณะทรัพยากรทดแทนเป็นหลัก โดยการใช้เถ้าแกลบเป็นแหล่งซิลิกา ศึกษาการสังเคราะห์ซิลิกาซึ่งมีการกระจายขนาดรูพรุนแคบและอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (Mesoporous Silica, MS) มีความเป็นระเบียบของรูพรุนและมีความพรุนสูง (50–80% เทียบกับซีโอไลต์ซึ่งมี 30–50%) และประกอบด้วย active sites หลายกลุ่มซึ่งมีการกระจายตัวสูง (แบบ active site เดี่ยว) จากการที่ซิลิกาเมโซพอร์ มีคุณสมบัติพิเศษดังกล่าว ประกอบกับประเทศไทยมีแหล่งทรัพยากรซิลิกาที่จัดอยู่ในลักษณะ Renewable source จากการที่ประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตข้าวส่งออกรายใหญ่ของโลก และมีเถ้าแกลบซึ่งเป็นวัสดุพลอยได้ที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบสูง [1] จึงทำให้มีความเหมาะสมในการสังเคราะห์สารเคมีที่มีมูลค่าสูง ปัจจุบันได้มีการทดสอบการใช้งานในลักษณะตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เชื้อเพลิงดีเซลบริสุทธิ์ ผ่านกระบวนการ Fischer-Tropsch synthesis และยังมีการใช้งานในระดับโรงงานต้นแบบสำหรับกระบวนการ olefin oligomerization และ catalytic dewaxing เป็นต้น

ในการสังเคราะห์ตัวรองรับซิลิกาชนิดเมโซพอร์นี้ ส่วนใหญ่อยู่ในขอบเขตของการสังเคราะห์ซิลิกาชนิดเมโซพอร์จากสารเคมี โดยใช้สารแม่แบบประเภทไมเซลล์ (micelles) เป็นส่วนใหญ่ [2, 3, 4] อย่างไรก็ตามมีการศึกษาการสังเคราะห์เริ่มจากการใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกต [5, 6] ซึ่งในงานวิจัยนี้

เลือกใช้เป็นสารตั้งต้นเช่นเดียวกัน โดยเตรียมจากถั่วเหลืองเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ เนื่องจากการสังเคราะห์ตัวรองรับซิลิกาชนิดเมโซพอร์ จากถั่วเหลืองนี้ มุ่งเน้นการผลิตเพื่อรองรับการใช้งานในลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการคัดแยกสาร ดังตัวอย่างเช่น ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 เป็นต้น

การศึกษาการนำซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 มาใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การใช้โคบอลต์/SBA-15 ในการเร่งปฏิกิริยา Fischer –Tropsch synthesis [7-9] การเร่งปฏิกิริยา N_2O decomposition โดยใช้โรเดียม และเหล็กเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ SBA-15 [10] และการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ glutaraldehyde โดยใช้ทั้งสแตนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ SBA-15 [11]

จากการตรวจสอบเอกสารพบว่า คุณสมบัติทางด้านโครงสร้างของตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อค่าการแปลงผันและการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์ [12,13] โดยทั่วไปแล้วตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นผงซึ่งจะมีขนาดประมาณ 0.5 ถึง 10 ไมโครเมตร ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาในการนำไปใช้งาน เช่น ทำให้เกิดความดันลด (Pressure drop) และ ความร้อนสะสมสูงเมื่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อน เพื่อที่จะแก้ไขปัญหาที่อุณหภูมิจะสูงเกินไปจนทำให้มีขนาดใหญ่มากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิมีขนาดใหญ่มากขึ้นปัญหาในเรื่องความต้านทานการแพร่และการถ่ายเทมวลก็จะเกิดขึ้น

นอกจากนี้ Iglesia และคณะ [14] รายงานผลของขนาดอนุภาคซิลิกาต่อค่าการแปลงผันและการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์โดยใช้โคบอลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า การเกิดมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามขนาดของอนุภาคเนื่องจากความต้านทานการแพร่ โดยทั่วไปแล้วการเพิ่มขนาดรูพรุน หรือการลดขนาดอนุภาคก็จะสามารถลดการต้านทานการแพร่ได้ แต่การทำเช่นนั้นจะเป็นการลดพื้นที่ผิวของตัวรองรับตัวเร่งและทำให้เกิดความดันลด (pressure drop) เพื่อที่จะแก้ไขปัญหาจึงควรออกแบบตัวเร่งให้มีรูพรุน 2 ขนาด โดยให้มีทั้งขนาดใหญ่และเล็ก โดยที่รูพรุนขนาดใหญ่ประมาณ 100 นาโนเมตร จะช่วยลดความต้านทานการถ่ายโอน และรูพรุนขนาดเล็กจะช่วยให้การกระจายตัวของโลหะ

วัสดุที่มีรูพรุน 2 ขนาด โดยทั่วไปสามารถเตรียมได้โดยใช้ เตตระเอทิลออร์โตซิลิเกต (TEOS) เป็นแหล่งของซิลิกา และสารพอลิเมอร์สังเคราะห์เป็นสารแม่แบบ [15-17] ซึ่งมีราคาแพงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ดังนั้นผู้วิจัยยังคงมุ่งที่จะใช้ถั่วเหลืองซึ่งเป็นวัสดุพลอยได้ซึ่งได้กล่าวไปแล้วข้างต้นในการสังเคราะห์ SBA-15 นอกจากนี้ผู้วิจัยได้เลือกไคโตซานเป็นสารแม่แบบเพื่อศึกษาเปรียบเทียบเนื่องจาก ไคโตซานเป็นสารพอลิเมอร์จากธรรมชาติ มีราคาถูก เป็นอนุพันธ์ของไคตินซึ่งได้จากการสกัดจากเปลือกกุ้ง กระดองหมีก ไม่มีความเป็นพิษ และสามารถผลิตได้ในประเทศ [18]

จากวิกฤตการณ์ราคาพลังงานและเชื้อเพลิงในปัจจุบัน ทำให้นักวิจัยให้ความสนใจในการพัฒนาและวิจัยในเรื่องการผลิตแหล่งพลังงานทดแทน เพื่อนำไปใช้แทนพลังงานจากแหล่งปิโตรเลียม [19-27] ก่อปรกกับการประสบปัญหาภาวะโลกร้อนในปัจจุบัน ยิ่งทำให้หลายภาคส่วนหันมาให้ความสำคัญต่อนโยบายการจำกัดสารมลพิษที่จะปล่อยออกสู่สภาวะแวดล้อมอย่างเข้มงวด ดังนั้นจึงได้มีการสนใจนำเอาเทคโนโลยีทางกระบวนการเคมีซึ่งสามารถเปลี่ยนก๊าซธรรมชาติเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงมาวิจัยกันอย่าง

กว้างขวาง ซึ่งในกระบวนการนี้แบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนของการผลิตก๊าซสังเคราะห์ (Synthesis gas) ซึ่งคือก๊าซผสมของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซไฮโดรเจน และส่วนที่สอง คือ การทำปฏิกิริยาเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง

ก๊าซสังเคราะห์นั้นสามารถสังเคราะห์ขึ้นได้จากก๊าซมีเทน โดยผ่านปฏิกิริยาสตีมรีฟอร์มมิง (steam reforming) แต่ขั้นตอนของปฏิกิริยานี้มีข้อจำกัดหลายปัจจัย เช่น สภาพที่ต้องการพลังงานและอุณหภูมิสูงมากในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ (H_2/CO) ที่ค่อนข้างสูงเกินไป และการผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่ภาวะของปฏิกิริยาที่ค่อนข้างอันตราย ดังนั้นในปัจจุบันนักวิจัยจึงหันมาใช้และพัฒนากระบวนการผลิตก๊าซสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysis) เนื่องจากสามารถผลิตก๊าซสังเคราะห์ที่มีอัตราส่วนระหว่างก๊าซไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ที่เหมาะสม ซึ่งจะนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นต่อไปในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ (Fischer-Tropsch synthesis) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์ให้เป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน น้ำ และสารประกอบของออกซิเจนอื่นๆได้ และน้ำมันเชื้อเพลิงที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์นี้ยังมีคุณสมบัติที่ดี คือ มีค่าเลขซีเทนสูง (Cetane number) ปราศจากการปนเปื้อนของสารอะโรมาติก และซัลเฟอร์ จึงสามารถนำมาใช้ได้ดีในเครื่องยนต์ดีเซลและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้ คือ การสังเคราะห์และพัฒนาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมขึ้นมาเพื่อใช้ในการสังเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก โดยใช้กระบวนการสองขั้นตอน โดยเริ่มจากขั้นตอนแรก เป็นการผลิตก๊าซสังเคราะห์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิงระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน (Carbon dioxide reforming of methane) และขั้นตอนที่สอง คือ การเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์

2. วิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้ สามารถแบ่งลำดับการดำเนินงานออกเป็นสองส่วนต่อเนื่องกัน ได้แก่ ส่วนแรกซึ่งเป็นการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์จากเถ้าแกลบ (ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิด คือการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์โดยใช้สารเคมีเป็นสารแม่แบบ และการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์โดยใช้สารแม่แบบธรรมชาติ) และส่วนที่สอง ซึ่งเป็นการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะลงไปบนซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ได้และการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลบริสุทธิ์ รายละเอียดในแต่ละขั้นตอน มีดังต่อไปนี้

2.1 การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์จากเถ้าแกลบ

2.1.1 การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15

ขั้นตอนนี้ จะเริ่มต้นจากการเตรียมซิลิกาบริสุทธิ์สูงจากแกลบ จากนั้นนำซิลิกาที่ได้มาทำเป็นสารละลายโซเดียมซิลิเกต แล้วจึงนำเอาสารละลายโซเดียมซิลิเกตไปสังเคราะห์เป็นซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล ตามลำดับ

1) การเตรียมซิลิกาบริสุทธิ์สูงจากแกลบและการเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกต

ทำการเตรียมซิลิกาบริสุทธิ์สูง โดยต้มเถ้าแกลบกับกรดเกลือเข้มข้น ล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาด แล้วนำมาอบแห้ง จากนั้นนำมาให้ความร้อนในบรรยากาศของก๊าซออกซิเจน จะได้เถ้าแกลบซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก นำเถ้าแกลบที่ได้มาละลายในสารละลายโซดาไฟ พร้อมกับควบคุมอุณหภูมิการละลายและอัตราส่วนของสารให้ได้ตามต้องการ

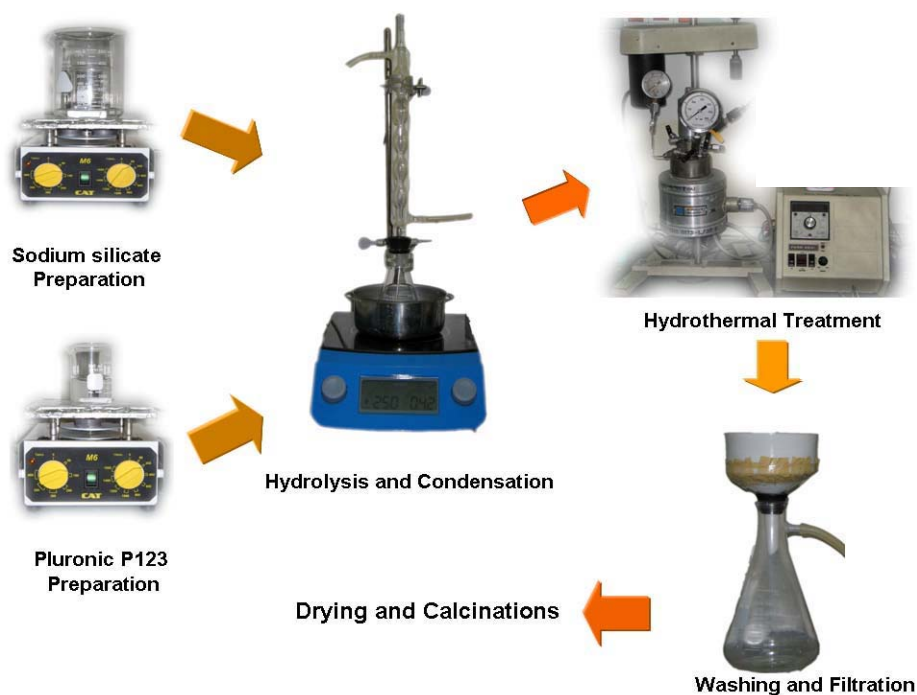
1.2 การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 โดยใช้สารเคมีเป็นสารแม่แบบ

1) เตรียมสารละลายของ Pluronic P123 โดยการละลาย 0.845 กรัมของ Pluronic P123 ในน้ำกลั่น ปริมาตร 60 มิลลิลิตรที่อุณหภูมิห้อง

2) เติมสารละลายโซเดียมซิลิเกต กวนที่ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมกรดไฮโดรคลอริก 37.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักปริมาตร 5.4 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้ค่า pH เท่ากับ 0.2 และกวนที่ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นปรับให้เป็นความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3) นำเจลที่เตรียมได้ไปใส่ใน Teflon-lined autoclave และให้ความร้อนที่อุณหภูมิคงที่ที่ 100 °C ภายใต้ความดันไอน้ำอิ่มตัวเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง

4) กรองแยกผลิตภัณฑ์ของแข็งที่เตรียมได้ ล้างด้วยน้ำกลั่นอุ่น อบแห้งที่อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และคัลไซน์ (calcined) ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง (ดังแสดงในรูปที่ 1)



รูปที่ 1 แผนภาพแสดงกระบวนการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์

2.1.2 การสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน 2 ขนาด

ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน 2 ขนาด โดยเริ่มจากนำโคโตซานมาละลายในสารละลายกรดอะซิติกเจือจาง หลังจากนั้นเติมสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมได้จากแก้วกลบ คนผสมให้เข้ากันแล้วทำการปรับค่า pH โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก หลังจากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะที่อิมัตด้วยไอน้ำ (hydrothermal aging) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อเป็นการเร่งการเกิดของเจลและทำให้โครงสร้างสมบูรณ์ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมากรอง แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และทำการเผาเพื่อกำจัดโคโตซานออกจากผลิตภัณฑ์ (calcined) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อที่จะเข้าใจบทบาทของโคโตซานที่มีต่อโครงสร้างของซิลิกา การทดลองข้างต้นจะถูกทำซ้ำที่ pH เดียวกันยกเว้นจะไม่มีการเติมโคโตซานลงไปในช่วงขั้นตอนแรก

หลังจากนั้นจะทำการวิเคราะห์ผลใช้เครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง ได้แก่ N₂-sorption, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Thermal gravimetric analysis (TGA) ซึ่งเครื่องมือดังกล่าว จะใช้ในการติดตามผลของโคโตซานที่มีต่อโครงสร้างของซิลิกาโดยละเอียด

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ได้รวมปฏิกิริยาสองชนิดเข้าไว้ด้วยกัน และทำการศึกษาแบบ 2 ขั้นตอนต่อเนื่องกัน คือ การผลิตก๊าซสังเคราะห์จากปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน และปฏิกิริยาการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงผ่านปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ ดังนั้น จึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันสองชนิด ซึ่งมีรายละเอียดการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้

2.2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขั้นที่หนึ่ง (ปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง)

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง ($5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้อะลูมินาเป็นตัวรองรับ (Fluka, 100% purity) ใช้นิกเกิลในตรทเป็นแหล่งของโลหะนิกเกิลซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนตัวรองรับอะลูมินาถูกเตรียมโดยใช้วิธีจุ่มชุบ (Wet impregnation) โดยนำสารละลายนิกเกิลในตรทค่อยๆ ผสมกับผงอะลูมินาและกวนผสมทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นำไปคัลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2.2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขั้นที่สอง (ปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์)

ในปฏิกิริยาขั้นที่สองใช้ซิลิกาชนิด SBA-15 เป็นตัวรองรับ เริ่มต้นด้วยการเตรียมสารละลายของสารแม่แบบ (template) ซึ่งในงานนี้ใช้ Pluronic P123 จากนั้นนำสารละลายของแม่แบบผสมให้เข้ากันกับโซเดียมซิลิเกต และเติมกรดไฮโดรคลอริกและกวนไว้ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำเจลที่ได้ไปใส่เครื่องปฏิกรณ์ (Teflon-lined autoclave) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงของแข็งไปกรองล้างด้วยน้ำกลั่นและนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนผงซิลิกาชนิด SBA-15 ($\text{Co}/\text{SBA}-15$) ถูกเตรียมโดยใช้วิธีจุ่มชุบ โดยที่ใช้โคบอลต์ในตรท (Fluka, 99.0 % purity) เป็นแหล่งของโลหะโคบอลต์ และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่ร้อยละ 10 และ 20 โดยน้ำหนัก เมื่อผสมสารละลายโคบอลต์ในตรทเข้ากับผงซิลิกาเรียบร้อยแล้ว นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ

2.3 การวิเคราะห์ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

การดูดซับก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen adsorption) ของสารถูกนำมาใช้เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence, XRF) และวิเคราะห์การหาลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

2.4 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

ในการศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลบนอะลูมินา ($5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ถูกนำไปบรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่หนึ่ง ซึ่งใช้ในปฏิกิริยาฟอर्मมิ่งซึ่งเป็นท่อนเตนเลสทนความร้อนสูง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3/8 นิ้ว ซึ่งมีความยาวของเบดคงที่คือ 4 เซนติเมตร ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนซิลิกา ($10\text{Co}/\text{SBA-15}$ และ $20\text{Co}/\text{SBA-15}$) ถูกนำไปบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่สองเพื่อใช้ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรป ก่อนที่จะเริ่มการศึกษาปฏิกิริยาตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ไปกระตุ้นเพื่อให้พร้อมก่อนใช้งาน ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปคลี่ไชนในบรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ต่อจากนั้นทำการรีดิวซ์ในบรรยากาศไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นก๊าซผสมระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$) จะถูกปล่อยเข้าไปยังเครื่องปฏิกรณ์เครื่องแรกซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ บรรจุอยู่เพื่อเปลี่ยนให้เป็นก๊าซสังเคราะห์ โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส ที่ความดันระบบเท่ากับ 10 บรรยากาศ ก๊าซผสมซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาแรกจะถูกนำไปทำปฏิกิริยาต่อในเครื่องปฏิกรณ์ที่สองซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์บนตัวรองรับซิลิกาบรรจุอยู่ในชั้นของปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์นี้จะทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 200-280 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นจะทำการเก็บตัวอย่างก๊าซผลิตภัณฑ์ที่ขาออกและนำไปวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas chromatography) โดยใช้คอลัมน์ Porapak Q เพื่อวิเคราะห์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน และผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดในช่วง $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ จะถูกวิเคราะห์ด้วยคอลัมน์ OV-1 Uniport HP

2.5 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ Temporal Analysis of Products (TAP-II reactor)

ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา $20\text{Co}/\text{SBA-15}$ โดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์ Temporal Analysis of Products (TAP-II reactor) ติดตามผลการเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดำเนินการแบบ unsteady-state operation สำหรับภาพแสดงเครื่องปฏิกรณ์ TAP-II แสดงดังรูปที่ 2 และ 3



รูปที่ 2 เครื่องปฏิกรณ์ TAP-II (Overview – Control unit)

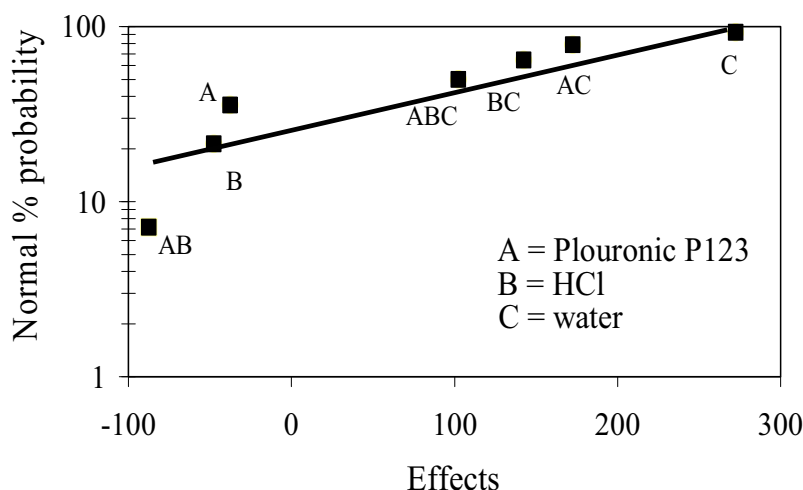


รูปที่ 3 เครื่องปฏิกรณ์ TAP-II (Reactor – Pulse valve – Mass Spectroscopy)

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

3.1 ผลการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15

จากผลการทดสอบโดยวิธีการออกแบบการทดลองแบบ 2^k แฟกทอเรียล เพื่อศึกษาผลของตัวแปร คือ ปริมาณสารเคมีชนิดต่างๆ ได้แก่ น้ำ กรดไฮโดรคลอริกและสารกำหนดโครงสร้างพลูโรนิก พี 123 ที่มีต่อการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 โดยมุ่งประเด็นการสังเคราะห์ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงและการกระจายขนาดรูพรุนที่แคบ ที่อัตราส่วน 1.0 SiO_2 : 0.005-0.035 Pluronic P123 : 4-7 HCl : 100-200 H_2O โดยทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ hydrothermal treatment ที่ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลของการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของอัตราส่วนสารต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4

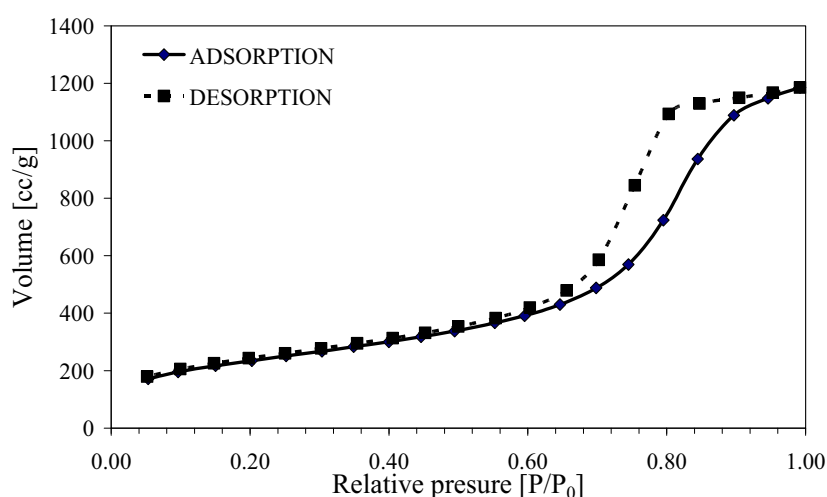


รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ของ Pluronic P123, HCl และ H_2O จากวิธีการทางสถิติแบบ 2^3 แฟกทอเรียล

จากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากรูปที่ 4 สามารถแยกผลออกเป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ คือ กลุ่มที่อยู่บนเส้นตรงและออกนอกเส้นตรง ซึ่งกลุ่มที่อยู่บนเส้นตรงในแนวนอนกับแกน x ยิ่งห่างจากกราฟตามแนวนอนกับแกน x มากขึ้นเท่าไร ยิ่งบ่งบอกถึงความมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติทางพื้นที่ผิวของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งได้แก่ ความสัมพันธ์ของตัวแปร A และอันตรกิริยาของ AB ดังนั้นจึงเลือกศึกษาผลกระทบของปริมาณพลูโรนิก พี123 และกรดไฮโดรคลอริก โดยมีอัตราส่วนสารที่ใช้ดังนี้

1.0 SiO_2 : 0.005-0.035 Pluronic P123 : 4-7 HCl : 200 H_2O

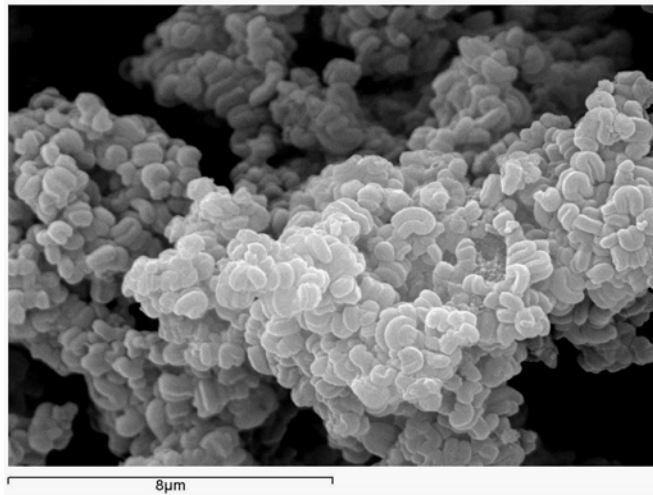
เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางพื้นผิว พบว่าให้พื้นที่ผิวที่สูงในช่วง 600-850 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุน 0.95-2.44 ลูกบาศก์เมตรต่อกรัม ขนาดรูพรุน 7.7-13.5 นาโนเมตร มีการกระจายขนาดรูพรุนแคบ และเป็นของแข็งอสัณฐาน โดยรูปที่ 5 แสดงไอโซเทอมที่จำแนกตาม IUPAC ว่าเป็นสารในกลุ่ม IV ซึ่งบ่งบอกว่า ขนาดรูพรุนอยู่ในช่วงเมโซพอร์ (2-50 นาโนเมตร) และมี hysteresis loop ชนิด A บ่งบอกว่ารูพรุนมีลักษณะเป็นทรงกระบอก



รูปที่ 5 ไอโซเทอมของซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ที่อัตราส่วน

1 SiO₂: 0.035 Pluronic P123: 7 HCl: 200 H₂O

เมื่อทำการวิเคราะห์คุณลักษณะพื้นผิวภายนอกของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง SEM (รูปที่ 6) พบว่าซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างโค้งงอขนาดสั้นๆ รวมกันเป็นกลุ่มก้อนและผิวเรียบเหมือนกันหมดในทุกๆ การทดลอง

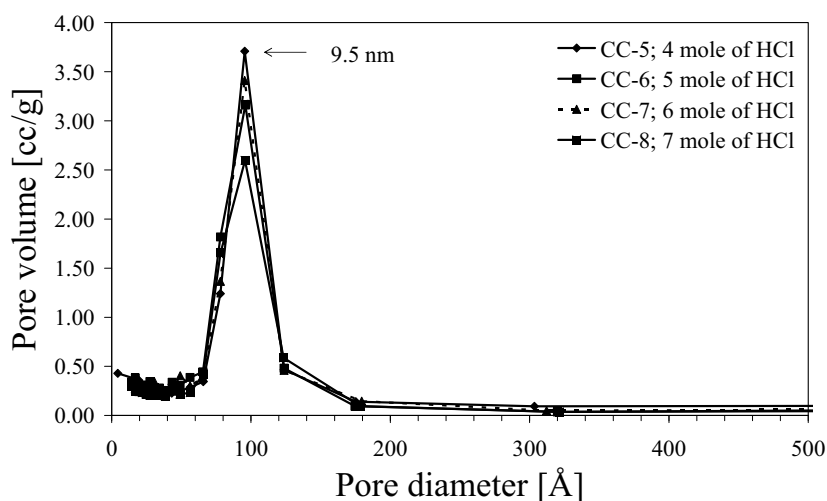


รูปที่ 6 ภาพถ่าย SEM ของซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วน

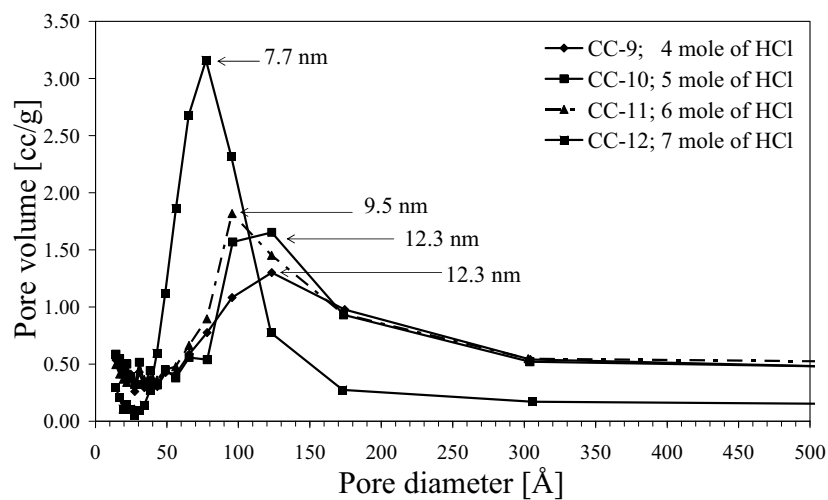
1 SiO₂: 0.00875 Pluronic P123: 4 HCl: 200 H₂O

3.1.1 ผลของการดัดไฮโดรคลอริก

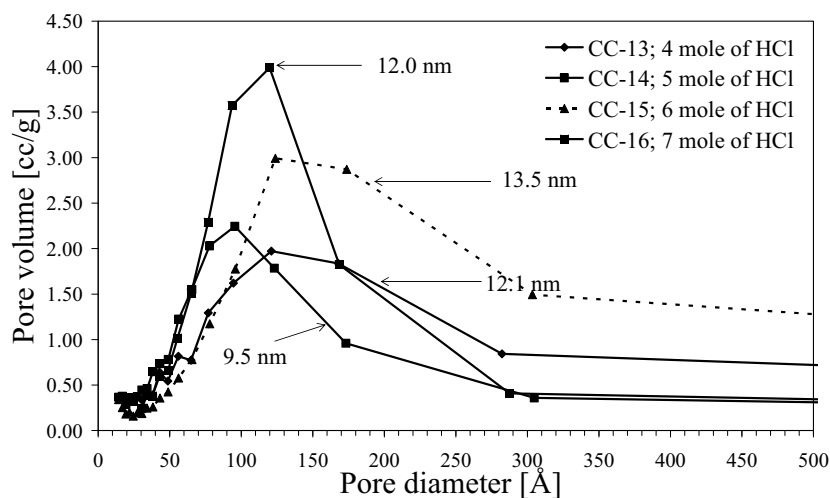
จากรูปที่ 7 ที่ความเข้มข้นของพลูโรนิก พี 123 ต่ำกว่า 0.002 โมล การกระจายขนาดรูพรุนแคบ จะมาก โดยมีขนาดจำเพาะเจาะจงที่ 7.7 และ 9.5 นาโนเมตร และความเข้มข้นของการดัดไฮโดรคลอริกไม่มี ผลต่อขนาดของรูพรุน แต่ที่ความเข้มข้นของพลูโรนิก พี 123 สูงกว่า 0.002 โมล การกระจายขนาดรูพรุน จะกว้างมาก มีขนาดรูพรุนไม่จำเพาะเจาะจงในช่วงระหว่าง 7.7 ถึง 13.5 นาโนเมตร ดังรูปที่ 8 และ 9 ผลการวิจัยเหล่านี้ สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค TEM ดังรูปที่ 10



รูปที่ 7 การกระจายตัวของรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์ที่พลูโรนิกพี 123 เข้มข้น 0.00875 โมล



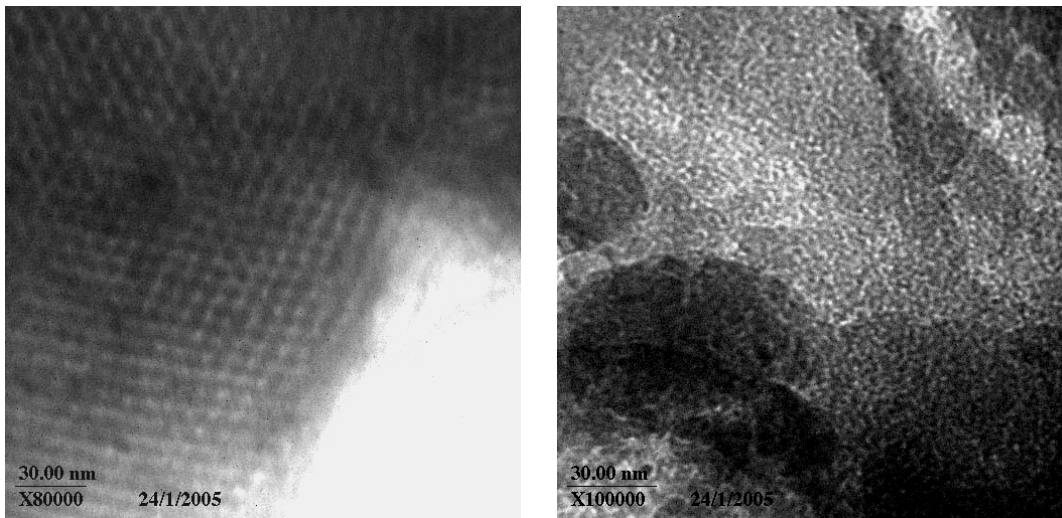
รูปที่ 8 การกระจายตัวของรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์ที่พลาโนโรนิกพี 123 เข้มข้น 0.02 โมล



รูปที่ 9 การกระจายตัวของรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์ที่พลาโนโรนิกพี 123 เข้มข้น 0.035 โมล

3.1.2 ผลของสารพลาโนโรนิก พี 123

การกระจายตัวของรูพรุนในรูปที่ 7 - 9 สามารถแบ่งออกเป็นสองช่วง คือ ที่ค่าความเข้มข้นของพลาโนโรนิก พี 123 ต่ำกว่า 0.02 โมล (รูปที่ 7 และ 8) และมากกว่า 0.02 โมล (รูปที่ 9) ที่ความเข้มข้นต่ำๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารพลาโนโรนิก พี 123 ขนาดของรูพรุนจะเพิ่มขึ้นประมาณ 23 % แต่ถ้าความเข้มข้นสูงๆ จะไม่สามารถควบคุมขนาดของรูพรุนได้ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ได้จากภาพ TEM (รูปที่ 10)

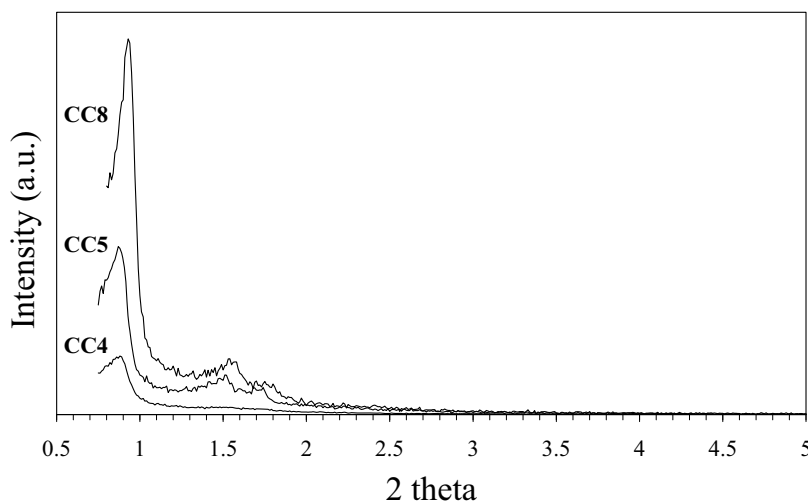


รูปที่ 10 ภาพ TEM ของซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยความเข้มข้นของฟลูโรนิก พี 123 โมล (ซ้าย) ต่ำกว่า 0.02 และ สูงกว่า 0.02 โมล (ขวา)

สารฟลูโรนิก พี 123 ถูกใช้เป็นสารกำหนดโครงสร้างในการเกิดรูพรุนขนาดใหญ่ โดยอาศัยเทคนิคไมเซลล์ ที่ความเข้มข้นของกรดคงที่ ที่ 4, 5, 6 และ 7 โมล เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารฟลูโรนิก พี 123 จาก 0.005 เป็น 0.035 โมล พบว่า พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น 19.4 %, 15.4 %, 22.4% และ 21.4 % ตามลำดับ ทั้งนี้คาดว่า เนื่องจากฟลูโรนิก พี 123 ซึ่งเป็นสารในกลุ่ม Amphiphile (มีทั้ง hydrophilic head และ hydrophobic tail) เมื่อกระจายตัวอยู่ในรูปสารละลายในน้ำ จะจัดเรียงตัวอยู่ในรูปของไมเซลล์ (micelles) แบบแท่ง และเรียงตัวรวมกันเป็น hexagonal micelles โดยมีไมเซลล์ 1 แท่ง อยู่ตรงกลาง และล้อมรอบด้วย ไมเซลล์อีก 6 แท่ง เมื่อเติมสารละลายโซเดียมซิลิเกตลงไป จะเกิดการล้อมรอบด้วยกลุ่ม siloxene ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) ที่พร้อมจะเชื่อมต่อกันเองหรือต่อกับกลุ่ม silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) เกิดเป็นโครงข่ายซิลิกา (silica networks) ขึ้นมา ดังนั้น เมื่อความเข้มข้นของสารฟลูโรนิก พี 123 มากขึ้น จำนวนไมเซลล์ก็เพิ่มมากขึ้นด้วย และรูพรุนที่เกิดขึ้นบนซิลิกาก็เพิ่มมากขึ้น ทำให้พื้นที่ผิว เพิ่มขึ้นตามไปด้วยนั่นเอง อย่างไรก็ตาม หากความเข้มข้นของไมเซลล์ในน้ำมากขึ้นเกินกว่าครึ่งของของส่วนผสมอื่น ไมเซลล์ซึ่งเป็นสารกลุ่ม metastable สามารถจัดเรียงตัวใหม่ให้อยู่ในสภาวะเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งทำให้โครงสร้างใหม่ที่ได้อาจเปลี่ยนจาก hexagonal micelles เป็นแบบ ribbon และแบบ bi-layers ได้ ซึ่งทำให้ความเป็นระเบียบของโครงสร้างรูพรุนเสียไป และการกระจายขนาดรูพรุนจึงกว้างมาก

จากผลของการกระจายตัวของรูพรุนและภาพ TEM แสดงให้เห็นว่า ที่ความเข้มข้นของฟลูโรนิก พี 123 ต่ำกว่า 0.02 โมล เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ที่ขนาดรูพรุน 7.7 ถึง 9.5 นาโนเมตรและยังแสดงให้เห็นถึงความเป็นระเบียบของรูพรุน รวมถึงการจัดเรียงโครงสร้างที่เป็น hexagonal

pore structure และพบว่า เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Low angle X-ray scattering ซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ได้ มีรูปแบบเหมือนกับซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ดังรูปที่ 11



รูปที่ 11 Low angle X-ray scattering pattern ของผลิตภัณฑ์ที่ใช้ฟลูโรนิก พี 123 ต่ำกว่า 0.02 โมล

เมื่อทำการประมวลผลจากข้อมูลที่ได้ดังกล่าวข้างต้น ผู้วิจัยจึงได้เลือกอัตราส่วน 1 SiO_2 : 0.00875 ฟลูโรนิก พี 123 : 4 HCl : 200 H_2O (CC5) เพื่อใช้ศึกษาความสำคัญของอุณหภูมิและเวลาในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชัน และการทำ Hydrothermal treatment ต่อไป

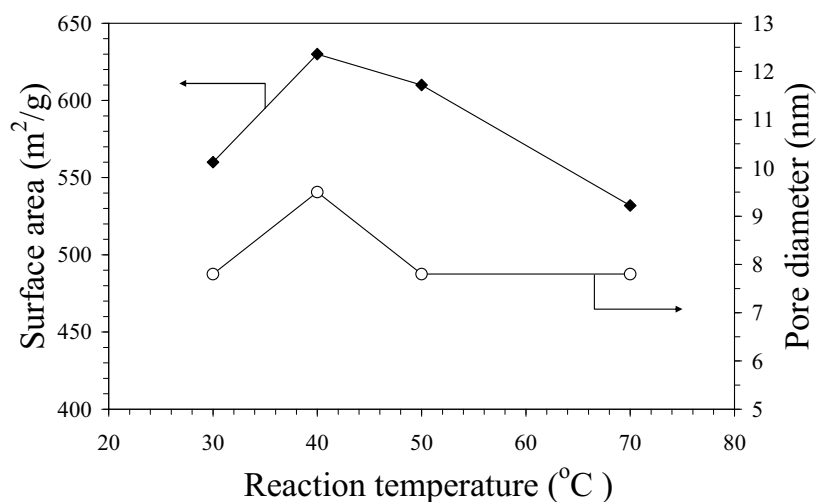
3.1.3 ผลของสภาวะดำเนินการในกระบวนการโซล-เจล

ในส่วนนี้ เป็นการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในขั้นตอนปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชันที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพของซิลิกาเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 โดยเป็นศึกษาแบบอนุกรม คือ ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ก่อนแล้วจึงศึกษาระยะเวลาตามลำดับ

1) อุณหภูมิในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชัน

อุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาในขั้นตอนปฏิกิริยานี้คือ 30, 40, 50 และ 70 °C ขณะที่ใช้ระยะเวลาการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยเครื่องดันไอน้ำอิมตัวที่ 100 °C และ 24 ชั่วโมง

รูปที่ 12 แสดงถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดของรูพรุน โดยที่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 40 °C ขนาดรูพรุนจะเพิ่มขึ้น 22 % เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในทางกลับกัน เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 40 °C ขนาดของรูพรุนลดลง 22% ทั้งนี้ เนื่องมาจากความสัมพันธ์ระหว่างสารกำหนดโครงสร้างกับอุณหภูมิในการสังเคราะห์

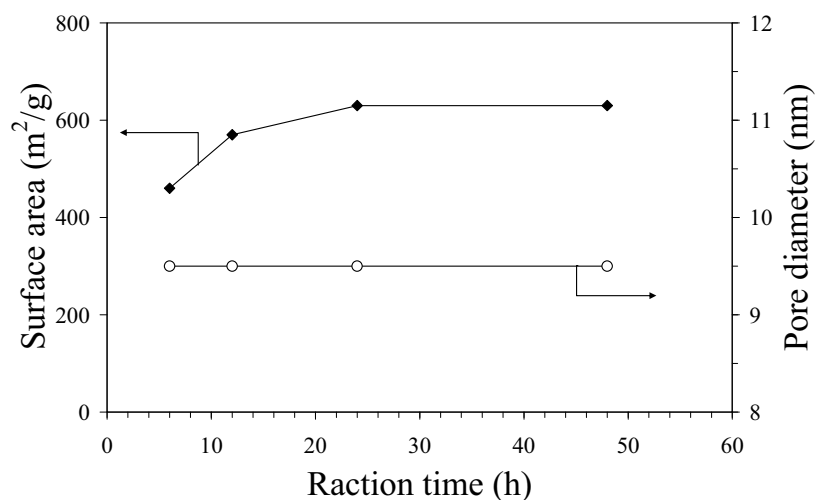


รูปที่ 10 พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ในแต่ละอุณหภูมิ

โดยขนาดของไมเซลล์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่เมื่อที่อุณหภูมิมากกว่า 40 °C อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพของส่วน PEO ของพลูโรนิก พี 123 เป็น ส่วนที่ไม่ชอบน้ำเพิ่มมากขึ้น ทำให้ไปรวมกับ PPO ของพลูโรนิก พี 123 (ไม่ชอบน้ำ) เกิดการขจัดรวมกันทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลง ทำให้ขนาดรูพรุนเล็กลง นอกจากนี้ กรณีที่สารละลายอยู่ในรูปไมเซลล์ สภาวะดำเนินการที่อุณหภูมิสูง จะเร่งกลไกการพอลิเมอไรซ์ของ silanol ให้เป็นโครงข่ายของซิลิกาอย่างไม่เป็นระเบียบ ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้ลดต่ำลง

2) ระยะเวลาของขั้นตอนปฏิกิริยา

จากผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชัน พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์นี้คือ 40 °C ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาผลของระยะเวลาที่ 6, 12, 24 และ 48 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะพื้นฐาน พบว่าขนาดของรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 เปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น และกระจายตัวของรูพรุนแคบดีมาก ดังแสดงในรูปที่ 13 นอกจากนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะยังคงที่ ที่เวลา 24 ชั่วโมงขึ้นไป โดยมีค่าเท่ากับ 630 m²/g ซึ่งยืนยันว่า สภาวะการพอลิเมอไรซ์ในการสร้างโครงข่ายซิลิกาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์นั่นเอง



รูปที่ 13 พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ต่างๆ

3) สภาพะการทำให้ Hydrothermal treatment

เนื่องจากสภาพะในการทำให้ Hydrothermal treatment ที่เหมาะสมที่จะส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 นั้น มีช่วงค่าที่แคบมาก กล่าวคือ ที่อุณหภูมิประมาณ 100 ± 5 °C ดังนั้น ผู้วิจัยจึงได้กำหนดให้ทำการศึกษาผลของการทำให้ Hydrothermal treatment ที่อุณหภูมิ 100 °C เท่านั้น โดยแปรค่าระยะเวลาที่ใช้ และพบว่า ที่ระยะเวลาหลัง 24 ชั่วโมง ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์ได้เปลี่ยนแปลงน้อยมาก (มีความสมบูรณ์ของโครงสร้างเพิ่มขึ้นน้อยมาก) ดังนั้น จึงได้เลือกใช้ อุณหภูมิ และระยะเวลาการทำให้ Hydrothermal treatment ที่ 100 °C และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ

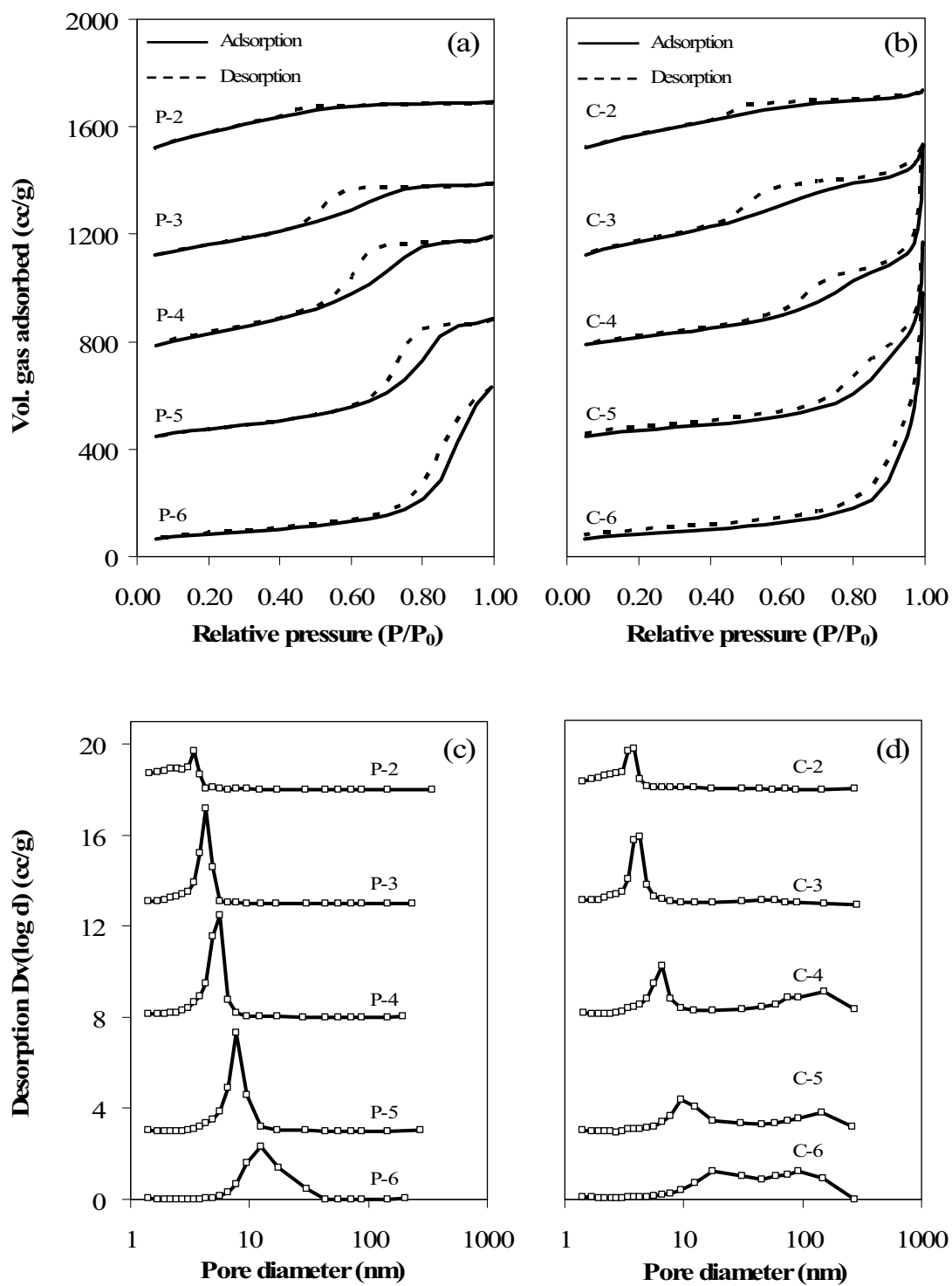
จากการประมวลผลข้อมูลทั้งหมดที่ได้ดังกล่าวข้างต้น ผู้วิจัยจึงได้เลือกอัตราส่วน 1 SiO₂: 0.00875 พลูโรนิค พี 123 : 4 HCl : 200 H₂O และกำหนดอุณหภูมิในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชัน ที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง รวมทั้งเลือกใช้อุณหภูมิ และระยะเวลาการทำให้ Hydrothermal treatment ที่ 100 °C และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ เพื่อใช้สังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 สำหรับใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นในงานวิจัยต่อไปจะทำการศึกษาโคบอลต์/ SBA-15 ในการเร่งปฏิกิริยา Fischer –Tropsch synthesis

3.2 ผลการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุน 2 ขนาด

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปตรวจสอบคุณสมบัติทางกายภาพโดยใช้เทคนิค N₂-physisorption โดยทำการเปรียบเทียบระหว่างผลิตภัณฑ์ที่ใช้และไม่ใช้โคโคโทซานเป็นสารแม่แบบพบว่า ซิลิกาที่ไม่ใช้โคโคโทซานเป็นสารแม่แบบ (รูปที่ 14a) จะมีไอโซเทอมเป็นชนิด I ที่ค่า pH 2 และมีไอโซเทอมเป็นชนิด IV ที่ค่า

pH 3-6 บ่งบอกถึงโครงสร้างของซิลิกาที่เป็นแบบไมโครพอร์และเมโซพอร์ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาที่ใช้ไคโตซานเป็นสารแม่แบบ (รูปที่ 14b) พบว่า ไอโซเทอมที่ได้จะมีลักษณะผสมกันระหว่าง 2 ไอโซเทอม โดยเป็นการผสมกันระหว่างไอโซเทอมชนิด I และ IV สำหรับที่ pH 2 ซึ่งบ่งบอกโครงสร้างของไมโครพอร์และเมโซพอร์ และเป็นการผสมกันของไอโซเทอมชนิด II และ IV สำหรับที่ pH 3-6 ซึ่งบ่งบอกโครงสร้างของมาโครพอร์และเมโซพอร์

การกระจายตัวของรูพรุนของซิลิกาที่ไม่ใช้สารแม่แบบ (รูปที่ 14c) จะอยู่ในช่วงไมโครพอร์สำหรับ ค่า pH 2 และอยู่ในช่วงเมโซพอร์สำหรับค่า pH 3-6 ซึ่งจุด peak ของการกระจายตัวจะเลื่อนไปทางขวาเมื่อ pH เพิ่มขึ้นบ่งบอกถึงขนาดของรูที่ใหญ่ขึ้น ในขณะที่การกระจายตัวของรูพรุนของซิลิกาที่ใช้ไคโตซานเป็นสารแม่แบบ (รูปที่ 14d) จะมี 2 ช่วงคือ ช่วงเมโซพอร์และมาโครพอร์



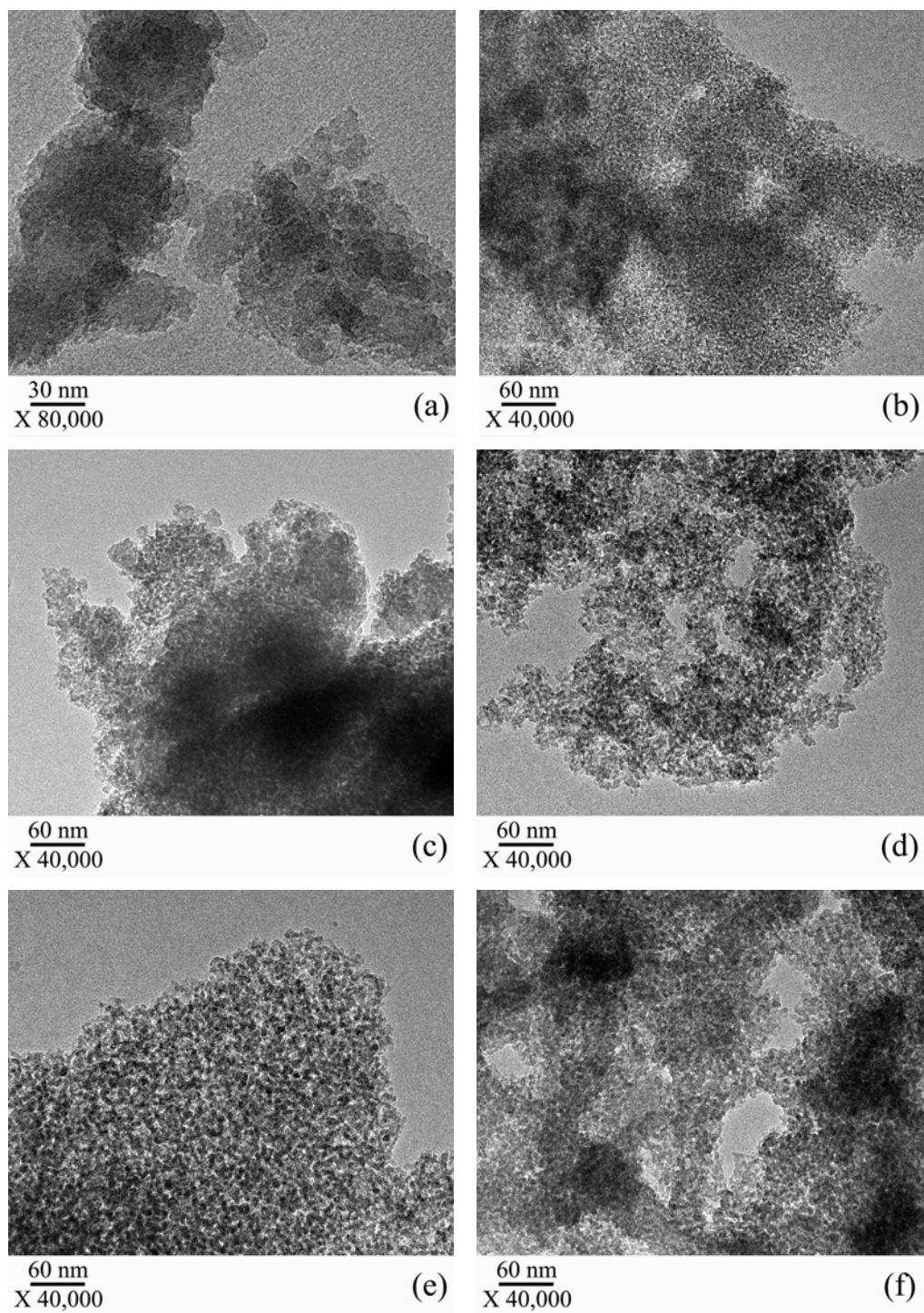
รูปที่ 14 ไอโซเทอมและการกระจายตัวของรูพรุนของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้ (C-X) และไม่ใช่สารแม่แบบ (P-X) ที่ค่า pH ต่างๆ โดยที่ X แทนค่า pH ของสารละลาย

รายละเอียดสำหรับพื้นที่ผิวจำเพาะขนาดรูพรุนเฉลี่ย และปริมาตรของรูพรุนของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้และไม่ใช้สารแม่แบบ แสดงไว้ในตารางที่ 1 ซึ่งพบว่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยของซิลิกาที่ใช้สารแม่แบบเพิ่มขึ้นจาก 3.4 ถึง 17.5 นาโนเมตรเมื่อเพิ่มค่า pH จาก 2 ถึง 6 ซึ่งซิลิกาที่ไม่ใช้สารแม่แบบก็มีแนวโน้มเดียวกัน อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาปริมาตรรวมของรูพรุน พบว่าซิลิกาที่ใช้สารแม่แบบมีปริมาตรรูพรุนรวมมากกว่าซิลิกาที่ไม่ใช้สารแม่แบบอยู่ประมาณ 2 เท่า ทั้งนี้เนื่องมาจากรูพรุนของมาโครพอร์ซึ่งมีขนาดใหญ่ทำให้ได้ปริมาตรสูงไปด้วย

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางกายภาพของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยใช้และไม่ใช้สารแม่แบบที่ค่า pH ต่างๆ

ผลิตภัณฑ์	คุณสมบัติทางกายภาพ		
	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (nm)	ปริมาตรรวมของรูพรุน (cm^3/g)
P-2	43	3.4	0.05
P-3	467	4.3	0.54
P-4	410	5.6	0.65
P-5	345	7.8	0.78
P-6	235	12.4	0.95
C-2	588	3.8	0.65
C-3	489	4.3	1.08
C-4	421	6.5	1.29
C-5	340	9.5	1.36
C-6	260	17.5	1.70

เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างของซิลิกาที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง TEM (รูปที่ 15) พบว่าซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารแม่แบบ (รูปที่ 15a, c และ e) มีลักษณะการรวมกันของอนุภาคขนาดเล็กเป็นกลุ่มก้อนอย่างหนาแน่นโดยขนาดของอนุภาคจะโตขึ้นเมื่อมีการเพิ่มค่า pH เมื่อพิจารณาที่ซิลิกาที่ใช้โคโคซานเป็นสารแม่แบบที่สังเคราะห์ที่ pH มากกว่า 2 (รูปที่ 15d และ 2f) พบว่ามีช่องเปิดขนาดใหญ่อยู่ซึ่งช่องเปิดนี้ก็คือ รูพรุนขนาดมาโครพอร์ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลของ N_2 -physisorption

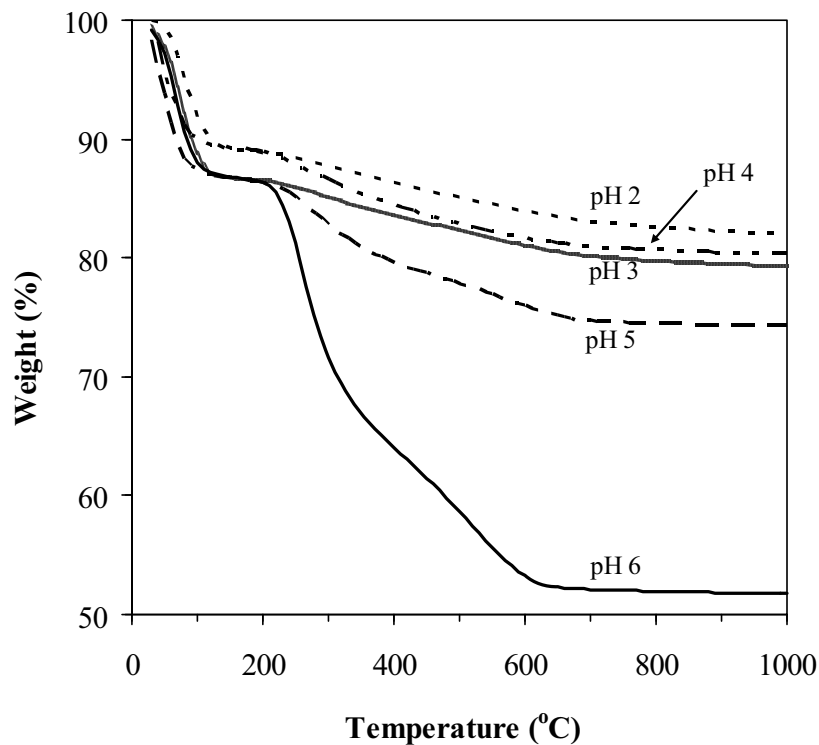


รูปที่ 15 ภาพ TEM ของซิลิกาที่สังเคราะห์โดยไม่ใช้สารแม่แบบ (a, c and d) และ ใช้ (b, d and e) ที่ค่า pH 2, 3 และ 5 ตามลำดับ

จากผลของ N_2 -physisorption และภาพ TEM บ่งบอกว่าไคโตซานเข้าไปแทรกในโครงสร้างของซิลิกาทำให้เกิดช่องเปิดขนาดมาโครพอร์ขึ้น นอกจากนี้ค่า pH ของสารผสมยังส่งผลต่อการแทรกตัวของไคโตซานในโครงสร้างของซิลิกาอีกด้วย เพื่อที่จะยืนยันการมีอยู่ของไคโตซานในโครงสร้างของซิลิกาผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากการกรองจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thermal gravimetric analysis (TGA)

จากรูปที่ 16 แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของของผสมซิลิกาและไคโตซานหลังจากการกรองที่ค่า pH 2-6 ซึ่งพบว่าการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของผลิตภัณฑ์แบบออกเป็น 3 ช่วงอุณหภูมิได้แก่ ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 100-200 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วงอุณหภูมิลำต้นแสดงถึงการระเหยของน้ำที่เหลืออยู่ การระเหยของน้ำที่มีพันธะเคมีกับกลุ่มของซิลานอล (Si-OH) และการสลายตัวของไคโตซาน ตามลำดับ ซึ่งพบว่าปริมาณการสลายตัวของไคโตซานเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของค่า pH ของของผสม (ทั้งๆที่ใส่ปริมาณไคโตซานเริ่มต้นเท่ากัน) ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้จากประจุของซิลิกาและไคโตซานในสารผสม ที่ pH 2 ประจุของไคโตซานจะเป็นบวกสูงมาก ในขณะที่ประจุของซิลิกาเข้าใกล้ศูนย์ ซึ่งเป็นผลทำให้โครงสร้างของไคโตซานพองออก เนื่องจากเกิดการผลักกันเองของโมเลกุลไคโตซาน และจะเกิดปฏิกิริยาร่วมกันอย่างต่ำกับซิลิกา ดังนั้นไคโตซานจึงสามารถถูกกำจัดออกไปตั้งแต่ขั้นตอนของการล้างผลิตภัณฑ์

สำหรับที่ pH 3-6 ประจุของไคโตซานจะมีค่าเป็นบวก ในขณะที่ประจุของซิลิกามีค่าเป็นลบ ดังนั้นจึงเกิดการเหนี่ยวนำของระหว่างซิลิกาและไคโตซาน ทำให้ไคโตซานแทรกอยู่ในโครงสร้างซิลิกาและเหลืออยู่หลังจากการล้างนั่นเอง

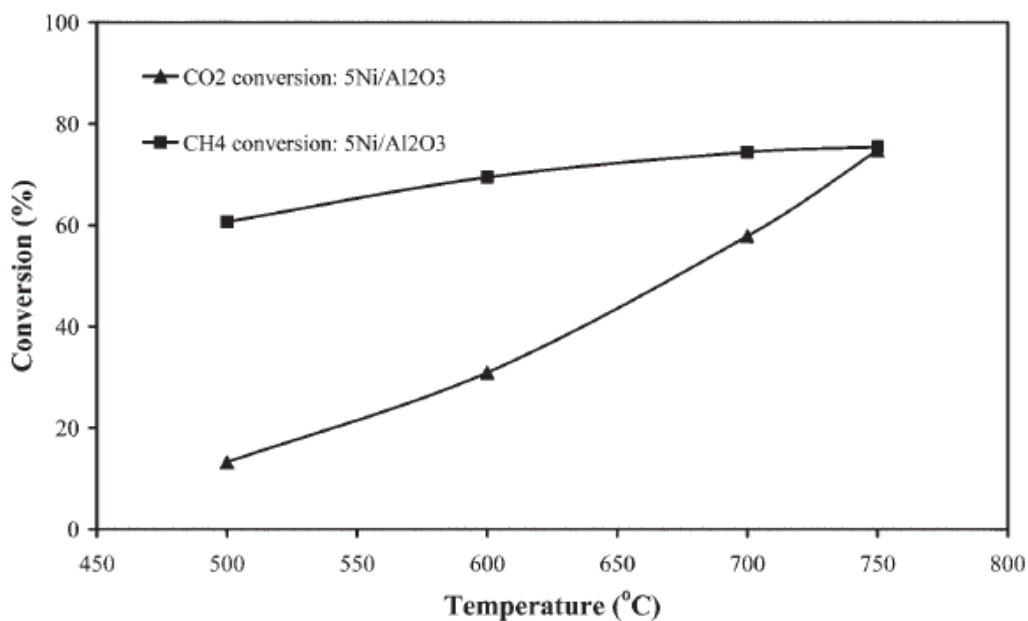


รูปที่ 16 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักหลังจากการกรองของซีลิกาที่สังเคราะห์ที่ค่า pH ต่างๆ โดยใช้ไคโตซานเป็นสารแม่แบบ

3.3 ผลการใช้งานตัวเร่งปฏิกิริยา

1) ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

ในการศึกษาปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส ที่ความดันระบบ 10 บรรยากาศ และกำหนดอัตราส่วนก๊าซผสมของมีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์เข้าเท่ากับ 1 ($\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$) พบว่าอุณหภูมิส่งผลอย่างมากต่อการเกิดไปเป็นผลิตภัณฑ์ (conversion) ซึ่งมีค่าสูงสุดคือ ร้อยละ 75 ของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละ 76 ของมีเทน ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในรูปที่ 17)



รูปที่ 17 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนเป็นเป็นผลิตภัณฑ์ (Conversion) ของ CO₂ และ CH₄ ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่ง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5Ni/Al₂O₃

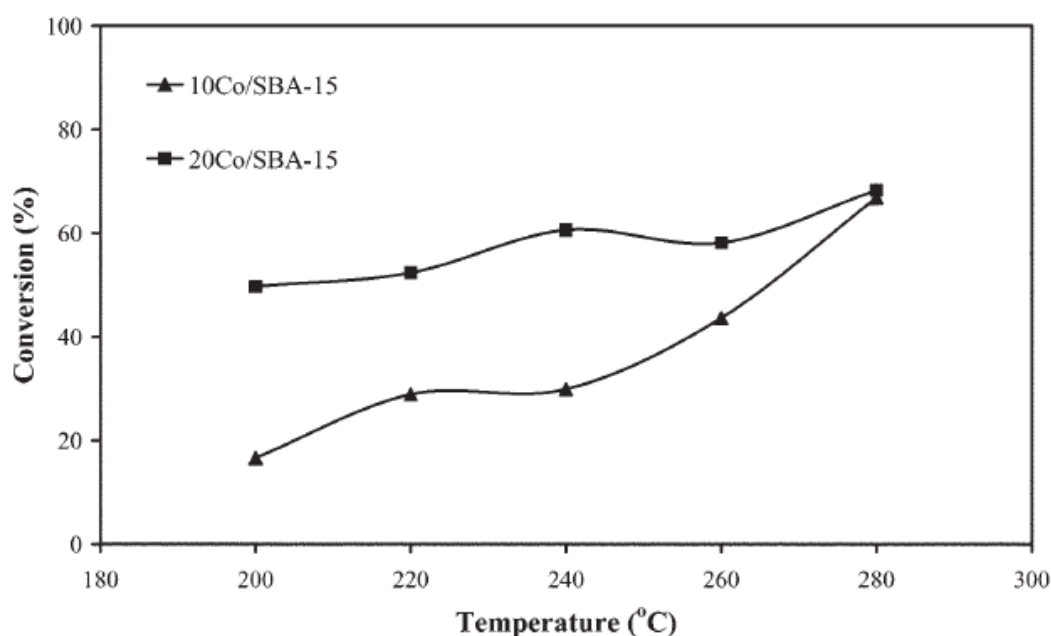
เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปจะส่งผลต่อองค์ประกอบของก๊าซสังเคราะห์ด้วย คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะยิ่งทำให้อัตราส่วนของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ในผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นด้วย (ดังแสดงในตารางที่ 2)

ตารางที่ 2 แสดงผลของอุณหภูมิที่มีต่อองค์ประกอบของก๊าซผลิตภัณฑ์ (Synthesis gas) ในปฏิกิริยารีฟอร์มมิ่งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5Ni/Al₂O₃

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	องค์ประกอบของก๊าซขาออก (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
	CO ₂	CH ₄	CO
500	64.2	21.9	13.9
600	55.4	18.5	26.1
700	37.5	17.1	45.4
750	23.8	17.8	58.7

2) ปฏิริยาการเปลี่ยนก๊าซสังเคราะห์เป็นผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอน

การศึกษาความว่องไวของปฏิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ของตัวเร่งปฏิริยา 10Co/SBA-15 และ 20Co/SBA-15 ได้ถูกทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 200-280 องศาเซลเซียส ความดัน 10 บรรยากาศ พบว่า ปริมาณของโลหะโคบอลต์ส่งผลอย่างมากต่อค่าการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ โดยค่าการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิริยาที่โลหะโคบอลต์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 20 โดยมวล ดังรูปที่ 18 พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิริยาเป็น 20Co/SBA-15 มีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ 10Co/SBA-15 ในทุกอุณหภูมิการทดลองและมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เท่ากับร้อยละ 66.8



รูปที่ 18 ผลของอุณหภูมิต่อค่าการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ของตัวเร่งปฏิริยา

10Co/SBA-15 และ 20Co/SBA-15 ในปฏิริยาฟิชเชอร์โทรปส์

ค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ในปฏิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ของตัวเร่งปฏิริยา 10Co/SBA-15 และ 20Co/SBA-15 ในช่วงอุณหภูมิ 200-280 องศาเซลเซียสแสดงในตารางที่ 3 และ 4 ตามลำดับ

จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ไฮโดรคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากปฏิริยาที่ใช้ตัวเร่ง 10Co/SBA-15 และ 20Co/SBA-15 มีความคล้ายคลึงกัน โดยที่ค่าการเลือกเกิดเป็นก๊าซมีเทนจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิ

เพิ่มขึ้น และไฮโดรคาร์บอนตัวที่ใหญ่ขึ้น (C_{2+}) จะลดลงตามลำดับเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และพบผลิตภัณฑ์ในช่วงของดีเซลได้ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสเท่านั้น

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 10Co/SBA-15 ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์

ผลิตภัณฑ์ ไฮโดรคาร์บอน	การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละโดยมวล)				
	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
C1	78.8	83.1	76.6	86.2	81.1
C2	4.7	3.7	5.1	3.9	10.2
LPG	6.1	9.1	9.5	9.0	8.6
Naphtha	5.3	1.6	6.4	0.7	0.1
Gasoline	5.1	2.6	2.4	0.1	0.0

ตารางที่ 4 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15 ในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์

ผลิตภัณฑ์ ไฮโดรคาร์บอน	การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละโดยมวล)				
	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	200	220	240	260	280
C1	82.8	70.0	86.2	88.6	93.6
C2	1.4	4.5	4.9	2.8	2.0
LPG	4.5	10.8	7.2	8.5	4.3
Naphtha	3.5	3.6	0.4	0.2	0.1
Gasoline	6.7	11.1	1.3	0.1	0.0
Diesel	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0

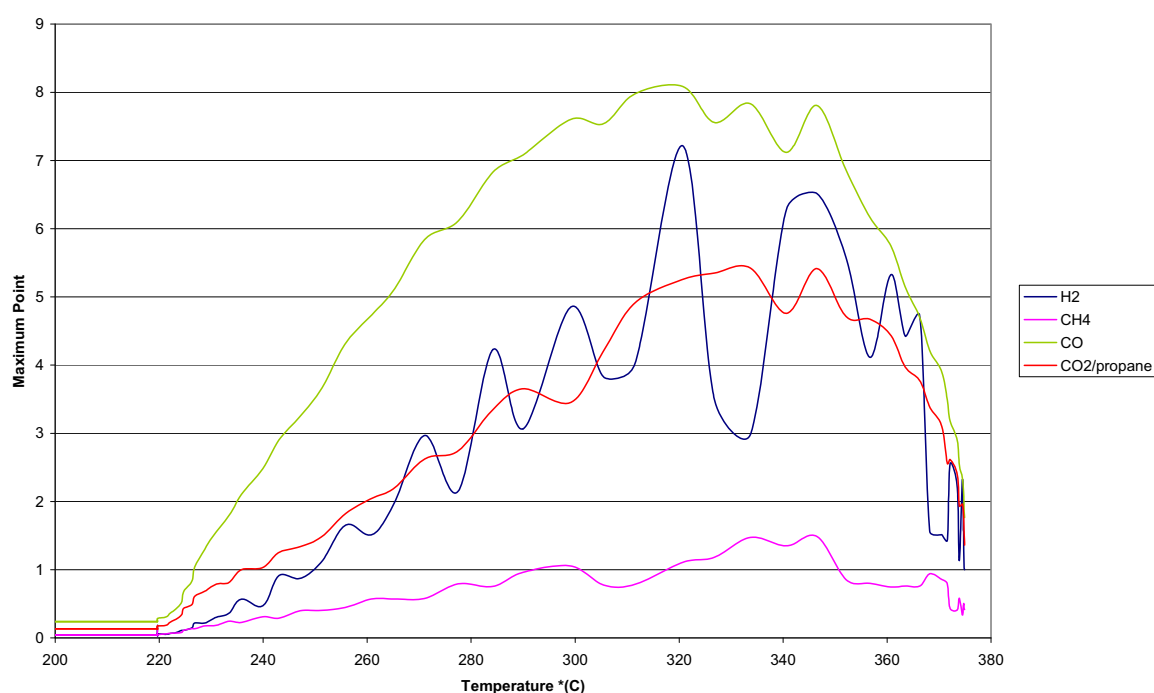
ผลของการศึกษาปริมาณโลหะต่อการเลือกเกิดเป็นเชื้อเพลิงเหลว แบ่งออกเป็นสองช่วงอุณหภูมิ คือ ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำ (200-220 องศาเซลเซียส) และช่วงอุณหภูมิสูง (240-280 องศาเซลเซียส) และพบว่าในช่วงอุณหภูมิ 200-220 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์จะเลือกเกิดเป็นเชื้อเพลิงเหลวมากขึ้นตามอุณหภูมิ และในช่วงอุณหภูมิ 240-280 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์จะเลือกเกิดเป็นเชื้อเพลิงเหลวลดลงสวนทางกับอุณหภูมิที่สูงขึ้นถึงแม้จะมีปริมาณของโลหะโคบอลต์มากขึ้นจากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 20 โดยมวลก็ตาม ดังนั้นในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ อุณหภูมิและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญมากและมีส่วนร่วมกันต่อผลของการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

การที่ผลการทดลองให้ค่าการเลือกเกิดที่ค่อนข้างต่ำทั้งที่อุณหภูมิก่อนข้างต่ำ อาจเนื่องมาจากว่า ก๊าซผลิตภัณฑ์ที่มาจากเครื่องปฏิกรณ์เครื่องแรกนั้นมีอุณหภูมิก่อนข้างสูง และระยะเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ค่อนข้างสั้น เมื่อเทียบกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สูงนักของปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ นอกจากนั้นระยะทางระหว่างเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองเครื่องนั้นใกล้กันมาก เพื่อลดผลกระทบจากปัญหาเหล่านี้ในอนาคตควรจะมีการปรับปรุงโดยเพิ่มระยะระหว่างเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสอง เพื่อเพิ่มระยะเวลา ก่อนที่ก๊าซจะเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่สองและทำให้ก๊าซเย็นตัวลงก่อน

3.4 ผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ Temporal Analysis of Products (TAP-II reactor)

จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15 โดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์ Temporal Analysis of Products เพื่อติดตามผลการเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดำเนินการแบบ unsteady-state operation พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15 ให้ข้อมูลที่น่าสนใจมากในแง่ของการดูดซับก๊าซ ดังแสดงข้อมูล Temperature program desorption ของก๊าซชนิดต่างๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15 เมื่อควบคุมอัตราการให้ความร้อน (รูปที่ 19) จะเห็นได้ว่า เมื่อทำการพัลส์ (pulse) ก๊าซไฮโดรเจนเข้าไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15 จนอิ่มตัว จากนั้นจึงพัลส์ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เข้าไปบนตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา ไปจนถึง 220°C จะเริ่มสังเกตเห็นการคายซับของก๊าซ 4 ชนิดได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์หรือโพรเพน เป็นที่น่าสังเกตว่า ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่พัลส์เข้าไป สามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจนที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15 ดูดซับไว้ และเกิดเป็นก๊าซมีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์หรือโพรเพนได้

นอกจากนี้ ยังสังเกตได้อย่างเด่นชัดว่า การคายซับของก๊าซไฮโดรเจน มีลักษณะเป็นคลื่น ซึ่ง คาดว่า ส่งผลให้เกิดมีเทนและเกิดการคายซับของก๊าซมีเทนออกมาในลักษณะฟุ้งชนคลื่นเช่นกัน และ คณะผู้วิจัยยังพบอีกว่า แม้ว่าจะดำเนินการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 370°C ต่อเนื่องไปอีกประมาณ 30 นาที โดยระหว่างนั้น ทำการดั่งก๊าซออกอย่างต่อเนื่องโดยใช้ ป้อนสุญญากาศ ยังพบการคายซับของก๊าซ ไฮโดรเจนอย่างต่อเนื่องโดยมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ทำให้สามารถทำนายได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15 นอกจากจะสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการฟิชเชอร์โทรปส์แล้ว ยังสามารถ ประยุกต์ในลักษณะการใช้เป็น Hydrogen gas storage ได้เป็นอย่างดีเยี่ยมอีกด้วย



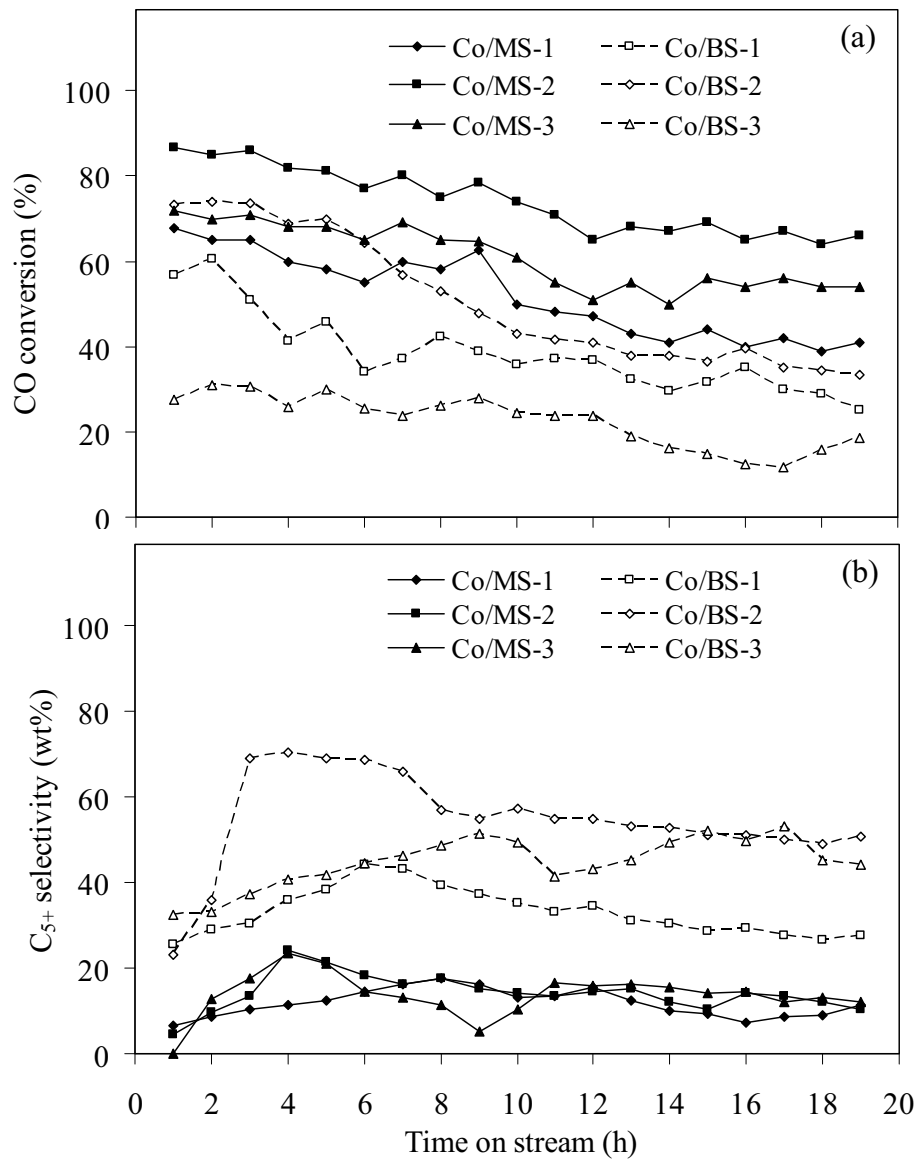
รูปที่ 19 Temperature program desorption ของก๊าซชนิดต่างๆ บนตัวเร่งปฏิกิริยา 20Co/SBA-15

3.5 ผลการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS และ Co/BS

เมื่อทำการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-X และตัวเร่งปฏิกิริยา Co/BS-X (X แทนด้วย 1, 2, 3 สำหรับขนาดรูพรุนเฉลี่ย 4, 6, 8 nm สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-X และขนาดรูพรุนเฉลี่ย 4, 6, 9 สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-X ตามลำดับ) ที่สภาวะ $H_2/CO = 2/1$, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 bar โดยการทดสอบความสามารถในการแปลงผันก๊าซ CO และการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ในช่วงก๊าซไฮสลิ้นและดีเซล พบว่า ผลการศึกษเป็นดังรูปที่ 20

จากรูปที่ 20 จะเห็นได้ว่า อัตราการแปลงผันของก๊าซ CO ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-X มีค่าสูงกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/BS-X โดยที่อัตราการแปลงผันของก๊าซ CO สูงสุดและต่ำสุดพบที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-2 และ Co/BS-3 ตามลำดับ และเมื่อระยะเวลาการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น อัตราการแปลงผันของก๊าซ CO ของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา จะลดลงตามลำดับ ยกเว้นอัตราการแปลงผันของก๊าซ CO ของ Co/BS-2 ซึ่งลดลงเมื่อระยะเวลาการทำปฏิกิริยาผ่านไป 5 ชั่วโมง

สาเหตุที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/BS-X อัตราการแปลงผันของก๊าซ CO ต่ำกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-X เนื่องมาจากการมีมาโครพอร์ในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/BS-X ซึ่งส่งผลให้เกิดการลดลงของพื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาข้อมูลการดูดซับก๊าซไฮโดรเจน (ตารางที่ 5) พบว่า ปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/BS-X มีค่าต่ำกว่าของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-X อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาการเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ กลับพบว่า การเลือกเกิดผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในกลุ่ม C_{5+} มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มขนาดของรูพรุนในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/BS-X แสดงให้เห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-X เลือกที่จะเกิดก๊าซมีเทนมากกว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/BS-X ทั้งนี้ คาดว่าเนื่องจาก ขีดจำกัดในการถ่ายเทมวลและความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่ออัตราการถ่ายเทมวลและความร้อนลดลง จะส่งผลให้เกิดความร้อนสะสมที่บริเวณตัวเร่งและทำให้อัตราส่วนการเข้าทำปฏิกิริยาของ H_2/CO เพิ่มสูงขึ้น และส่งผลต่อเนื่องให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ก๊าซมีเทนมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 20 CO conversion และ C₅⁺ selectivity เมื่อใช้ซิลิกาเมโซพอร์แบบ 1 รูพรุน (MS) และ 2 รูพรุน (BS) เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์

ตารางที่ 5 ปริมาณการดูดซับก๊าซไฮโดรเจนและ % Co dispersion ของตัวเร่งปฏิกิริยา Co/MS-X และ Co/BS-X

ตัวเร่งปฏิกิริยา	H ₂ adsorbed (μmol/g)	% Co dispersion
Co/MS-1	122.2	7.2
Co/MS-2	151.0	8.9
Co/MS-3	130.7	7.7
Co/BS-1	108.6	6.4
Co/BS-2	132.4	7.8
Co/BS-3	88.2	5.2

ในทางกลับกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา Co/BS-X มีมาโครพอร์ในโครงสร้าง ส่งผลให้การถ่ายเทมวลและความร้อนเกิดได้ดี และไม่เกิดความร้อนสะสมที่บริเวณตัวเร่ง จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนได้ดี จึงเลือกเกิดผลิตภัณฑ์ C₅₊ ในปริมาณสูง

4. สรุป

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในปฏิกิริยาอีฟฟอร์มมิ่ง และผลของอุณหภูมิและปริมาณของโลหะโคบอลต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ในขั้นที่สองพบว่า ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสในปฏิกิริยาอีฟฟอร์มมิ่ง ค่าการแปลงผันไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุดคือร้อยละ 75 ของคาร์บอนไดออกไซด์และร้อยละ 76 ของมีเทน และก๊าซสังเคราะห์ที่ได้จากปฏิกิริยาขั้นแรกจะถูกนำไปใช้ต่อเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ต่อไป ซึ่งพบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและปริมาณของโลหะโคบอลต์ในตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ส่งผลอย่างมากต่อค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และมีค่าสูงสุดคือร้อยละ 68 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 20Co/SBA-15 ทั้งนี้อุณหภูมิยังส่งผลต่อค่าการเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์ พบว่าถ้าหากเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จะทำให้สัดส่วนการเกิดเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่ลดลงด้วย และในอุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมถ้าหากเพิ่มปริมาณของโลหะโคบอลต์ให้มากขึ้น ก็ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์มีค่ามากขึ้นตามกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่า ค่าการแปลงผันไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุดเมื่อใช้ตัวรองรับซิลิกาเมโซพอร์แบบรูพรุนขนาดเต็ยวชนิด Co/MS-2 ซึ่งมีค่าเท่ากับร้อยละ 84 และค่าการเลือกเกิดไปเป็นไฮโดรคาร์บอนในช่วงของน้ำมันก๊าดโซลีนและดีเซลสูงที่สุด (ร้อยละ 70) เมื่อใช้ตัวรองรับซิลิกาเมโซพอร์แบบรูพรุน 2 ขนาดชนิด Co/BS-2

เอกสารอ้างอิง

- 1) รสนา ธานีรัตน์ 2545. การผลิตซีโอไลต์ชนิด Y จากเถ้าลอยของถ่านหินลิกไนต์และเถ้าแกลบ. วิทยานิพนธ์ระดับมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- 2) A. Carati, G. Ferraris, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro, C. Rizzo, Catal. Today 77 (2003) 15.
- 3) A. Galarneau, D.D. Giscard, F.D. Renzo, F. Fajula, Catal. Today 68 (2001) 191.
- 4) M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez, J.L. Guth, Solid State Sciences 5 (2003) 1303.
- 5) L. Sierra, B. Lopez, J.L. Guth, Micropor. Mesopor. Mater. 39 (2000) 519.
- 6) W. Li, Y. Yao, Z. Wang, J. Zhao, M. Zhao, C. Sun, Mater. Chem. Phys. 70 (2001) 144.
- 7) A. Martinez, C. Lopez, F. Marquez and I. Diaz, J. Catal. 220 (2003) 486.
- 8) Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi and Y. Ohtsuka, Catal. Today 68 (2001) 3.
- 9) Y. Ohtsuka, Y. Takahashi, M. Noguchi, T. Arai, S. Takasaki, N. Tsubochi and Y. Wang, Catal. Today 89 (2004) 419.
- 10) X. Xu, H. Xu, F. Kapteijn and J.A. Moulijn, Appl. Catal B: Environ. 53 (2004) 265.
- 11) X.-L. Yang, W.-L. Dai, H. Chen, Y. Cao, H. Li, H. He and K. Fan, J. Catal. 229 (2005) 259.
- 12) A.M. Saib, M. Claeys, E.V. Steen, Catal. Today 71 (2002) 395.
- 13) D. Song, J. Li, J. Mol. Catal. A 247 (2006) 206.
- 14) E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, Adv. Catal. 39 (1993) 221.
- 15) S.R. Zhai, C.S. Ha, Micropor. Mesopor. Mater. 102 (2007) 212.
- 16) Z. Wu, Q. Hu, J. Pang, H.P. Jakobsen, D. Yu, Y. Lu, Micropor. Mesopor. Mater. 85 (2005) 305.
- 17) H. Kim, C.K. Shin, C.H. Ahn, G.J. Kim, J. Porous Mater. 13 (2006) 201.
- 18) <http://www.ozone-chitosan.com>

- 19) K. Fujimoto, K. Omata, T. Nozaki, O. Yamazaki, Y. Han, *Energy Conversion and Management* 33 (1992) 529-536.
- 20) E. Iglesia, *Appl. Catal. A: General* 161 (1997) 59-78.
- 21) C. Knottenbelt, *Catal. Today* 71 (2002) 437-445.
- 22) Lee, J., E. Lee, O. Joo and K. Jung 2004. Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General* 269: 1-6.
- 23) A. Martínez, A., C. López, F. Márquez and I. Díaz, *J. Catal.* 220 (2003) 486-499.
- 24) Y. Ohtsuka, Y. Takahashi, M. Noguchi, T. Arai, S. Takasaki, N. Tsubouchi, Y. Wang, *Catal. Today* 89 (2004) 419-429.
- 25) H. Schulz, *Appl. Catal. A: General* 186 (1999) 3-12.
- 26) S. Seok, S.H. Choi, E.D. Park, S.H. Han and J.S. Lee, *J. Catal.* 209 (2002) 6-15.
- 27) A. Valentini, N.L.V. Carreno, L.F.D. Probst, P.N. Lisboa-Filho, W.H. Schreiner, E.R. Leite and E. Longo, *Appl. Catal. A: General* 255 (2003) 211-220.

โครงการ: การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบและการใช้เป็นตัวรองรับในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันดีเซลบริสุทธิ์

ผลงานที่ได้จากโครงการวิจัย (Output)

1) ผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติ

1. M. Chareonpanich^{*}, A. Nanta-ngern, J. Limtrakul, "Short-period synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 using ultrasonic technique", *Materials Letters* 61 (2007) 5153–5156.
2. T. Witoon, M. Chareonpanich^{*}, J. Limtrakul, "Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol–gel process using chitosan as template", *Materials Letters* 62 (2008) 1476–1479.
3. T. Witoon, M. Chareonpanich^{*}, J. Limtrakul, "Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration", *Colloids and Surfaces A* – submitted.
4. T. Witoon, M. Chareonpanich^{*}, J. Limtrakul, "Title of the paper: A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis", *Catalysis Today* – in preparation.

2) การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

2.1 เชิงสาธารณะ - การสร้างกระแสความสนใจในวงกว้าง

จากผลการดำเนินงานวิจัยดังกล่าว ส่งผลให้ผู้วิจัยได้รับรางวัลทุนวิจัยลอรีอัล ประเทศไทย เพื่อสตรีในงานวิทยาศาสตร์ สาขาวัสดุศาสตร์ ปีที่ 5 (ประจำปี พ.ศ. 2550) โดยการสนับสนุนของ สำนักเลขาธิการคณะกรรมการแห่งชาติ ว่าด้วยการศึกษา วิทยาศาสตร์ และวัฒนธรรม แห่งสหประชาชาติ และได้รับการถ่ายทอดและเผยแพร่ผลงานผ่านทางสื่อต่างๆ ได้แก่ โทรทัศน์ (2 รายการ) วิทยุ (1 รายการ) หนังสือพิมพ์ (ไม่ต่ำกว่า 10 ฉบับ) และนิตยสาร (ไม่ต่ำกว่า 5 ฉบับ) ในช่วงปี พ.ศ. 2550 จนถึงปัจจุบัน และได้รับเชิญเป็นวิทยากรในงานสัมมนาทางวิชาการนานาชาติ และระดับชาติทางวิศวกรรมเคมี และวิทยาการบรรยายอื่นๆ ดังต่อไปนี้

^{*} Corresponding author

ตารางที่ 1 รายละเอียดการเป็นวิทยากรบรรยายภายนอกมหาวิทยาลัย

วันที่	รายการ
12 ก.ค. 50	วิทยากรบรรยาย เรื่อง “วัสดุนาโนในกลุ่มอะลูมิเนียมซิลิเกต และซิลิกา” ให้กับอาจารย์วิทยาศาสตร์ ระดับมัธยมปลาย ณ โรงเรียนเบญจมราชรังสฤษฎิ์ ฉะเชิงเทรา จัดโดยศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (150 คน)
18 ก.ค. 50	วิทยากรบรรยาย เรื่อง “Mesoporous silica synthesized from rice husk ash” จัดโดยศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ สวทช.(130 คน)
10 ส.ค. 50	วิทยากรบรรยาย เรื่อง “ซิลิกาเมโซพอร์: การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้งานเชิงอุตสาหกรรม” ให้กับภาคเอกชนกลุ่มอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และพอลิเมอร์ จัดโดยศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ (35 คน)
16 ต.ค. 50	วิทยากรรับเชิญบรรยาย เรื่อง “Porous Catalyst Supports from Local Resources: Synthesis and Utilization” ในงาน The 4 th PTT Group P&R Technology Day: driving the future through catalysis จัดโดย PTT Group (110 คน)
25 ต.ค. 50	การให้สัมภาษณ์ทางโทรศัพท์ออกอากาศรายการเครือข่ายสายตรงวิทยุสถาบัน FM 101.5 MHz เรื่อง การใช้เถ้าแกลบเป็นตัวเร่งในการผลิตน้ำมันจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน
29 ต.ค. 50	วิทยากรรับเชิญบรรยาย เรื่อง “State of Art in Synthesis of Porous Silica Supports from Renewable Resources” ในงานประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมี และเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17 วันที่ 29-30 ตุลาคม 2550 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพรส จังหวัดเชียงใหม่ (50 คน)
1 ก.พ. 51	Invited Speaker – Material Sciences and Nanotechnology Session งานประชุมวิชาการ Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2008) January 30 - February 1, 2008. Topic: Synthesis of Alternative Fuels from C1 Using Rice Husk Ash Derived Catalysts
16 ต.ค. 51	วิทยากรรับเชิญบรรยาย เรื่อง “Green Fuels from CO ₂ and CH ₄ ” ในงาน The 5 th PTT P&R Technology Day 2008: Go GREEN (150 คน)

2.2 เชิงวิชาการ - มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่

การพัฒนาการเรียนการสอน

ผู้วิจัยได้นำผลงานวิจัยไปใช้ประกอบการสอนวิชา 202545 Heterogeneous Catalytic Reaction Engineering ซึ่งเป็นวิชาเฉพาะเลือกในหลักสูตรวิศวกรรมเคมีมหาบัณฑิต และดุษฎีบัณฑิตของภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สร้างนักวิจัยใหม่

มีการสร้างนักวิจัยใหม่ (วิศวกรรมเคมีมหาบัณฑิต) จำนวน 5 คน ดังนี้

1. นายอรรถพร นันตะเงิน (Thesis title: The Synthesis of SBA-15 Mesoporous Silica from Rice Husk Ash)
2. นายธงไทย วัชรูย์ (กำลังศึกษาต่อระดับปริญญาเอก โครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก รุ่นที่ 8 เพิ่มเติม. Thesis title: Synthesis of Gasoline over Cobalt-loaded Bimodal Porous Silica Catalyst Produced from Rice Husk Ash Using Chitosan as Template)
3. นายยุทธนาวี คุณตาแสง (Thesis title: Two-Stage Synthesis of Liquid Fuels from Carbon Dioxide and Methane)
4. นางสาวสุชาดา อิศราภรณ์ (Thesis title: Modification of Pore Size of SBA-15 Mesoporous Silica Produced from Rice Husk Ash)
5. นายก่อศิลป์ อุดมโภชน (Thesis title: Two-Stage Synthesis of Gasoline from Carbon Dioxide and Methane)

3) การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ และอื่น ๆ

3.1 สิทธิบัตร

กรรมวิธีการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีนี้ (2548) คำขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์ ผู้ประดิษฐ์ เมตตา เจริญพานิช และอรรถพร นันตะเงิน เลขที่คำขอ 099726.

3.2 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

- 1) "Modification of Pore Size of SBA-15 Mesoporous Silica Synthesized from Rice Husk Ash", Suchada Issaraporn, Attaporn Nanta-ngern and Metta Chareonpanich, The 16th Chemical Engineering and Applied Chemistry National Conference, Bangkok, Thailand, October 26-27, 2006.
- 2) "Ultrasonic Synthesis of Mesoporous Silica SBA-15 from Rice Husk Ash", Nanta-ngern A., Chareonpanich M., and Limtrakul J. The 16th Chemical Engineering and Applied Chemistry National Conference, Bangkok, Thailand, October 26-27, 2006.
- 3) "Synthesis of SBA-15 Mesoporous Silica from Rice Husk Ash and the Use as Cobalt Catalyst Support for Liquid Hydrocarbons Synthesis", A. Nanta-Ngern, Y. Koontasang, M. Chareonpanich, and J. Limtrakul, International Conference on Modeling in Chemical and Biological Engineering Science, Bangkok, Thailand, October 25-27, 2006.

- 4) "Short-time synthesis of ordered mesostructured silica SBA-15 using ultrasonic technique", Nanta-ngern A., Chareonpanich M., and Limtrakul J., The 13th Regional Symposium on Chemical Engineering 2006 - Advances in Chemical and Biomolecular Engineering (RSCE 2006), Singapore. December 3 – 5, 2006.
- 5) "Synthesis of mesoporous silica from rice husk ash using chitosan as template", Witoon T. and Chareonpanich M., The 6th Asia Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technology (APCSEET 2007), Bangkok, Thailand, May 7-11, 2007.
- 6) "Effect of pH on structural properties of mesoporous silica synthesized using chitosan as template". T. Witoon, M. Chareonpanich and J. Limtrakul, the 2nd Workshop on the utilization of rice husk and rice husk silica, Bangkok, Thailand, July 18, 2007.
- 7) "Synthesis of high uniformity SBA-15 mesoporous silica from rice husk ash". A. Nanta-ngern, M. Chareonpanich and J. Limtrakul, the 2nd Workshop on the utilization of rice husk and rice husk silica, Bangkok, Thailand, July 18, 2007.
- 8) "State of Art in Synthesis of Porous Silica Supports from Renewable Resources", Metta Chareonpanich, the 17th Chemical Engineering and Applied Chemistry National Conference, Chiang Mai, Thailand, October 29-30, 2007. (Invited Speaker)
- 9) "Synthesis of Alternative Fuels from C1 Using Rice Husk Ash Derived Catalysts", Metta Chareonpanich, Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2008), Bangkok, Thailand. January 30 - February 1, 2008. (Invited Speaker – Material Sciences and Nanotechnology Session)
- 10) "Selective Production of Higher Hydrocarbons over Cobalt Support SBA-15 Mesoporous Silica Catalyst", Sinee Kraokaw and Metta Chareonpanich. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2008), Bangkok, Thailand. January 30 - February 1, 2008.

ภาคผนวก

เอกสารแนบ- 1

Manuscript เรื่อง

M. Chareonpanich^{*}, A. Nanta-ngern, J. Limtrakul, "Short-period synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 using ultrasonic technique", *Materials Letters* 61 (2007) 5153–5156.

^{*} Corresponding author

Short-period synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 using ultrasonic technique

M. Chareonpanich^{a,b,*}, A. Nanta-ngern^a, J. Limtrakul^{b,c}

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^b Center of Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

Received 22 February 2007; accepted 3 April 2007

Available online 19 April 2007

Abstract

Mesoporous silica SBA-15 was synthesized from rice husk ash via the ultrasonic technique in the hydrolysis–condensation stage. The effect of the time period in this stage on the mesoporous silica SBA-15 structure and physical properties was investigated and compared with those of the SBA-15 prepared by the conventional technique. It has been shown that the ultrasonic technique can be successfully applied for the synthesis of mesoporous silica SBA-15 with highly ordered hexagonal pore-arrangement and narrow PSD within the much shorter hydrolysis–condensation period. The SBA-15 products synthesized via the ultrasonic technique for the time period of 3 h have higher specific surface area, total pore volume, and microporosity than those prepared by the conventional technique for the time period of 24 h.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Mesoporous Silica SBA-15; Synthesis; Ultrasonic; Nanomaterials; Sol–gel preparation

1. Introduction

Mesoporous silica SBA-15 with high specific surface area and pore wall thickness, 2D hexagonal pore-arrangement, and controllable uniform mesopore diameters has attracted much attention for numerous applications in catalysis and separation [1–3]. Mesoporous silica SBA-15 can be synthesized by incorporating self-assembly templates into the silica precursor to create a mesostructured hybrid form [4]. Synthesis of mesoporous silica SBA-15 involves two stages including the hydrolysis–condensation stage and the aging stage with the overall process requiring a long time period over 40 h [5–7]. It has been reported that highly ordered mesoporous silica SBA-15 can be prepared with a synthesis period of 48 h [7]. Recently, an ultrasonic technique has been applied to the syntheses of several types of zeolites [8–10] providing uniform microstructure and comparative properties of products. This technique is

supposed to promote the mixing of liquids at a microflow level within a short period.

In the present work, mesoporous silica SBA-15 was synthesized from rice husk ash (RHA) using the ultrasonic technique in the hydrolysis–condensation stage. The effect of sonication duration on the structural and physical properties of mesoporous silica SBA-15 was investigated. The synthesized material was characterized using N₂-sorption measurements, Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The properties were also compared with those of the SBA-15 prepared by the conventional technique.

2. Experimental

An appropriate chemical composition of materials used to synthesize mesoporous silica SBA-15 from rice husk ash [11], i.e., the molar ratio of SiO₂: Pluronic P123: HCl: H₂O of 1: 0.0875: 4: 200, was applied. In the first step of the procedure, Pluronic P123 was dissolved in water. Subsequently, rice husk ash derived sodium silicate was slowly added to the Pluronic P123–water solution that was being sonicated at 40 °C. HCl was

* Corresponding author. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand. Tel.: +66 2579 2083; fax: +66 2457 3620.

E-mail address: fengmtc@ku.ac.th (M. Chareonpanich).

then rapidly added into the solution in order to initiate the hydrolysis–condensation reaction and sonication was continued for 1 to 6 h. The obtained gel was transferred to a Teflon-lined autoclave in which the hydrothermal aging was taken place at 100 °C for 24 h. The solid products were collected by filtration, dried at 140 °C for 3 h, and calcined in air at 500 °C for 6 h. When applying the conventional technique, the same conditions were used except that the sonicator was replaced by a magnetic stirrer and the time period in the first stage after addition of HCl was 24 h.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows type-IV N_2 -sorption isotherms of synthesized products from the two techniques indicating mesoporous silica (MPS) with a cylindrical pore shape for all products. The conventional technique (CT-24) provides H1 hysteresis loop consisting one capillary condensation step at P/P_0 of 0.65–0.95. When the ultrasonic technique was used (UT-1 to UT-6), more complex mesopore structures consisting two capillary condensation steps in the P/P_0 ranges of 0.46–0.65 and 0.65–0.95, are observed. Without the hydrothermal aging (HT) stage, a relatively broad capillary condensation step at P/P_0 of 0.46–0.95 is obtained.

Fig. 2 shows that all products have narrow pore size distributions (PSD) at the maximum peak of 9.5 nm except that obtained from the 6-h ultrasonic period without the hydrothermal aging (UT-6 without HT). The hexagonal pore-arrangement of SBA-15 had the same

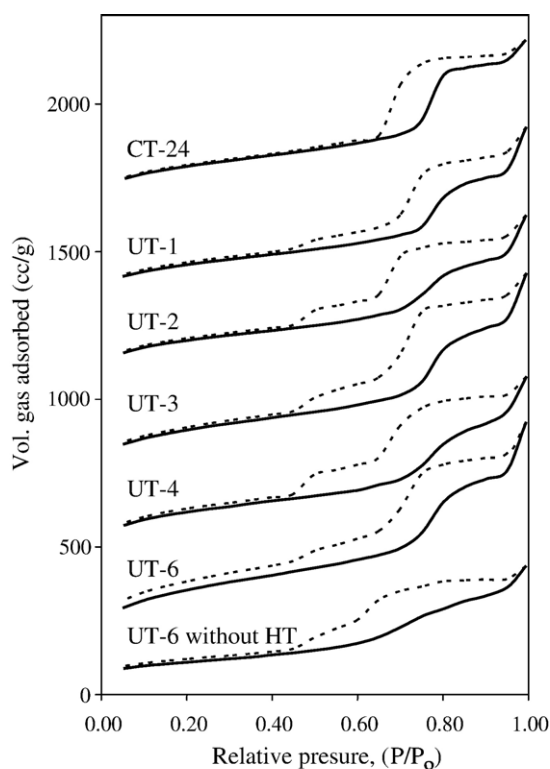


Fig. 1. N_2 -sorption isotherms of MPS products prepared from the ultrasonic technique at 40 °C for 1, 2, 3, 4 and 6 h (UT-x) and the conventional technique at 40 °C for 24 h (CT-24). The sorption isotherms are shifted by 0, 100, 400, 700, 1000, 1300 and 1600 cc/g, corresponding to the lowest and the highest values of volume of gas adsorbed.

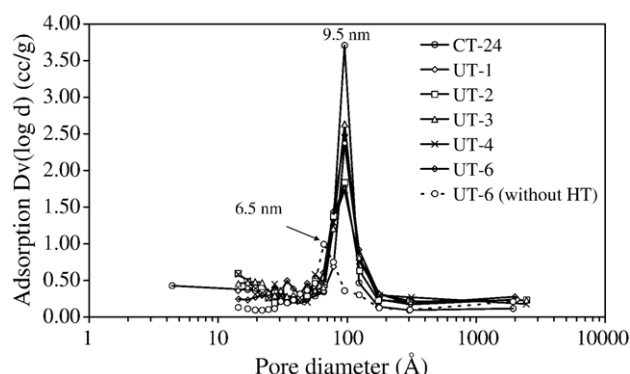


Fig. 2. PSDs of MPS products prepared from the ultrasonic technique at 40 °C for 1, 2, 3, 4 and 6 h (UT-x), and the conventional technique at 40 °C for 24 h (CT-24).

small angle X-ray diffraction patterns at (100), (110) and (200) reflections as reported by Zhao and co-workers [12].

Details of product properties including specific surface area, micropore area, total volume, and micropore volume are shown in Table 1. The properties of SBA-15 prepared from conventional technique are comparable to those of Zhao and co-workers [7]. When the ultrasonic technique was applied, the specific surface area and the micropore area of SBA-15 products were increased with increasing hydrolysis–condensation periods. The specific surface area and the micropore area of MPS products were increased by approximately 60% and 350%, respectively when the hydrolysis–condensation periods were prolonged from 1 to 6 h. At the period of 3 h, the specific surface area and the micropore area of the MPS products were higher than that of the conventional technique at 24 h. Similar trends were found for the total volume and the micropore volume. Table 1 also shows that the synthesis without the hydrothermal aging (UT-6 w/o HT) gives low specific surface area and microporosity in addition to a broad PSD as shown in Fig. 2. The hydrothermal aging plays a key role in improving the structural properties of the obtained gel products from the hydrolysis–condensation stage by means of the polymerization reaction. Without the aging stage, micropore structures in the silicate framework easily collapse during the calcination.

The TEM images of MPS products prepared by conventional synthesis, and ultrasonic syntheses with and without the aging stage are shown in Fig. 3. A highly ordered hexagonal pore arrangement of the mesoporous silica SBA-15 prepared by the conventional

Table 1
Physical properties of MPS products prepared from various synthesis periods at 40 °C via conventional and ultrasonic techniques, and the post-synthesis at 100 °C

Product ^a	Physical properties			
	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	S_{mi} (m ² /g)	V_{mi} (cm ³ /g)
CT-24	630	0.95	90	0.05
UT-1	530	0.96	47	0.02
UT-2	590	0.96	52	0.09
UT-3	670	1.13	93	0.04
UT-4	710	1.05	169	0.13
UT-6	860	1.27	212	0.13
UT-6 ^b	330	2.38	4	0.01

^a MPSs were synthesized via conventional (CT) and ultrasonic (UT) techniques, designated as CT-x and UT-x where x is the synthesis time periods in hour.

^b Without the hydrothermal aging stage.

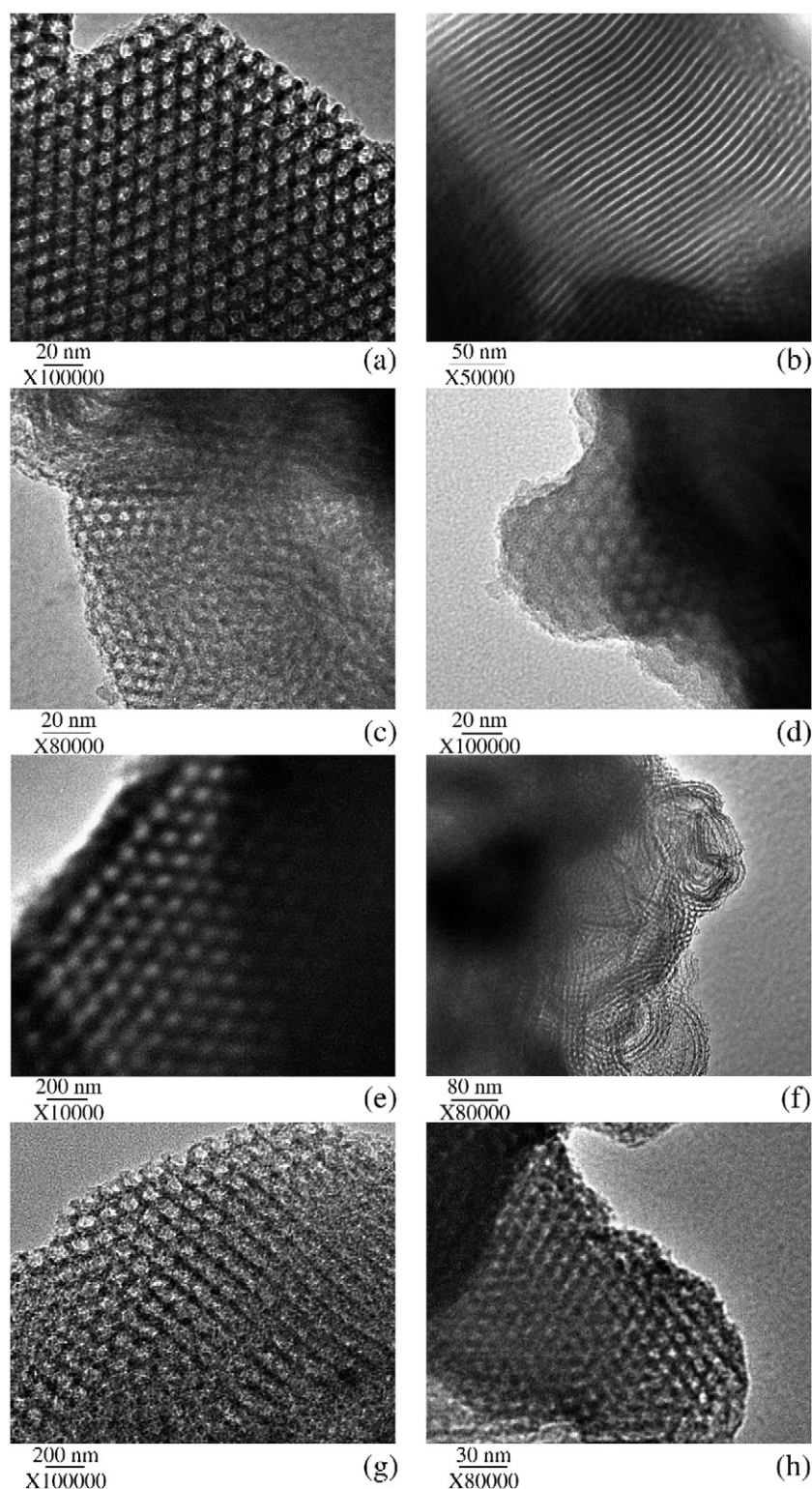


Fig. 3. TEM images of MPS products obtained from the conventional technique at 40 °C for 24 h (CT-24): (a) *a*-axis and (b) *c*-axis; and the ultrasonic technique at 40 °C at hydrolysis–condensation periods of 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h and 6 h without the hydrothermal aging (UT-x): (c)–(h), respectively.

synthesis can be observed in Fig. 3(a) and (b), corresponding to the *a*-axis and the perpendicular *c*-axis orientations of TEM images, respectively. When the ultrasonic technique was applied, the more ordered mesoporous silica products were obtained when the

hydrolysis–condensation period was increased from 1–3 h (Figs. 3 (c–e)). At the periods of 3–6 h, the MPS products with comparable order to that of the conventional technique were observed, as shown in Figs. 3(c–g). However, at the ultrasonic period of 6 h without the

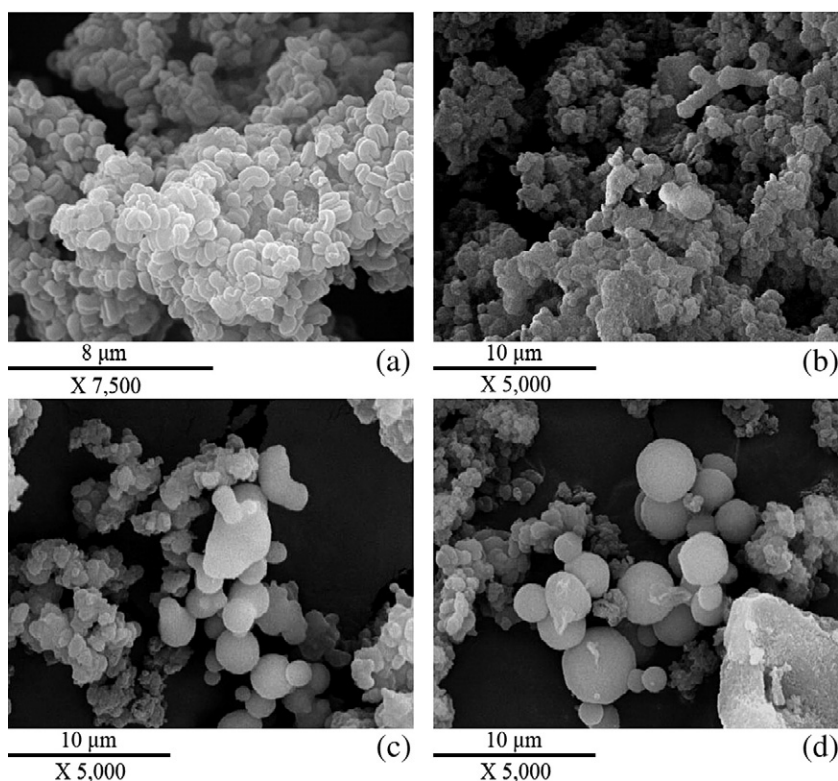


Fig. 4. SEM images of MPS products obtained from the conventional technique at 40 °C for 24 h (a); and the ultrasonic technique at 40 °C at hydrolysis–condensation periods of 1 h (b), 3 h (c) and 6 h (d).

hydrothermal aging (Fig. 3(h)), the disordered mesoporous silica was obtained.

The shapes of the MPS products obtained from the conventional and the ultrasonic techniques are quite different as can be seen in Fig. 4. The segregate U-shape cylindrical particles of uniform size are visibly observed in Fig. 4(a) for the conventional synthesis. When the ultrasonic technique was applied for 1 h (UT-1), the aggregate spherical particles with the average particle diameter of lower than 1 μm are synthesized as shown in Fig. 4(b). When the ultrasonic periods were increased, aggregate MPS products with larger particle sizes are obtained (Figs. 4(b–d)). The difference in shape of MPS products can be attributed to the mixing/stirring method [13,14]. The products prepared by ultrasonic techniques mainly consist of spherical particles of submicron-size aggregating particles.

4. Conclusions

It has been shown that the ultrasonic technique can be successfully applied for the synthesis of mesoporous silica SBA-15 with highly ordered hexagonal pore-arrangement and narrow PSD within a much shorter hydrolysis–condensation period compared to the conventional technique. Besides, the obtained products have higher specific surface area, total pore volume, and microporosity.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Commission on Higher Education and the Thailand Research Fund

(RMU4880016), the Senior-TRF scholar (Prof. Jumras Limtrakul), the National Nanotechnology Center (NANO-TEC-NSTDA) and the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI).

References

- [1] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961.
- [2] H. Li, J. Li, H.D. Song, *Catal. Lett.* 110 (2006) 71.
- [3] S.A. Mirji, S.B. Halligudi, N. Mathew, N.E. Jacob, K.R. Patil, A.B. Gaikwad, *Mater. Lett.* 61 (2007) 88.
- [4] G.J.D.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 109.
- [5] A. Orlov, Q.-Z. Zhai, J. Klinowski, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 2187.
- [6] D.Y. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 275.
- [7] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [8] F.Y. Jiang, Z.K. Tang, J.P. Zhai, J.T. Ye, J.R. Han, *Microporous Mesoporous Mater.* 92 (2006) 129.
- [9] S. Shu, S. Husain, W.J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 767.
- [10] M. Run, S. Wu, G. Wu, *Microporous Mesoporous Mater.* 74 (2004) 37.
- [11] A. Nanta-Ngern, Master's Thesis, Kasetsart University, Thailand, 2005.
- [12] D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [13] N. Enomoto, T. Koyano, Z. Nakagawa, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) S105.
- [14] E. Prouzet, F. Cot, C. Boissière, P.J. Kooyman, A. Larbot, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1553.

เอกสารแนบ- 2

Manuscript เรื่อง

T. Witoon, M. Chareonpanich^{*}, J. Limtrakul, "Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol–gel process using chitosan as template", *Materials Letters* 62 (2008) 1476–1479.

^{*} Corresponding author

Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol–gel process using chitosan as template

T. Witoon^a, M. Chareonpanich^{a,b,*}, J. Limtrakul^{b,c}

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^b Center of Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

^c Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

Received 30 June 2007; accepted 4 September 2007

Available online 9 September 2007

Abstract

In the present work, rice husk ash was used as a low cost raw material and chitosan was used as a template for the bimodal porous silica (BPS) synthesis. The obtained products exhibited type II isotherm of which revealed the existence of macroporous structures. When the pH of mixture was higher than pH 3, the BPS products with wormhole-like mesopore were formed as the result of the loose agglomeration of silica nanoparticles, and macropore structures were occurred from the chitosan template removal. Depending on the pH of mixtures, the BPS products synthesized with the chitosan template had higher specific surface areas (in the range of 366–627 m²/g), total pore volumes (0.65–1.70 cm³/g) and greater thermal stability than those synthesized without the template.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keyword: Bimodal; Rice husk; Chitosan; pH of mixture; Sol–gel preparation

1. Introduction

Porous materials with both mesopores and macropores have excellent advantages in industrial solid catalysis reaction [1–4]. Several preparation methods were applied to synthesize bimodal porous catalyst supports where the active raw materials such as tetraethyl orthosilicate (TEOS) and the templates such as nonionic surfactants were used [5–8]. These raw material and templates are fairly expensive and/or toxic to environment in some extent.

In this work, an attempt to reduce the cost of raw materials by the use of environmental safety, renewable resources has been focused. Rice husk ash (RHA) was used as the silica source and chitosan was used as the template for the bimodal porous silica (BPS) synthesis. The effect of pH of mixtures on the structure and physical properties of BPS was investigated.

2. Experimental

2.1. Materials preparation

Sodium silicate (Na₂Si₃O₇; 27 wt.% SiO₂; 4 wt.% NaOH) was prepared from rice husk ash and the preparation detail was presented elsewhere [9].

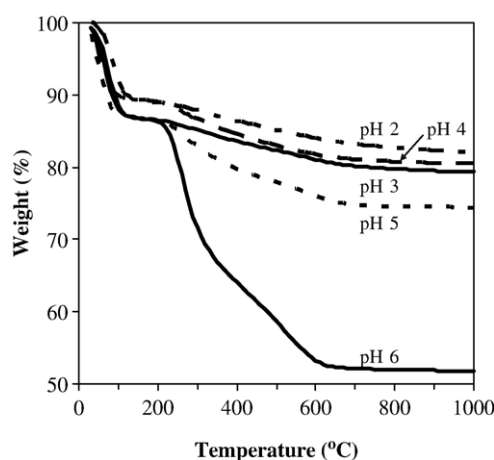


Fig. 1. TGA curves of silica-chitosan composites synthesized at pH 2–6.

* Corresponding author. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand. Tel.: +66 2579 2083; fax: +66 2561 4621.

E-mail address: fengmtc@ku.ac.th (M. Chareonpanich).

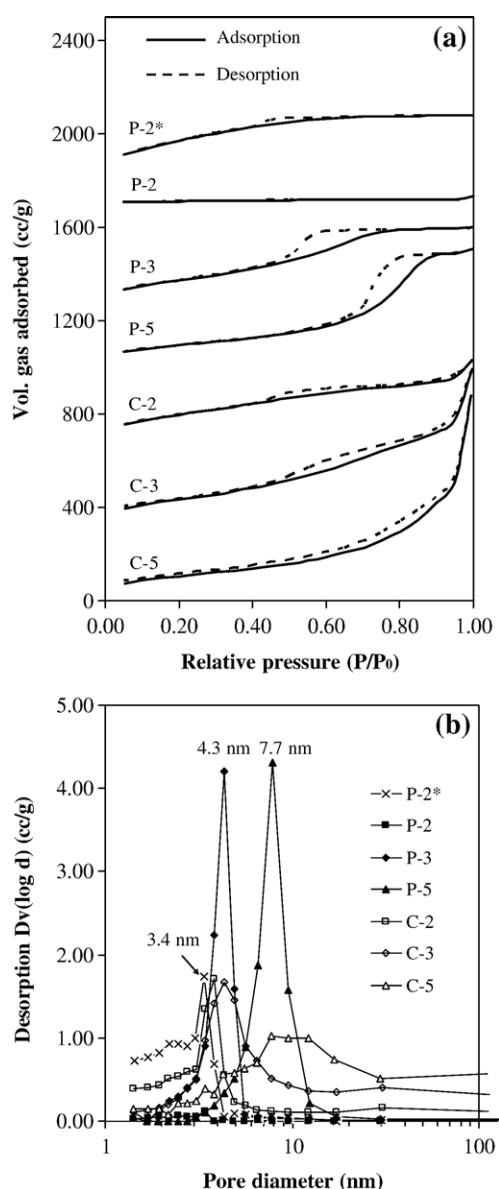


Fig. 2. Nitrogen sorption isotherms (a) and pore-size distribution (b) of porous silica products synthesized with (C) and without (P) chitosan template at various pH of mixtures, designated as C-*x* and P-*x* where *x* is the pH of mixture. All samples were calcined at 800 °C except that of P-2* (calcined at 450 °C). The isotherms are shifted by 0, 300, 650, 1000, 1250, 1700 and 1750 cc/g, corresponding to the lowest and the highest values of volume of gas adsorbed.

The BPS products were synthesized using sodium silicate as the silica source and chitosan (90% deacetylation) as the template. In the first step of the procedure, 0.8 g of chitosan was dissolved in 60 ml of 2% v/v acetic acid in water at room temperature. Consequently, 3.7 g of sodium silicate (based on 1 g of SiO₂) was slowly added to the chitosan solution that was being stirred and heated at 40 °C in a water bath. In order to simultaneously initiate the hydrolysis-condensation reaction and control the pH of mixtures in the range of 2–6, various amounts of 1 M HCl or 1 M NaOH were rapidly added into the mixture. After the reaction had continued for 24 h, the obtained gel was transferred to a Teflon-lined autoclave in which the hydrothermal aging was taken place at 100 °C for 24 h. The

products were filtered, dried at 120 °C for 3 h, and calcined in air at 800 °C for 5 h. The similar conditions were repeated without the use of the chitosan template.

3. Results and discussion

The elemental determination using X-ray fluorescence spectroscopy confirmed the high purity of porous silica products (99.7 wt.% SiO₂, 0.15 wt.% CaO, 0.07 wt.% Fe₂O₃ and other trace metals). As shown in Fig. 1, TGA patterns of silica/chitosan composites synthesized at different pH of mixtures exhibit a three-step weight loss at temperatures below 100 °C, between 100 and 200 °C and above 200 °C which are attributed to the desorption of the residual moisture, the evaporation of bound water molecules and the chitosan degradation, respectively. The amounts of chitosan in the silica/chitosan composites were increased with increasing pH of solutions. At pH 2, positive charges of chitosan were dominant whereas the charge of silicate was close to zero, resulting in a high degree of chitosan swelling and low crosslinking between chitosan and silicate. Therefore, the chitosan template was mainly removed during the washing stage. On the other hand, at pH 3–6, the protonation of chitosan was decreased meanwhile the charge of silicate was negative, so the stronger interactions between silicate species and chitosan were formed. As a result, greater amounts of chitosan were remained in the silica/chitosan composites and were removed during the calcination process. Similar trends of the degree of chitosan swelling were reported by Yan et al. [10] and Berger et al. [11], and the charge of silicate by Knoblich et al. [12] and Brinker et al. [13].

The N₂-sorption isotherms and pore size distributions of silica products prepared with and without the chitosan template at various pH of mixture are shown in Fig. 2(a) and (b), respectively. Without the chitosan template, type I isotherm was observed for the products synthesized at pH 2 (P-2), and type IV isotherm was observed for the products synthesized at pH 3 and 5 (P-3 and P-5), indicating the existences of microporous and mesoporous structures, respectively [14,15]. With the chitosan template, the characteristics of micro-meso and meso-macro porous materials of which indicated by the composite isotherms type I–IV (obtained at pH 2; C-2) and type IV–II (obtained at pH 3 and 5; C-3 and C-5) were found, respectively [14,16].

As shown in Fig. 2(b), the porous silicas synthesized with the template revealed two ranges of the BJH pore diameters at 4.3 and > 10 nm at pH 3,

Table 1

Physical properties of porous silicas prepared with and without the chitosan template at various pH of mixtures

Product ^a	Physical properties		
	<i>S</i> _{BET} (m ² /g)	<i>D</i> (nm)	<i>V</i> _t (cm ³ /g)
P-2*	783	3.4	0.51
P-2	43	3.4	0.05
P-3	467	4.3	0.54
P-4	433	3.8	0.44
P-5	345	7.8	0.78
P-6	235	12.4	0.95
C-2	588	3.8	0.65
C-3	489	4.3	1.08
C-4	627	3.4	0.95
C-5	380	7.7	1.36
C-6	366	14.1	1.70

^aPorous silica products were prepared with (C) and without (P) chitosan template at the calcination temperature of 800 °C, designated as C-*x* and P-*x* where *x* is the pH of mixture.

*The sample was calcined at 450 °C.

and 7.7 nm and >30 nm at pH 5. The porous silicas synthesized with the chitosan template had broader pore size distribution (PSD) than those synthesized of without the template. However, the opposite result was found with the product synthesized at pH 2 due to the sintering of silica and the collapsing of their porous structures during the calcination at 800°C (P-2). The result was confirmed by the much narrower PSD of the product calcined at 450°C (P-2*).

Details of product properties including BET surface area, pore diameter and pore volume are shown in Table 1. The mesopore diameter can be tuned from 3.4 to 14 nm by varying the pH of solution. The interparticle channels of the porous silica products synthesized without template were much easier to collapse. With the chitosan template, not only the products with higher surface area, but also larger total pore volume compared to those prepared without the template could be

clearly observed. Moreover, the existence of chitosan greatly improved the thermal stability of porous silica products.

Fig. 3(a), (c) and (e) show the TEM images of the template-free porous silica products synthesized at pH 2, 3 and 5, respectively. The products prepared without template are much denser than those prepared with the chitosan template (Fig. 3(b), (d) and (f)). Similar to the explanation concerning the BJH pore diameter, it can be clearly seen that the size of silica nanoparticles was increased with increasing the pH of mixture. Fig. 3(d) and (f) revealed the bimodal pore structure of silica products synthesized with the chitosan template at pH 3 and 5 which consisted of the wormhole-like mesopores and the macropores caused by the template removal during the calcination process.

The particle size and packing geometry greatly affect the porous structure of silica products. Without the chitosan template, the aggregate

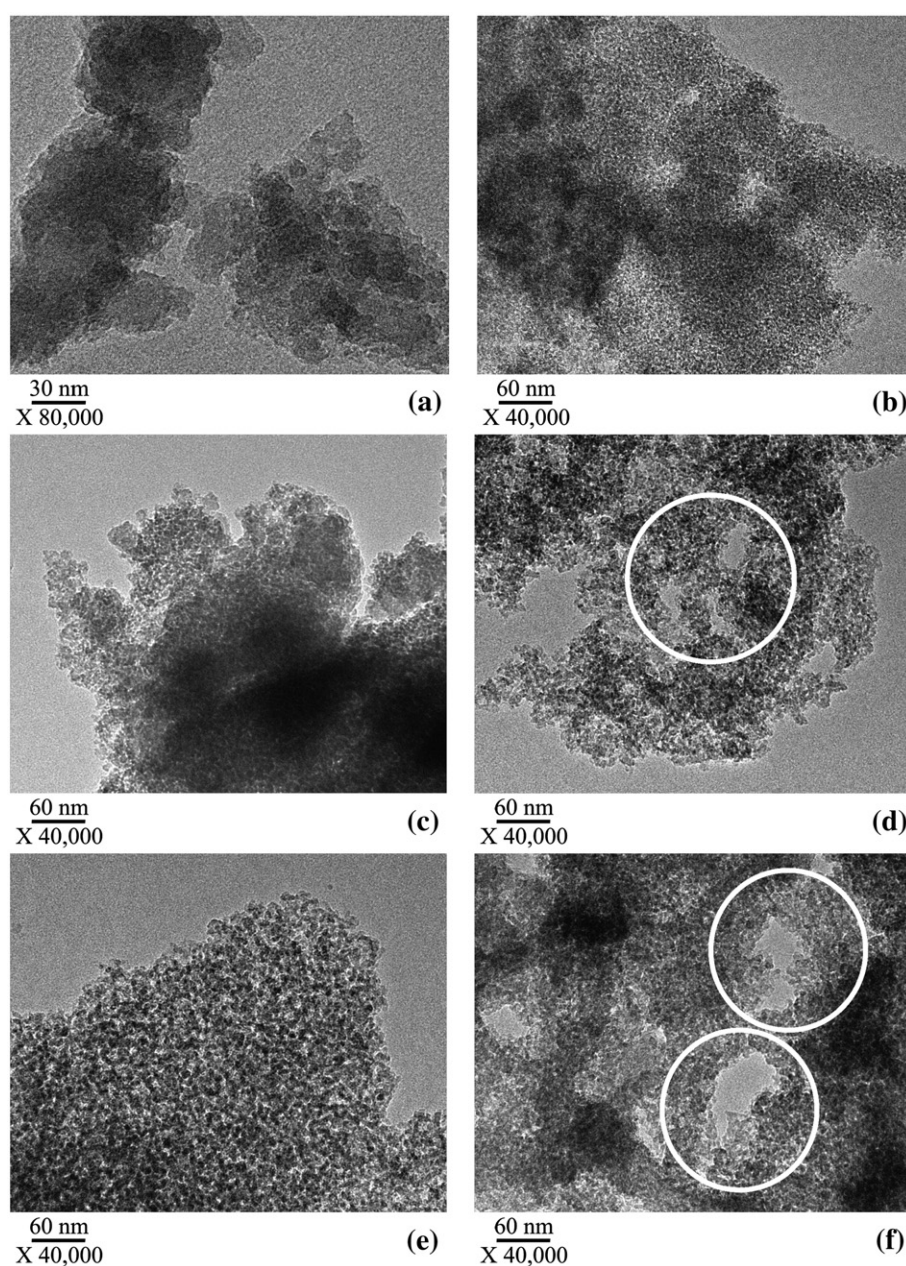


Fig. 3. TEM images of MPS products synthesized with (C) and without (P) chitosan template at various pH of mixtures, designated as C- x and P- x where x is the pH of mixture. (a) P-2, (b) C-2, (c) P-3, (d) C-3, (e) P-5 and (f) C-5.

spherical silica particles of very small size were obtained at pH 2 due to the relatively low solubility and low condensation rate of silica precursors [13,17]. The wormhole-like micropore of silica products were formed as the interparticle channels between each nonporous silica particles. When the pH of mixture was increased, the solubility and condensation rate gradually increased, whereas the hydrolysis rate approached a minimum at an approximately neutral pH [13]. Under this condition, the larger silica particles were obtained and therefore, the broader interparticle channels than those of the porous silica synthesized at pH 2 were observed, resulting in the mesoporosity of silica products.

With the chitosan template, the hierarchical porous materials including micro-meso and meso-macropores were obtained. At pH 2, high chitosan dispersion and low crosslinking between chitosan and silicate were occurred; accordingly the micro-meso porous silicas were formed. When the pH of mixture was increased, the structure of chitosan became shrinking, and the higher crosslinking between chitosan and silicate was then occurred, resulting in the meso-macro porous silicas.

4. Conclusions

Bimodal porous silica materials composed of wormhole-like mesopore formed by the loose agglomeration of silica nanoparticles, and macropore obtained from the removal of the chitosan template were successfully synthesized. The mesopore diameter can be modified by tuning the pH of mixtures. These porous silica products had greater thermal stability, higher specific surface area and larger total pore volume than those prepared without the template.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant

No. PHD/0012/2548), the Commission on Higher Education and the Thailand Research Fund (RMU-4880016), the Senior-TRF Scholar (Professor Dr. Jumras Limtrakul), the National Nanotechnology Center (NANOTEC-NSTDA) and the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI).

References

- [1] N. Ysubaki, Y. Zhang, S. Sun, H. Mori, Y. Yoneyama, X. Li, K. Fujimoto, *Catal. Commun.* 2 (2001) 311.
- [2] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yabuki, *J. Catal.* 200 (2001) 197.
- [3] Y. Kim, C. Kim, J. Yi, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2103.
- [4] J.J. Chiu, D.J. Pine, S.T. Bishop, B.F. Chmelka, *J. Catal.* 221 (2004) 400.
- [5] K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* 4 (1997) 67.
- [6] O. Sel, D. Kuang, M. Thommes, B. Smarsly, *Langmuir* 22 (2006) 2311.
- [7] K. Nakanishi, Y. Kobayashi, T. Amatani, K. Hirao, T. Kodaira, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3652.
- [8] J.H. Smått, S. Schunk, M. Lindén, *Chem. Mater.* 15 (2003) 2354.
- [9] M. Chareonpanich, T. Namto, P. Kongkachuichay, J. Limtrakul, *Fuel Process. Technol.* 85 (2004) 1623.
- [10] W.L. Yan, R. Bai, *Water Res.* 39 (2005) 688.
- [11] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57 (2004) 19.
- [12] B. Knoblich, Th. Gerber, *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001) 109.
- [13] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science*, Academic Press, 1990.
- [14] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [15] J. Yu, J.C. Yu, W. Ho, M.K.-P. Leung, B. Cheng, G. Zhang, X. Zhao, *Appl. Catal. A., Gen.* 255 (2003) 309.
- [16] S. Grund, A. Seifert, G. Baumann, W. Baumann, G. Marx, M. Kehr, S. Spange, *Microporous Mesoporous Mater.* 95 (2006) 206.
- [17] L. Chu, M.I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Microporous Mater.* 8 (1997) 207.

เอกสารแนบ- 3

Manuscript เรื่อง

T. Witoon, M. Chareonpanich^{*}, J. Limtrakul, “Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration”, *Colloids and Surfaces A* – submitted.

^{*} Corresponding author

Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration

Thongthai Witoon ^a, Metta Chareonpanich ^{a,b,*}, Jumras Limtrakul ^b

^a *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

^b *Center of Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

Abstract

In this study, the bimodal porous silicas were synthesized from rice husk ash derived sodium silicate by using chitosan as a template. The effects of pH of mixture and chitosan concentration on structural properties of chitosan-templated bimodal porous silica (CBPS) products were investigated by using N₂ sorption analysis, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Without the chitosan template, a random agglomeration of silica nanoparticles was formed, resulting in porous silica products with unimodal inter-particle pore channels. With the chitosan template, the bimodal pores consisting of smaller pore channels formed by similar agglomeration of silica nanoparticles, and the larger pores (macropore) caused by the chitosan removal during the calcination process were formed. With increasing the pH of mixture and the chitosan concentration, the greater amount of chitosan could incorporate into the silica framework due to the interaction between chitosan and silicate species and hence the amount of macropores was increased. The bimodal porous silica structure can precisely controlled by tuning pH value of mixture and chitosan concentration. The CBPS products showed greater thermal stability than the porous silica products prepared without the chitosan template.

* Corresponding author. Tel.: +66 2579 2083; Fax: +66 2561 4621.

E-mail address: fengmtc@ku.ac.th (M. Chareonpanich).

Keywords: Bimodal; Mesoporous silica; Rice husk ash; Chitosan concentration; pH of mixture; Sol-gel preparation

1. Introduction

The synthesis of porous inorganic materials with bimodal pore size distribution is of technical importance in the preparation of solid supports for heterogeneous catalysis [1–6]. According to the fact that the catalytic reaction can occur at active sites of the catalysts, therefore a high internal surface area of the porous catalysts or supports is of essential significance. This can be achieved by a large number of micropores within the sub-nanometer to nanometer size ranges. In addition, the pore connectivity and the presence of meso to macropores are considerably important parameters, as they provide the pathway framework to achieve a fast accessibility of molecules toward and away from the active sites on the surfaces of small pores. The bimodal porous silica structures with mesopores and macropores was applied as catalyst supports in many applications such as Fischer-Tropsch synthesis [3], cracking of cumene [7], and CO₂ reforming of methane [8]. Takahashi et al. [8] found that the bimodal porous silica could be appropriately used as the support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane as it showed outstanding catalytic activity and thermal stability.

The bimodal porous silica with well-controlled pore structure can be prepared via a sol-gel process through a phase-separation technique by using the addition of suitable organic templates [9–12]. Regarding this process, expensive raw materials, i.e. tetraethyl orthosilicate (TEOS) and organic surfactants are typically used as the silica source and the pore structure-directing agent (template), respectively [11–15]. In view of potentially industrial applications of these materials, the less-expensive and less toxic alternatives are became a challenging task.

Rice husk, an abundantly available waste in all rice producing countries, can be used as an excellent raw material for the production of the highly reactive amorphous silica under controlled conditions [16–18]. The amorphous silica with a high specific surface area could be prepared from rice husk by the heat treating at 700 °C in air and could easily dissolved in aqueous sodium hydroxide solution to form the sodium silicate solution [19,20]. Moreover, chitosan that is a low-cost nontoxic and renewable biomaterial was applied as the template in porous materials synthesis [21].

Ayers et al. [22] prepared chitosan/silica hybrid gels to improve the uniformity and dimensional stability of aerogels. Chang et al. investigated the effect of chitosan on different stages of the silica polymerization. They found that the addition of chitosan not only increased the rate of turbidity change, but also increased the rate of size enlargement of silica nanoparticles [23].

The result of our preliminary study [24] indicated that rice husk ash derived sodium silicate and chitosan show strong potentials for use as the natural silica source and the template for bimodal porous silica synthesis, respectively. In the present work, the effect of pH value of mixture and calcination temperature were extensively investigated by using nitrogen sorption technique, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and thermogravimetric analysis (TGA). The formation mechanism of the bimodal porous silica in the presence of chitosan was proposed. Moreover, we found that the mesopore diameter together with the amount of macropores could not be precisely controlled by using only the pH value of mixture. The novelty of the control of the CBPS structure by using pH value of mixture and chitosan concentration have been reported. The results were also investigated by using nitrogen sorption technique, SEM and TGA.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Sodium silicate ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$: 27 wt.% SiO_2 ; 4 wt.% NaOH) was prepared from rice husk by acid treatment with 1 M HCl at 100 °C for 2.5 h. After that, the treated rice husk was washed thoroughly with distilled water, dried at 120 °C and calcined in air at 600 °C for 1 h. The obtained residual ash (99.6 wt. % silica) was then dissolved in NaOH solution to obtain a desired composition of the sodium silicate solution [20].

2.2. Chitosan-templated bimodal porous silicas synthesis

In the first stage of the bimodal porous silicas synthesis process, the chitosan solution was prepared by dissolving 0.8 grams of 90% deacetylated chitosan in 60 ml of 2% v/v acetic acid in water. Then, the 3.7 grams of the sodium silicate solution (based on 1 gram of SiO_2) was slowly added into the chitosan solution and stirred at 40 °C for 5 min. After that, the hydrolysis-condensation reaction was initiated by quickly adding 1 M HCl solution. The hydrolysis-condensation reaction was carried

out at 40 °C for 24 h, and then the obtained gel was hydrothermally heated in the Teflon-lined autoclave at 100 °C for 24 h. The products were filtered, washed with distilled water, dried in air at 120 °C for 3 h, and calcined in air at 600 °C for 5 h to remove the organic template.

In order to investigate the effect of pH of mixture and role of the chitosan template, the hydrolysis-condensation reaction was initiated without and with the chitosan template in the pH range of 2–6. Furthermore, to examine the effect of chitosan concentration, the similar synthesis procedure was applied except that the amounts of chitosan were varied in the range of 0.5-1.6 grams.

2.3. *Characterization of porous silica products*

The BET surface area, pore volume, BJH pore diameter, and pore size distribution of the porous silica products were determined by N₂ physisorption using a Quantachrome Autosorb-1C instrument at -196 °C. Samples were degassed at 200 °C for 12 h before each measurement. The amount of chitosan in the silica/chitosan composite was investigated by using FTIR spectroscopy (Perkin Elmer System 2000 using KBr pellet) and simultaneous DSC-TGA analyzer in air at a heating rate of 10 °C/min. Pore structures of the products synthesized without and with the chitosan template were analyzed by using SEM (JEOL JSM-6301F with Au-coated, operated at 15 keV) and TEM (JEOL JEM-2010 microscope with the acceleration voltage of 120 kV). The samples were prepared by suspending the porous silica products in ethanol and followed by thermal evaporation of ethanol on a copper grid coated with a carbon film.

3. **Results and discussion**

3.1. *Effect of pH of mixture on structural properties of porous silica products*

The N₂-sorption isotherms and pore size distributions of the porous silica products synthesized without and with the chitosan template at various pH values are shown in Fig. 1. Without the chitosan template, the microporous silica of the type I isotherm was observed at pH 2 (Fig. 1a; P-2). The sorption isotherm changed to the type IV with H2 hysteresis loop for the products synthesized at pH 3-6 (P-3, P-4, P-5 and P-6), indicating the mesoporous structure [25]. Moreover, it can be clearly observed that the capillary condensation steps shifted to higher relative pressures

when increasing the pH values, due to the increase in the mean pore size of silica products.

Comparing to the products synthesized without the chitosan template, the characteristics of microporous-mesoporous materials confirmed by the type I-IV composite isotherms were found for the silica product synthesized with chitosan at pH 2 (Fig. 1b; C-2). For the products synthesized at pH values of 3-6 (C-3, C-4, C-5 and C-6), the isotherms exhibit two well-defined adsorption steps. The first adsorption step at the intermediate relative pressure ($0.5 > P/P_0 > 0.9$) was the characteristics of a type IV isotherm, representing the existence of the capillary condensation of nitrogen gas inside the inter-particle mesopores. Similar to the products synthesized without the chitosan template, the capillary condensation steps also shifted to a higher relative pressure when increasing the pH values. The second adsorption step at a high relative pressure ($P/P_0 > 0.9$) was the characteristics of a type II isotherm, corresponding to the adsorption of liquid nitrogen on the large inter-particle voids or macropores.

As shown in Fig. 1c, the template-free porous silicas exhibited the unimodal pore size distribution of which became broader as the pH values increased. The mean pore sizes gradually shifted from 3.4 to 12.4 nm when the pH values increased from 2 to 6. On the contrary, the porous silicas synthesized with the chitosan template show the bimodal pore size distribution (mesopore-macropore) at pH values higher than 2 (Fig. 1d). Compared to those of the template-free porous silicas, the first peaks of the chitosan-templated bimodal porous silicas (CBPS) were slightly shifted toward larger pore diameters at lower pH values, while they were greatly shifted at higher pH values. This may be caused by the interaction between the chitosan template and silicate species.

The BET surface area, BJH pore diameter and pore volume of the porous silica products prepared without and with the chitosan template at various pH values are shown in Table 1. Without the chitosan template, the BJH pore diameter and pore volume of the porous silica products were increased with increasing pH values while the BET surface area was gradually decreased, except that of the pH 2. With the chitosan template, the similar trend of the BET surface area was observed, however the markedly larger BJH pore diameter and higher total pore volume compared to those prepared without template were obtained (approximately 21-40% and 74-80%, respectively at pH 5-6).

The effect of calcination temperature on the physical properties of porous silica is also given in Table 1. The BET surface area and total pore volume of all porous silica products were decreased with increasing the calcination temperature, especially porous silica synthesized without chitosan at pH 2 (P-2). The BET surface area and the total pore volume of P-2 decreased from 620 to 43 m²/g and 0.47 to 0.05 cm³/g, respectively. The isotherm of P-2 (Fig. 1a) indicated that the structure of P-2 mainly composed of micropores. The aggregation of silica nanoparticles of P-2 was clearly seen and therefore, the sintering and collapsing of their structure could be easily occurred after calcination at 800 °C. On the other hand, the isotherm of C-2 (Fig. 1b) was composite isotherms between micropores and mesopores. The mesopore channels could provide the broader distance between silica nanoparticles which could reduce the effect of sintering. According to this occurrence, the greater thermal stability of the CBPS products at other pH values can be similarly explained.

SEM micrographs of the products prepared without the chitosan template at pH 2, 3 and 5 are shown in Figs. 2a-2c, respectively. The silica xerogels with dense surface caused by an agglomeration of fine silica nanoparticles were formed, and these nanoparticles became larger when the pH value of mixture was increased. The porous silica products with different morphologies were obtained when synthesized with the chitosan template at various pH values (Figs. 2d-2h). At pH 2, two different structures including the densely packed (Fig. 2d, circle) and the loosely packed aggregates of silica nanoparticles (Fig. 2d) were found. At pH 3, the macroporosity was slightly formed as the inter-particle voids of silica nanoparticle clusters (Fig. 2e). The bimodal pores of interconnected nanoparticles clusters and macropores were entirely formed in the pH range of 4-6 (Figs. 2f-2h). The primary cluster size (smaller than 1 micron) was constantly decreased with increasing the pH values. This observation revealed that the greater amount of the chitosan template could incorporate into the silica framework at higher pH values; this result was also confirmed by the TGA and FTIR analyses to be shown in the next section.

TEM images of the porous silica products synthesized at pH 2-6 are shown in Fig. 3. Similar to the results of the pore size distribution (Figs. 1c and 1d) and BJH pore diameter (Table 1), the mean pore size of the products was increased with increasing the pH values. Without the chitosan template, the interparticle, connected wormhole-like mesoporous structures formed by an agglomeration of silica nanoparticles were observed (Figs. 3a-3e). With the chitosan template, the uniform

wormhole-like, unimodal mesoporous silica was synthesized at pH 2 (Fig. 3f), while the bimodal porous silicas which consisted of the wormhole-like mesopores formed by the primary agglomeration of silica nanoparticles and the macropores resulting from the secondary cluster-cluster agglomeration were synthesized at pH 3-6 (Figs. 3g-3l). It was clearly observed that the silica cluster sizes decreased while the amount of macropores increased when increasing the pH values from 3-6.

3.2. Incorporation of chitosan template into porous silica products synthesized at various pH values of mixtures

As mentioned in the previous section, the existence of the chitosan template during the formation of silica framework had significant effect on the structural properties of porous silica products. The chitosan templates were incorporated into the silica framework during the hydrolysis-condensation reaction of the sodium silicate solution. It was also clearly observed that pH values played major roles in the incorporation and the distribution of the chitosan template in the silica framework. In order to confirm the existence of chitosan in the porous silica products, TGA and FTIR techniques were applied.

As shown in Fig. 4, the TGA patterns of silica/chitosan composites synthesized at different pH values illustrated a three-step weight loss at temperatures below 100 °C, between 100 and 200 °C and above 200 °C; these could be ascribed to the residual moisture desorption, evaporation of bound water molecules, and chitosan degradation, respectively. The great differences in weight losses of silica/chitosan composites caused by the chitosan degradation during the calcination process were found. At pH 2 (C-2), the charge of silicate species was close to zero whereas the positive charge of chitosan was dominant, resulting in a high degree of chitosan swelling and low cross-linking between chitosan and silicate species. Therefore, the chitosan template was primarily removed during the washing stage. At higher pH values (C-3 to C-6), the positive charge of chitosan was gradually weakened whereas the charge of silicate was negative; consequently the stronger interactions between chitosan and silicate species were formed. As a result, greater amounts of chitosan remained in the silica/chitosan composites of which were removed during the calcination process. Similar results of the degree of chitosan swelling and silicate interaction were reported by Berger et al. [26], and Brinker et al. [27] and Knoblich et al. [28], respectively.

Fig. 5 shows the FTIR spectra of the as-synthesized silica/chitosan composites prepared from different pH values of mixtures. The strong absorption band around 1100 cm^{-1} and small bands around 780 and 460 cm^{-1} represented the characteristics of Si-O-Si groups [29,30]. The small vibration band at 960 cm^{-1} revealed the existence of Si-OH [31]. The intensity of this Si-OH band was constantly decreased with increasing the pH value; this was due to the formation of hydrogen bonds between silanol groups of silica framework, and amide- and oxy-groups of the chitosan template when increasing pH values of mixtures [32]. In addition, two small absorption bands at 2880 and 1420 cm^{-1} represented the characteristics of the symmetric stretching and bending of CH_2 bonding, respectively. These absorption bands were attributed to the alkyl chains of the chitosan template. The increase in the intensity of these peaks confirmed that the greater amounts of the chitosan templates were remained in the obtained products while increasing the pH values, which is consistent with the results of the thermal analysis.

3.3. Formation mechanism of porous silica products synthesized without and with chitosan at various pH values of mixtures

The proposed formation mechanisms of the porous silica products synthesized without and with chitosan template are shown in Fig. 6. Without the chitosan template, silica sols are formed as the result of the hydrolysis-condensation reaction of the sodium silicate solution. After that, these sols are stick together in such a way as to form a framework of silica gels when the attractive dispersion forces are greater than the repulsive forces. During the drying process, pore liquids are removed; resulting in the shrinkage of the gel framework and silica xerogel is formed. The particle size, which depended on the pH of mixture, and packing geometry greatly affect the porous structure of silica products. The aggregate silica particles of very small size are obtained at pH 2 due to the relatively low solubility and condensation rate of silica precursors [27,33,34]. The wormhole-like micropores of silica products are formed as the interparticle channels between each nonporous silica particles. When the pH of mixture is increased, the solubility and condensation rate are gradually increased, whereas the hydrolysis rate approaches a minimum at an approximately neutral pH [27,34]. Under this condition, the larger silica particles are formed and therefore, the larger interparticle channels than those of the porous silica synthesized at pH 2 are obtained, resulting in the mesoporosity of silica products.

With the chitosan template, the conformation of chitosan chains in the aqueous solution strongly depends on the pH of mixture [26]. At low pH, chitosan chains are dispersed by an electric repulsion according to the high protonation of their amino-groups. After adding the sodium silicate solution into the chitosan solution, similar to that of the template-free porous silica preparation, silica sols and then silica gels are formed in sequence. Under this condition, the weak interactions between chitosan and silica species are observed due to high positive charges of chitosan and nearly zero charges of silicate species. As a result, chitosan chains mainly exclude from silica nanoparticles rather than incorporating into the silica framework. Therefore, the chitosan template is easily removed during the washing stage; accordingly the CBPS products consisted of micropores and mesopores are formed.

When the pH of mixture is increased, the protonation of chitosan is decreased meanwhile the charge of silicate is negative. The chitosan structure becomes aggregate and stronger interactions between chitosan and silica species are formed, resulting in the more chitosan incorporating into the silica framework and remaining after the washing stage. After the calcination process, the CBPS products consisted of mesopores caused by the agglomeration of the silica nanoparticles and macropores caused by the template removal are formed.

From the above results, the macropores can be formed at pH higher than 2. The mesopore diameter and the amount of macropores were increased with increasing the pH of mixture. However, in order to obtain the porous silica products with larger amounts of macropores while small mesopore diameters can be maintained at low pH of mixture, this limitation can be overcome by the manipulating the chitosan concentration.

3.4. Effect of chitosan concentration on structural properties of porous silica products

The isotherms and pore size distribution of the CBPS products synthesized at pH 3 and pH 5 are shown in Fig. 7. The isotherms of the CBPS products (Fig. 7a and 7c) revealed the composite isotherms consisted of type II and IV, indicating macroporous and mesoporous structures, respectively. It could be observed that the type II isotherm gradually appeared when the chitosan concentration was increased. The pore size distributions of the CBPS samples in each pH value were quite similar (Fig. 7b and 7d); however the amount of macropores was higher when increasing the

chitosan concentration. Physical properties of the bimodal porous silica products prepared with different chitosan concentrations are presented in Table 2. The BET surface areas of the CBPS products were slightly decreased with increasing the chitosan concentration, while the total pore volume was steeply increased.

Fig. 8 shows the scanning electron micrographs of the bimodal porous silica products prepared with different chitosan concentrations at pH 5. It was found that the size of the clusters, formed by the agglomeration of primary silica nanoparticles (2-12 nm), decreased with the increasing of the chitosan concentration. This observation is similar to the result of increasing the pH values of the mixture (section 3.1; Figs. 2d-2h), indicating the large amount of chitosan incorporating into the silica framework. The thermal analysis was then performed in order to confirm this observation.

3.5. Incorporation of the chitosan template into porous silica products synthesized at various chitosan concentrations

The amount of residual chitosan in silica/chitosan composites remaining after washing with distilled water was determined as the weight loss of the sample during thermogravimetric analysis at the temperature above 200 °C (Fig. 9). It was found that weight losses of silica/chitosan composites increased from 11.1 % to 11.4 with the chitosan concentrations of 0.5 and 0.8 grams, respectively, and significantly increased to 21.1% with the chitosan concentration of 1.5 grams, according to the largest macroporosity which can also be observed by N₂-sorption measurement (Fig. 7 and Table 2).

It was clearly indicated that the amount of macropores could be tuned by varying the chitosan concentration. At pH 3, the positive charge of chitosan was quite strong. However, the increase of the chitosan concentration strongly promoted the aggregation of chitosan clusters. As a result, chitosan was extensively incorporated into the silica framework and the larger macropore amounts were then obtained. The effect of chitosan concentration in the silica aerogel synthesis was also investigated by Hu et al. [35] using small angle neutron scattering (SANS) and transmission electron microscopy (TEM). With increasing the chitosan concentration, the fractal dimension decreased and the cut-off-length increased, resulting in more open aerogel structure and the increase of the inter-particle correlation. However, it should be noted that there was a limit of chitosan soluble in the mixture and the strong chitosan

gel could be formed when an excessive amount of chitosan was added into the mixture. After addition of the sodium silicate solution, it could not be substantially homogeneously mixed with the strong chitosan gel and the bimodal porous silica was rarely synthesized at this condition.

4. Conclusions

The bimodal porous silicas structure can be precisely controlled by tuning pH value and chitosan concentration. The pH of mixture showed dual effects on the porous silica structure including the size of mesopores and the formation of macropores. With increasing the pH of mixture, the size of mesopores was increased, whereas macropores could be formed when the greater amount of chitosan incorporating into the silica framework. Moreover, the amount of macropores can be controlled by varying the chitosan concentration.

Acknowledgements

This work has partially been supported by the Commission on Higher Education and the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee (RMU-4880016, PHD/0012/2548), the Senior-TRF Scholar (Professor Dr. Jumras Limtrakul), the National Nanotechnology Center through its National Nanoscience Consortium, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials.

References

- [1] B. Lebeau, J. Parmentier, M. Soulard, C. Fowler, R. Zana, C. Vix-Guterl, J. Patarin, C. R. Chimie 8 (2005) 334.
- [2] N. Tsubaki, Y. Zhang, S. Sun, H. Mori, Y. Yoneyama, X. Li, K. Fujimoto, Catal. Commun. 2 (2001) 311.
- [3] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yabuki, J. Catal. 200 (2001) 197.
- [4] Y. Kim, C. Kim, J. Yi, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 2103.
- [5] J.J. Chiu, D.J. Pine, S.T. Bishop, B.F. Chmelka, J. Catal. 221 (2004) 400.
- [6] A.-H. Lu, F. Schüth, C.R. Chimie 8 (2005) 353.
- [7] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, M. Koubata, Appl. Catal. A Gen. 284 (2005) 247.
- [8] R. Takahashi, S. Sato, S. Tomiyama, T. Ohashi, N. Nakamura, Micropor. Mesopor. Mater. 98 (2007) 107.
- [9] K. Nakanishi, J. Porous Mater. 4 (1997) 67.
- [10] S.V. Patwardhan, S.J. Clarson, C.C. Perry. Chem. Commun. (2005) 1113.
- [11] D. Belton, S.V. Patwardhan, C.C. Perry. J. Mater. Chem. 15 (2005) 4629.
- [12] L. Huerta, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, R. Martínez-Mañez, M.D. Marcos, D. Beltrán, P. Amorós. Solid State Sci. 8 (2006) 940.
- [13] S.R. Zhai, C.S. Ha, Micropor. Mesopor. Mater. 102 (2007) 212.
- [14] Z. Wu, Q. Hu, J. Pang, H.P. Jakobsen, D. Yu, Y. Lu, Micropor. Mesopor. Mater. 85 (2005) 305.
- [15] H. Kim, C.K. Shin, C.H. Ahn, G.J. Kim, J. Porous Mater. 13 (2006) 201.
- [16] K. Kamiya, A. Oka, H. Nasu, J. Sol-Gel Sci. Technol. 19 (2000) 495.
- [17] K.G. Mansaray, A.E. Ghaly, Biomass Bioenerg. 17 (1999) 19.
- [18] V.P. Della, I. Kuhn, D. Hotza, Mater. Lett. 57 (2002) 818.
- [19] S.R. Kamath, A. Proctor, Cereal Chem. 75 (1998) 484.
- [20] M. Chareonpanich, T. Namto, P. Kongkachuichay, J. Limtrakul, Fuel Process Technol. 85 (2004) 1623.
- [21] V. Pedroni, P.C. Schulz, M.E. Gschaidner de Ferreira, M.A. Morini, Colloid Polym. Sci. 278 (2000) 964.
- [22] M.R. Ayers, A.J. Hunt, J. Non-Cryst. Solids 285 (2001) 123.
- [23] J.S. Chang, Z.L. Kong, D.F. Hwang, K.L.B. Chang, Chem. Mater. 18 (2006) 702.

- [24] T. Witoon, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1476.
- [25] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [26] J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, N.A. Peppas, R. Gurny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57 (2004) 19.
- [27] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*. Academic Press. 1990.
- [28] B. Knoblich, Th. Gerber, *J. Non-Cryst. Solids* 283 (2001) 109.
- [29] S. Zheng, L. Gao, J. Guo, *Mater. Chem. Phys.* 71 (2001) 174.
- [30] I.K. Battisha, H.H. Afify, Y. Badr, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 25 (2002) 5.
- [31] M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen and M.N. Ahmad, *Water Res* 39 (2005) 922.
- [32] S.Sh. Rashidova, D.Sh. Shakarova, O.N. Ruzimuradov, D.T. Satubaldieva, S.V. Zalyalieva, O.A. Shpigun, V.P. Varlamov, B.D. Kabulov, *J. Chromatogr. B* 800 (2004) 49.
- [33] L. Chu, M.I. Tekedor-Tejedor, M.A. Anderson, *Microporous Mater.* 8 (1997) 207.
- [34] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Nitrogen sorption isotherms (a and b) and pore-size distributions (c and d) of porous silica products synthesized without (P) and with chitosan template (C) at various pH values, designated as P-x and C-x where x is the pH value.

Fig. 2. SEM micrographs of porous silica products synthesized without (P) and with chitosan template (C) at various pH values. (a) P-2, (b) P-3, (c) P-5, (d) C-2, (e) C-3, (f) C-4, (g) C-5, (h) C-6.

Fig. 3. TEM micrographs of porous silica products synthesized without (P) and with chitosan template (C) at various pH values. (a) P-2, (b) P-3, (c) P-4, (d) P-5, (e) P-6, (f) C-2, (g) C-3, (h) C-3, (i) C-4, (j) C-5, (k) C-5 and (l) C-6.

Fig. 4. TGA curves of silica/chitosan composites synthesized at pH 2-6.

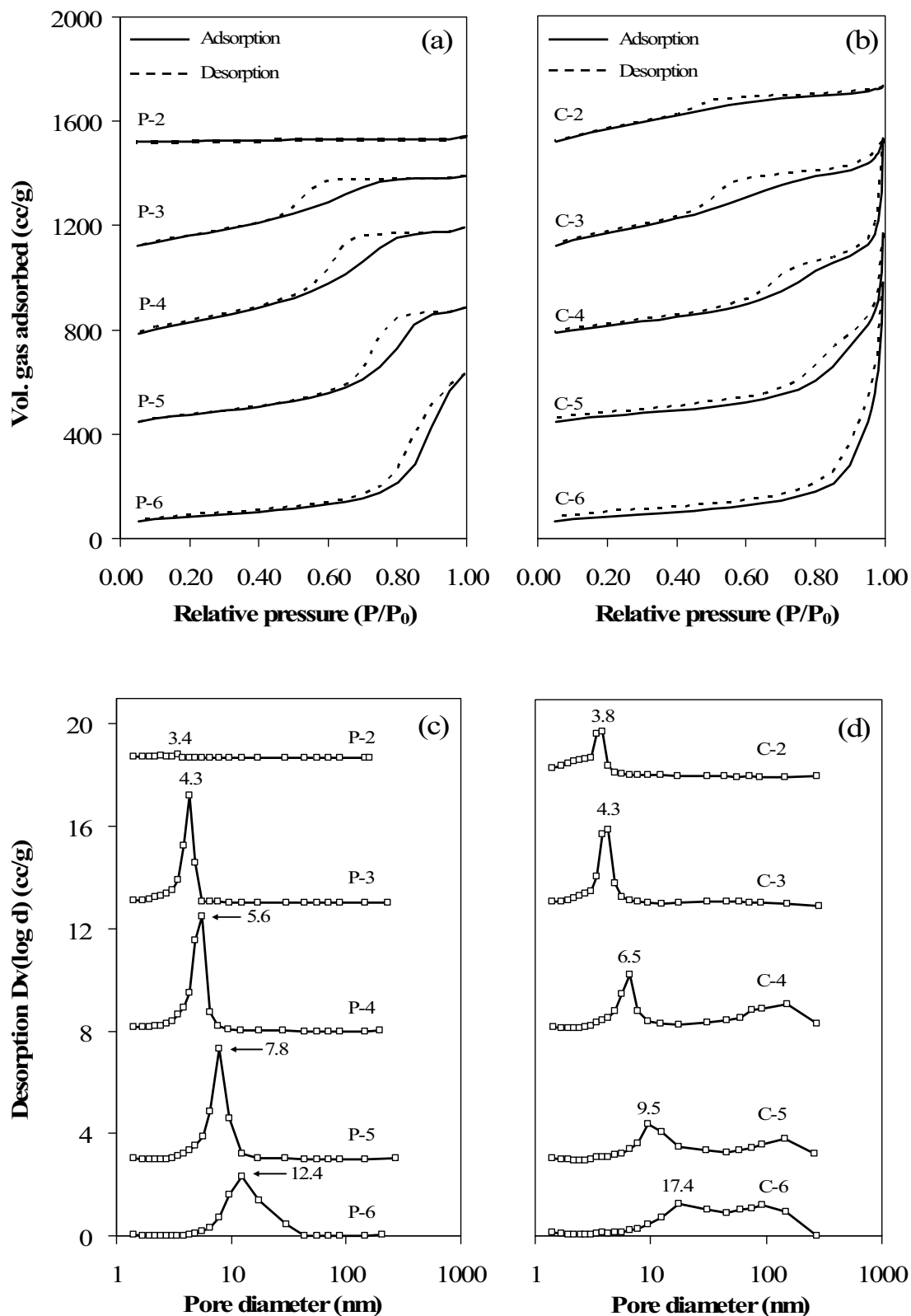
Fig. 5. FTIR spectra of silica/chitosan composites synthesized at pH 2-6.

Fig. 6. Schematic illustration of the formation of porous silica products synthesized without and with chitosan template at various pH values.

Fig. 7. Nitrogen sorption isotherms (a) and pore-size distribution (b) of porous silica products synthesized with different chitosan concentrations, designated as C-x_y where x is the pH value and y is the amount (in grams) of chitosan.

Fig. 8. SEM micrographs of porous silica products synthesized with different chitosan concentrations. (a) C-5_0.5 and (b) C-5_1.6.

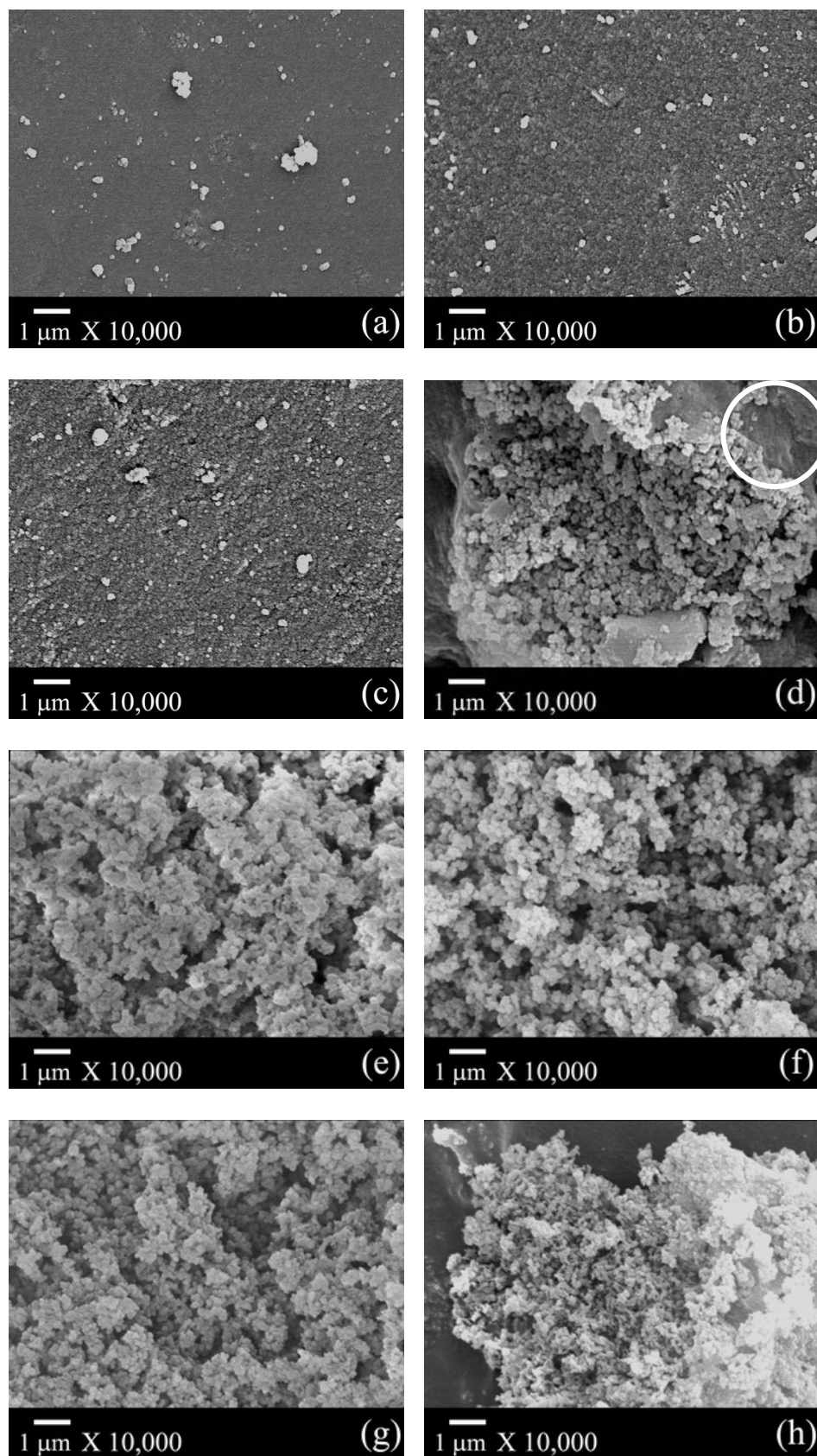
Fig. 9. TGA curves of silica/chitosan composites synthesized with different chitosan concentrations.



Title of the paper: A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

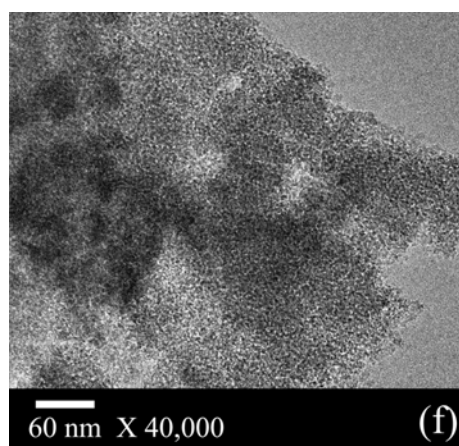
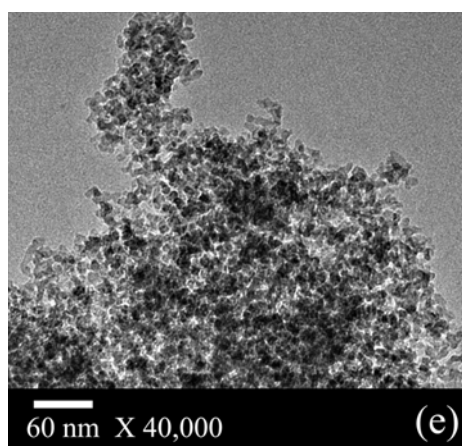
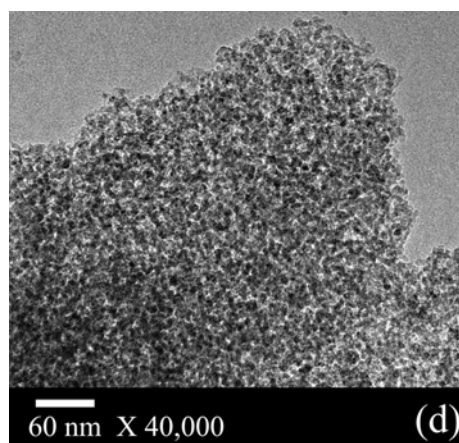
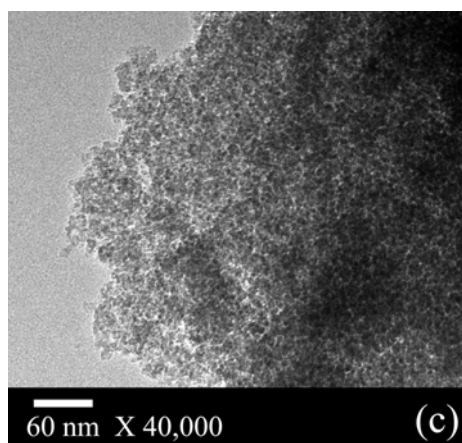
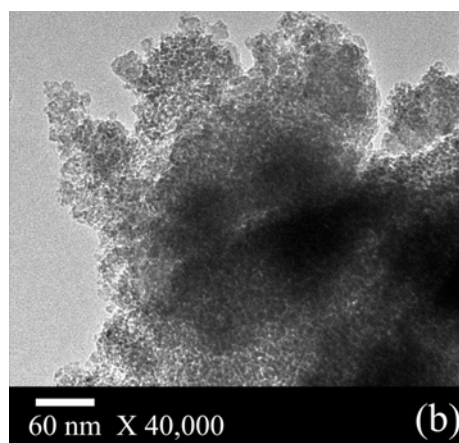
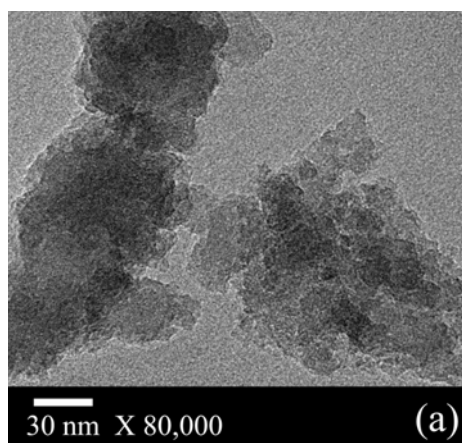
Figure number: 1

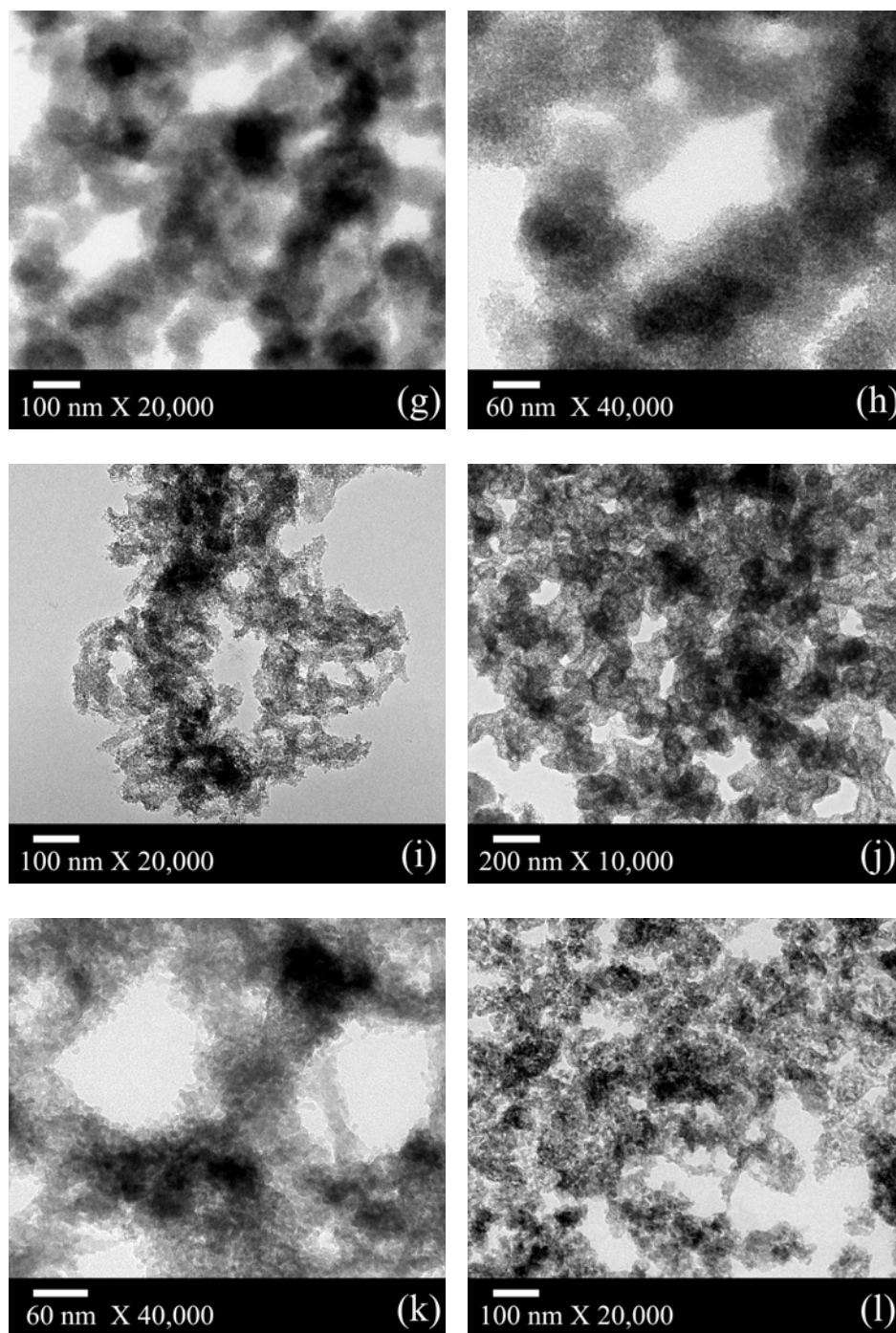


Title of the paper: Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

Figure number: 2

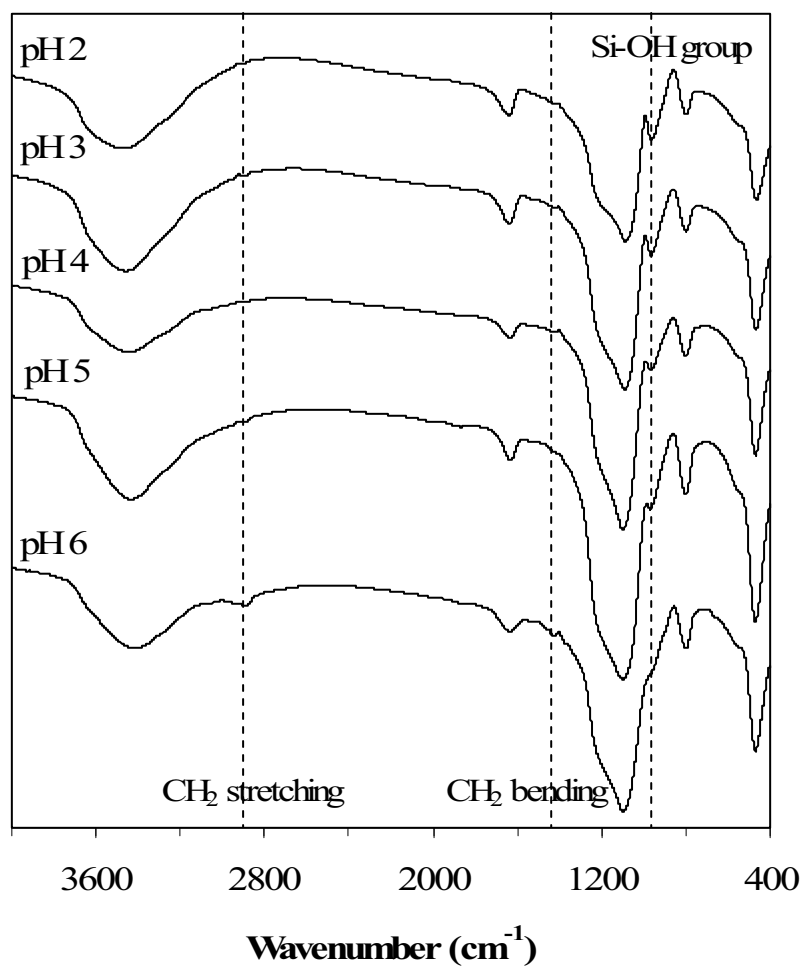




Title of the paper: Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

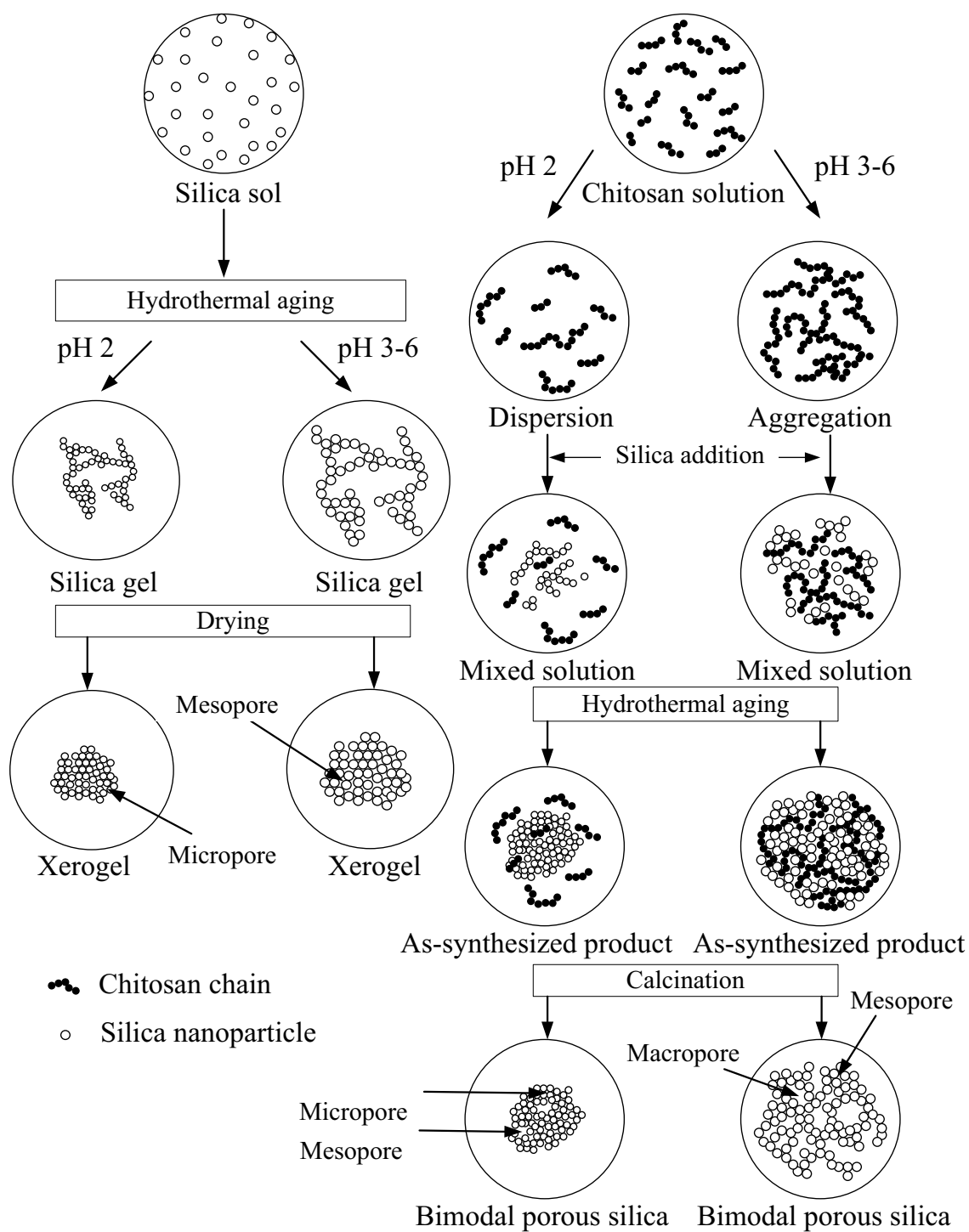
Figure number: 3



Title of the paper: Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

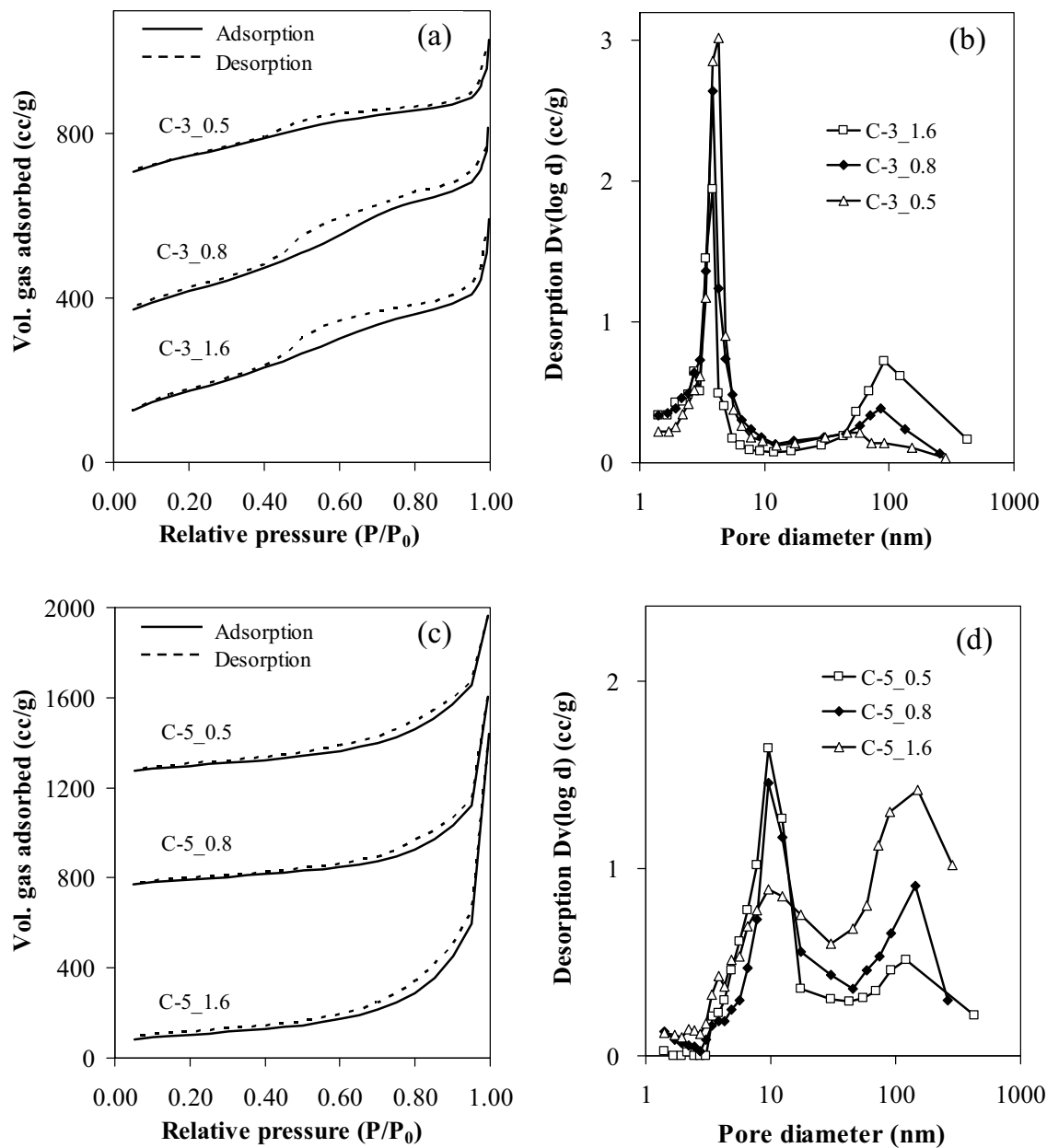
Figure number: 5



Title of the paper: Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

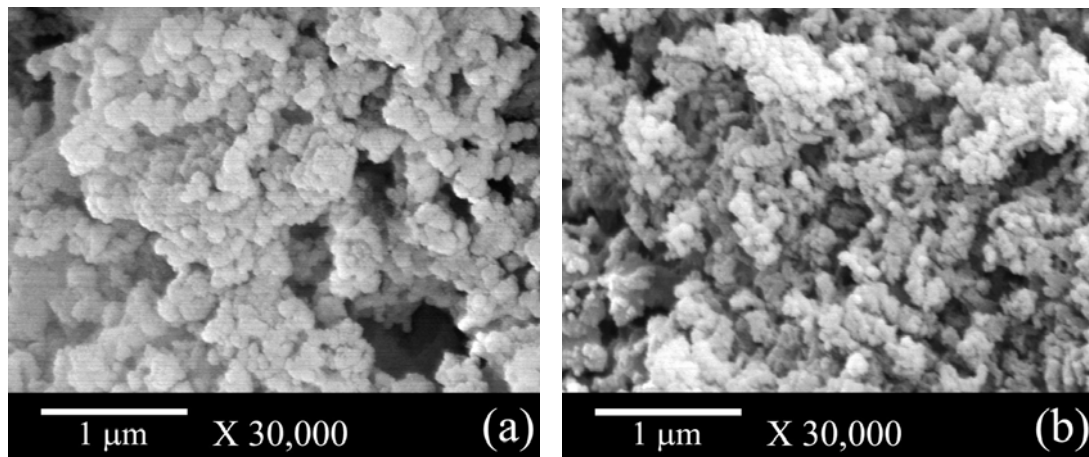
Figure number: 6



Title of the paper: Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

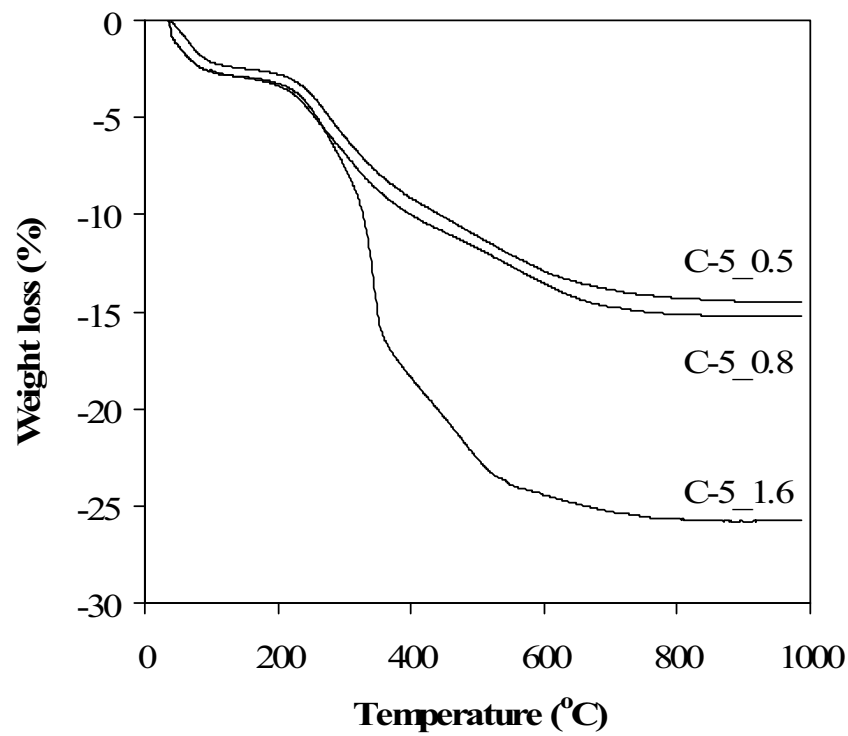
Figure number: 7



Title of the paper: Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

Figure number: 8



Title of the paper: Control of bimodal porous structure of chitosan-templated rice husk ash derived silica using pH of mixture and chitosan concentration

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

Figure number: 9

Table 1

Physical properties of porous silica products prepared without and with the chitosan template at various pH values of mixture

Product ^a	S _{BET} (m ² /g)		D ^d (nm)		V _t (cm ³ /g)	
	600°C ^b	800 °C ^c	600°C ^b	800 °C ^c	600°C ^b	800 °C ^c
P-2	620	43	3.4	3.4	0.47	0.05
P-3	630	467	4.3	4.3	0.58	0.54
P-4	611	410	5.6	5.6	0.82	0.65
P-5	400	325	7.8	7.8	1.01	0.78
P-6	-	235	-	12.4	-	0.95
C-2	668	588	3.8	3.8	0.58	0.65
C-3	602	489	4.3	4.3	1.08	0.98
C-4	489	421	6.5	6.5	1.29	1.09
C-5	350	330	9.5	9.5	1.36	1.23
C-6	-	220	-	17.5	-	1.56

^a The porous silica products were prepared without (P) and with (C) chitosan template at various pH values of mixtures, designated as P-x and C-x, where x is the pH value of mixture.

^b The samples was calcined at 600 °C

^c The samples was calcined at 800 °C

^d Measured by the BJH desorption method in the range of mesopores.

Table 2

Effect of chitosan concentration on physical properties of chitosan-templated bimodal porous silica products

Product	Physical properties		
	S_{BET} (m ² /g)	D ^a (nm)	V _t (cm ³ /g)
C-3_0.5	620	4.3	0.92
C-3_0.8	602	4.3	1.08
C-3_1.6	540	4.3	1.24
C-5_0.5	340	9.5	1.18
C-5_0.8	330	9.5	1.36
C-5_1.6	318	9.5	2.23

^a Measured by BJH desorption method in the range of mesopores.

เอกสารแนบ- 4

Manuscript เรื่อง

T. Witoon, M. Chareonpanich^{*}, J. Limtrakul, “A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis”, *Catalysis Today* – in preparation.

^{*} Corresponding author

A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis

Thongthai Witoon ^a, Metta Chareonpanich ^{a,b,*}, Jumras Limtrakul ^{b,c}

^a *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

^b *Center of Nanotechnology, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

^c *Department of Chemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

Abstract

In the present study, the catalytic behaviors of monomodal and bimodal porous silica-supported cobalt catalysts via Fischer-Tropsch synthesis were investigated. The catalysts were characterized by N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the larger cobalt particle size, the easier decomposition of cobalt nitrate and the dense agglomeration of cobalt particles were found for the bimodal porous silica-supported cobalt catalysts at the same small pore size. Base on the reaction study, it revealed that the presence of large pore in bimodal porous silica supports resulted in decreased activities dramatically. However, longer chain hydrocarbons, lower methane and carbon dioxide selectivity could be obtained substantially with using the bimodal porous silica as the support.

* Corresponding author. Tel.: +66 2579 2083; Fax: +66 2561 4621.

E-mail address: fengmtc@ku.ac.th (M. Chareonpanich)

Keyword: Bimodal porous silica; Fischer-Tropsch synthesis; Pore size

1. Introduction

The Fischer-Tropsch (FT) synthesis involves the conversion of synthesis gas (CO/H₂), which can be produced from coal, natural gas, petroleum coke and any other carbonaceous materials, into high quality and environmentally clean transportation fuels [1]. Cobalt based catalysts are widely applied for FT synthesis because of its high activity, low water-gas shift activity and high C₅₊ selectivity [2,3]. Silica is

commonly used as the support material due to its high surface area and its inertness [4]. The chemical and textural properties of the supported cobalt catalysts have significant influence on catalytic activity and product selectivity [5-7].

The support materials are usually in the form of fine powders with particle sizes of 0.5-10 μm which become practical drawbacks to their use in the industrial processes, including separation handling for liquid-phase reactions or large pressure drops for gas phase reaction. Therefore, fine powders system is generally compressed in the form of macroscopic beads or pellets [8,9]. In these various macroscopic forms, however, diffusive resistances to mass transport can be significant problem, particularly when large pellet size, fast chemical reactions, or slowly diffusing molecular species are present. Iglesia et al. [10] reported the effect of pellet size on the activity and selectivity with Co/SiO₂ catalyst. For the range of catalyst diameter from 130 μm to 1.5 mm, the largest pellet size (1.5 mm) provided the maximal methane and carbon dioxide selectivity and minimal C₅₊ selectivity. In practicable process, the increase of the mean pore size and the decrease of the catalyst pellet size can be mitigated the diffusion resistance, however, resulting in the reductional overall surface area per unit mass of catalyst or reintroduce pressure drop, respectively.

To overcome this limitation has been the objective of a diversity of alternative ways to design the support with pore sizes on two independently adjustable length scales, one in the micrometer range to enhance mass transport and the other in the nanometer range to maintain high surface area. Hierarchically structured porous materials such as these, comprised of an interconnected macroporous inorganic framework structure with mesoporous walls, are expected to be especially desirable for promoting catalytic reactions that involve large molecular species. The effect of bimodal porous materials were extensively studied in liquid phase FT synthesis [11-13], liquid phase Friedel-Crafts alkylation reaction [14,15], liquid phase hydrogenation of 2-butenol [16] and vapor phase cracking of cumene [17]. However, the physical and chemical properties of bimodal porous silica supported cobalt catalysts have been reported only a few literatures and their catalytic performance have not been investigated for fixed bed FT synthesis.

In our latest work, we were successfully synthesized the bimodal porous silica with controlled pore structure [18]. The small pore sizes could be varied in the range of 3-12 nm while the large pore size (macropore) was about 100-200 nm. In this work, we focused on the investigation of the effect of bimodal porous silica support

and the structural properties of cobalt species on the catalytic behavior in FT synthesis. The results were compared with monomodal porous silica supported cobalt catalysts. Nitrogen physisorption, X-ray diffraction (XRD), H_2 chemisorption, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and differential thermal analysis (TGA-DSC-DTA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the properties of catalysts. In order to investigate the deactivation of catalysts caused by the carbon deposition, the used catalysts were examined using XRD and TGA-DTA.

2. Experimental

2.1. Catalyst preparation

The monomodal and bimodal porous silica with different pore sizes were performed according to our recent report [18]. All porous silicas were characterized using nitrogen physisorption and the results were given in Table 1. The monomodal and bimodal porous silica supports were designed as MS-X and BS-X, respectively where X was the order of the pore sizes of the supports.

Series of Co/MS-X and Co/BS-X catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method. The calcined MS-X and BS-X were impregnated with the appropriate $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ solution. The cobalt loading was approximately 20 % by weight of catalyst. The catalysts were dried at 120 °C for 12 h and were calcined in air at 400 °C for 6 h.

2.2 Catalyst characterization

2.2.1 Scanning electron microscopy

SEM (JEOL JSM-6301F with Au-coated operated at 15 keV) was used to observe the morphologies of monomodal and bimodal porous silica supports.

2.2.2. Surface area, pore size distribution and pore volume

The specific surface area, pore volume, BJH pore diameter, and pore size distribution of the porous silica products were determined by N_2 physisorption using a Quantachrome Autosorb-1C instrument at -196 °C. Samples were degassed at 200 °C for 12 h before each measurement. The pore size distribution and pore volume were determined by BJH method and the specific surface area was estimated by BET method.

2.2.3 X-ray powder diffraction

X-ray powder diffraction measurement was performed at room temperature in a Phillips powder diffractometer with monochromatized Cu K α radiation. The scan was ranged from 10° to 80° with 0.1 ° steps. Cobalt phases were detected by comparing the diffraction patterns with those in the standard powder XRD file compiled by the joint committee on powder diffraction standards (JCPDS) published by the International Center for Diffraction Data. Co₃O₄ crystallite diameters were calculated using the Scherrer equation from the most intense Co₃O₄ peak at $2\theta = 36.9^\circ$.

$$d = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta} \times \frac{180^\circ}{\pi}$$

where d is the mean crystallite diameter, λ is the X-ray wave length (1.54056 Å), and B is the full width half maximum (FWHM) of the Co₃O₄ diffraction peak.

2.2.4. Thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry

The cobalt catalysts and used catalysts were investigated using the simultaneous DSC-TGA and DTA-TGA analyzer, respectively in air at a heating rate of 5 °C/min. The samples weight was between 20 and 25 mg.

2.2.5. Hydrogen chemisorption

Hydrogen adsorption isotherms were recorded on a Autosorb 1, Quantachrome at 100 °C. The samples were evacuated at 120 °C for 3 h, and then reduced in situ in flowing hydrogen at 400 °C for 6 h. After reduction, the samples were evacuated for 2 hr at 400 °C to remove any residual H₂, and then were cooled to 100 °C for analyses. The adsorption isotherm was recorded in the pressure interval ranging from 50 to 750 mm Hg. The number of exposed metal atoms on the surface was calculated by extrapolating the total adsorption isotherm to zero pressure. Furthermore, in order to calculate the dispersion, it was assumed that two cobalt surface atoms are covered by one hydrogen molecule [19].

2.2.6. Transmission electron microscopy

The structures of cobalt particle on monomodal and bimodal supports were revealed by transmission electron microscopy (JEOL JEM-2010 microscope with the acceleration voltage of 120 kV). The samples were prepared by suspending the in ethanol and followed by thermal evaporation of ethanol on a copper grid coated with a carbon film.

2.3. Fischer-Tropsch synthesis

Fischer-Tropsch synthesis was performed in a fixed bed reactor (3/8 inch) at 230 °C and 10 atm. The powder supports were used in all experiments in order to investigate the role of bimodal porous materials heat and mass transfers. 1 g of fresh catalysts (Co/MS-X and Co/BS-X) was mixed with 1 g of inert silica in order to minimize the temperature gradient [20,21] and was reduced in situ in flowing H₂ (60 cc min⁻¹) at 400 °C for 12 h prior to the reaction. The syngas (H₂/CO = 2) was introduced to the reactor and the pressure was increased to 10 bar. The reactor temperature was increased to 230 °C in 2 hr. After the start up, samples were taken at 1-h intervals and analyzed by gas chromatography. CO, CO₂ and C₁-C₄ hydrocarbon gas were analyzed using GC 2014 with a TCD detector. C₅+ hydrocarbon were analyzed using GC 8A with a FID detector.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of both Co/MS-X and Co/BS-X catalysts

The SEM images in Fig. 1 are representative of the monomodal porous silica (MS-3, Fig. 1a) and the bimodal porous silica (BS-3, Fig 1b). The monomodal porous silica image showed dense surface morphology of silica xerogel caused by an agglomeration of fine silica nanoparticles was observed. On the other hand, the loosely packed aggregates of silica nanoparticles and the macropores were found for bimodal porous silica support. The macropores, approximately 100-200 nm, were interconnected with window opening from each macropore into its surrounding neighbors.

Fig. 2 clearly revealed that Co/MS-X catalysts were well defined the monomodal pore size distribution in the range of mesopore diameter and the maximum distribution centered at 4.3, 5.6 and 7.8 nm designed as Co/MS-1, Co/MS-2 and Co/MS-3, respectively. Song et al. [22] found that the Co catalysts with pore size of 6-10 nm provided higher FT activity and C₅+ selectivity because they had enough active sites and favored bridge-type CO adsorption. Saib et al. [23] also studied the effect of pore diameter of the support. With the supports with a very small pore diameter (2 nm), the cobalt crystallites size was too big and was located on the external surface of the support. As mentioned above, the porous silica supports with mesopores diameter in the range of 3-10 nm were selected to study in this paper. In order to equitably compare the physical and chemical properties of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts and their catalytic performance, the

mesopores diameter of the bimodal porous silica supports should be the same size as that of the monomodal porous silica supports. As shown in Fig. 2, Co/BS-X catalysts showed the pore size distribution in two different length scales (mesopores and macropores). In the range of mesopores diameter, the maximum distribution centered at 3.8, 5.6 and 9.5 nm designed as Co/BS-1, Co/BS-2 and Co/BS-3, respectively which were similar to Co/MS-X catalysts. However, the pore size distribution peak of Co/MS-X catalysts was higher and sharper than that of Co/BS-X catalysts, indicating the uniform pore structure of Co/MS-X catalysts.

The BET surface area, pore size and pore volume data of both supports (MS-X and BS-X) and cobalt catalysts (Co/MS-X and Co/BS-X) are listed in Table 1. The surface area of all supports decreased with increasing pore size and pore volume. It should be noted that the surface area of MS-X supports was higher than that of BS-X supports when comparing at the same mesopore pore size. After cobalt loading, the mesopore diameter of all catalysts was unchanged except that of Co/BS-1 and Co/BS-2 slightly decreased while the surface area and the pore volume of all catalysts significantly decreased.

X-ray diffraction patterns of the different catalysts were measured in order to study the cobalt species and average Co_3O_4 particle size. As shown in Fig. 3, all catalysts mainly composed of Co_3O_4 spinel phase with 2θ values of 31.3, 36.9, 44.8, 59.4 and 65.3. The particle sizes of Co_3O_4 calculated using Scherrer equation were listed in Table 2. With the use of monomodal porous silica as support, the Co_3O_4 particle sizes increased with increasing support pore size. Similar result has been reported by Song [22]. When bimodal porous silica was used, the similar trend of the Co_3O_4 particle sizes was observed. However, the Co_3O_4 particle sizes of bimodal porous silica support slightly increased compared to those of monomodal porous silica support at the same small pore size. Generally, the Co_3O_4 particle sizes depended on the pore size of the supports and they usually increased with increasing the pore size [22-24]. Regarding the pore size distribution of all catalysts (Fig. 1), although, the mean pore size of both Co/MS-X and Co/BS-X catalysts was quite similar but the broader pore size distribution and also its shift to larger pore diameter of Co/BS-X catalysts were observed. This is reason that why cobalt particle size of Co/BS-X catalysts was larger than that of Co/MS-X catalysts.

There are a few publications studied the decomposition of cobalt salts over the various supports [25-29]. The main objectives were in order to investigate the temperature and type (endothermic and exothermic reaction) of decomposition and the effect of the second metallic addition. However, there are only a few publications which observe the enthalpy of decomposition.

Fig. 4 displays TGA and DSC curves in air of both Co/MS-X and Co/BS-X catalysts. The weight loss curves (Fig. 3a) for both Co/MS-X and Co/BS-X catalysts exhibited a two-step weight loss at temperatures below 100 °C, and between 150 and 200 °C which were attributed to the endothermic loss of water molecules in the cobalt hydrate shell and the decomposition of cobalt nitrate, respectively [25]. When the same small pore size of both Co/MS-X and Co/BS-X catalysts was compared, the Co/MS-X catalysts showed a slightly higher weight loss than Co/BS-X catalysts due to the greater extent of hydration. This may be affected by the different amount of water that used in the impregnation preparation and the different diffusion and desorption of water in the Co/MS-X and Co/BS-X catalysts. In order to study this effect in more details, the diffusion and desorption characteristic at specified conditions must be further investigated with more powerful techniques such as the temporal analysis of product (TAP) which has been reported by Li et al. [30] and the temperature program desorption (TPD) which has been successfully done by Li et al. [31], respectively.

The heat flow data (Fig. 3b) confirm that decomposition of cobalt nitrate is endothermic. It is known that the decomposition of cobalt nitrate leads to the release of nitrogen dioxide, water, and oxygen [25]: It was observed that the endothermic peak represented the decomposition of cobalt nitrate (150°C-200°C) slightly shift to higher temperature with decreasing the pore size in each series of catalysts, indicating stronger interaction between cobalt nitrate and the supports. This can be ascribed that the small pore size with high surface area of the support usually consists of the large amounts of silanol group caused by the fast hydrolysis reaction [32]. The silanol group can react with nitrate ion and/or cobalt ion in the different species which can be decomposed at higher temperature. This observation may relate with the reduction of cobalt oxide to cobalt. Many researchers found that the temperature peak of reduction significantly shifted towards higher temperature with decreasing pore size of the support [22,23,33,34]. If this hypothesis is reasonably correct, the interaction between the cobalt salts and the supports can be initially studied using TGA-DSC

analysis in a flow of air. When the same small pore size between two series of catalysts was compared, the decomposition temperature of cobalt nitrate on monomodal supports was higher than that of the bimodal supports. Moreover, during TGA experiment, the monomodal porous silica supported cobalt catalysts showed higher residual water despite all samples were equivalent the dried time. The enthalpy of all catalysts due to the decomposition of cobalt nitrate was calculated from the area of DSC profiles [35] and the results were given in Table 2. In each catalyst series, the enthalpy increased with increasing the pore size of the supports and thus, the formation of the larger cobalt crystallite size was occurred. Comparing between two series of catalysts, the enthalpy of the decomposition of Co/BS-X catalysts was lower than that of Co/MS-X catalysts despite the pore size of Co/BS-X catalysts were equivalent or larger than that of Co/MS-X catalysts. Heat transfer has significant influence on the decomposition of cobalt nitrate [36]. Regarding the pore structure in SEM micrographs (Fig. 1), the large amount of open channels was observed in BS-3 samples. As mentioned above, it may be concluded that the macropores in the bimodal porous silica can throughout provide heat to contact with cobalt nitrate.

It is known that the active form of supported cobalt FT catalysts is cobalt metal (Co^0). Thus, reduction of cobalt oxides species is essentially performed in order to transform cobalt oxide species obtained after calcinations process into the active cobalt metal atoms for catalyzing the reaction. Therefore, the static H_2 chemisorption on the reduced cobalt samples was used to determine the number of reduced cobalt metal surface atoms. This is usually related to the overall activity of the catalyst during carbon monoxide hydrogenation. The resulted H_2 chemisorption for all samples is shown in Table 2. It revealed that the amount of chemisorbed H_2 of reduced catalysts and Co dispersion decreased with increasing the pore diameter of the supports which is also consistent with the results reported by Lapszewicz et al [37] and Song et al. [22].

TEM micrographs of both calcined Co/MS-X and Co/BS-X are shown in Fig. 5. In all the TEM figures, the darker spots (arrow 1) on the catalyst granules represent a high concentration of cobalt and its compounds while the lighter areas (arrow 2) indicate the support with minimal or no cobalt present. It can be clearly seen that the structure of monomodal and bimodal porous silica support was quite different [18]. It seem to be that TEM images of monomodal porous silica represented one powder

particle (Fig. 5e) caused by the dense agglomeration of silica nanoparticles so there is no macropores while TEM images of bimodal porous silica showed the agglomeration of many clusters (Fig. 5f) and also the open pores (macropores) were observed. For all catalysts, Co_3O_4 deposits were agglomerated in form of drop-like structures. With increasing the pore diameter, the cluster size was found to increase. Similar result was reported by Saib et al. [23] and Storsæter et al. [38]. Moreover, the cluster size of Co/BS-X catalysts was larger than that of Co/MS-X catalysts affected by the structure of the supports.

3.2. Fischer-Tropsch synthesis

In order to determine the catalytic behaviors of Co/MS-X and Co/BS-X catalysts, The FT synthesis ($\text{H}_2/\text{CO} = 2/1$, 230 °C, 10 bar) was performed to determine the overall activity and selectivity of the catalyst samples. The activity and selectivity results in FT synthesis for the six different catalysts are plotted as functions of time in Fig. 6. The CO conversion of Co/MS-X catalysts was higher than that of Co/BS-X catalysts. The highest and lowest initial CO conversions belong to Co/MS-2 and Co/BS-3, respectively. The CO conversion of all catalysts gradually declined with increasing the reaction time except the CO conversion of Co/BS-2 instantly decreased after 5 hr. The lower CO conversion of Co/BS-X catalysts can be ascribed to the formation of macropores in bimodal porous silica supports reduced the surface area and also the mesopores when comparing with the same material which does not have macropores (Fig. 2 and Table 1). Based on the H_2 chemisorption, the lower amount of chemisorbed H_2 and lower Co dispersion of Co/BS-X catalysts could lead to the low catalytic activity. However, when considering the selectivity of product, it showed that the C_{5+} selectivity essentially increased with the existence of the large pore in bimodal porous silica supports. It means that the Co/MS-X catalysts favored the formation of CH_4 . Mass and heat transfer limitations are reported in literature as possible reasons for high methane selectivity. The intraparticle diffusion affects differently intraparticle concentrations of carbon monoxide and hydrogen. This leads to different H_2/CO ratios at the outer surface and in the bulk of catalyst particles. Intraparticle diffusion limitations generally lead to a higher H_2/CO internal ratio and consequently a higher probability of methanation [39-40]. Regarding the macropores in bimodal porous silica supports (Fig. 1), the new pathway can reduce the distance between bulk fluid and active site and thus decreased the mass transfer resistance. The existence of hot spots, due to high reaction rate, may result in a decrease of the

chain growth parameter and a higher yield of methane [41 dye ME]. Base on TGA-DSC results, it is possible that exothermic heat in bimodal porous silica materials can easily removed using the macropores pathways.

4. Conclusions

Catalytic and characterization results show that the support porosity strongly influenced the structure of cobalt crystalline and the FT catalytic performance. The bimodal porosity can cause the formation of larger and dense agglomeration of Co_3O_4 crystallite. CO conversion of the Co/BS-X catalysts is lower than the Co/MS-X catalysts because of the low dispersion of cobalt particle. At specified conditions, the selectivity of the longer chain hydrocarbons is more pronounced with the presence of large pore in the bimodal porous silica supports. It can be concluded that the presence of large pore in the bimodal porous silica supports diminish the diffusion resistance.

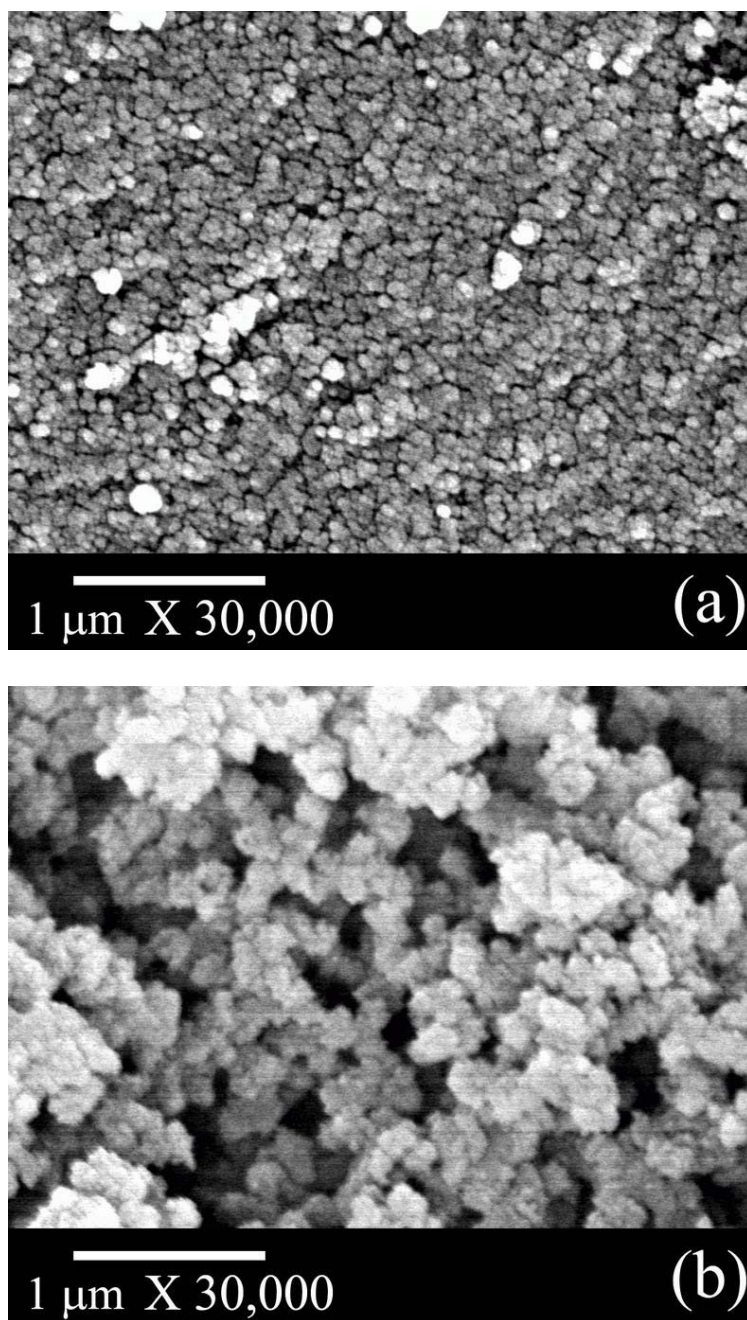
Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0012/2548), the Commission on Higher Education and the Thailand Research Fund (RMU-4880016), the Senior-TRF Scholar (Professor Dr. Jumras Limtrakul), the National Nanotechnology Center (NANOTEC-NSTDA) and the Kasetsart University Research and Development Institute (KURDI).

References

- [1] E. Iglesia, Appl. Catal. A: Gen. 161 (1997) 59.
- [2] D. Song, J. Li, J. Mol. Catal. A Chem. 247 (2006) 206.
- [3] H.F. Xiong, Y.H. Zhang, S.G. Wang, J. Li, Catal. Commun. 6 (2005) 512.
- [4] B. Ernst, S. Libs, P. Chaumette, A. Kiennemann, Appl. Catal. A Gen. 186 (1999) 145.
- [5] E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, J. Catal. 129 (1991) 238.
- [6] M.F.M. Post, A.C. van't Hoog, J.K. Minderhoud, S.T. Sie, AIChE J. 35 (1989) 1107.
- [7] R.B. Anderson, W.K. Hall, A. Krieg, B. Seligman, J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 183.
- [8] R.B. Anderson, Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press, New York, 1984.
- [9] Y. Zhang, Y. Yoneyama, K. Fujimoto, N. Tsubaki, Top. Catal. 26 (2003) 129.

- [10] Y. Zhang, S. Nagamori, M. Yamaguchi, S. Rengakuji, N. Tsubaki, *Catal. Commun.* 9 (2008) 902.
- [11] T. Wittoon, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1476.
- [12] W. Li, L. Xie, L. Gao, X. Zhao, R. Hu, Y. Cheng, D. Wang, *Catal. Today* 121 (2007) 246.
- [13] X. Li, Z. Li, Q. Xia, H. Xi, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 869.
- [14] J.-S. Girardon, A.S. Lermontov, L. Gengembre, P.A. Chernavskii, A. Griboval-Constant, A.Y. Khodakov, *J. Catal.* 230 (2005) 339.
- [15] T. Cseri, S. Békássy, G. Kenessey, F. Figueras, *Thermochim. Acta* 288 (1996) 137.
- [16] J.A. Lapszewicz, H.J. Loch, J.R. Chipperfield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 913.



Title of the paper: A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

Figure number: 1

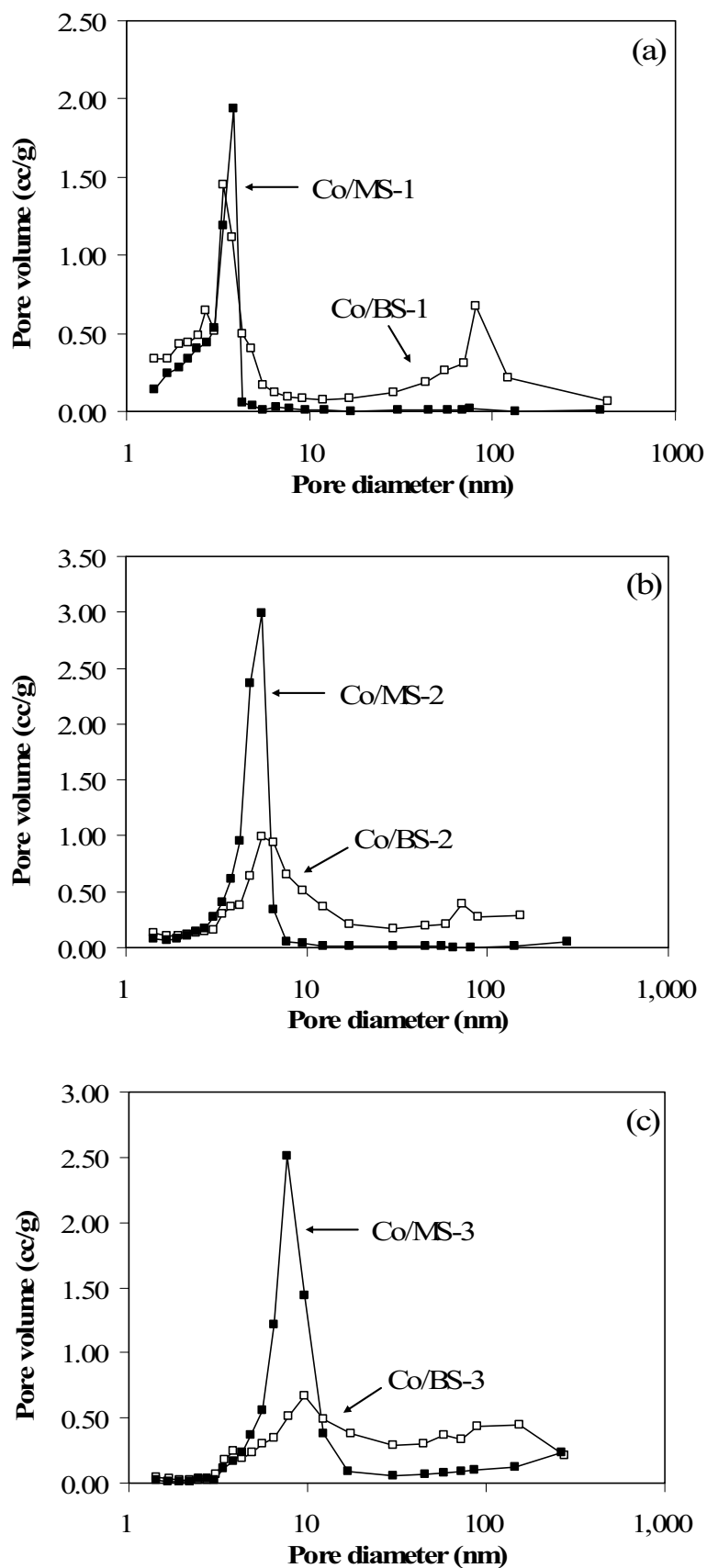
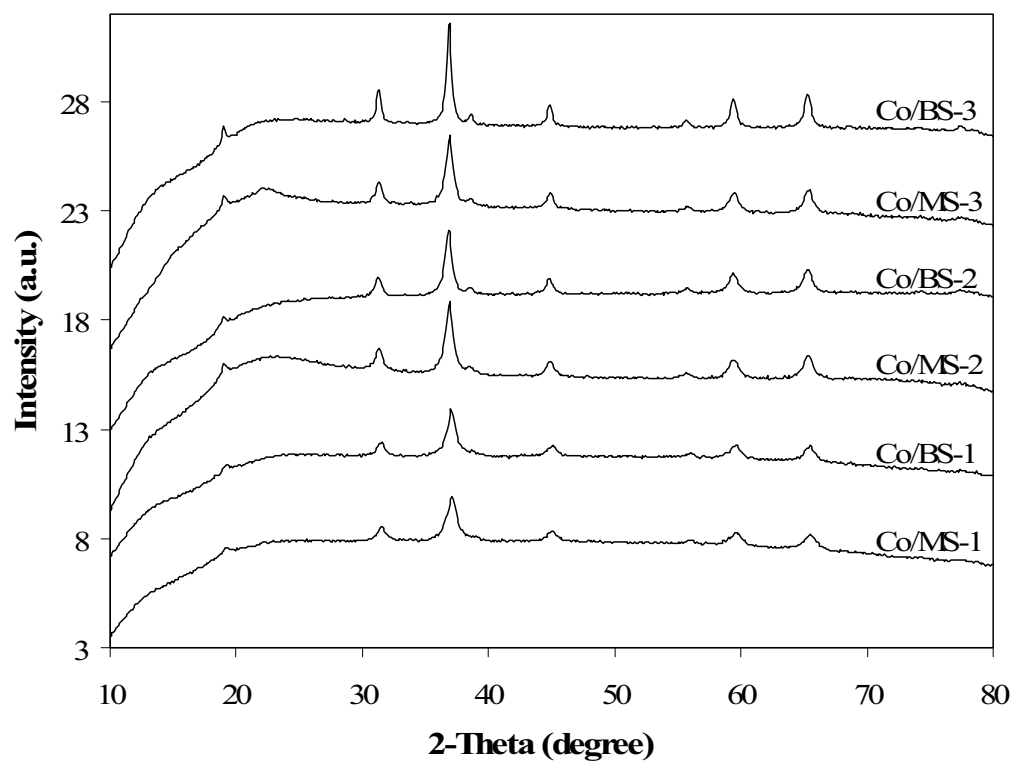


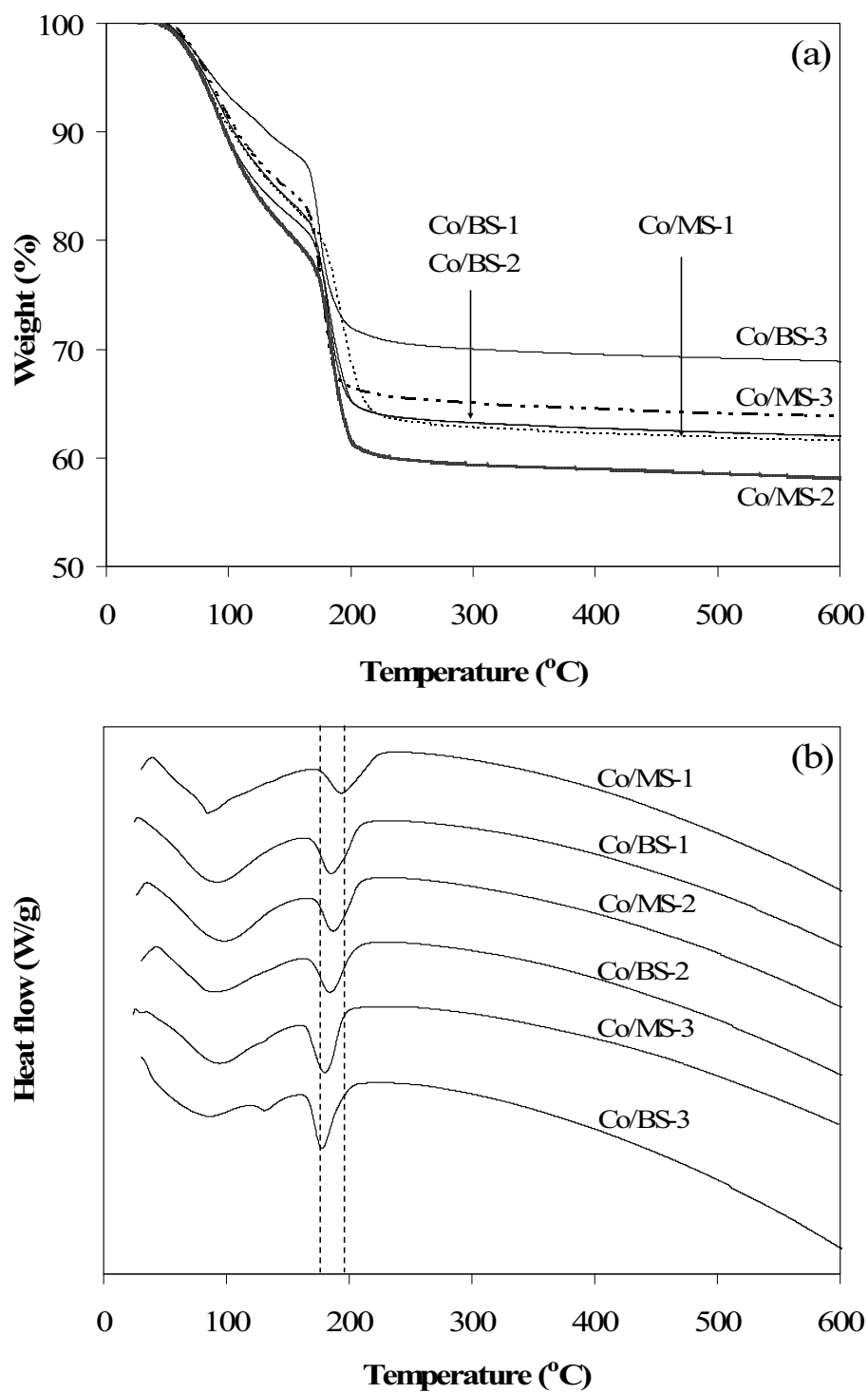
Figure number: 2



Title of the paper: A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

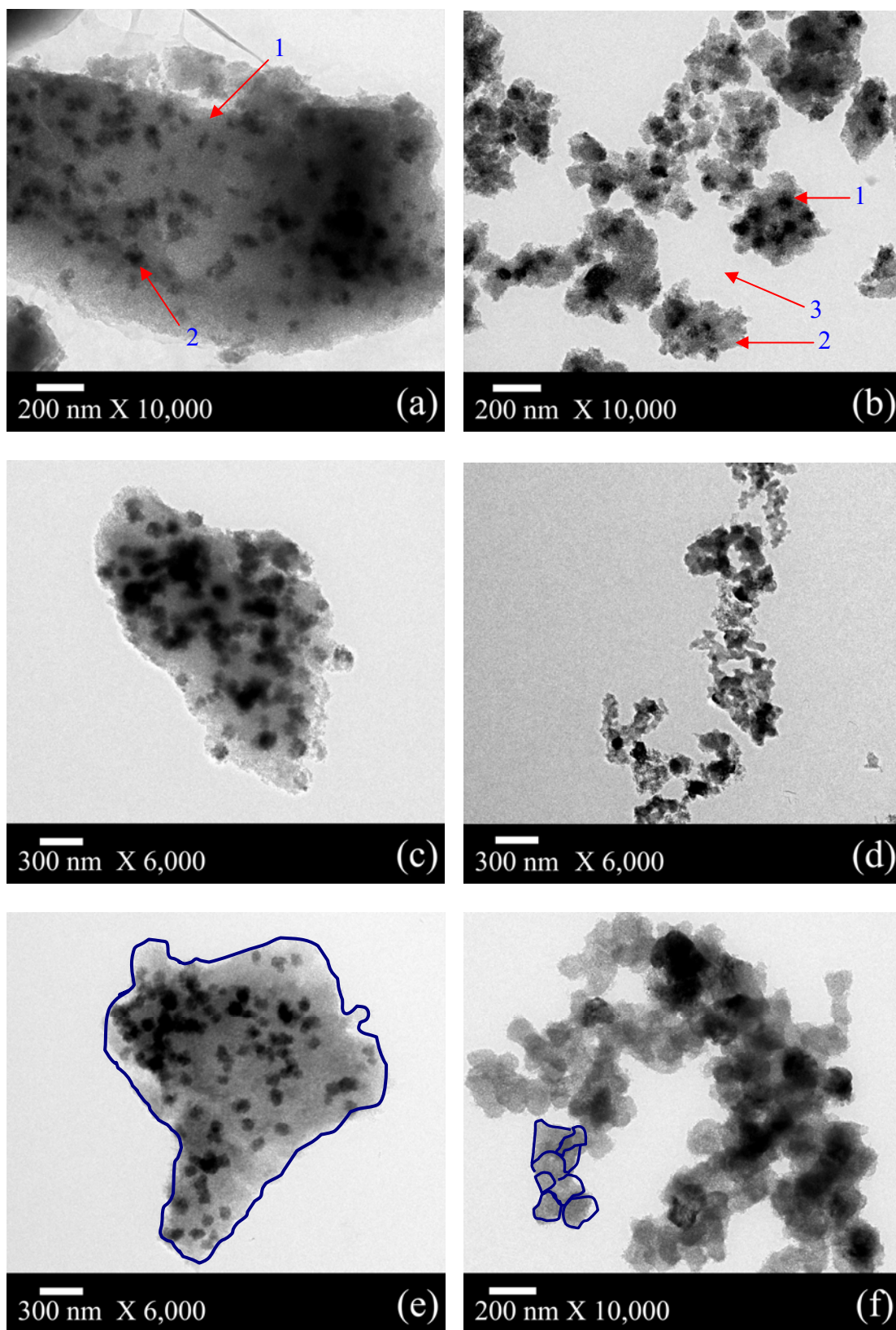
Figure number: 3



Title of the paper: A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

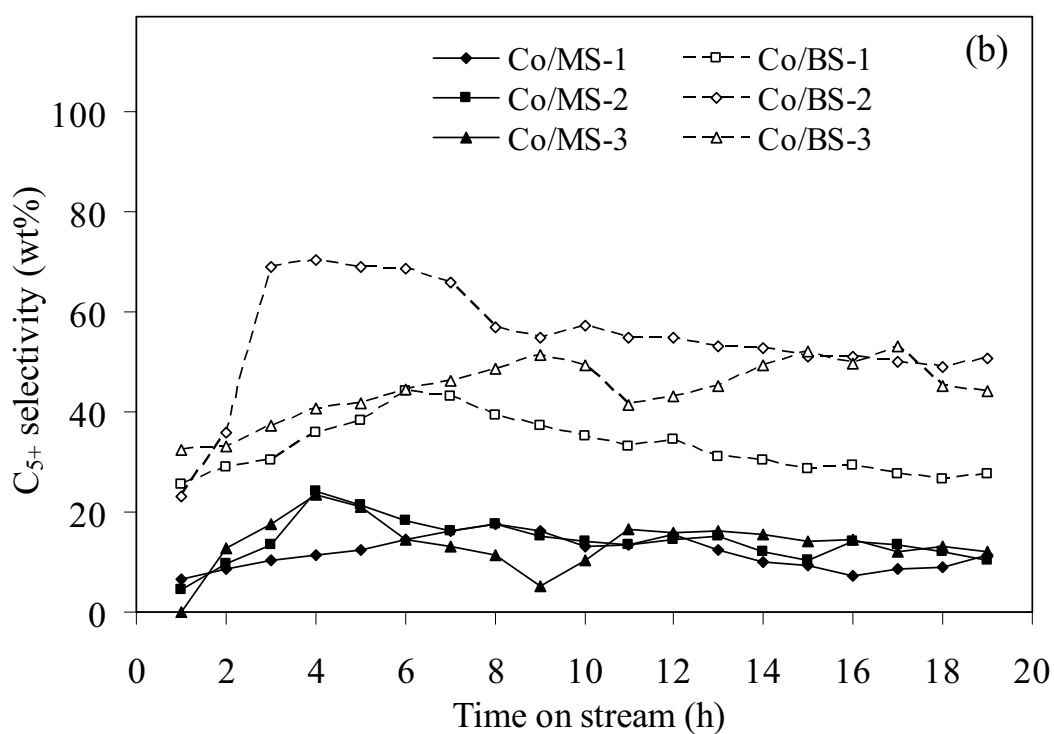
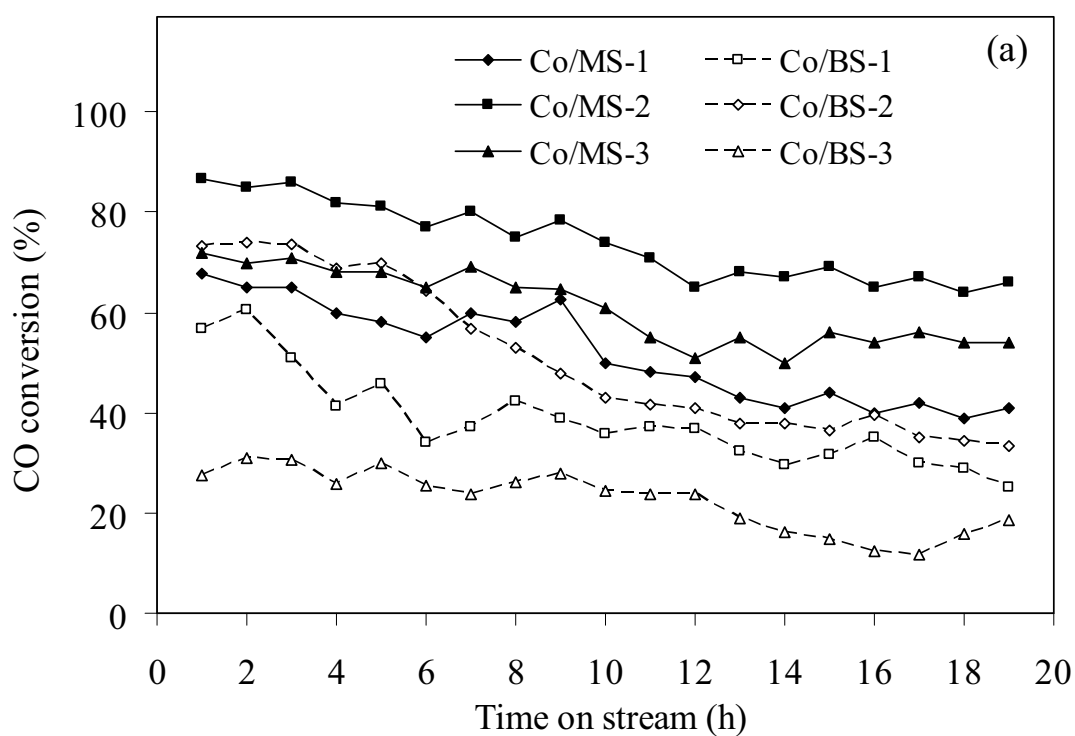
Figure number: 4



Title of the paper: A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

Figure number: 5



Title of the paper: A comparative study of monomodal and bimodal porous silica supported cobalt catalysts for Fischer Tropsch synthesis

Author's name: Thongthai Witoon, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul

Figure number: 6

Table 1 Physical and chemical properties of SiO₂ supports and Co/SiO₂ catalysts

Catalysts	Surface area ^a (m ² /g)	BJH pore ^b diameter (nm)	Mesopore ^c volume (cm ³ /g)	Macropore ^d volume (cm ³ /g)
MS-1	630	4.3	0.51	0.01
MS-2	611	5.6	0.80	0.02
MS-3	400	7.8	0.96	0.05
BS-1	602	4.3	0.64	0.25
BS-2	489	6.5	0.78	0.31
BS-3	303	9.5	0.72	0.51
Co/MS-1	376	4.3	0.30	0.01
Co/MS-2	371	5.6	0.49	0.03
Co/MS-3	274	7.8	0.61	0.13
Co/BS-1	360	3.8	0.44	0.18
Co/BS-2	327	5.6	0.53	0.22
Co/BS-3	168	9.5	0.44	0.33

^a Specific surface area calculated by BET method.

^b Pore diameter measured by BJH desorption method.

^c Volume of pores smaller than 50 nm in diameter.

^d Volume of pores larger than 50 nm in diameter.

Table 2 Enthalpy of the decomposition of cobalt nitrate on various supports, average Co_3O_4 crystallite diameter for calcined catalysts and % Co dispersion

Catalysts	Enthalpy ^a (J/g)	Co_3O_4 crystallite diameter ^b (nm)	H_2 adsorbed ^c ($\mu\text{mol/g}$)	% Co dispersion ^c
Co/MS-1	120.9	8.7	122.2	7.2
Co/MS-2	133.3	13.4	151.0	8.9
Co/MS-3	154.0	14.9	130.7	7.7
Co/BS-1	119.1	9.5	108.6	6.4
Co/BS-2	125.1	14.6	132.4	7.8
Co/BS-3	148.7	20.6	88.2	5.2

^a Enthalpy calculated by area of endothermic peak.

^b Mean diameter of Co_3O_4 crystallite as determined by XRD (Scherrer equation) .

^c H_2 adsorbed and % Co dispersion as determined base on H_2 chemisorption.

Today

เอกสารแนบ- 5

บทความสำหรับเผยแพร่

"จากเก้าอี้แกว่งและเก้าอี้รถเข็นกระจก: กลายมาเป็นน้ำมันดีเซล" เมตตา เจริญพานิช

โครงการ: การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบและการใช้เป็นตัวรองรับในการ เร่งปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันดีเซลบริสุทธิ์

บทความสำหรับเผยแพร่

จากเถ้าแกลบและก๊าซเรือนกระจก: กลายมาเป็นน้ำมันดีเซล

จากปัญหาวิกฤตการณ์พลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการขาดแคลนน้ำมันปิโตรเลียม ประกอบกับปัญหาภาวะโลกร้อนจากก๊าซเรือนกระจกที่ทวีความรุนแรงมากขึ้น ทำให้ รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ริเริ่มโครงการวิจัย การสังเคราะห์ และพัฒนาตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมขึ้นมาจากทรัพยากรทดแทนที่มีภายในประเทศ เพื่อผลิตน้ำมันดีเซลบริสุทธิ์จากก๊าซเรือนกระจก โดยได้รับทุนสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และฝ่ายวิชาการ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

ผู้วิจัยได้ใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนขนาดกลาง(7 - 9 นาโนเมตร) เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจกที่ปัจจุบันยังคงมีการปล่อยทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม เนื่องจากยังไม่มีแนวทางการนำมาใช้ประโยชน์อย่างชัดเจน เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์น้ำมันเบนซินและดีเซล โดยการนำก๊าซเรือนกระจกมาผ่านกระบวนการเติมไฮโดรเจนและการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน ซึ่งกระบวนการที่ได้จัดเป็นกระบวนการต้นแบบสำหรับการสังเคราะห์น้ำมันจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน จึงถือเป็นทางเลือกที่ดีในการเพิ่มมูลค่าและลดของเสียจากเถ้าแกลบและก๊าซเรือนกระจกในขณะเดียวกัน

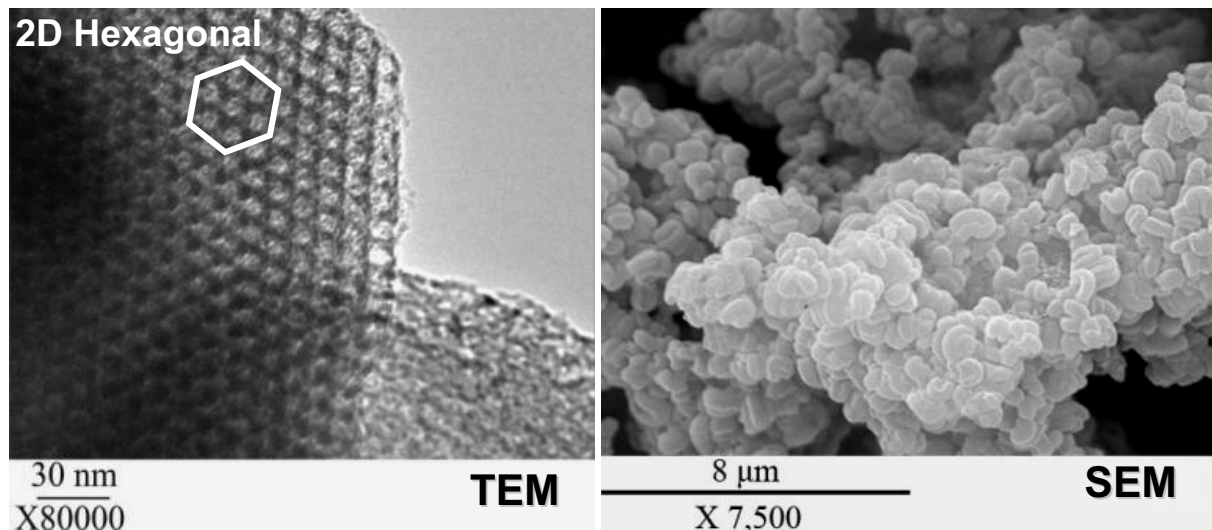
การวิจัยได้แบ่งขั้นตอนออกเป็น 2 ส่วนหลัก ได้แก่ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเหมาะสมโดยใช้เถ้าแกลบเป็นสารตั้งต้น และทำการปรับปรุงคุณภาพภายใต้ความร้อนและความดัน เพื่อให้เกิดโครงข่ายซิลิกาที่สมบูรณ์เพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นทำการเติมโลหะที่รองรับไว้ในกระบวนการต่อสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (ในที่นี้ใช้ โลหะโคบอลต์เป็นตัวเร่ง) ทั้งนี้ ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำงานเสริมกันกับโลหะโคบอลต์โดยช่วยให้ตัวเร่งทำหน้าที่ได้อย่างเต็มที่ โดยทำหน้าที่ช่วยกระจายโลหะโคบอลต์ เพิ่มพื้นที่ผิวการทำปฏิกิริยา ช่วยคัดขนาดและรูปร่างของโมเลกุลสารที่จะเข้าทำปฏิกิริยา และลดการเกิดคาร์บอนสะสมบนผิวของตัวเร่ง นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มความแข็งแรงคงทนต่อสภาวะการใช้งาน และทนอุณหภูมิได้ดี

ขั้นตอนต่อมา คือ การเร่งปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันเบนซินและดีเซล จากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก คนส่วนใหญ่มักจะให้ความสนใจที่ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กัน แต่ในความเป็นจริงแล้วก๊าซมีเทนเป็นก๊าซเรือนกระจกอีกชนิดหนึ่งที่ก่อให้เกิดปัญหาโลกร้อนมากกว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ถึงประมาณ 25 เท่า และกระบวนการผลิตที่ใช้ไม่มีการปล่อยสารปนเปื้อนซัลเฟอร์เมื่อเทียบกับการผลิตจากน้ำมันดิบ ดังนั้นการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทนมาใช้จึงก่อให้เกิดประโยชน์ต่อโลกทั้งในแง่การแก้ปัญหาด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมไปพร้อมๆ กัน

รศ.ดร.เมตตา กล่าวว่า งานวิจัยนี้เป็นกระบวนการใหม่ ยังไม่มีการใช้ในระดับอุตสาหกรรมในโลก และผลงานวิจัยที่ได้ ก็มีแนวโน้มที่จะนำมาใช้จริงได้มาก โดยเมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากลั่นแยก จะได้ทั้งก๊าซหุงต้ม น้ำมันเบนซินและดีเซลในปริมาณสูง ซึ่งในเบื้องต้น การผลิตเชื้อเพลิงจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน โดยผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากเถ้าแกลบ พบว่าเกิดเป็นเชื้อเพลิงในกลุ่มก๊าซหุงต้มประมาณร้อยละ 25 และน้ำมันเบนซินและดีเซลรวมกันประมาณร้อยละ 60 ขณะนี้คณะวิจัยกำลังเร่งพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้สามารถเพิ่มการเลือกน้ำมันเบนซินและดีเซลให้มากขึ้น และใช้งานได้ในระยะเวลานาน เพื่อตอบสนองความต้องการในการผลิตระดับอุตสาหกรรม

พร้อมกับทำการศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างละเอียด เพื่อควบคุมกลไกดังกล่าว ก่อนนำไปใช้งานในเชิงพาณิชย์ต่อไป

“ผลงานวิจัยนี้ เป็นการนำเอาเทคโนโลยีสะอาดมาประยุกต์เข้ากับการแก้ปัญหาคาขาดแคลนพลังงานเพื่อลดมลพิษ และผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการใช้น้ำมันดีเซล โดยเน้นการเพิ่มขีดความสามารถในการพึ่งพาตนเองและใช้ทรัพยากรทดแทนที่มีอยู่ภายในประเทศ รวมถึงของเสียจากระบวนการผลิตให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุด นอกจากนี้ยังเป็นการแก้ปัญหาคาขาดแคลนพลังงานในกลุ่มก๊าซหุงต้ม น้ำมันเบนซิน และสารเคมีพื้นฐานในกระบวนการปิโตรเคมี ช่วยลดการนำเข้าวัตถุดิบ ผลิตภัณฑ์และเทคโนโลยีจากต่างประเทศได้เป็นอย่างดี”



รูปที่ 1 ภาพ TEM และ SEM ของซิลิกาเมโซพอร์ ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบ



รูปที่ 2 เครื่องปฏิบัติการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลจากก๊าซเรือนกระจกแบบสองขั้นตอน

เอกสารแนบ- 6

สิทธิบัตร เรื่อง

กรรมวิธีการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีนี้ (2548) คำขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์ ผู้ประดิษฐ์ เมตตา เจริญพานิช และอรรถพร นันตะเงิน เลขที่คำขอ 099726.

รายละเอียดการประดิษฐ์

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

กรรมวิธีการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีนั้น

สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

- 5 การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับสาขาวิชาวิศวกรรมเคมีในส่วนที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสังเคราะห์วัสดุขั้นสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ผ่านกระบวนการโซล-เจล โดยใช้เถ้าแกลบเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์

ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

- จากการที่ประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตข้าวส่งออกรายใหญ่ของโลก ในแต่ละปีจะมีปริมาณแกลบที่เกิดจากกระบวนการผลิตเป็นจำนวนมาก และมีการกำจัดโดยการเผา หรือฝังกลบ เป็นต้น การนำแกลบมาใช้ประโยชน์เบื้องต้น ได้แก่ ใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า ปริมาณเถ้าแกลบที่เหลือจากการเผาไหม้มีค่าประมาณ 22 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของแกลบตั้งต้น และมีปริมาณของซิลิกาสูงถึงประมาณ 99.7 เปอร์เซ็นต์หากนำแกลบมาผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ด้วยกรดก่อนทำการเผาให้ความร้อน ซิลิกาที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบที่ดีเลิศในการผลิตสารเคมีมูลค่าเพิ่มในกลุ่มที่ต้องใช้ซิลิกาเป็นวัตถุดิบได้ ดังนั้น
- 10 การเลือกผลิตซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ที่มีคุณภาพเชิงพาณิชย์สูง และเป็นที่ต้องการของกลุ่มอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีสูงในปัจจุบัน เพื่อเพิ่มมูลค่า ลดปริมาณขยะจากการเกษตร และลดต้นทุนในกระบวนการผลิตนี้ จึงเป็นกระบวนการที่น่าสนใจและยังไม่มีผู้ใดทำมาก่อน

- ซิลิกาเมโซพอร์ (Silica Mesopore) คือ สารประกอบของแข็งอสัณฐานที่มีการเชื่อมต่อระหว่างอะตอมของซิลิกอนกับออกซิเจน (Si-O-Si) ที่มีโครงสร้างของรูพรุนแบบหกเหลี่ยม สองมิติ โดยมีขนาดรูพรุนจำเพาะระหว่าง 2 - 50 นาโนเมตร และมีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบ (periodic mesoporous silica) มีการนำซิลิกาเมโซพอร์ไปใช้ประโยชน์กันอย่างกว้างขวางในแง่ของตัวเร่งปฏิกิริยาและการแยกสาร ได้แก่ ใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาฟิชเชอร์โทรปส์ (Fischer Tropsch reaction) ตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular separation) ตัวดูดซับ (absorbent) และตัวตรวจจับทางเคมีและชีวภาพ (chemical and biological sensors) เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากซิลิกาเมโซพอร์มีรูพรุนใหญ่ มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการดูดซับสารพิษที่มี
- 20 โมเลกุลขนาดใหญ่ได้

- ในอดีต บริษัทโมบิลของประเทศสหรัฐอเมริกา ได้ค้นพบการผลิตสารประกอบซิลิกาเมโซพอร์ชนิดหนึ่งโดยบังเอิญ แล้วได้ตั้งชื่อว่า เอ็มซีเอ็ม 41 (Mobil Composition of Matter, MCM-41) เอ็มซีเอ็ม 41 มีรูพรุนขนาด 2 ถึง 5 นาโนเมตร มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนอย่างเป็นระเบียบสูง มีโครงสร้างของรูพรุนแบบรูปทรงหกเหลี่ยม แต่เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ เช่น สารแหล่งซิลิกา และสารกำหนดโครงสร้างมีราคาสูง จึงได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องจนถึงปัจจุบัน ได้มีการพยายามหาสารกำหนดโครงสร้างตัวใหม่ๆ ที่ไม่เป็นอันตราย ราคาถูก เสถียรภาพสูง และทำให้ขนาดรูพรุนใหญ่ขึ้น ซึ่งได้แก่ กลุ่มของสารบล็อกโคพอลิเมอร์
- 30

(Block Copolymer, BC) ในที่นี้คือ พลูโรนิค พี 123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) ซึ่งเป็นไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (Tri-block copolymer) ที่มีการเชื่อมต่อระหว่างโพลีเอทิลีนออกไซด์ (polyethylene oxide, PEO) และ โพลีโพรพิลีนออกไซด์ (Poly-propylene oxide, PPO) ทำให้มีสมบัติพิเศษ คือ ไม่มีประจุเมื่อละลายน้ำ โดยมีด้านโพลีเอทิลีนออกไซด์เป็นส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และด้านโพลีโพรพิลีนออกไซด์ทำหน้าที่

5 เป็นแกนกลางของไมเซลล์ (micelle) หรือส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) นอกจากนี้สารดังกล่าวยังสามารถกำจัดออกจากซิลิกาเมโซพอร์ที่สังเคราะห์ได้โดยง่าย โดยการชะล้างด้วยน้ำอุ่นหรือเอทานอล เป็นต้น

ในปัจจุบันกลุ่มอุตสาหกรรมผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจำนวนมากได้ให้ความสนใจกับสารประกอบซิลิกาเมโซพอร์ เพื่อใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันที่ปราศจากซัลเฟอร์ และโลหะหนัก โดยเริ่มจากก๊าซหุงต้ม และก๊าซมลพิษ ได้แก่ มีเทนและคาร์บอนไดออกไซด์ และทำการเปลี่ยนให้เป็นก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์

10 และไฮโดรเจนหรือเรียกว่า ก๊าซสังเคราะห์ (synthesis gas) ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการฟิสเชอร์-โทรปส์ สำหรับผลิตน้ำมันแกโซลีน หรือน้ำมันดีเซลต่อไป

จากการตรวจสอบเอกสารพบว่า ซิลิกาเมโซพอร์ที่ทำการผลิตในปัจจุบันมีราคาสูงมาก เหมาะสมที่จะใช้ในระดับห้องปฏิบัติการเท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากใช้วัตถุดิบที่มีราคาสูงในกระบวนการผลิต ถ้าแปลเป็นอีกทางเลือกที่มีความเป็นไปได้สูงทั้งเชิงเทคนิค เศรษฐศาสตร์ และสิ่งแวดล้อมประกอบกัน โดยสามารถ

15 นำไปใช้ทดแทนสารตั้งต้นในกลุ่มเตตระเอทิลออร์แกนโนซิลิเกตได้เป็นอย่างดี โดยผ่านกระบวนการปรับปรุงอัตราส่วนเคมี ภายใต้สภาวะการสังเคราะห์ที่อิมิตัวด้วยไอน้ำ ดังนั้นการเลือกผลิตซิลิกาเมโซพอร์โดยเฉพาะอย่างยิ่งชนิด SBA-15 สำหรับใช้เป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดและการกระจายของรูพรุนสม่ำเสมอจากถ่านกัมมันต์ เพื่อตอบสนองความต้องการเชิงอุตสาหกรรม และการใช้พลังงานเชื้อเพลิงทดแทน ซึ่งเป็นประเด็นที่น่าสนใจ และยังไม่มีการทำวิจัยมาก่อน

20 ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

กรรมวิธีการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากถ่านกัมมันต์ตามการประดิษฐ์นี้ ดำเนินการโดยการนำถ่านกัมมันต์เตรียมเป็นสารละลายโซเดียมซิลิเกต และใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ โดยมีสารละลายไตรบล็อกโคพอลิเมอร์เป็นสารกำหนดโครงสร้าง และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะการดำเนินการที่กำหนด

การประดิษฐ์นี้มุ่งเน้นการหากรรมวิธีสำหรับการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากถ่านกัมมันต์ซึ่งเป็นวัสดุเศษเหลือทางการเกษตร มีมูลค่าในเชิงพาณิชย์ต่ำ แต่มีปริมาณซิลิกาอยู่ในระดับสูงทดแทนการสังเคราะห์โดยใช้ซิลิกาจากแหล่งอื่น ซึ่งทำให้สามารถลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตซิลิกาเมโซพอร์ได้เป็นอย่างดี

คำอธิบายรูปเขียนโดยย่อ

รูปที่ 1 ภาพถ่าย Transmission Electron Microscope (TEM) แสดงความเป็นระเบียบและโครงสร้าง

การจัดเรียงตัวของรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 (ก) ภาพตัดขวาง (ข) ภาพตามแนวยาว

รูปที่ 2 แสดงภาพการกระจายขนาดของรูพรุนของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15

5 การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

กระบวนการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบ เริ่มจากการนำเถ้าแกลบมากำจัดสิ่งสกปรก เศษดินและหินออกไป จากนั้นนำเถ้าแกลบที่ได้จำนวน 100 กรัมมาต้มกับกรดไฮโดรคลอริก 1 นอร์มอล ปริมาตร 1 ลิตร ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็น 3 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างจนน้ำล้างมีค่าพีเอชเป็นกลาง จึงนำเถ้าแกลบที่ได้มาอบแห้งที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อเสร็จแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการวิเคราะห์เถ้าแกลบพบว่ามี การกระจายของขนาดรูพรุน (Pore Size Distributions) ไม่จำเพาะเจาะจงอย่างยิ่ง ขนาดรูพรุนต่ำกว่า 2 นาโนเมตร มีปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวต่ำ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบด้วย เครื่องเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโกปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy, XRF) พบว่า เถ้าแกลบประกอบด้วยซิลิกาประมาณร้อยละ 99.7 โดยน้ำหนัก และอะลูมินาร้อยละ 0.10 โดยน้ำหนัก และผลจาก 15 เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชันสเปกโตรสโกปี (X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD) พบว่า เถ้าแกลบมีความเป็นออสซิลโลกราฟีร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก จากข้อมูลนี้ชี้ให้เห็นว่า มีความเป็นไปได้สูงในการชะละลายซิลิกาในเถ้าแกลบโดยสารละลายโซดาไฟ (NaOH) ที่สภาวะไม่รุนแรง ซึ่งใช้อุณหภูมิและความดันต่ำก็สามารถชะละลายได้

นำเถ้าแกลบที่ได้มาผสมกับสารละลายโซดาไฟที่มีความเข้มข้น 1 นอร์มอล ในอัตราส่วนเถ้าแกลบต่อโซดาไฟ เป็น 2 : 1 - 8 : 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถสกัดซิลิกา ในเถ้าแกลบออกมาอยู่ในรูปของสารละลายโซเดียมซิลิเกต เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ ชนิด SBA-15

จากนั้นนำสารละลายโซเดียมซิลิเกต ผสมกับสารกำหนดโครงสร้าง (Structure-directing agent) จำพวกไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ เพื่อกำหนดขนาดรูพรุน และความเป็นระเบียบในโครงสร้าง ในที่นี้คือ พลูโรนิคพี 123 (Pluronic P 123) โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างซิลิกา : พลูโรนิคพี 123 : น้ำ เป็น 25 1 : 0.2-8.0 : 10-100 คนผสมให้เข้ากัน ให้ความร้อนแก่สารละลายดังกล่าวจากอุณหภูมิห้องถึง 30-90 องศาเซลเซียส แล้วคนให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ในอัตราส่วนโดย น้ำหนักของซิลิกา : กรดไฮโดรคลอริก เป็น 1 : 3-15 คนผสมให้เข้ากันนาน 12-36 ชั่วโมง

ทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยเครื่องปฏิกรณ์ปิด ภายใต้สภาวะความดันอิมัลชันที่อุณหภูมิ 70-130 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 12-36 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรองและล้างน้ำจนน้ำล้างมีค่าพีเอชเป็นกลาง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาอบแห้งที่ 100-140 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 2-6 ชั่วโมง และสุดท้ายให้ความร้อน 30 ที่ 400-600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-12 ชั่วโมง

จากการประดิษฐ์ทำให้ทราบว่า ในกระบวนการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จาก
 เถ้าแกลบโดยใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้นแตกต่างกัน มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน
 และปริมาตรรูพรุน เป็นต้น ที่ปริมาณของพลูโรนิกพี 123 เท่ากัน เมื่อเพิ่มปริมาณของกรดไฮโดรคลอริก
 ส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น ในขณะที่ขนาดรูพรุนไม่มีการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด และเมื่ออัตราส่วนโดย
 5 น้ำหนัก ของพลูโรนิกพี 123 มีค่าในช่วง 0.35 และ 0.85 พบว่าซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ที่สังเคราะห์
 ได้มีการเรียงตัวของรูพรุนที่เป็นระเบียบสูงมาก ดังแสดงในภาพถ่ายจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องทราน
 สมิตชันอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (Transmission Electron Spectroscopy, TEM) ในรูปที่ 1 ซึ่งแสดงถึง
 การจัดเรียงตัวของรูพรุนเป็นรูปทรงหกเหลี่ยม และมีการกระจายของขนาดรูพรุนที่แคบและมีความจำเพาะ
 เจาะจงสูง ดังผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของอนุภาค (Surface area and
 10 pore-size analyzer) ในรูปที่ 2

นอกจากส่วนประกอบของสารในการเข้าทำปฏิกิริยาแล้ว ความร้อนและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
 ยังมีผลต่อการปรับปรุงขนาดรูพรุน พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ส่งผลให้ขนาดและปริมาตรรูพรุน
 ใหญ่ขึ้น ส่วนระยะเวลาในการเข้าทำปฏิกิริยามีผลเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิว แต่ขนาดรูพรุนเท่าเดิม

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น การสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบจึงจำเป็นต้อง
 15 ควบคุมสภาวะการดำเนินการ ได้แก่ อัตราส่วนสารตั้งต้น อุณหภูมิ ระยะเวลา และสภาวะการสังเคราะห์ที่มี
 ผลต่อสมบัติของซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ที่ได้ ให้เหมาะสม

ตัวอย่างดังต่อไปนี้ แสดงให้เห็นเพิ่มเติมถึงการประดิษฐ์

ตัวอย่างที่ 1

นำเถ้าแกลบ 1 กรัม มาลดขนาดจนต่ำกว่า 0.074 มิลลิเมตร อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศา
 20 เซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วทำการผสมกับสารละลายโซดาไฟที่มีความเข้มข้นประมาณ 1 นอร์มอล ใน
 อัตราส่วนเถ้าแกลบต่อโซดาไฟเป็น 3.4 : 1 โดยน้ำหนัก จำนวน 7.38 มิลลิลิตร จากนั้นนำสารละลาย
 ดังกล่าวให้ความร้อน 120 องศาเซลเซียส จนปริมาตรของสารละลายลดลงครึ่งหนึ่ง จนได้สารละลายโซเดียม
 ซิลิเกต แล้วนำไปผสมกับสารละลายพลูโรนิกพี 123 จำนวน 0.845 กรัมและน้ำกลั่น 59.93 มิลลิลิตร คนจน
 สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ให้ความร้อนให้กับสารละลายจนถึง 40 องศาเซลเซียส พร้อมคนด้วยอัตราเร็ว
 25 500 รอบต่อนาที และเติมกรดไฮโดรคลอริก ร้อยละ 37.5 จำนวน 5.40 มิลลิลิตร รอประมาณ 10 นาที แล้ว
 ลดอัตราเร็วเหลือ 300 รอบต่อนาที ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาแล้วนำมาปรับปรุงคุณภาพด้วยเครื่อง
 ปฏิกรณ์ภายใต้สภาวะความดันไอน้ำอิ่มตัวที่ 100 องศาเซลเซียส เป็น 24 ชั่วโมง จากนั้นกรอง ล้างด้วยน้ำ
 กลั่นให้สะอาดและนำไปอบแห้งด้วยความร้อน 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และทำการให้ความ
 ร้อนที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 ที่มี
 30 การจัดเรียงตัวของรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูงดังแสดงในรูปที่ 1 และมีขนาดรูพรุนมีความจำเพาะเจาะจง

ประมาณ 9.5 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2 มีพื้นที่ผิวประมาณ 630 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.94 มิลลิลิตรต่อกรัม

ตัวอย่างที่ 2

- 5 ทำตามกรรมวิธีอย่างเดียวกันดังอธิบายไว้ในตัวอย่างที่ 1 โดยเปลี่ยนปริมาณของพลูโรนิค พี123 เป็น 0.845 กรัมและกรดไฮโดรคลอริกเป็น 9.40 มิลลิลิตร พบว่าสามารถสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ซนิก SBA-15 ที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูงเช่นเดียวกัน มีขนาดรูพรุนจำเพาะเจาะจงประมาณ 9.5 นาโนเมตร (ดังรูปที่ 2) มีพื้นที่ผิวประมาณ 720 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนประมาณ 1.20 มิลลิลิตรต่อกรัม

ตัวอย่างที่ 3

- 10 ทำตามกรรมวิธีอย่างเดียวกันดังอธิบายไว้ในตัวอย่างที่ 1 โดยเปลี่ยนปริมาณของพลูโรนิค พี123 เป็น 0.483 กรัม พบว่า สามารถสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ซนิก SBA-15 ที่มีการจัดเรียงตัวของรูพรุนที่มีความเป็นระเบียบสูงเช่นเดียวกัน มีขนาดรูพรุนจำเพาะเจาะจงประมาณ 7.8 นาโนเมตร (ดังรูปที่ 2) มีพื้นที่ผิวประมาณ 620 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาตรรูพรุนประมาณ 0.64 มิลลิลิตรต่อกรัม

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

- 15 ตามที่ได้เปิดเผยในการเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

ข้อถ้อยสัญญา

1. กรรมวิธีการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเถ้าแกลบ ประกอบด้วย
 - (a) การลดขนาดเถ้าแกลบลงจนต่ำกว่า 0.074 มิลลิเมตร หรือขนาด 200 mesh ทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง
 - 5 (b) การผสมเถ้าแกลบที่ได้จากข้อ (a) กับสารละลายโซดาไฟที่มีค่าความเข้มข้นประมาณ 1.0 นอร์มอล จากนั้นให้ความร้อน จนได้สารละลายโซเดียมซิลิเกต
 - (c) การนำสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่ได้จากข้อ(b) ผสมกับสารไตรบิล็อกโคพอลิเมอร์ และน้ำ คนผสมให้เข้ากัน จากนั้นให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 35-60 องศาเซลเซียส
 - (d) เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น คนผสมให้เข้ากัน เวลา 12-36 ชั่วโมง
 - 10 (e) นำสารผสมที่ได้จากข้อ (d) มาปรับปรุงคุณภาพด้วยเครื่องปฏิกรณ์ปิด จากนั้นกรอง และล้างด้วย น้ำกลั่นให้สะอาด อบแห้งด้วยความร้อน
2. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งในข้อ (b) อัตราส่วนผสมของเถ้าแกลบ : สารละลายโซดาไฟที่เหมาะสม คือ เถ้าแกลบ : โซดาไฟ เป็น 2 : 1 - 8 : 1 โดยน้ำหนัก
3. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งในข้อ (b) การให้ความร้อนที่เหมาะสมคือที่ 120 องศาเซลเซียส โดยให้เวลาจนปริมาตรของสารละลายลดลงครึ่งหนึ่ง
- 15 4. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งในข้อ (c) สารไตรบิล็อกโคพอลิเมอร์ดังกล่าว คือ พลูโรนิค พี 123
5. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งในข้อ (c) อัตราส่วนสารละลายโซเดียมซิลิเกต : สารพลูโรนิค พี 123 : น้ำ คือ ซิลิกา : พลูโรนิค พี 123 : น้ำ เป็น 1 : 0.2-8.0 : 10-100 โดยน้ำหนัก
6. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งในข้อ (c) อัตราส่วนสารละลายโซเดียมซิลิเกต : สารพลูโรนิค พี 123 : น้ำ คือ ซิลิกา : พลูโรนิค พี 123 : น้ำ เป็น 1 : 0.2-8.0 : 10-100 โดยน้ำหนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ 1 : 0.2-6.0 : 10-80 โดยน้ำหนัก
- 20 7. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งในข้อ (d) อัตราส่วนการเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นที่เหมาะสม คือ ซิลิกา : กรดไฮโดรคลอริก เป็น 1 : 3-15 โดยน้ำหนัก
8. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งในข้อ (d) อัตราส่วนการเติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นที่เหมาะสม คือ ซิลิกา : กรดไฮโดรคลอริก เป็น 1 : 3-15 โดยน้ำหนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ 1 : 4-13 โดยน้ำหนัก
- 25 9. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสัญญา 1 ที่ซึ่งในข้อ (e) การปรับปรุงคุณภาพด้วยเครื่องปฏิกรณ์ปิด มีลักษณะเฉพาะ คืออยู่ภายใต้สภาวะความดันไอน้ำอิ่มตัว

10. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสิทธิ 7 ที่ซึ่งสถานะความดันไอน้ำอัมตัวดังกล่าว กระทำที่อุณหภูมิ 70-130 องศาเซลเซียส เวลา 12 -36 ชั่วโมง
11. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสิทธิ 7 ที่ซึ่งสถานะความดันไอน้ำอัมตัวดังกล่าว กระทำที่อุณหภูมิ 70-130 องศาเซลเซียส เวลา 12 -36 ชั่วโมง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ 80-120 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง
- 5 12. กรรมวิธีตามข้อถ้อยสิทธิ 1 ที่ซึ่งในข้อ (e) การอบแห้งด้วยความร้อนมีลักษณะเฉพาะคือ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100-140 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 3 ชั่วโมง และให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 400-600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-8 ชั่วโมง
13. ซิลิกาเมโซพอร์ชนิด SBA-15 จากเส้นใยที่ผลิตขึ้นตามข้อถ้อยสิทธิ 1-12 ข้อหนึ่งข้อใด