การใช้ซิลิกาจากแกลบข้าวเพื่อการสังเคราะห์เมโซพอรัสโมเลคิวลาร์ซีฟ เอ็ม ซี เอ็ม 41 สำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรดิคลอริเนชันของสารประกอบอินทรีย์คลอรีนที่ระเหยได้

นางสาว สิริลักษณ์ เจียรากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-4175-8

UTILIZATION OF RICE HUSK SILICA FOR SYNTHESIS OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE MCM-41 APPLIED FOR CATALYTIC HYDRODECHLORINATION OF CHLORINATED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

Miss Siriluk Chiarakorn

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Doctor of Philosophy in Environmental Management (Inter-department)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-4175-8

Thesis Title	Utilization of Rice Husk Silica for Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 Applied for Catalytic Hydrodechlorination of Chlorinated Volatile Organic Compounds
By	Miss Siriluk Chiarakorn
Field of Study	Environmental Management
Thesis Advisor	Associate Professor Nurak Grisdanurak
Thesis Co-advisor	Professor Hiroshige Matsumoto

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctor's Degree

..... Dean of the Graduate School

(Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Assistant Professor Sutha Khaodhiar, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Nurak Grisdanurak, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor

(Professor Hiroshige Matsumoto, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Wanpen Wirojanagud, Ph.D.)

..... Member

(Professor Piyasan Praserthdam, Ph.D.)

..... Member

(Kemmarath Osathaphan, Ph.D.)

สิริลักษณ์ เจียรากร : การใช้ซิลิกาจากแกลบข้าวเพื่อสังเคราะห์เมโซพอรัสโมเลคิวลาร์ซีฟเอ็มซีเอ็ม 41 สำหรับใช้เร่งปฏิกิริยาไฮโดรดิคลอริเนชันของสารประกอบอินทรีย์คลอรีนที่ระเหยได้. (UTILIZATION OF RICE HUSK SILICA FOR SYNTHESIS OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE MCM-41 APPLIED FOR CATALYTIC HYDRODECHLORINATION OF CHLORINATED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. นุรักษ์ กฤษดานุรักษ์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : Prof. Dr. Hiroshige Matsumoto จำนวนหน้า 166 หน้า. ISBN 974-17-4175-8.

ซิลิกาจากแกลบข้าวสามารถนำมาใช้เป็นแหล่งซิลิกาสำหรับการสังเคราะห์เอ็มซีเอ็ม 41 การสกัดซิลิกาทำได้โดยนำแกลบมาต้มกับกรดไฮโดรคลอริกที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชม. แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชม. ผลิตภัณฑ์ที่สกัดได้มีส่วนประกอบของซิลิกามากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์. เอ็มซีเอ็ม 41 จากแกลบสังเคราะห์ได้จากสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่ได้จากซิลิกาแกลบกับเฮกซะเดคซิลไตรเมธิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (ซีทีเอบี) ด้วยอัตราส่วนโดยโมลเป็น 1.0 ซิลิกา ต่อ 1.1 โซเดียมไฮดรอกไซด์ ต่อ 0.13 ซีทีเอบี ต่อ 0.12 น้ำ โครงสร้างรูพรุนจะก่อผลึกภายในเวลา 48 ชม. ที่พีเอช 10. เอ็มซีเอ็ม 41 จากแกลบที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างหกเหลี่ยมที่เป็นระเบียบ, มีพื้นที่ผิวประมาณ 800 ± 8 ตร.ม. ต่อ กรัม, มีเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 29.5 อังสตรอม และมีการกระจายตัวของรูพรุนน้อย ต้นทุนการผลิตเอ็มซีเอ็ม 41 จากแกลบประมาณ 26,000 บาท ต่อ 1 กก. วัสดุที่สังเคราะห์ได้นี้นำไปใช้ในการศึกษาการดูดซับของสารอินทรีย์ระเหยที่มีส่วนประกอบของคลอรีน เช่น ไตรคลอโรเอธิลีน, เตตระคลอโรเอธิลีน, คาร์บอนเตตระคลอไรด์ พบว่าการดูดซับของไตรคลอโรเอธิลีนและเตตระคลอโรเอธิลีนเป็นแบบกายภาพ ขณะที่การดูดซับของคาร์บอนเตตระคลอไรด์มีความแข็งแรงมากกว่า จากการศึกษาไอโซเทอมด้วยตาชั่งที่มีความละเอียดระดับไมโครพบว่าไอโซเทอมของคาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นชนิดที่ 5 ขณะที่ไอโซเทอมของไนโตรเจนเป็นชนิดที่ 4ซี ขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนที่ได้จากไอโซเทอมของไนโตรเจนคำนวณด้วยสมการของบีเจเอชและนาโอโนพบว่ารูพรุนมีขนาด 27 และ 29 อังสตรอม ตามลำดับ ขณะที่ขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนที่ได้จากไอโซเทอมของคาร์บอนเตตระคลอไรด์พบว่ารูพรุนมีขนาด 24 และ 28 อังสตรอม ตามลำดับ นอกจากนี้ เอ็มซีเอ็ม 41 จากแกลบถูกนำมาทดสอบเป็นวัสดุซับพอร์ตสำหรับแพลลาเดียมในปฏิกิริยาไฮโดรดิคลอริเนชันของคลอโรฟอร์ม. ผลการทดสอบพบว่าเอ็มซีเอ็ม 41 จากแกลบมีประสิทธิภาพดีเยี่ยมในการเกิดผลิตภัณฑ์สูง 80-90 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาและซิลิกาอลูมินา

สาขาวิชา การจัดการสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิสิต.....

ปีการศึกษา 2546 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

4389679320 : MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT
KEY WORD: MCM-41 / RICE HUSK SILICA / HYDRODECHLORINATION / PALLADIUM / CVOCS

SIRILUK CHIARAKORN : UTILIZATION OF RICE HUSK SILICA FOR SYNTHESIS OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE MCM-41 APPLIED FOR CATALYTIC HYDRODECHLORINATION OF CHLORINATED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. NURAK GRISDANURAK, Ph.D., THESIS COADVISOR : PROF. HIROSHIGE MATSUMOTO, Ph.D. 166 pp. ISBN 974-17-4175-8.

High silica containing in rice husk was utilized as silica source for MCM-41 synthesis. Rice husk was refluxed in 5 M hydrochloric acid at 80 °C for 1 h and then calcined at 650 °C for 4 h. This method provided more than 99% of silica content. RH-MCM-41 was synthesized using sodium silicate prepared from rice husk as silica source and hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template. The molar composition was $1.0SiO_2$: 1.1NaOH: 0.13CTAB: $0.12H_2O$. The mesoporous structure was completely crystallized within 48 h aging at pH value of 10. The RH-MCM-41 possessed uniformly hexagonal structure. The BET surface area was around (800 ± 8) $m^2\ g^{-1}$ with average pore diameter of 29.5 Å and narrow pore size distribution. The estimated cost of 1 kg RH-MCM-41 was approximately 26,000 Baht. This material was applied to the adsorption studies of some chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) such as trichloroethylene (TCE), tetrachloethylene (PCE), and carbon tetrachloride (CT). The adsorption of TCE and PCE was proved to be physical, while the adsorption of CT was stronger. The adsorption capacity of RH-MCM-41 for CVOCs was higher than commercial mordenite and activated carbon. The adsorption isotherm of carbon tetrachloride (CT) at 25 °C on the RH-MCM-41 was determined by using a magnetically coupled microbalance. The CT isotherms were classified as reversible Type V and the nitrogen adsorption isotherm was Type IVc. Pore size distributions (PSD) of nitrogen isotherm for the RH-MCM-41 calculated by using the BJH and Naono methods showed quite narrow pore diameter distributions, centered around 27 and 29 Å, respectively. Similarly, the peak pore diameters calculated from CT isotherms using the BJH and Naono methods were 24 and 28 Å. The RH-MCM-41 was tested as a catalyst support of palladium for the hydrodechlorination of chloroform. The RH-MCM-41 supported palladium showed the best performance with the conversion enhanced up to 80-90 % at 150-200 °C compared to silica and silica-alumina.

Field of study Environmental Management Student's signature .....

Academic year 2003 Advisor's signature .....

Co-advisor's signature .....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to the following people, who have offered me great support and encouragement during my Ph.D. study and research work. Firstly, I would like to thank Assoc. Prof. Nurak Grisdanurak for the opportunity to be his Ph.D. student and to work under his guidance. I have gained a great amount of knowledge in the areas of nanomaterial synthesis and heterogeneous catalysis in which I have interested. At the same time, he also gives me an example of how to be a great researcher. I believe that this Ph.D. experience with him would benefit me for the rest of my life. I also want to thank the members of my committee for taking the time out of their busy schedules to review my dissertation and participate my proposal and defense. Special thanks to Assoc. Prof. Wanpen Wirojanagud for her encouragement and financial support, and Assist. Prof. Jatuporn Wittayakun (Institute of Sciences, SUT) for his assistance in material characterizations and substantial comments. Besides, I want to express special thanks to Wichai Suriyakrai, Sirisak Somsri and Chayanand Khongcharoensuk for their valuable works and useful training that serve my own research.

Secondly, I would like to express special thanks to Professor Reid C. Miller and Dr. David Yonge, who provided me the great opportunity to carry out some parts of my research at Department of Chemical Engineering and Center for Multiphase Environmental Research, Washington State University, and also Dr. Brent Peyton and his graduate student, Oscar M. Flores for their training and great helps for my experiments.

Finally, I especially want to dedicate my dissertation to family members. My parents provided me this chance of studying Ph.D. and they have continued to give me help and encouragement unconditionally. Their love and understanding has allowed me to be the person I am today, and for that I will be eternally grateful. I also want to thank Thunyalux Ratpakdi for his helps and encouragement throughout my study.

CONTENTS

Contents (Cont.)

Contents (Cont.)

Pages

Contents (Cont.)

Contents (Cont.)

Pages

Contents (Cont.)

Pages

Contents (Cont.)

Pages

LIST OF FIGURES

Pages

LIST OF FIGURES (Cont.)

LIST OF FIGURES (Cont.)

Pages

LIST OF FIGURES (Cont.)

Pages

LIST OF FIGURES (Cont.)

Pages

LIST OF TABLES