

ตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทังสติกบนซิลิกาจากแกลบข้าวสำหรับการเปลี่ยนไบโอเอทานอล เป็นไดเอทิลอีเทอร์และเอทิลีน

Phosphotungstic Acid Supported on Rice Husk Silica Catalyst for Conversion of Bioethanol to Diethyl Ether and Ethylene

พัศตราภรณ์ กิจศิริ (Phattraphorn Kijisiri)* ดร.สุชนมา สุขรัชชางค์ (Dr.Suchonma Sookruksawong)**
ดร.อาทิตย์ อัสวสุชี (Dr.Artit Ausavasukhi)***

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลเป็นไดเอทิลอีเทอร์และเอทิลีนในสภาวะแก๊สถูกศึกษาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทังสติกบนซิลิกาจากแกลบข้าว (PTA/RHSi) โดยประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาและการเลือกสรรการเกิดผลิตภัณฑ์เอทิลีนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมแต่งกรดฟอสโฟทังสติก ในปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลตัวเร่งปฏิกิริยา 35PTA/RHSi มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำสูงสุดที่ 86.53 เปอร์เซ็นต์ และให้เปอร์เซ็นต์การเลือกสรรของไดเอทิลอีเทอร์ 41.67 เปอร์เซ็นต์ และเอทิลีน 58.33 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ความเข้มข้นของเอทานอล 99.9 เปอร์เซ็นต์ จากผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า PTA/RHSi มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาที่โดดเด่นแม้ใช้ความเข้มข้นของเอทานอลลดต่ำลงเป็น 80 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีแนวโน้มที่จะเสื่อมประสิทธิภาพลงเมื่อใช้เร่งปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งอาจเกิดจากน้ำที่ถูกดูดซับทางเคมีมีบทบาทสำคัญในการสร้างตำแหน่งกรดที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

ABSTRACT

Vapor-phase catalytic dehydration of ethanol to diethyl ether and ethylene was studied over phosphotungstic acid ($H_3PW_{12}O_{40}$) supported on rice husk silica (PTA/RHSi). The catalytic activity and ethylene selectivity were improved with phosphotungstic acid loading. In ethanol dehydration, the highest catalytic activity (86.53%) was achieved with 41.67% diethyl ether and 58.33% ethylene selectivity in the use of 35PTA/RHSi catalyst at 200 °C, under the pressure of 1 atm when the feed ethanol concentration was 99.9%. The experimental results also demonstrated that the PTA/RHSi offered the outstanding catalytic performance even, the feed ethanol concentration was reduced to 80%. However, such catalyst tends to be deactivated resulting in lower activity under continuous studies. This presumable cause of this deactivation is the chemisorbed water which plays a key role in the formation of inactive acid sites.

คำสำคัญ: ปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอล ไดเอทิลอีเทอร์ เอทิลีน

Keywords: Ethanol dehydration, Diethyl ether, Ethylene

* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

** อาจารย์ สาขาวิชาชีววิทยาประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

*** รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาเคมีประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน

บทนำ

ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีศักยภาพสูงในการผลิตและส่งออกสินค้าทางการเกษตรเป็นอันดับต้นๆ ของโลก ส่งผลให้มีวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่เกิดจากการเก็บเกี่ยวและการแปรรูปในปริมาณมาก โดยวัสดุดังกล่าวเป็นวัสดุที่มีมูลค่าต่ำและมีการนำมาใช้ประโยชน์ค่อนข้างน้อย จากการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรพบว่าประกอบด้วยเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน หากนำมาปรับปรุงสมบัติทางเคมีผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการหมัก (Fermentation) จะสามารถผลิตเอทานอลได้ โดยปกติกระบวนการผลิตเอทานอลด้วยการหมักจะให้ความเข้มข้นของเอทานอลประมาณ 8-12 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร การนำเอทานอลที่หมักได้มาใช้ประโยชน์จะต้องเพิ่มความบริสุทธิ์ก่อน เช่น กระบวนการกลั่นลำดับส่วน ซึ่งจะทำให้อเอทานอลมีความบริสุทธิ์สูงถึง 95.6 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เอทานอลที่ผลิตได้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์โดยการผสมกับน้ำมันเบนซินหรือนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ใช้เป็นตัวทำละลายในภาคอุตสาหกรรม เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถนำเอทานอลมาใช้ประโยชน์โดยการเปลี่ยนโครงสร้างของเอทานอลด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี ให้เป็นสารเคมีที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น เช่น ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl ether; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) และเอทิลีน (Ethylene; C_2H_4) ผ่านปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอล (Ethanol dehydration) โดยสามารถเลือกสรรผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้โดยใช้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม เช่น ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และสภาวะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มออกไซด์ (Oxide) เช่น ซิลิกา/อะลูมินา ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) (Phung, Busca, 2015)^a อะลูมินาที่มีเฟสต่างๆ (γ , δ , θ - Al_2O_3) (Phung et al., 2014) กลุ่มโลหะออกไซด์บนวัสดุรองรับออกไซด์ เช่น แลนทานัมออกไซด์บนตัวรองรับแกมมา-อะลูมินา ($\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Garbarino et al., 2017) ทังสเดนออกไซด์บนตัวรองรับไททานเนียมไดออกไซด์ (WO_3/TiO_2) และทังสเดนออกไซด์บนตัวรองรับเซอร์โคเนียมออกไซด์ (WO_3/ZrO_2) (Phung et al., 2015) กลุ่มซีโอไลต์ซึ่งมีสมบัติเป็นกรด เช่น ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งวงเว้าเป็นกรดชนิด HZSM-11 (Liu et al., 2016) HZSM-5, H-FER และ HUSY (Phung, Busca, 2015)^b เมื่อพิจารณาจากความเข้มข้นของเอทานอลที่ใช้เป็นสารป้อน พบว่างานวิจัยที่ผ่านมาจะให้ความเข้มข้นของเอทานอลค่อนข้างสูงตั้งแต่ 96.0-99.8 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ซึ่งหากต้องการนำไปเอทานอลที่ได้จากการหมักมาใช้เป็นสารตั้งต้นจะต้องเพิ่มขึ้นตอนการทำให้อเอทานอลมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิต ทำให้การดำเนินการในเชิงพาณิชย์เป็นไปได้ยาก ส่วนในกรณีที่มีการศึกษาการใช้ความเข้มข้นของเอทานอลต่ำ (25 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) เป็นสารป้อน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เช่น รูทีเนียมบนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) โรเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$) แพลเลเดียมบนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) และแพลทินัมบนตัวรองรับอะลูมินา ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) (Riittonen, et al., 2012) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาแพง จึงไม่คุ้มค่ากับการลงทุน มากไปกว่านั้นยังมีการศึกษาการเติมแต่งตำแหน่งกรดฟอสโฟทั้งสติกเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอล โดยการตรึงกรดฟอสโฟทั้งสติกไว้บนวัสดุรองรับ ซิลิกา (SiO_2) ไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) (Alharbi et al., 2014) มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) (Bokade, Yadav, 2011) และซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งวงเว้าเป็นกรดชนิด HBEA (Jović, et al., 2017) สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอล จากงานวิจัยข้างต้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีราคาแพง จึงไม่คุ้มค่ากับการลงทุน อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำได้ แนวทางหนึ่งคือการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ซึ่งวัสดุดังกล่าวเป็นวัสดุที่หาได้ง่าย มีราคาถูก มีปริมาณมาก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยพบว่าแกลบข้าวเป็นวัสดุที่น่าสนใจ เนื่องจากมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบในปริมาณมาก เมื่อนำมาสกัดโดยผ่านการปรับสภาพด้วยกรด และนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงจะได้วัสดุซิลิกาที่มีรูพรุนสูงขึ้น อีกทั้งยังพบว่าการสกัดซิลิกาจากแกลบข้าวด้วยวิธีดังกล่าวจะช่วยเพิ่มสมบัติความไม่ชอบน้ำของ

ซิติกา (Suttiruengwong, 2018) จึงทำให้มีประสิทธิภาพในการเลือกสรรการดูดซับเอทานอล และป้องกันการแข่งขันการดูดซับน้ำที่ปนมาในสารป้อนเพิ่มขึ้น โดยซิติกาที่ได้จะถูกนำมาใช้เป็นวัสดุรองรับสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมแต่งตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรด ได้แก่ กรดฟอสโฟทังสติก แม้ว่าจะมีการศึกษาการเตรียมวัสดุรองรับซิติกาจากแกลบข้าวอย่างแพร่หลาย อย่างไรก็ตามยังไม่มีการศึกษาการนำวัสดุดังกล่าวมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอล

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก และสามารถเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่สารป้อนเอทานอลมีความบริสุทธิ์ต่ำได้ (ความเข้มข้นเอทานอลตั้งแต่ 80 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) โดยทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอล เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์ และเอทิลีน โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ ภายใต้ความดันบรรยากาศ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของปริมาณการเติมแต่งกรดฟอสโฟทังสติก รวมถึงการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ และวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทังสติกบนตัวรองรับซิติกาจากแกลบข้าว
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และเอทิลีนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในสภาวะที่มีน้ำเป็นสารป้อนร่วม

วิธีการวิจัย

การสกัดซิติกาจากแกลบข้าว

นำแกลบข้าวไปล้างให้สะอาดแล้วนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำไปรีฟลักซ์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ล้างด้วยน้ำจนมีค่าพีเอชเป็นกลาง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นนำแกลบที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที (Khemthong et al., 2007)

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรดฟอสโฟทังสติกด้วยวิธีฝังตัว

ชั่งกรดฟอสโฟทังสติก ($H_3PW_{12}O_{40}$) ปริมาณ 0.3917, 0.6528 และ 0.9139 กรัม ละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 4.50 มิลลิลิตร ค่อยๆ หยดลงบนตัวรองรับปริมาณ 2 กรัม จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรดฟอสโฟทังสติกที่มีปริมาณทั้งสเดนเป็น 15, 25 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะเรียกแทนด้วยสัญลักษณ์ xPTA/RHSi โดยที่ x แทนปริมาณทั้งสเดนในตัวอย่าง

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีโดยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) โดยทำการวัดที่มุม 5-60 องศา กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมป์ ศักย์ไฟฟ้า 40 กิโลโวลต์ อัตราการสแกน 1 องศาต่อนาที โดยใช้ทองแดงเป็นแหล่งรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่น 1.549 อังสตรอม และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบน

พื้นผิวด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR) ตั้งแต่เลขคลื่น 1600-650 เซนติเมตร⁻¹ ด้วยอัตราการสแกน 0.5 เซนติเมตร⁻¹

การศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอล

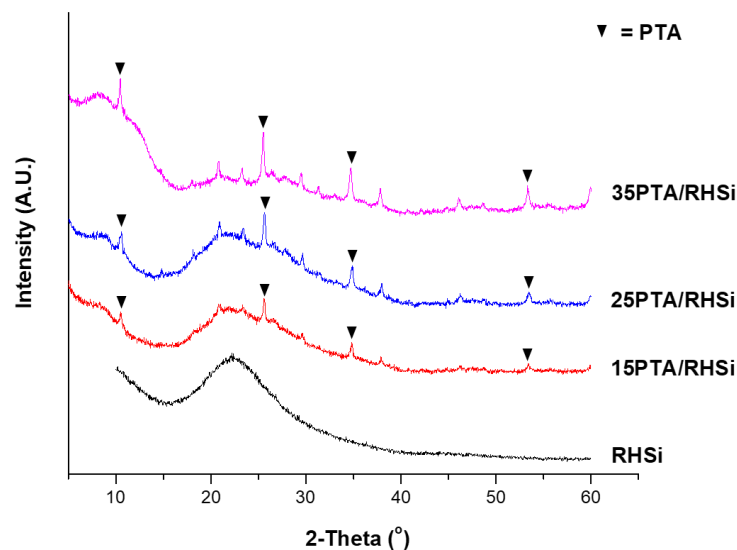
ทำการทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) โดยป้อนเอทานอลเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ที่ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.05 กรัม โดยใช้ปั๊มรีด (Peristaltic pump) ป้อนเอทานอลความเข้มข้น 99.9 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ด้วยอัตราการป้อนเท่ากับ 7.28 มิลลิกรัมต่อนาที (หรือ 9.10 มิลลิกรัมต่อนาที สำหรับเอทานอลความเข้มข้น 80.0 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส โดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สตัวพา ด้วยอัตราการไหล 30 มิลลิลิตรต่อนาที ทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นที่ได้จากการเร่งปฏิกิริยาด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) แบบออนไลน์ (Online analysis) โดยใช้คอลัมน์ ชนิด BPX70 และใช้เครื่องตรวจวัดสัญญาณชนิดการไอออไนซ์ด้วยเปลวไฟ (Flame ionization detector)

ผลการวิจัยและอภิปราย

การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เมื่อนำซิลิกาจากแกลบข้าว และตัวเร่งปฏิกิริยารวดฟอสโฟทั้งสติกบนตัวรองรับซิลิกาจากแกลบข้าวมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ให้ผลดังรูปที่ 1



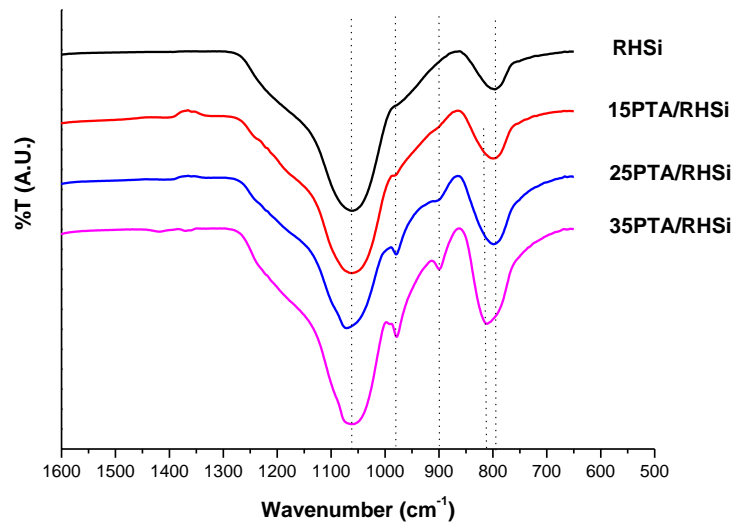
รูปที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยารวดฟอสโฟทั้งสติกบนตัวรองรับซิลิกาจากแกลบข้าว

จากรูปที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซิลิกาจากแกลบข้าวพบพีคที่แสดงลักษณะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 2θ องศา ซึ่งแสดงลักษณะการเลี้ยวเบนแบบอสัณฐานที่เป็นเอกลักษณ์ของซิลิกา (Khemthong et al., 2007) และเมื่อทำการเติมแต่งตำแหน่งที่อ่องไวเป็นกรดฟอสโฟทั้งสติกที่มีปริมาณทั้งสเดนเป็น 15, 25 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แตกต่างจากซิลิกาจากแกลบข้าว โดยปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 10, 25, 35 และ 53 องศาของกรดฟอสโฟทั้งสติก (Alsalmeh et al., 2010) แสดงให้เห็นว่าสามารถเติมแต่ง

ตำแหน่งกรดฟอสโฟทั้งสติกบนพื้นผิวของซีลิกา โดยความเข้มของสัญญาณจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมแต่งกรดฟอสโฟทั้งสติก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีศักยภาพในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลได้

2. ผลการศึกษาด้วยเทคนิคฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

เมื่อนำซีลิกาจากแกลบข้าว และตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทั้งสติกบนตัวรองรับซีลิกาจากแกลบข้าวมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี ในช่วงเลขคลื่น 1600-650 เซนติเมตร⁻¹ ให้ผลดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 อินฟราเรดสเปกตรัมของตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทั้งสติกบนตัวรองรับซีลิกาจากแกลบข้าว

จากรูปที่ 2 พบว่าอินฟราเรดสเปกตรัมของซีลิกาจากแกลบข้าวพบพีกที่แสดงลักษณะการสั่นแบบยืดของพันธะ Si-O-Si ที่เลขคลื่น 1060 และ 794 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของซีลิกา (Bakar et al., 2016) และเมื่อทำการเติมแต่งตำแหน่งที่ว่างไว้เป็นกรดฟอสโฟทั้งสติกที่มีปริมาณทั้งสิ้นเป็น 15, 25 และ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่ายังคงพบพีกซึ่งแสดงลักษณะการสั่นที่เป็นเอกลักษณ์ของซีลิกาปรากฏอยู่ นอกจากนั้นยังพบพีกที่เกิดขึ้นใหม่ที่เลขคลื่น 981 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งแสดงลักษณะการสั่นของพันธะ W=O และที่เลขคลื่น 897 และ 810 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งแสดงลักษณะการสั่นของพันธะ W-O-W ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของโครงสร้างแบบเคกกิน (Keggin) ของกรดฟอสโฟทั้งสติก (Bokade, Yadav, 2011) โดยความเข้มของสัญญาณจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมแต่งกรดฟอสโฟทั้งสติก เทคนิคฟูรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีเป็นอีกเทคนิคหนึ่งซึ่งช่วยยืนยันเติมแต่งตำแหน่งกรดฟอสโฟทั้งสติกบนพื้นผิวของซีลิกา

การศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอล

จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทั้งสติกบนตัวรองรับซีลิกาจากแกลบข้าว ได้แก่ 15PTA/RHSi, 25PTA/RHSi และ 35PTA/RHSi ให้ผลการทดลอง ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทังสติกบนตัวรองรับซิลิกาจากแกลบข้าว

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง	เปอร์เซ็นต์การเลือกสรร	
		ไดเอทิลอีเทอร์	เอทิลีน
RHSi	0	0	0
15PTA/RHSi	41.34	77.32	22.68
25 PTA/RHSi	79.77	52.61	47.39
35 PTA/RHSi	86.53	41.67	58.33

สภาวะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา: เอทานอลความเข้มข้น 99.9 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร, น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส, เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง 20 นาที, อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน 30 มิลลิลิตรต่อนาที

จากตารางที่ 1 พบว่าซิลิกาจากแกลบข้าวที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ (Supporting material) ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลได้ เนื่องจากซิลิกาจากแกลบข้าวไม่มีตำแหน่งว่องไวเป็นกรดที่มีความแรงเพียงพอสำหรับการเร่งปฏิกิริยา และเมื่อทำการเติมแต่งตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรดฟอสโฟทังสติก พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลเพื่อเปลี่ยนเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และเอทิลีนได้ คาดว่ากลไกการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลเป็นไดเอทิลอีเทอร์สามารถเกิดผ่านกลไกได้ 2 แบบ โดยแบบที่ 1 เกิดผ่านกลไกการแตกตัว (Dissociation mechanism) ซึ่งเกิดขึ้นได้โดยโมเลกุลของเอทานอลจะถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการแตกตัวให้หมู่เอทิล (Ethyl) และน้ำออกมา โดยหมู่เอทิลที่ได้จะเข้าทำปฏิกิริยากับเอทานอลอีก 1 โมเลกุลเกิดเป็นไดเอทิลอีเทอร์ ส่วนแบบที่ 2 จะเกิดผ่านกลไกการรวมตัว (Association mechanism) ซึ่งเกิดขึ้นโดยเอทานอล 2 โมเลกุล เกิดการดูดซับบนตำแหน่งกรดที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วรวมตัวกันเป็นไดเอทิลอีเทอร์ (Alharbi et al., 2014) ในขณะที่กลไกการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลเพื่อเปลี่ยนเป็นเอทิลีนจะเกิดผ่านปฏิกิริยาการกำจัด (Elimination mechanism) ซึ่งเกิดขึ้นได้โดยโมเลกุลของเอทานอลจะเกิดการโปรโตเนชัน (Protonation) ด้วยตำแหน่งกรดที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วเกิดการกำจัดน้ำออกมา และให้หมู่เอทิล จากนั้นคอนจูเกตเบส (Conjugate base) จะไปดีโปรโตเนชัน (Deprotonation) หมู่เมทิลให้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีน (Fan et al., 2013) เมื่อเปรียบเทียบผลของปริมาณการเติมแต่งกรดฟอสโฟทังสติกต่อการเลือกสรรการเกิดสารผลิตภัณฑ์ พบว่าเมื่อมีปริมาณการเติมแต่งกรดฟอสโฟทังสติกเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเอทานอล (% Conversion) มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมีตำแหน่งที่ว่องไวเพิ่มขึ้น จะสามารถเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลได้มากขึ้น และเมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเลือกสรรการเกิดผลิตภัณฑ์ (% Selectivity) พบว่าปริมาณของไดเอทิลอีเทอร์มีแนวโน้มที่จะลดลง และเกิดเป็นเอทิลีนได้มากขึ้น ทั้งนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากความแตกต่างของตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณกรดฟอสโฟทังสติกที่แตกต่างกัน จะมีตำแหน่งกรดที่ว่องไวที่เอื้อต่อการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ และเอทิลีนที่แตกต่างกัน จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำเพาะในการเลือกสรรสารผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกัน โดยตำแหน่งกรดที่แตกต่างกันนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากปริมาณของ W=O และ W-O-W ที่แตกต่างกัน ซึ่งแสดงในอินฟราเรดสเปกตรัมดังรูปที่ 2 ข้อสันนิษฐานนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Barton และคณะ (1999) ซึ่งพบว่าความหนาแน่นของทั้งสเดนออกไซด์ที่พื้นผิวมีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของความบริสุทธิ์ของเอทานอล โดยเลือกใช้เอทานอลที่มีความเข้มข้นต่ำเป็นสารป้อน (ความเข้มข้นเอทานอล 80 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) โดยทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทังสติกบนตัวรองรับซิลิกาจากแกลบข้าวที่เตรียมได้ โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด 15PTA/RHSi เป็นตัวแทน เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งว่องไวเป็นกรดชนิด HZSM-5 ที่มีอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 11 โดยผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำเป็นสารป้อนร่วม

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ความเข้มข้นเอทานอล (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร)	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง	เปอร์เซ็นต์การเลือกสรร	
			ไดเอทิลอีเทอร์	เอทิลีน
HZSM-5	80.0	2.06	100	0
	99.9	45.50	96.12	3.88
15PTA/RHSi	80.0	87.02	70.95	29.05
	99.9	95.81	65.01	34.99

สภาวะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา: อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส, เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง 20 นาที, อัตราการไหลของแก๊สในโตรเจน 30 มิลลิลิตรต่อนาที, น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา HZSM-5 0.05 กรัม, น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 15PTA/RHSi 0.15 กรัม

จากตารางที่ 2 เมื่อทำการเปรียบเทียบผลของความบริสุทธิ์ของสารป้อนต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลลดต่ำลงถึง 95.47 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบการใช้สารป้อนที่มีความบริสุทธิ์ของเอทานอลที่แตกต่างกัน โดยเมื่อใช้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.9 เปอร์เซ็นต์ ให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเท่ากับ 45.50 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เมื่อใช้สารป้อนเป็นเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำที่ 80.0 เปอร์เซ็นต์จะให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลเพียง 2.06 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้เนื่องมาจากน้ำที่เป็นสารป้อนร่วมจะเข้าไปแข่งขันการดูดซับ (Competitive adsorption) กับโมเลกุลของเอทานอล ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีตำแหน่งว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง สอดคล้องกับรายงานของ อาทิตย์, ณัฐกัญฉิน (2558) ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ไม่สามารถทนต่อสภาวะที่มีน้ำเป็นสารป้อนร่วมได้ จึงทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ลดต่ำลงอย่างมาก ในขณะที่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด 15PTA/RHSi พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลได้สูงทั้งในกรณีที่มีและไม่มีน้ำเป็นสารป้อนร่วม โดยให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลลดลงเพียง 9.17 เปอร์เซ็นต์ ทั้งนี้อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีสมบัติความไม่ชอบน้ำ และมีเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำ ส่งผลให้น้ำที่ปนมากับสารป้อนเกิดการดูดซับ และบดบังตำแหน่งกรดที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้อย ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15PTA/RHSi สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลในสภาวะที่มีน้ำเป็นสารป้อนร่วมได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด HZSM-5 ทั้งนี้สมบัติความไม่ชอบน้ำของ 15PTA/RHSi อาจเกิดขึ้นเนื่องจากกรดฟอสโฟทังสติกเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวของหมู่ซิลานอลบนตัวรองรับซิลิกา (Bhure et al., 2008) ทำให้โมเลกุลของเอทานอลดูดซับบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าโมเลกุลของน้ำ

อย่างไรก็ตามเมื่อทำการเร่งปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 15PTA/RHSi มีการเสื่อมประสิทธิภาพ (Deactivation) อันเนื่องมาจากน้ำซึ่งเป็นสารป้อนร่วมถูกดูดซับที่ตำแหน่งว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้น ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเอทานอลมีแนวโน้มลดลง (ตารางที่ 3) เพื่อยืนยันข้อสมมุติฐานนี้จึงได้ทำการทดลองฟื้นฟูสภาพ (Regeneration) ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการหยุดป้อนสารเอทานอลเข้าระบบ และให้ความร้อนเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทำการป้อนเอทานอลเข้าสู่ระบบใหม่ และทำการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำ โดยผลการทดสอบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับการฟื้นฟูสภาพ

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	เวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ ตัวอย่าง (ชั่วโมง)	เปอร์เซ็นต์การ เปลี่ยนแปลง	เปอร์เซ็นต์การเลือกสรร	
			ไดเอทิลอีเทอร์	เอทิลีน
Fresh 15PTA/RHSi	Initial	87.02	70.95	29.05
	5	64.89	70.34	29.66
Regenerated 15PTA/RHSi ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส	Initial	66.31	82.06	17.94
	2	66.96	81.06	18.94
Regenerated 15PTA/RHSi ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส	Initial	79.19	83.97	16.03
	2	74.54	81.95	18.05
	5	71.47	74.93	25.07

สภาวะที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา: ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด 15PTA/RHSi, น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.15 กรัม, เอทานอลความเข้มข้น 80 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200 องศาเซลเซียส, อัตราการไหลของแก๊สในโตรเจน 30 มิลลิลิตรต่อนาที

จากตารางที่ 3 เมื่อทำการศึกษาการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าให้ผลการเปลี่ยนเอทานอลไม่แตกต่างจากก่อนการปรับสภาพ เนื่องจากที่อุณหภูมิดังกล่าวไม่เพียงพอที่จะกำจัดน้ำที่เกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เมื่อทำการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาซ้ำ จะให้ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของเอทานอลสูงขึ้นใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา 15PTA/RHSi ที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน จากผลการทดลองสามารถอธิบายได้ว่าน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของเอทานอลสามารถถูกดูดซับบนตำแหน่งกรดที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดการเสื่อมสภาพ และเมื่อทำการฟื้นฟูสภาพที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส จะให้ตำแหน่งที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยากลับมา

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นไดเอทิลอีเทอร์ และเอทิลีน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดฟอสโฟทั้งสดิกบนตัวรองรับซิลิกาจากแกลบข้าว พบว่าปริมาณการเติมแต่งกรดฟอสโฟทั้งสดิกมีผลต่อการเลือกสรรการเกิดผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้เนื่องมาจากตำแหน่งว่องไวที่เป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะที่แตกต่างกัน โดยเมื่อทำการเติมแต่งกรดฟอสโฟทั้งสดิกต่ำ (15PTA/RHSi) จะให้การเลือกสรรการเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไดเอทิลอีเทอร์สูง และแนวโน้มการเกิดไดเอทิลอีเทอร์จะลดลงตามปริมาณการเติมแต่งกรดฟอสโฟทั้งสดิกที่เพิ่มขึ้น โดยเลือกเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลีนเพิ่มขึ้น

มากไปกว่านั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ยังมีสมบัติความไม่ชอบน้ำและมีเสถียรภาพในการเร่งปฏิกิริยาในสภาวะที่มีน้ำสูงได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา 15PTA/RHSi สามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอทานอลในสภาวะที่มีน้ำเป็นสารป้อนร่วมได้อย่างไรก็ตามน้ำที่เป็นสารป้อนร่วมยังเป็นปัจจัยที่หลักที่ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากน้ำจะไปดูดซับที่ตำแหน่งที่ว่างไปของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเสื่อมประสิทธิภาพลง อย่างไรก็ตามสามารถฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยการปรับสภาพที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสานที่ให้ความอนุเคราะห์ทุนวิจัยในการจัดตั้งกลุ่มวิจัยนวัตกรรมวัสดุเพื่อพลังงานและสิ่งแวดล้อม

เอกสารอ้างอิง

อาทิตย์ อัสวสุชี. ณัฐฐ์ณิน สุกเมธานนท์. การเปลี่ยนเอทานอลให้เป็นเชื้อเพลิงและสารป้อนในอุตสาหกรรม. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน วิทยาเขต ศูนย์กลางมหาวิทยาลัย: คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ สาขาวิชา เคมีประยุกต์; 2558.

Alharbi W, Brown E, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV, Dehydration of ethanol over heteropoly acid catalysts in the gas phase. *Journal of Catalysis*. 319: 174-181; 2014.

Alsalmeh AM, Wiper PV, Khimyak YZ, Kozhevnikova EF, Kozhevnikov IV, Solid acid catalysts based on H₃PW₁₂O₄₀ heteropoly acid: Acid and catalytic properties at a gas-solid interface. *Journal of Catalysis*. 276: 181-189; 2010.

Bakar RA, Yahya R, Gan SN, Production of high purity amorphous silica from rice husk. *Procedia Chemistry*. 19: 189-195; 2016.

Barton DG, Shtein M, Wilson RD, Soled SL, Iglesia E, Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103: 630-640; 1999.

Bhure MH, Kumar I, Natu AD, Chikate RC, Rode CV, Phosphotungstic acid on silica with modified acid sites as a solid catalyst for selective cleavage of tert-butyldimethylsilyl ethers. *Catalysis Communications*, 9: 1863-1868; 2008.

Bokade VV, Yadav GD, Heteropolyacid supported on montmorillonite catalyst for dehydration of dilute bio-ethanol. *Applied Clay Science*. 53: 263-271; 2011.

Fan D, Dai D, Wu H, Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations. *Materials*, 6: 101-115; 2013.

Garbarino G, Wang C, Valsamakis I, Chitsazan S, Rianic P, Finocchio E, Flytzani-Stephanopoulos M, Busca G, Acido-basicity of lanthana/alumina catalysts and their activity in ethanol conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 200: 458-468; 2017.

Jović A, Bajuk-Bogdanović D, Nedić Vasiljević B, Milojević-Rakić M, Krajišnik D, Dondur V, Popa A, Uskoković-Marković S, Holclajtner-Antunović I, Synthesis and characterization of 12-phosphotungstic acid supported on BEA zeolite. *Materials. Chemistry and Physics*. 186: 430-437; 2017.

- Khemthong P, Prayoonpokarach S, Wittayakun J, Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica. *Suranaree Journal of Science and Technology*. 14: 367-379; 2007.
- Liu D, Liu Y, Goh EYL, Chu CJY, Gwie CG, Chang J, Borgna A, Catalytic conversion of ethanol over ZSM-11 based catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 523: 118-129; 2016.
- ^aPhung TK, Busca G, Ethanol dehydration on silica-aluminas: Active sites and ethylene/diethyl ether selectivities. *Catalysis Communications*. 68: 110-115; 2015.
- ^bPhung TK, Busca G, Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths. *Chemical Engineering Journal*. 272: 92-101; 2015.
- Phung TK, Hernández LP, Busca G, Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts: Effect of tungsta addition on catalytic behaviour of titania and zirconia. *Applied Catalysis A: General*. 489: 180-187; 2015.
- Phung TK, Lagazzo A, Crespo MÁR, Escribano VS, Busca G, A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol. *Journal of Catalysis*. 311: 102-113; 2014.
- Riittonen T, Toukoniitty E, Madnani DK, Leino A, Kordas K, Szabo M, Sapi A, Arve K, Wärnå J, Mikkola J, One-Pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-Butanol over Aluminium Oxide-The effect of the active metal on the selectivity. *Catalysts*. 2: 68-84; 2012.
- Suttiruengwong S, Pivsa-Art S, Chareonpanich M, Hydrophilic and hydrophobic mesoporous silica derived from rice husk ash as a potential drug carrier. *Materials*, 11: 1-12; 2018.