

ผลของโครงสร้างรูพรุนและพื้นผิวทางเคมีของซิลิกาเมโซพอร์
ต่อการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซล

EFFECT OF PORE STRUCTURE AND SURFACE CHEMISTRY
OF MESOPOROUS SILICA ON MONOGLYCERIDES ADSORPTION
IN BIODIESEL

จรรยาวัชร วัฒนชัย^{1*} ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย² และ สมใจ เพ็งปรีชา³

¹หลักสูตรสหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร

²ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร

³ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร

Chanyarak Watthanachai^{1*}, Chawalit Ngamcharussrivichai² and Somchai Pengprecha³

¹Interdisciplinary Program in Environmental Science, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok

²Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok

³Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok

*E-mail: chanyarak360fox@gmail.com

Received: 2019-02-09

Revised: 2019-06-06

Accepted: 2019-07-08

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของโครงสร้างรูพรุนและพื้นผิวทางเคมีของซิลิกาเมโซพอร์ต่อความสามารถในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซล โดยใช้ซิลิกาเมโซพอร์จากการทำปฏิกิริยาของซิลิกาจากเถ้าแกลบกับสารกำหนดโครงสร้างทั้งสองชนิดคือ Pluronic P123 และ CTAB ด้วยกระบวนการโซล-เจล ซึ่งได้แก่ ซิลิกาเมโซพอร์แบบสองลักษณะ (bimodal mesoporous silica, BMS) ซิลิกาเมโซพอร์แบบหนึ่งลักษณะจากสารกำหนดโครงสร้าง Pluronic P123 (unimodal mesoporous silica with Pluronic P123, UMS-P123) และซิลิกาเมโซพอร์แบบหนึ่งลักษณะจากสารกำหนดโครงสร้าง CTAB (unimodal mesoporous silica with CTAB, UMS-CTAB) และยืนยันลักษณะทางกายภาพและเคมีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION (TEM), เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), เครื่องฟลูอิดเรย์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR) และเครื่องวิเคราะห์คุณสมบัติพื้นผิว (N₂ physisorption isotherm) ที่บ่งบอกว่าซิลิกาเมโซพอร์

สองลักษณะมีรูพรุนขนาดใหญ่ชนิด SBA-15 ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารกำหนดโครงสร้าง Pluronic P123 และรูพรุนขนาดเล็กจากสารกำหนดโครงสร้าง CTAB ที่ส่งผลให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น และเมื่อนำตัวดูดซับซิลิกาเมโซพอร์เข้าสู่กระบวนการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลทางการค้า ที่รอบการเขย่า 150 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส ด้วยปริมาณตัวดูดซับเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก พบว่าระยะเวลา 20 นาที BMS สามารถดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ได้มากที่สุด (0.0232 mass% ต่อกรัมตัวดูดซับ) รองลงมาคือ UMS-P123 (0.0215 mass% ต่อกรัมตัวดูดซับ) และ UMS-CTAB (0.0204 mass% ต่อกรัมตัวดูดซับ) สำหรับจลนพลศาสตร์ในการดูดซับสอดคล้องกับสมการ pseudo second order และมีกลไกการดูดซับเกิดขึ้นทั้งบริเวณพื้นผิวตัวดูดซับและภายในรูพรุน

คำสำคัญ: มอนอกลิเซอไรด์, ความสามารถในการดูดซับ, โครงสร้างรูพรุน, พื้นผิวทางเคมี, ซิลิกา-เมโซพอร์

ABSTRACT

The effect of pore structure and surface chemistry of mesoporous silica on the adsorption of monoglycerides in biodiesel were evaluated by three kinds of mesoporous silica (bimodal mesoporous silica (BMS), unimodal mesoporous silica with Pluronic P123 (UMS-P123) and unimodal mesoporous silica with CTAB (UMS-CTAB) was obtained from a silica derived from rice husk ash with Pluronic P123 and CTAB as the structure-directing agents by using the sol-gel technique. The characteristics of BMS were analyzed by TEM, XRD, FT-IR and N_2 physisorption isotherm techniques, and were used for the monoglycerides adsorption in biodiesel. Batch experiment was carried out with commercial palm oil biodiesel under the stirring rate of 150 rpm at 75°C, using 1 wt% of adsorbent. As, the results, BMS with large mesopore was obtained from SBA-15 typed Pluronic P123 and the small mesopore was obtained from CTAB. The results showed that a higher adsorption capacity of BMS (0.0232 mass% g_{BMS}^{-1}) than that of UMS-P123 (0.0215 mass% $g_{UMS-P123}^{-1}$) and UMS-CTAB (0.0204 mass% $g_{UMS-CTAB}^{-1}$) for monoglycerides adsorption into 20 min. The kinetics of data obtained were better fit with pseudo-second order and the adsorption process was consistent with the boundary layer and the intraparticle diffusion.

Keywords: monoglycerides, adsorption capacity, pore structure, surface chemistry, mesoporous silica

บทนำ

การใช้พลังงานในปัจจุบันมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามการเติบโตทางเศรษฐกิจ ซึ่งส่วนทางกับแหล่งพลังงานที่ลดลง จนเกิดปัญหาการขาดแคลนแหล่งพลังงาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันดีเซลที่ใช้ในภาคขนส่งและภาคอุตสาหกรรม และเป็นสาเหตุสำคัญที่ก่อให้เกิดสภาวะเรือนกระจก และปัญหาหมอกควัน (PM 2.5) ซึ่งเป็นปัญหาที่ต้องรีบแก้ไขอย่างเร่งด่วน ดังนั้นจึงมีการรณรงค์การใช้เชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลที่เรียกว่า ไบโอดีเซล ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือกที่ได้จากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันจากพืช อาทิ ปาล์ม มะพร้าว ถั่วเหลือง เป็นต้น น้ำมันพืชที่ใช้แล้วและไขมันสัตว์ ด้วยเหตุนี้ไบโอดีเซลจึงสามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพ และมีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลทั้งความหนาแน่น ดัชนีซีเทน และค่าอากาศต่อน้ำมัน โดยสามารถใช้งานโดยตรงหรือผสมตามสัดส่วนกับน้ำมันดีเซล อีกทั้งยังช่วยรักษาสภาพเครื่องยนต์ให้ใช้งานได้นาน และลดปัญหามลพิษทางอากาศให้น้อยลงด้วย

การผลิตไบโอดีเซลจะอาศัยกระบวนการทางเคมีเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบกลุ่มไตรกลีเซอไรด์เป็นกลุ่มเมทิลเอสเทอร์ โดยผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งไบโอดีเซลที่ได้หลังแยกชั้นกลีเซอรอลออกแล้วก็ยังมีสารปนเปื้อนของสารต่าง ๆ เช่น กรดไขมันอิสระ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ แอลกอฮอล์ เกลีสโซเดียมของกรดไขมันอิสระ น้ำ และสารประกอบกลีเซอไรด์ที่เหลือ (Berrios & Skelton, 2008) โดยเฉพาะมอนอกลิเซอไรด์ (monoglycerides) ที่เกิดจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งส่งผลต่อการแข็งตัวของไบโอดีเซลและมีผลต่อการอุดตันของเครื่องยนต์ (Mazzieri, Vera, & Yori, 2008) จึงต้องมีการกำหนดไว้ว่า ไม่ควรเกินร้อยละ 0.8 โดยน้ำหนัก ตามมาตรฐานของ ASTM D6751 และ EN 14214 ขณะที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนดไว้ไม่ควรเกินร้อยละ 0.7 โดยน้ำหนัก (ACEA, 2009; ASTM, 2002; Department of Energy, 2013) ทำให้กระบวนการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์จึงมีความสำคัญ ซึ่งกระบวนการที่ใช้ในปัจจุบันคือการล้างด้วยน้ำ แต่วิธีดังกล่าวไม่สามารถกำจัดมอนอกลิเซอไรด์ได้ และยังเกิดปริมาณน้ำเสียในกระบวนการมากขึ้น จึงมีการใช้สารอื่น ๆ แทนการล้างน้ำหรือการล้างแบบแห้ง (dry washing) ที่สามารถลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากการผลิตไบโอดีเซล และช่วยลดระยะเวลาในกระบวนการผลิต โดยเฉพาะตัวดูดซับที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบ เช่นการศึกษาของ Mazzieri, Vera and Yori (2008) ที่ใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับกลีเซอรอลและมอนอกลิเซอไรด์พบว่าซิลิกาเจลสามารถดูดซับกลีเซอรอลและมอนอกลิเซอไรด์อย่างมีประสิทธิภาพ แต่มอนอกลิเซอไรด์จะถูกดูดซับได้น้อยกว่ากลีเซอรอลเนื่องจากมีตำแหน่งในการดูดซับที่เหมือนกัน (adsorption site) ขณะที่ Faccini et al. (2011) ได้ศึกษาและเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับสิ่งปนเปื้อนในไบโอดีเซลโดยใช้ซิลิกา แมกนีซอล และเรซิน ซึ่งพบว่าปริมาณแมกนีซอลและซิลิกาเท่ากับร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนัก สามารถดูดซับสารปนเปื้อนจำพวกสบู่ กลีเซอรอลอิสระ กลีเซอรอลทั้งหมด และโพแทสเซียมได้ดีกว่าการดูดซับด้วยเรซิน จากนั้น Manique et al. (2012) ได้ประยุกต์ใช้เถ้าแกลบซึ่งมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก

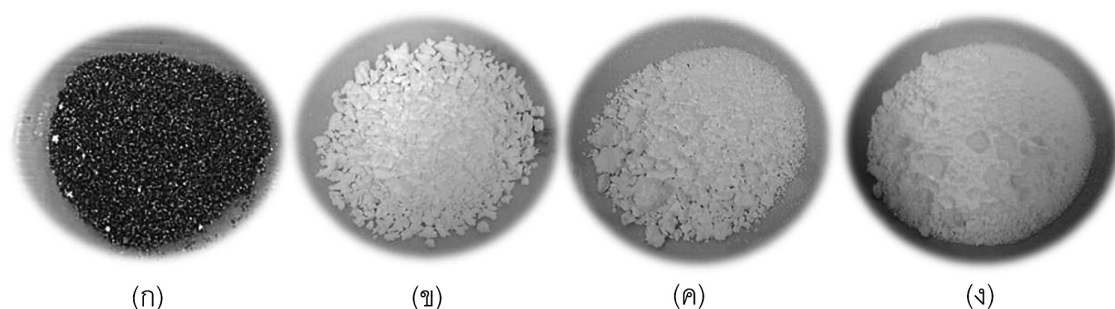
ในการดูดซับสิ่งปนเปื้อนในไบโอดีเซลเปรียบเทียบกับการใช้สารละลายกรด H_3PO_4 และแมกนีซอล พบว่าปริมาณเถ้าแกลบเท่ากับร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก สามารถดูดซับทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในไบโอดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับสองวิธีข้างต้น เนื่องจากเถ้าแกลบมีรูพรุนทั้งแบบเมโซ (mesopore) และมาโคร (macropore) ที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ นอกจากนี้ในการศึกษาของ Saengprachum and Pengprecha (2016) ที่ใช้ซิลิกาซึ่งสังเคราะห์จากเถ้าแกลบและพัฒนาโครงสร้างด้วยการเคลือบอะลูมิเนียมออกไซด์ (AO_RHA) เพื่อดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซล พบว่าโครงสร้างของ AO_RHA ซึ่งมีรูพรุนแบบเมโซ มีอิทธิพลในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ได้ อย่างไรก็ตามซิลิกาก็ยังมีข้อจำกัดของการกระจายรูพรุน ทำให้ตำแหน่งดูดซับมีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

ทำให้มีการพัฒนาตัวดูดซับซิลิกาด้วยการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนและควบคุมโครงสร้างรูพรุนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับ ด้วยการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส ขนาดและโครงสร้างรูพรุนที่มีความจำเพาะให้มากขึ้น ดังเช่นการศึกษาของ Witton, Chareonpanich, and Limtrakul (2008) ได้ทำการสังเคราะห์ซิลิกาที่มีรูพรุนแบบสองลักษณะ (bimodal porous silica) ด้วยไคโตซานเป็นสารกำหนดโครงสร้างและมีเถ้าแกลบเป็นแหล่งซิลิกา ซึ่งพบว่าเมื่อ $pH > 3$ ทำให้มีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนที่มากขึ้น จากนั้น Jullaphan et al. (2009) ทำการสังเคราะห์ซิลิกาเมโซพอร์แบบสองลักษณะ (bimodal mesoporous silica, BMS) ด้วยสารกำหนดโครงสร้าง Pluronic P123 และ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ภายใต้ลำดับการผสมที่ต่างกัน เพื่อศึกษาความแตกต่างของโครงสร้าง BMS ที่เกิดขึ้น ขณะที่ Zhang et al. (2012) ทำการสังเคราะห์ BMS โดยใช้ CTAB และซิลิกาเจลเป็นสารกำหนดโครงสร้างและ TEOS เป็นแหล่งซิลิกา พบว่า BMS มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 3 และ 45 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยรูพรุนขนาดเล็กมีลักษณะคล้ายกับ MCM-41 และเมื่อเร็ว ๆ นี้ จากการศึกษาของ Yang et al. (2017) เกี่ยวกับการสังเคราะห์ BMS ด้วยการผสมสารกำหนดโครงสร้างแบบ co-hydrothermal aging route (CHA) ของเจล Pluronic P123 และเจล Pluronic F127 ที่ pH เท่ากับ 3 ทำให้ได้ BMS ที่มีโครงสร้างสองลักษณะทั้งแบบหกเหลี่ยมและลูกบาศก์ โดยมีขนาดรูพรุนในช่วง 2–10 นาโนเมตร ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาผลของโครงสร้างรูพรุนและพื้นที่ผิวทางเคมีของตัวดูดซับซิลิกาเมโซพอร์ทั้งแบบสองลักษณะ (BMS) และแบบหนึ่งลักษณะจากสารกำหนดโครงสร้าง Pluronic P123 (UMS-P123) และแบบหนึ่งลักษณะจากสารกำหนดโครงสร้าง CTAB (UMS-CTAB) โดยใช้ซิลิกาที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบทำปฏิกิริยาร่วมกับสารกำหนดโครงสร้างผ่านกระบวนการโซล-เจล และนำไปใช้ในกระบวนการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ด้วยการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซล เพื่อประเมินความสามารถในการดูดซับของซิลิกาเมโซพอร์ทั้งสองรูปแบบ

วิธีการวิจัย

1. วัสดุตัวดูดซับ

วัสดุตัวดูดซับที่นำมาใช้เป็นแหล่งซิลิกา คือ เถ้าแกลบจากโรงไฟฟ้าชีวมวล (รูปที่ 1 (ก)) ที่ผ่านกระบวนการสกัดด้วยเบส จนเป็นสารละลายโซเดียมซิลิเกต ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวดูดซับซิลิกาเมโซพอร์ทั้งแบบหนึ่งลักษณะของ UMS-P123 และ UMS-CTAB และแบบสองลักษณะของ BMS จากการสังเคราะห์ด้วยสารกำหนดโครงสร้าง Pluronic P123 และ CTAB ร่วมกันด้วยกระบวนการโซล-เจล ที่มีรายละเอียดในการสังเคราะห์ตามงานวิจัยก่อนหน้านี้ (Wattanachai, Ngamcharussrivichai, & Pengprecha, 2019) ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพของแต่ละตัวดูดซับดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ลักษณะทางกายภาพ: (ก) เถ้าแกลบ (ข) UMS-P123 (ค) UMS-CTAB (ง) BMS

2. น้ำมันไบโอดีเซล

น้ำมันไบโอดีเซลที่ใช้ในการทดลองเป็นน้ำมันปาล์มไบโอดีเซลชนิดทางการค้า ซึ่งผ่านกระบวนการทำให้ไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ตามมาตรฐาน EN 14105 (Standard, 2011) ที่มีปริมาณมอนอกลิเซอไรด์เท่ากับ 0.38 mass%

3. การศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมี (Characterization)

โดยวิเคราะห์ลักษณะรูปร่างและพื้นผิวตัวดูดซับด้วยเครื่อง transmission electron microscope รุ่น JEOL JEM-2100 และศึกษาโครงสร้างของซิลิกาเมโซพอร์ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer, ในช่วง 2θ เท่ากับ $0.2^\circ - 70^\circ$ ด้วย Cu-K α radiation ที่ 40 kV และ 30 mA รุ่น Bruker D8 Advance และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในตัวดูดซับด้วยเทคนิค FT-IR แล้วจึงวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุนและขนาดเฉลี่ยรูพรุนด้วยเทคนิค N₂ adsorption-desorption measurement ด้วยเครื่อง BEL, BELSORP-mini และคำนวณพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนจากสมการ BET และวิเคราะห์การกระจายขนาดของรูพรุนของตัวดูดซับด้วยเทคนิค Barrett-Joyner-Halenda (BJH) เพื่ออธิบายถึงลักษณะและโครงสร้างของรูพรุนในตัวดูดซับ

4. วิธีการทดลอง

ศึกษาผลของโครงสร้างรูพรุนและพื้นผิวทางเคมีของซิลิกาเมโซพอร์ต่อการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซล โดยศึกษาเรื่องจลนพลศาสตร์และพฤติกรรมการดูดซับของตัวดูดซับ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักไบโอดีเซล (10 กรัม) ปริมาณมอนอกลิเซอไรด์เริ่มต้น 0.38 mass% ภายใต้รอบการเขย่าเท่ากับ 150 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 60 นาที โดยผ่านการกรองแยกตัวดูดซับออกด้วยกระดาษกรอง (ขนาดรูพรุน 0.45 ไมครอน) ทั้งก่อนและหลังดูดซับ จากนั้นจึงนำมาวิเคราะห์หาปริมาณมอนอกลิเซอไรด์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี โดยทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง

โดยศึกษาความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับดังสมการที่ 1 ในที่นี้ q คือ ปริมาณตัวถูกดูดซับบนพื้นผิวต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของตัวดูดซับ หรือความสามารถในการดูดซับ ณ สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม), C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของตัวถูกดูดซับ (มิลลิกรัมต่อลิตร), C_e คือ ความเข้มข้นที่สภาวะสมดุล (มิลลิกรัมต่อลิตร), V คือ ปริมาณของสารละลาย (ลิตร) และ m คือ น้ำหนักของตัวดูดซับ (กรัม)

$$q = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

จากนั้นทำการศึกษาอัตราเร็วของกระบวนการเคมีหรือจลนพลศาสตร์การดูดซับ โดยแบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายกลไกในการควบคุมการดูดซับของตัวดูดซับที่เป็นรูพรุน ด้วยแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first order) และอันดับสองเทียม (pseudo-second order) ดังสมการที่ 2 และ 3 ในที่นี้ k_1 คือ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (นาที่⁻¹), k_2 คือค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอันดับสอง (กรัมต่อมิลลิกรัม-นาที่) q_t คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ เวลาใด ๆ (มิลลิกรัมต่อกรัม) และ q_e คือ ความสามารถในการดูดซับ ณ สมดุล (มิลลิกรัมต่อกรัม)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

และแบบจำลองการแพร่ภายในตัวดูดซับ (intraparticle diffusion model) ที่ใช้อธิบายวัสดุที่มีรูพรุน เพื่อศึกษาพฤติกรรมการดูดซับเมื่อตัวถูกดูดซับแพร่กระจายเข้าไปในรูพรุนและเกิดการดูดซับในเวลาต่อมา (Prarat et al., 2011) ด้วยการคำนวณจาก k_i หรือค่าสัมประสิทธิ์ของอัตราการแพร่กระจาย (มิลลิกรัมต่อกรัม-นาที่^{0.5}) ดังสมการที่ 4 (Boyd, Adamson, & Myers, 1947)

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad (4)$$

5. การวิเคราะห์ปริมาณมอนอกลิเซอไรด์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

การวิเคราะห์ปริมาณมอนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอลอิสระในไบโอดีเซลด้วยเครื่อง Gas chromatography-Flame Ionization Detector (GC-FID); Model 3800, Varian คอลัมน์รุ่น ZB-5HT (5% phenyl, 95% dimethylpolysiloxane) ความยาว 15 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร และความหนา 0.1 ไมโครเมตร โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ อุณหภูมิของ injector เท่ากับ 380 องศาเซลเซียส อุณหภูมิของคอลัมน์เท่ากับ 50 องศาเซลเซียส ที่ไว้ 1 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 180 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 230 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 7 องศาเซลเซียสต่อนาที และขึ้นสุดท้ายคือเพิ่มอุณหภูมิเป็น 370 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และที่ไว้ 15 นาที รวมเวลาทั้งหมด 36 นาที สำหรับอุณหภูมิของ detector เท่ากับ 380 องศาเซลเซียส สำหรับแก๊สนำพา (carrier gas) ที่ใช้คือ ฮีเลียม (He) ซึ่งมีอัตราการไหลเท่ากับ 4 มิลลิลิตรต่อนาที โดยเตรียมตัวอย่างไบโอดีเซลในการวิเคราะห์ควรมีน้ำหนักไม่เกิน 100 มิลลิกรัม ใส่ในขวดตัวอย่าง จากนั้นเติม 1,2,4-butanetriol (internal standard) 80 ไมโครลิตร, Glycerides standard 200 ไมโครลิตรและ MSTFA 200 ไมโครลิตร ผสมให้เข้ากันและที่ไว้ที่อุณหภูมิห้อง 15 - 20 นาที หลังจากนั้นจึงเติมสารละลายเฮปแทน 8 มิลลิลิตร โดยปริมาตรตัวอย่างที่ฉีดเข้าเครื่องเท่ากับ 1 ไมโครลิตร

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. ลักษณะทางกายภาพและเคมีของตัวดูดซับ

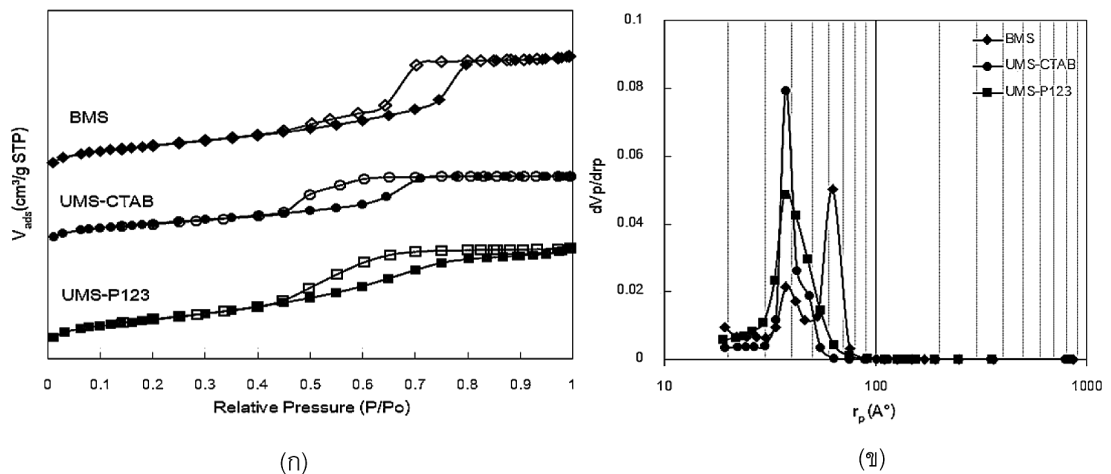
ลักษณะโครงสร้างของตัวดูดซับ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ FT-IR ในงานวิจัยก่อนหน้านี (Watthanachai, Ngamcharussrivichai, & Pengprecha, 2019) บ่งบอกถึงตัวดูดซับ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB มีลักษณะโครงสร้างซิลิกา (SiO_2) แบบ amorphous (Kalapathy, Proctor, & Shultz, 2002; Phutongkum, 2011) และมีโครงสร้างรูพรุนแบบเมโซพอร์ (Zhao et al., 2013) ที่แสดงถึงโครงสร้างรูพรุนในลักษณะเฮกซะกอนอล (two-dimensional hexagonal lattice) คล้ายกับ SBA-15 ที่สังเคราะห์จาก Pluronic P123 (Jullaphan et al., 2009) และเมื่อพิจารณาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB พบว่าหมู่ silanol (Si-OH) และ siloxane (Si-O-Si) เป็นหมู่ฟังก์ชันที่พบในตัวดูดซับที่มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบและยังเป็นตำแหน่งในการดูดซับอีกด้วย

จากรูปที่ 2 (ก) พบว่าไอโซเทิร์มการดูดซับของ BMS เป็นชนิดที่ IV ที่เกิด hysteresis loop ชนิด H1 ซึ่งเกิดจากการควบแน่นในรูพรุนหรือเมโซพอร์แบบ capillary สองช่วงคือ $0.45 < P/P_0 < 0.75$ และ $P/P_0 > 0.75$ ตามลำดับ ที่แสดงถึงการเกิดเมโซพอร์สองลักษณะ (AlOthman, 2012; Reber & Bruhwiler, 2015; Zhao et al., 2013) โดยที่ $P/P_0 > 0.75$ จะเกิด hysteresis loop ชนิด H1 ที่กว้างและชัน ซึ่งแสดงถึงเมโซพอร์ในตัวดูดซับมีขนาดใหญ่ สำหรับในช่วง $0.45 < P/P_0 < 0.75$ จะเกิด hysteresis loop ชนิด H1 ที่แคบกว่าและชันน้อยกว่าเมื่อเทียบกับช่วง P/P_0 สูง ๆ ที่แสดงถึงเมโซพอร์มีขนาดเล็ก ขณะที่ไอโซเทิร์มการดูดซับของ UMS-P123 และ UMS-CTAB เป็นชนิดที่ IV เช่นกัน แต่เกิด hysteresis loop ชนิด H1 เพียงหนึ่งช่วงและมีลักษณะที่แคบและชันน้อย ในช่วง $0.45 < P/P_0 < 0.75$ ที่แสดงถึงการเกิดเมโซพอร์หนึ่งลักษณะ (unimodal mesopore) และเป็นเมโซพอร์ขนาดเล็ก

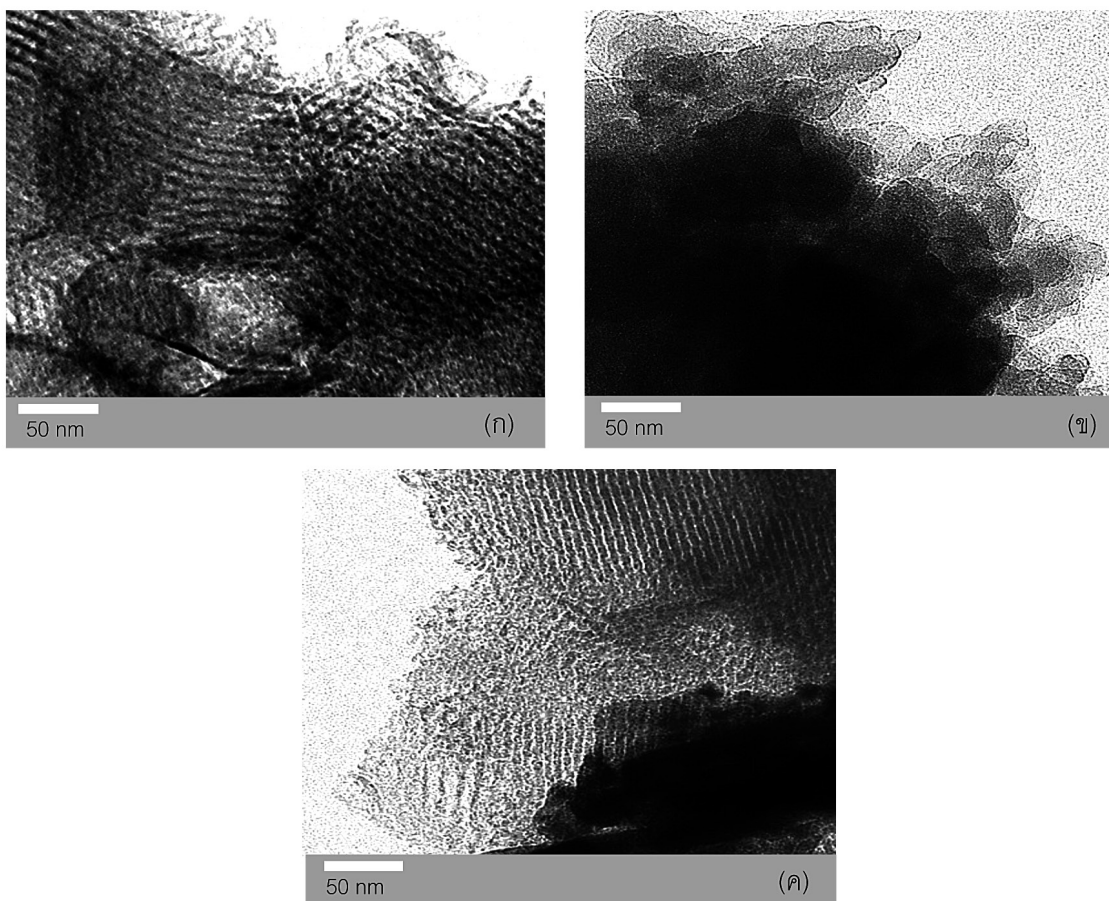
เมื่อพิจารณาการกระจายของขนาดรูพรุนในรูปที่ 2 (ข) พบว่า BMS มีการกระจายขนาดรูพรุน 2 ขนาดคือ 60 Å (6 นาโนเมตร) และ 35 Å (3.5 นาโนเมตร) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทิร์มการดูดซับของ BMS ที่เกิดเมโซพอร์สองขนาดอย่างชัดเจน ซึ่งคล้ายคลึงกับการศึกษาของ Jullaphan et al. (2009) ที่ทำการสังเคราะห์ BMS โดยใช้ Pluronic P123 และ CTAB เป็นสารกำหนดโครงสร้างและใช้ซิลิกาจากแกลบ ที่มีการกระจายขนาดรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 6.5 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดรูพรุนใกล้เคียง BMS ที่สังเคราะห์ได้ในงานวิจัยนี้ ขณะที่ UMS-P123 และ UMS-CTAB มีการกระจายของขนาดรูพรุนเท่ากับ 39 Å (3.9 นาโนเมตร) และ 38 Å (3.8 นาโนเมตร) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับไอโซเทิร์มการดูดซับ และจากตารางที่ 1 ซึ่งแสดงถึงพื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน พบว่าตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวโดยเรียงจากมากไปน้อย คือ UMS-CTAB (807 ตารางเมตรต่อกรัม) รองลงมาคือ BMS (750 ตารางเมตรต่อกรัม) และ UMS-P123 (303 ตารางเมตรต่อกรัม) ตามลำดับ ขณะที่ปริมาตรรูพรุนจะเรียงลำดับมากไปน้อยดังนี้ คือ BMS (1.15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม), UMS-CTAB (0.95 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) และ UMS-P123 (0.60 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนคือ BMS (6.0 และ 3.5 นาโนเมตร), UMS-P123 (3.8 นาโนเมตร) และ UMS-CTAB (3.9 นาโนเมตร) ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์ BMS เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับสารกำหนดโครงสร้างสองชนิด (Pluronic P123 และ CTAB) ที่ช่วยเพิ่มขนาดรูพรุนของซิลิกา ส่งผลให้พื้นที่ผิวของ BMS มากขึ้น ขณะเดียวกันปริมาตรรูพรุนและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของ BMS มีขนาดใหญ่กว่า UMS-P123 และ UMS-CTAB (Della, Kühn, & Hotza, 2002; Jullaphan et al., 2009; Witoon et al., 2008) สำหรับสารกำหนดโครงสร้าง CTAB ที่มีเมโซพอร์ขนาดเล็กกว่า Pluronic P123 จึงทำให้พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของ UMS-CTAB มากกว่า UMS-P123 ขณะเดียวกันเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของ UMS-CTAB จะใกล้เคียงกับ UMS-P123 (Song, Fu, Cheng, & Jin, 2013) ดังนั้นการควบแน่นระหว่างรูพรุนของซิลิกากับสารกำหนดโครงสร้างทั้งสองชนิด ส่งผล

ให้รูพรุนของ BMS มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนของสารกำหนดโครงสร้าง โดยรูพรุนขนาดใหญ่ของ BMS เท่ากับ 6.0 นาโนเมตร และรูพรุนขนาดเล็กเท่ากับ 3.5 นาโนเมตร

การจัดเรียงและโครงสร้างรูพรุนภายในตัวดูดซับด้วยเทคนิค TEM พบว่าโครงสร้างรูพรุนภายในของ BMS มีลักษณะเป็นทรงกระบอก (cylindrical pore) ที่จัดเรียงเป็นชั้น ๆ คล้ายคลึงกับ SBA-15 ที่ใช้ Pluronic P123 เป็นสารกำหนดโครงสร้าง (Jullaphan et al., 2009; Long, Wang, Li, & Ru, 2017) ขณะที่ UMS-P123 มีการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนอย่างไม่เป็นระเบียบ สำหรับโครงสร้างรูพรุนภายในของ UMS-CTAB มีการจัดเรียงเป็นชั้น ๆ ต่อกันเป็นสายยาวคล้ายกับ BMS ดังรูปที่ 3 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองด้วยเทคนิค BET คือพื้นที่ผิวของ UMS-CTAB > BMS > UMS-P123 ดังนั้นการจัดเรียงโครงสร้างรูพรุนภายในของ BMS จึงประกอบด้วย SBA-15 (Zhao et al., 2013)



รูปที่ 2 (ก) N_2 adsorption-desorption isotherms และ (ข) การกระจายของขนาดรูพรุน (pore size distribution) ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB



รูปที่ 3 ภาพโครงสร้างภายในรูพรุนจาก TEM: (ก) BMS (ข) UMS-P123 (ค) UMS-CTAB

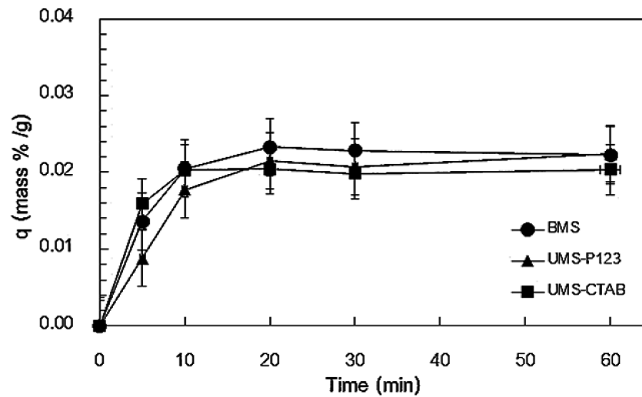
ตารางที่ 1 พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนและเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน

Adsorbent	Physical properties		
	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Pore size diameter (nm)
BMS	750	1.15	6.0 และ 3.5
UMS-P123	303	0.60	3.8
UMS-CTAB	807	0.95	3.9

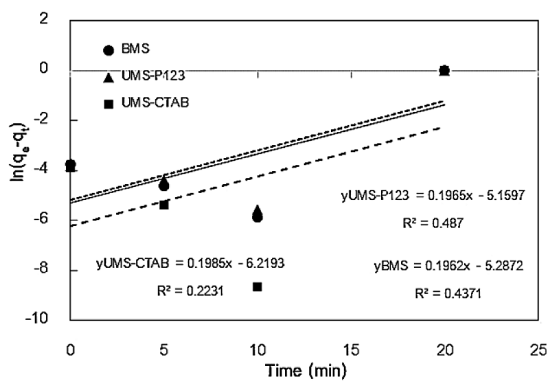
2. การดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซล

ศึกษาความสามารถในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลที่เวลาใดๆ ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB หรือค่า q_t ที่มีปริมาณมอนอกลิเซอไรด์เริ่มต้นเท่ากับ 0.38 mass% ในเวลา 60 นาที เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับตามแบบจำลอง pseudo first-order (สมการที่ 3) และ pseudo second order (สมการที่ 4) โดยนำมาเขียนกราฟเส้นตรงตามแบบจำลองดังกล่าว ซึ่งจุดตัดแกน y และความชันของสมการ pseudo-first order และ pseudo second order สามารถนำมาใช้คำนวณค่าคงที่อัตราเร็วของการดูดซับ (k_1 และ k_2) และความสามารถในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ที่ภาวะสมดุล (q_e) ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB โดยปริมาณตัวดูดซับเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4 และ 5, ตารางที่ 2) พบว่า ความสามารถในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ตามสมการ pseudo first order ให้ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์หรือ R^2 ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB เท่ากับ 0.43, 0.48 และ 0.22 ตามลำดับ สำหรับสมการ pseudo second order ให้ค่า R^2 ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB เท่ากับ 0.96, 0.84 และ 0.99 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาค่าคงที่ k_1 , k_2 และค่า q_e จากการคำนวณตามแบบจำลอง ($q_{e,cal}$) แสดงในตารางที่ 2 ตามลำดับ

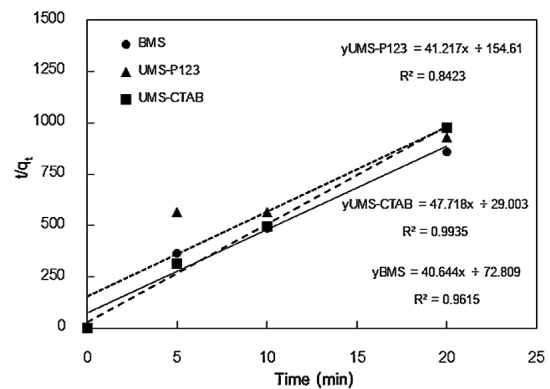
ทำให้ความสามารถในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ที่เวลาใด ๆ ตามสมการ pseudo-second order มีความใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าสมการ pseudo-first order โดยพิจารณาจากความสามารถในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ที่ภาวะสมดุลจากการคำนวณ ($q_{e,cal}$) ตามสมการ pseudo-second order มีความสอดคล้องกับผลการทดลองมากกว่า $q_{e,cal}$ ตามสมการ pseudo-first order และเมื่อพิจารณาค่า R^2 ตามสมการ pseudo second order มีความเป็นเส้นตรงมากกว่า นอกจากนั้นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสมการ pseudo second order มีค่าน้อยกว่าค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของสมการ pseudo first order ดังนั้น การดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซล โดยใช้ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB สอดคล้องกับสมการ pseudo second order ซึ่งแสดงว่ามีกระบวนการทางเคมีเกิดขึ้นในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลที่เกิดจากหมู่ silanol ที่แขนของ OH ซึ่งสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนร่วมกับหมู่ OH (จำนวน 2 หมู่) ของโมเลกุลมอนอกลิเซอไรด์ได้ (de Castro Vasques et al., 2013) โดยที่ตัวดูดซับ BMS มีความสามารถในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์มากที่สุดเท่ากับ 0.0232 mass% ต่อกรัมตัวดูดซับ รองลงมาคือ UMS-P123 (0.0215 mass% ต่อกรัมตัวดูดซับ) และ UMS-CTAB (0.0204 mass% ต่อกรัมตัวดูดซับ) เนื่องจากโครงสร้างรูพรุนและพื้นที่ผิวของ BMS ที่มากกว่าและมีรูพรุนแบบสองลักษณะ จึงทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับมากขึ้นเมื่อเทียบกับ UMS-P123 และ UMS-CTAB



รูปที่ 4 ความสามารถในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลที่เวลาใด ๆ
ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB



(ก)



(ข)

รูปที่ 5 ความสัมพันธ์เชิงเส้นตามแบบจำลองจลนพลศาสตร์การดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ตามสมการ pseudo first-order และ pseudo second-order

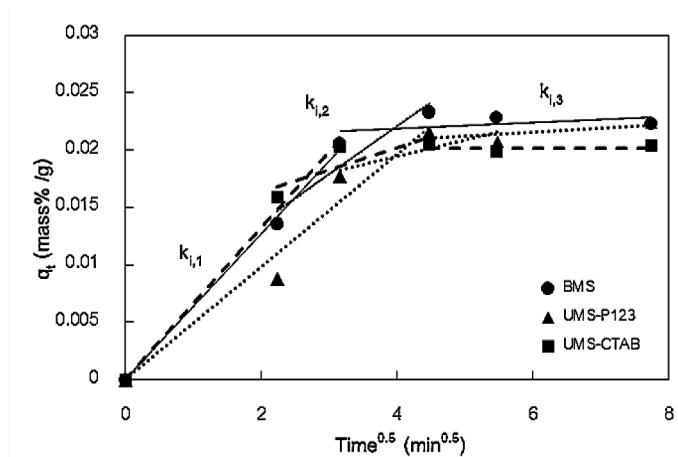
ตารางที่ 2 ค่าคงที่จลนพลศาสตร์การดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ตามสมการ pseudo first order และ pseudo second order

Adsorbent	q_e (exp) (mass% /g)	Pseudo-first order				Pseudo-second order			
		q_e (mass%/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	SD	q_e (mass%/g)	k_2 (g/mass%-min)	R^2	SD
BMS	0.0232	0.005	0.196	0.43	1.35	0.0246	22.68	0.96	0.18
UMS-P123	0.0215	0.006	0.197	0.48	1.18	0.0242	10.98	0.84	0.30
UMS-CTAB	0.0204	0.002	0.198	0.22	1.58	0.0209	78.51	0.99	0.08

กลไกการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ศึกษาจากแบบจำลองการแพร่ภายในตัวดูดซับหรือ intraparticle diffusion model (Weber & Morris, 1963) นำข้อมูลเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $q_{t,exp}$ กับ $t^{0.5}$ โดยมีค่าความชันหรือค่า $k_{i,1}$ เป็นการแพร่ของตัวถูกดูดซับจากสารละลายไปยังบริเวณผิวภายนอกของตัวดูดซับหรือ boundary layer/liquid film diffusion ค่า $k_{i,2}$ และ $k_{i,3}$ เป็นการดูดซับที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนหรือ intraparticle diffusion แล้วจึงเข้าสู่สมดุลการดูดซับ (Prarat et al., 2011) จากผลการทดลองพบว่า ในการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB มีความชันของค่า k_i จำนวน 3 ค่า คือ $k_{i,1}$, $k_{i,2}$ และ $k_{i,3}$ (ภาพที่ 6 และตารางที่ 3) ซึ่งอธิบายได้ว่าการดูดซับของมอนอกลิเซอไรด์เกิดขึ้นบนพื้นผิวด้านนอกของตัวดูดซับทั้งสาม จากนั้นเกิดการแพร่ของโมเลกุลมอนอกลิเซอไรด์เข้าไปในรูพรุนเป็นลำดับต่อไป ทำให้เกิดขึ้นตอนที่สองและสาม ซึ่งเป็นการแพร่ของโมเลกุลมอนอกลิเซอไรด์ภายในรูพรุนของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ส่งผลให้อัตราเร็วของการดูดซับลดลง เนื่องจากปริมาณมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลลดน้อยลง ทำให้ค่า $k_{i,2}$ และ $k_{i,3}$ น้อยกว่าค่า $k_{i,1}$

ตารางที่ 3 ค่าคงที่กลไกการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ตามสมการ intraparticle diffusion model

Adsorbent	Intraparticle diffusion model (k_i : mass% /g-min ^{0.5})								
	$k_{i,1}$	Intercept (C_1)	R^2	$k_{i,2}$	Intercept (C_2)	R^2	$k_{i,3}$	Intercept (C_3)	R^2
BMS	0.0064	-	0.997	0.0042	0.0054	0.889	0.0003	0.0209	0.173
UMS-P123	0.0049	-	0.965	0.0014	0.0139	0.637	0.0003	0.0196	0.473
UMS-CTAB	0.0066	-	0.993	0.0019	0.0126	0.692	8E-5	0.0202	0.001



รูปที่ 6 กลไกการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซลของ BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB ปริมาณตัวดูดซับเท่ากับร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส รอบการเขย่า 150 รอบต่อนาที

สรุปผลการวิจัย

โครงสร้างรูพรุนและพื้นผิวทางเคมีเป็นปัจจัยสำคัญอีกปัจจัยหนึ่งในการเพิ่มความสามารถในการดูดซับของตัวดูดซับซิลิกาเมโซพอร์ต่อกระบวนการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ในไบโอดีเซล โดยการพัฒนาซิลิกาเมโซพอร์แบบหนึ่งลักษณะจากการใช้สารกำหนดโครงสร้างเพียงหนึ่งชนิด (UMS-P123 และ UMS-CTAB) เป็นซิลิกาเมโซพอร์แบบสองลักษณะ (BMS) ที่มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 6 และ 3.5 นาโนเมตร ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้นเป็น 750 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 1.15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ด้วยการจัดเรียงตัวของรูพรุนทรงกระบอกในลักษณะเป็น

แถวยาวเรียงต่อเนื่องกัน ๆ ที่ส่งผลให้ BMS มีความสามารถในการดูดซับปริมาณมอนอกลิเซอไรด์มากที่สุดเท่ากับ 0.0232 mass% ต่อกรัมตัวดูดซับ ภายในระยะเวลา 20 นาที ขณะที่ UMS-P123 และ UMS-CTAB สามารถดูดซับปริมาณมอนอกลิเซอไรด์เท่ากับ 0.0215 และ 0.0204 mass% ต่อกรัมตัวดูดซับ ตามลำดับ สำหรับผลงานการดูดซับมอนอกลิเซอไรด์ด้วย BMS, UMS-P123 และ UMS-CTAB สอดคล้องกับสมการ pseudo second order และมีกลไกการดูดซับเกิดขึ้นทั้งที่บริเวณพื้นผิวตัวดูดซับและภายในรูพรุน ด้วยกระบวนการทางเคมีระหว่างหมู่ silanol ของตัวดูดซับกับหมู่ OH ของโมเลกุลมอนอกลิเซอไรด์ด้วยพันธะไฮโดรเจน

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) และทุน 90 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช และหลักสูตรสหสาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยสำหรับการใช้ห้องปฏิบัติการการวิเคราะห์ทางเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์

เอกสารอ้างอิง

- ACEA. (2009). Biodiesel guidelines. In Brussels, Belgium: European automobile manufacturers association.
- ALothman, Z. A. (2012). A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*. 5(12), 2874-2902.
- ASTM. (2002). ASTM D6751. In *standard specification for biodiesel fuel (B100) blend stock for distillate fuels*. USA: American society for testing and materials, D6751-02.
- Berrios, M. & Skelton, R. L. (2008). Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal*. 144(3), 459-465.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W. & Myers, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics1. *Journal of the American Chemical Society*. 69(11), 2836-2848.
- de Castro Vasques, É., Granhen Tavares, C. R., Itsuo Yamamoto, C., Rogério Mafra, M. & Igarashi-Mafra, L. (2013). Adsorption of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil. *Environmental Technology*. 34(16), 2361-2369.

- Della, V.P., Kühn, I. & Hotza, D. (2002). Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, 57(4), 818-821.
- Department of Energy Business. (2013). Property and Quality of Fatty Acid Methyl Ester Biodiesel. (in thai).
- Faccini, C. S., Cunha, M. E. D., Moraes, M. S. A., Krause, L. C., Manique, M. C., Rodrigues, M. R. A., . . . & Caramão, E. B. (2011). Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 22(3), 558-563.
- Jullaphan, O., Witoon, T. & Chareonpanich, M. (2009). Synthesis of mixed-phase uniformly infiltrated SBA-3-like in SBA-15 bimodal mesoporous silica from rice husk ash. **Materials Letters**, 63(15), 1303-1306.
- Kalapathy, U., Proctor, A. & Shultz, J. (2002). An improved method for production of silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, 85(3), 285-289.
- Long, H., Wang, W., Li, T. & Ru, H. (2017). Hierarchically bimodal mesoporous silica fibers as building units for silica monolith with trimodal porous architecture. **Ceramics International**, 43(2), 2174-2181.
- Manique, M. C., Faccini, C. S., Onorevoli, B., Benvenuti, E. V. & Caramão, E. B. (2012). Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, 92(1), 56-61.
- Mazzieri, V. A., Vera, C. R. & Yori, J. C. (2008). Adsorptive properties of silica gel for biodiesel refining. **Energy & Fuels**, 22(6), 4281-4284.
- Phutongkum, J. (2011). **Removing of Glycerine in Biodiesel Porification Using Rice husk**. M.Sc. Department of Environmental Science. Faculty of Science, Chulalongkorn University. (in thai).
- Prarat, P., Ngamcharussrivichai, C., Khaodhiar, S. & Punyapalakul, P. (2011). Adsorption characteristics of haloacetonitriles on functionalized silica-based porous materials in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, 192(3), 1210-1218.
- Reber, M. J. & Bruhwiler, D. (2015). Bimodal mesoporous silica with bottleneck pores. **Dalton Transactions**, 44(41), 17960-17967.
- Saengprachum, N. & Pengprecha, S. (2016). Preparation and characterization of aluminum oxide coated extracted silica from rice husk ash for monoglyceride

- removal in crude biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. 58, 441-450.
- Song, J., Fu, G., Cheng, Q. & Jin, Y. (2013). Bimodal mesoporous silica nanotubes fabricated by dual templates of CTAB and bare nanocrystalline cellulose. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 53(2), 708-714.
- Standard, D. (2011). EN14105. In fat and oil derivatives – fatty acid methyl esters (FAME) – determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents (pp. 26). Dansk Standard
- Watthanachai, C., Ngamcharussrivichai, C. & Pengprecha, S. (2019). Synthesis and characterization of bimodal mesoporous silica derived from rice husk ash. **Engineering Journal**. 23(1), 25-34.
- Weber, W. J. & Morris, J. C. (1963). Kinetic of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division Proceedings of the American Society of Civil Engineering**. 89(SA 2), 31-59.
- Witoon, T., Chareonpanich, M. & Limtrakul, J. (2008). Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template. **Materials Letters**. 62(10), 1476-1479.
- Yang, L., Wu, H., Jia, J., Ma, B. & Li, J. (2017). Synthesis of bimodal mesoporous silica with coexisting phases by co-hydrothermal aging route with P123 containing gel and F127 containing gel. **Microporous and Mesoporous Materials**. 253, 151-159.
- Zhang, X., Guo, C., Wang, X. & Wu, Y. (2012). Synthesis and characterization of bimodal mesoporous silica. **Journal of Wuhan University of Technology-Materials. Science Edition**. 27(6), 1084-1088.
- Zhao, D., Wan, Y. & Zhou, W. (2013). **Ordered mesoporous materials**. Wiley-VCH Verlag & Co.KGaA Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.
-