การเตรียมรูพรุนแบบไมโครพอร์หรือมีโซพอร์บนโครงสร้างคาร์บอนมอนอลิธที่มีรูพรุนแบบแมคโครพอร์ที่เชื่อมต่อ 3 มิติ ด้วยการกระตุ้นทางกายภาพและทางเคมี

นายปฐมพงศ์ มณีพรหม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF MICROPORE OR MESOPORE ON 3D INTERCONNECTED MACROPOROUS CARBON MONOLITHS BY PHYSICAL AND CHEMICAL ACTIVATION

Mr. Patompong Maneeprom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Chulalongkorn University
Academic year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

491814

Thesis Title	PREPARATION OF MICROPORE OR MESOPORE ON 3D INTERCONNECTED MACROPOROUS CARBON MONOLITHS BY PHYSICAL AND CHEMICAL ACTIVATION
By	Mr. Patompong Maneeprom
Field of study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Faculty of Engineering

(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Tawatchai Charinpanitkul, D.Eng.)

..... Member

(Assistant Professor Varong Pavarajarn, Ph.D.)

..... Member

(Anongnat Somwangthanaroj, Ph.D.)

..... Member

(Siriporn Larpkiattaworn, Ph.D.)

ปฐมพงศ์ มณีพรหม : การเตรียมรูพรุนแบบไมโครพอร์ หรือ มีโซพอร์ บนโครงสร้างคาร์บอนมอนอลิธที่มีรูพรุนแบบแมคโครพอร์ที่เชื่อมต่อ 3 มิติ ด้วยการกระตุ้นทางกายภาพและทางเคมี (PREPARATION OF MICROPORE OR MESOPORE ON 3D INTERCONNECTED MACROPOROUS CARBON MONOLITHS BY PHYSICAL AND CHEMICAL ACTIVATION) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล, 63 หน้า.

โครงสร้างของรีโซซินอล – ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอนที่มีรูพรุนเป็นลำดับขั้น โดยมีรูพรุนครบทั้ง 3 แบบ คือ ไมโครพอร์ – มีโซพอร์ – แมคโครพอร์ สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานหลากหลาย อาทิเช่น คอลัมน์ของลิควิดโครมาโตรกราฟสมรรถนะสูง หรือตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในการใช้งานเหล่านี้จำเป็นจะต้องมีโครงสร้างรูพรุนแบบมีโซพอร์ ประกอบกับการที่ของไหลต้องสามารถทะลุผ่านตลอดทั้งโครงสร้างได้ โดยการเตรียมให้ได้โครงสร้างที่มีรูพรุนแบบลำดับขั้นดังกล่าวนี้ สามารถเตรียมขึ้นโดยการกระตุ้นโครงสร้างที่มีรูพรุนแบบแมคโครพอร์ที่เชื่อมต่อ 3 มิติในภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีแคลเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นควรมากกว่า 700 °C แต่น้อยกว่า 900 °C ส่วนในกรณีการกระตุ้นด้วยการใช้ไอน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์นั้นพบว่ามีผลในการพัฒนารูพรุนแบบไมโครพอร์เท่านั้น ทำให้โครงสร้างรูพรุนที่ได้เป็นแบบไมโครพอร์ – แมคโครพอร์ นอกจากนี้ยังพบว่าไม่จำเป็นต้องมีการคาร์บอนิเซชันก่อนการกระตุ้นเพื่อพัฒนาความพรุนของรีโซซินอล – ฟอร์มัลดีไฮด์ คาร์บอน

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....ปฐมพงศ์ มณีพรหม.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2549.....

4870365421 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD: HIERARCHICAL PORES / ACTIVATION /CRYOGEL

PATOMPONG MANEEPROM: PREPARATION OF MICROPORE OR MESOPORE ON 3D INTERCONNECTED MACROPOROUS CARBON MONOLITHS BY PHYSICAL AND CHEMICAL ACTIVATION. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. TAWATCHAI CHARINPANITKUL, D.Eng., 63 pp.

The hierarchical pores structure with tri – modal pores structure (micropore – mesopore – macropore) has provided RF carbon high potential as a good candidate for various applications such as HPLC column and catalyst support. The mesopore has high contribution for these applications. Moreover, the macropore in the obtained hierarchical pores structure allows the fluid to flow through structure. The hierarchical pores structure is successfully prepared in this study. The impregnation of calcium into interconnected macroporous RF gel together with CO_2 activation is used to prepare the hierarchical pores structure. The suitable activation temperature is 700 – 900 °C. Whereas activation with steam and CO_2 has effect on microporosity development. The bi – modal pores structure (micropore – macropore) can be obtained from steam and CO_2 activation. Furthermore, the carbonization step is not required for activated RF carbon preparation.

Department.....Chemical Engineering....Student's signature.....Patompong Maneeprom.....
Field of study.....Chemical Engineering...Advisor's signature.....T. Charinpanitkul.....
Academic year.....2006.....

ACKNOWLEDGEMENTS

Firstly, the author sincerely wishes to thank Dr. Nattaporn Tonanon and Assoc. Prof. Dr. Tawatchai Charinpanitkul, thesis advisors, for their invaluable advice and warmest encouragement.

The next, the author is also grateful to the members of thesis committee, Prof. Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, Asst. Prof. Dr. Varong Pavarajarn, Dr. Anongnat Somwangthanaroj and Dr. Siriporn Larpkiattaworn for their useful comments.

Moreover, the author would like to thank Mr. Adisak Saiyasuk for his useful suggestions and kindly helping.

In addition, the author would like to acknowledge the hospitality of Dr. Siriporn Larpkiattaworn for porosity measurement by Mercury porosimeter and Miss Sirirut Phongthong for her kindly helping in SEM measurement.

Furthermore, many thanks should be acknowledged to his friends, sisters and brothers, in Center of Excellence in Particle Technology (CEPT) Laboratory of Chulalongkorn University who always provide co-operation along his thesis study.

Eventually, the author would like to express deeply and truly thank to his parents, sister and brother and for their love, supports, understanding and encouragement throughout the course of his life.

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI iv

ABSTRACT IN ENGLISH v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xii

NOMENCLATURE xiv

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

1.1 Background 1

1.2 Objectives of study 3

1.3 Scopes of research 3

1.4 Expected benefits 3

II FUNDAMENTAL KNOWLEDGE AND LITERATURES SURVEY 4

2.1 Resorcinol – Formaldehyde gel 4

2.2 Activation 5

2.2.1 Physical activation 7

2.2.2 Catalysts in activation process 11

CHAPTER Page

III EXPERIMENTAL 18

3.1 The chemical agents and equipments 18

3.2 Preparation of 3D interconnected macroporous carbon monoliths (3D – IMM) 19

3.3 Gas activation 20

3.4 Gas activation with metals loading 25

3.5 Characterization 27

IV RESULTS AND DISCUSSIONS 28

4.1 Gas activation 28

4.1.1 Effect of activation agents 28

4.1.2 Effect of activation patterns 34

4.2 Gas activation with metals loading 40

4.2.1 Effect of chemical agents in activation process 40

4.2.2 Effect of carbon dioxide couple with calcium in activation process 46

4.2.3 Effect of activation temperature with calcium in activation process 49

V CONCLUSION 52

5.1 Gas activation 52

5.2 Gas activation with metals loading 52

5.3 Recommendation for future work 53

CHAPTER Page

REFERENCES 54

APPENDICE 57

APPENDIX A Publication Resulting from This Research Work 58

VITA 63

LIST OF TABLES

Page

Table 3.1 The chemical ratios to prepare RF gel 19

Table 3.2 The activation conditions for activation agents study.....22

Table 3.3 The activation conditions for activation patterns study.....24

Table 3.4 The activation condition in gas activation with metals loading.....26

Table 4.1 The summary of samples preparation (TS and TC).....28

Table 4.2 The physical properties of RF carbon and activated RF carbon (TS and TC) 29

Table 4.3 The porous properties of RF carbon and activated RF carbon (RF carbon, TS and TC).....31

Table 4.4 The summary of samples preparation (OS, OC, TS and TC).....34

Table 4.5 The physical properties of RF carbon and activated RF carbon (OS, TS, OC and TC).....35

Table 4.6 The porous properties of RF gel, RF carbon and activated RF carbon (OS, TS, OC and TC).....38

Table 4.7 The summary of samples preparation (Ca800, Na800, K800 and OC800).....40

Page

Table 4.8 The physical properties of RF carbon and activated RF carbon (OC800, Ca800, Na800 and K800).....41

Table 4.9 The porous properties of RF carbon and activated RF carbon (OC800, Ca800, Na800 and K800).....44

Table 4.10 The summary of samples preparation (Ca850, Ca-heat, and OC850).....46

Table 4.11 The physical properties of RF carbon and activated RF carbon (Ca850, Ca-heat and OC850).....46

Table 4.12 The porous properties of RF carbon and activated RF carbon (Ca850, Ca-heat and OC850).....47

Table 4.13 The summary of samples preparation (Ca900, Ca850, Ca800 and Ca700).....49

Table 4.14 The physical properties of RF carbon and activated RF carbon (Ca900, Ca850, Ca800 and Ca700).....49

Table 4.15 The porous properties of RF carbon and activated RF carbon (Ca900, Ca850, Ca800 and Ca700).....50

LIST OF FIGURES

Page

Figure 1.1 The SEM micrographs of 3D interconnected macroporous carbon monolith (cross section plane) 2

Figure 2.1 The mechanism of Resorcinol – Formaldehyde gel synthesis 4

Figure 2.2 The growth of resorcinol – formaldehyde monomers.....5

Figure 3.1 The diagram of carbonization pattern 20

Figure 3.2 The diagram of activation process 21

Figure 4.1 SEM images (cross section 5000x) of (a) RF carbon, (b) TS, (c) TC 30

Figure 4.2 Nitrogen adsorption – desorption isotherms of RF carbon and activated RF carbon (TS and TC).....32

Figure 4.3 SEM images (cross section 5000x) of (a) RF gel, (b) RF carbon, (c) OS, (d) TS, (e) OC and (f) TC 37

Figure 4.4 Nitrogen adsorption – desorption isotherms of RF gel, RF carbon and activated RF carbon (OS, OC, TS and TC).....39

Figure 4.5 SEM images of interconnected structure macroporous at cross section plane (a) Ca800 before activation, (b) Ca800 after activation, (c) K800 before activation, (d) K800 after activation, (e) Na800 before activation, (f) Na800 after activation (the magnification of (a), (b), (c), (e) at 10000x and (d), (f) at 1000x) 43

Page

Figure 4.6 Nitrogen adsorption – desorption isotherms of RF carbon and activated RF carbon (Ca800, Na800, K800 and OC800).....45

Figure 4.7 Nitrogen adsorption – desorption isotherms of RF carbon and activated RF carbon (Ca850, Ca-heat and OC850).....48

Figure 4.8 Nitrogen adsorption – desorption isotherms of RF carbon and activated RF carbon (Ca900, Ca850, Ca800 and Ca700).....51

NOMENCLATURE

S_{BET}	=	BET surface area (m^2/g)
V_{mic}	=	Micropore volume (cm^3/g)
V_{mes}	=	Mesopore volume (cm^3/g)
$r_{mes,peak}$	=	The distribution peak (nm)