

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตที่ได้จากเปลือกไข่เปิดเพื่อใช้
สังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลและยูเรีย
Catalytic Study of Calcium Silicate from Duck Eggshell for the
Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Urea

พรชิตา ชันทอง¹ มณิสรา คำงาม¹ และ ภิชก รุ่งโรจน์ชัยพร^{1*}

Pronchita Kantong¹ Manisara Kome-ngam¹ and Pesak Rungrojchaipon¹

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

¹Department of Chemistry, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

วันที่ส่งบทความ : 20 กรกฎาคม 2563 วันที่แก้ไขบทความ : 26 มิถุนายน 2564 วันที่ตอบรับบทความ : 20 ตุลาคม 2564

Received: 20 July 2020, Revised: 26 June 2021, Accepted: 20 October 2021

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตที่ได้จากเปลือกไข่เปิด เพื่อใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลและยูเรีย โดยมีการเปรียบเทียบรูปแบบการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ และเตาไฟฟ้า อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อยูเรียเป็น 1:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตร้อยละ 2 และ 5 ของน้ำหนักกลีเซอรอล อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสำหรับให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า คือ 150 องศาเซลเซียส และสำหรับเครื่องไมโครเวฟใช้กำลังไฟฟ้า 130 วัตต์ ทำการเตรียมแคลเซียมซิลิเกตด้วยวิธีทางเคมี แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของแคลเซียมซิลิเกตที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TGA, FTIR, XRD และ SEM แสดงให้เห็นว่าเปลือกไข่สามารถใช้เป็นแหล่งแคลเซียมในการเตรียมแคลเซียมซิลิเกตได้จริง โดยแคลเซียมซิลิเกตที่เตรียมได้พบว่ามีค่าความแรงของเบสมากกว่า 9.8 และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.16 ไมโครเมตร ในส่วนของการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนต พบว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตร้อยละ 2 ของน้ำหนักกลีเซอรอล เวลาในการทำปฏิกิริยา 80 นาทีและให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟให้ผลค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล ค่าการเลือกเกิดและค่าร้อยละของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสูงถึง 71.55, 46.93 และ 33.58 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับ การให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า

คำสำคัญ : กลีเซอรอล ยูเรีย กลีเซอรอลคาร์บอเนต แคลเซียมซิลิเกต เปลือกไข่ เตาไฟฟ้า เครื่องไมโครเวฟ

*ที่อยู่ติดต่อ E-mail address: pesak.ru@kmitl.ac.th

Abstract

This research aims to study the calcium silicate obtained from duck eggshell as a catalyst for the synthesis of glycerol carbonate by carbonylation of glycerol and urea. Two different heating methods (microwave and hot plate) were compared. The catalyst amounts of 2 and 5 wt.% of glycerol were used. The temperature of hot plate was set at 150 °C and microwave power of 130 watt was employed. Calcium silicate was prepared by a chemical process followed by calcination at 600 °C for 2 hrs. Characterizations of calcium silicate catalysts analyzed by TGA, FTIR, XRD and SEM techniques, revealed basic strength of calcium silicate of 9.8 and average particle size of 1.16 μm . The synthesis of glycerol carbonate by using microwave technique with catalyst of 2 wt.% of glycerol and reaction time of 80 min resulted in higher glycerol conversion, selectivity and yield of glycerol carbonate of 71.55, 46.93 and 33.58, respectively, than that of using a hot plate as a heat source.

Keywords: Glycerol, Urea, Glycerol carbonate, Calcium silicate, Eggshell, Hot plate, Microwave

1. บทนำ

การผลิตไบโอดีเซลเป็นที่นิยมมากขึ้นในปัจจุบันเนื่องจากปัญหาราคาน้ำมันในตลาดโลกผันผวนและมีแนวโน้มพุ่งสูงถึงร้อยละ 20 จากเหตุการณ์การโจมตีโรงกลั่นน้ำมันของซาอุดีอาระเบียซึ่งถือเป็นผู้ส่งออกน้ำมันรายใหญ่ และเป็นโรงกลั่นน้ำมันที่มีขนาดใหญ่ที่สุดในโลก [1] และในประเทศไทยที่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการนำเข้าน้ำมันประกอบกับมีอัตราการใช้น้ำมันที่เพิ่มขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันดีเซล ทำให้การพัฒนาเชื้อเพลิงทดแทนจากแหล่งเชื้อเพลิงอื่นจึงมีความสำคัญ ซึ่งไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนประเภทหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจ เนื่องจากไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันไขมันสัตว์ หรือจากน้ำมันพืช เช่น ปาล์ม ถั่วเหลือง ซึ่งเป็นทรัพยากรที่เราสามารถปลูกทดแทนขึ้นมาใหม่ได้ การพัฒนาอย่างรวดเร็วของการผลิตไบโอดีเซลส่งผลให้เกิดการผลิตกลีเซอรอลร่วมไปด้วย ซึ่งการผลิตไบโอดีเซลแต่ละครั้งจะทำให้เกิดกลีเซอรอลร้อยละ 10 ของปริมาตรไบโอดีเซลทั้งหมด และกลีเซอรอลดิบที่เกิดขึ้นนั้นจะถูกทิ้งโดยถือว่าเป็นขยะอุตสาหกรรม โดยในปัจจุบันพบว่าได้มีการศึกษาที่มุ่งเน้นการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลดิบ ด้วยการหาวิธีเปลี่ยนกลีเซอรอลให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่ามากขึ้น ซึ่งหนึ่งในวิธีที่น่าสนใจ คือการเปลี่ยนกลีเซอรอลให้เป็นกลีเซอรอลคาร์บอเนต โดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันระหว่างกลีเซอรอลและยูเรีย [2] ในงานวิจัยนี้จึงได้มีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบในที่นี้คือ แคลเซียมซิลิเกต เนื่องจากแคลเซียมเป็นสารที่พบมากในธรรมชาติ เช่น กระดุก เปลือกหอย โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเปลือกไข่ที่พบว่าปริมาณแคลเซียมสูงกว่าร้อยละ 90 ซึ่งเปลือกไข่ถือว่าเป็นขยะที่เกิดจากกระบวนการผลิตทั้งระดับภาคครัวเรือน ไปจนถึงระดับอุตสาหกรรม ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องศึกษาการ

เตรียมแคลเซียมซิลิเกต จากเปลือกไข่เพื่อการนำมาใช้เป็นตัวเร่งของปฏิกิริยาในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลและยูเรียต่อไป

2. วิธีการทดลอง

2.1 การหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกไข่เป็ด

2.1.1 การเตรียมเปลือกไข่เป็ด

นำเปลือกไข่เป็ดมาล้างน้ำให้สะอาด และลอก เอาเยื่อเมือกด้านในออก ทิ้งไว้ให้แห้งแล้วนำมาบดให้ละเอียด จากนั้นนำมาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) และ Thermogravimetric Analysis (TGA)

2.1.2 การหาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกไข่เป็ด

ชั่งเปลือกไข่เป็ดที่บดแล้วมา 0.45-0.55 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ เติมน้ำ 1 มิลลิลิตร และกรดไฮโดรคลอริก 1 M จำนวน 10 มิลลิลิตร ให้ความร้อนจนเดือด แล้วทิ้งไว้ให้เย็นเติมฟีนอล์ฟทาลีน 3-4 หยด นำมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 M

2.2 การเตรียมแคลเซียมไฮดรอกไซด์จากเปลือกไข่เป็ด

ชั่งเปลือกไข่ที่บดแล้ว 20 กรัม ละลายในกรดไนตริก 1 M ปริมาตร 380 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยเติมเปลือกไข่บดทีละน้อย จนเปลือกไข่ละลายในกรดไนตริกหมด ทดสอบความเป็นกลางของสารละลายด้วยกระดาษลิตมัส กรองแบบลดความดัน โดยเก็บสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ไว้

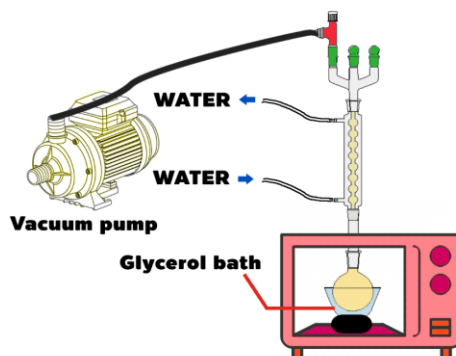
2.3 การเตรียมแคลเซียมซิลิเกตจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์

ชั่งซีตริลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Cetyl Trimethyl Ammonium Chloride) 6.6 กรัม และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 30 ปริมาตร 12 มิลลิลิตร ละลายในน้ำกลั่น 600 มิลลิลิตร และปั่นกวน เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมสารละลายเตตระเอทิลออร์โทซิลิเกต (TEOS) 30 มิลลิลิตร ปั่นกวนพร้อมกับเติมสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้จากขั้นตอน 2.2 ทีละน้อยโดยใช้หลอดหยดสารรองจนกระทั่งได้เจลเปือก จึงกรองด้วยวิธีการกรองแบบลดความดัน นำแคลเซียมซิลิเกตเจลที่ได้มาเผาแคลไซต์ในอากาศที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที แล้วนำแคลเซียมซิลิเกตที่ได้มาทดสอบค่าความแรงของเบส ด้วยวิธี Hammett Test นำไปวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) และ Thermogravimetric Analysis (TGA)

2.4 การทดลองการสังเคราะห์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโครเวฟในสภาวะต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกต

ชั่งกลีเซอรอลและยูเรีย คิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลคือ 1:1 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกต 0.3684 กรัม คิดเป็นร้อยละ 2 ของน้ำหนักของกลีเซอรอลลงในขวดก้นกลม ทำการทดลองในตู้ดูดควันโดย

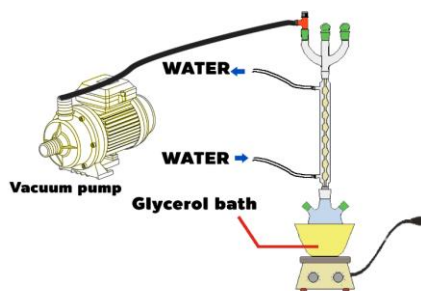
ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 1 เปิดเครื่องไมโครเวฟด้วยกำลังไฟฟ้า 130 วัตต์ ปล่อยให้สารทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 40 นาที ทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนเวลาเป็น 50, 60, 70 และ 80 นาที จากนั้นทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.9209 กรัม คิดเป็นร้อยละ 5 ของน้ำหนักของกลีเซอรอล นำสารที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) เทคนิค Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (GC-FID) และเทคนิค Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS)



รูปที่ 1. การจำลองอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยการให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟ [3]

2.5 การสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยเตาไฟฟ้าในสถานะต่าง ๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกต

ซังกลีเซอรอลและยูเรีย คิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลคือ 1:1 ซังตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกต 0.3684 กรัม คิดเป็นร้อยละ 2 ของน้ำหนักของกลีเซอรอลลงในขวดก้นกลม ทำการทดลองในตู้ดูดควันโดยติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 2 โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 80 นาที นำสารที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR และเทคนิค GC-FID



รูปที่ 2. การจำลองอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยการให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า

3. ผลการทดลองและอภิปรายผล

3.1 การวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกไข่เป็ด

หาปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากเปลือกไข่เป็ดที่บดละเอียดแล้ว เพื่อที่จะทราบปริมาณแคลเซียมที่จะนำมาใช้เตรียมแคลเซียมซิลิเกต (CaSiO_3) ซึ่งได้ผลดังตารางที่ 1

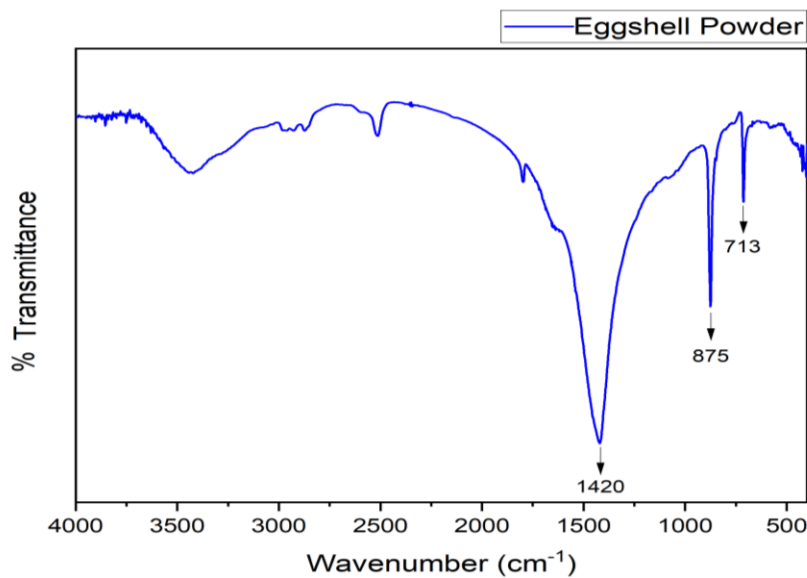
ตารางที่ 1. ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ในเปลือกไข่เป็ด

Sample	% CaCO_3
1	91.01
2	91.38
3	91.58
Average	91.32

จากการทดลองทั้ง 3 ครั้ง ดังตารางที่ 1 สามารถคำนวณปริมาณร้อยละแคลเซียมคาร์บอเนตเฉลี่ยในเปลือกไข่เป็ดได้เท่ากับ 91.32 ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลที่ได้ทำการศึกษา [2] ระบุว่าองค์ประกอบทางเคมีในเปลือกไข่ซึ่งสำหรับเปลือกไข่เป็ดนั้นมีปริมาณร้อยละแคลเซียมคาร์บอเนต เท่ากับ 96.5

3.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเปลือกไข่เป็ดด้วยเครื่อง FTIR เพื่อแสดงให้เห็นว่าเปลือกไข่สามารถนำไปสังเคราะห์เป็นแคลเซียมซิลิเกตได้

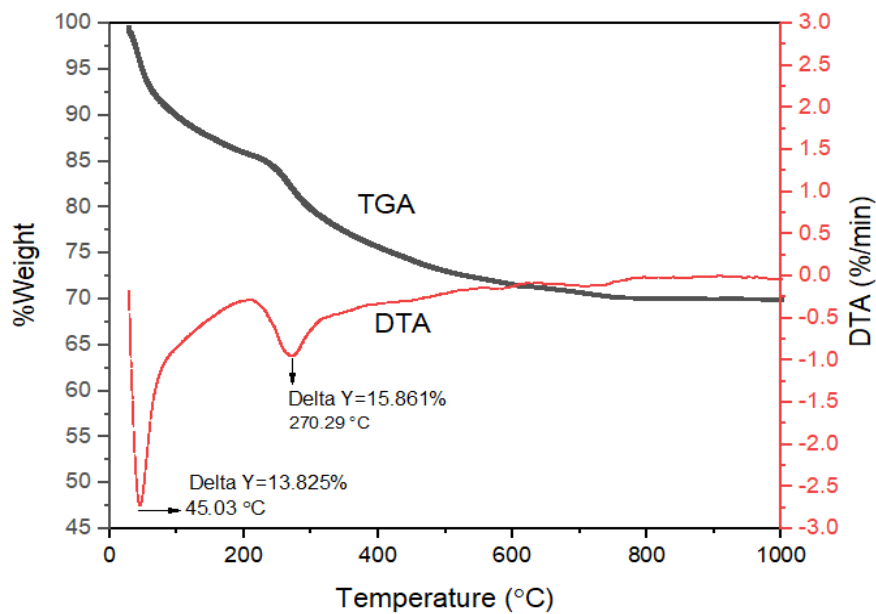
จากผลการวิเคราะห์ ATR-FTIR Spectrum ของเปลือกไข่เป็ด ดังรูปที่ 3 ปรากฏพีคที่เกิดขึ้นจากการสั่นของโมเลกุลในแคลเซียมคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ซึ่งสอดคล้องตามงานวิจัยของ ศิริลักษณ์ สงวนศักดิ์ และสุวิมล ขำเนตร [2] โดยที่เลขคลื่น 1420 cm^{-1} พบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ที่เลขคลื่น 875 cm^{-1} และ 713 cm^{-1} พบการสั่นแบบงอของพันธะ C-O ซึ่งเป็นพีคของการสั่นที่อยู่ต่างระนาบ (Out-of Plane Bending) และระนาบเดียวกัน (In-Plane Bending) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเปลือกไข่มีองค์ประกอบของ CaCO_3 จริง จึงสามารถนำเปลือกไข่ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ CaSiO_3 เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไปได้



รูปที่ 3. ATR-FTIR spectrum ของเปลือกไข่เป็ด

3.3 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกไข่เป็ดด้วยเครื่อง TGA

ผลของการศึกษาช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 4



รูปที่ 4. TGA Thermogram ของแคลเซียมซิลิเกตจากเปลือกไข่เป็ด

จากเทอร์โมแกรมพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีการสลายตัวทางความร้อนทั้งหมด 2 ช่วง โดยช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 45-200 องศาเซลเซียส ร้อยละ 13.83 ของน้ำหนัก เนื่องจากการสูญเสีย น้ำ และช่วงที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 270-800 องศาเซลเซียส ร้อยละ 15.86 ของน้ำหนัก เนื่องจากการสูญเสียองค์ประกอบของสารอินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แคลเซียมซิลิเกต ผลวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมแคลเซียมซิลิเกตได้ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป โดยสังเกตได้จากร้อยละของน้ำหนักในช่วงหลังที่เริ่มคงที่แต่อาจมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเพราะโครงสร้างของผลิตภัณฑ์อาจเกิดไม่สมบูรณ์และยังมีสารประกอบอื่นเจือปน ซึ่งผลการวิเคราะห์ดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ ฉันทย์ชนก คงนคร และคณะ [4]

3.4 การวิเคราะห์ค่าความแรงของเบส (basic strength, H₊) ด้วยวิธี Hammett Indicators

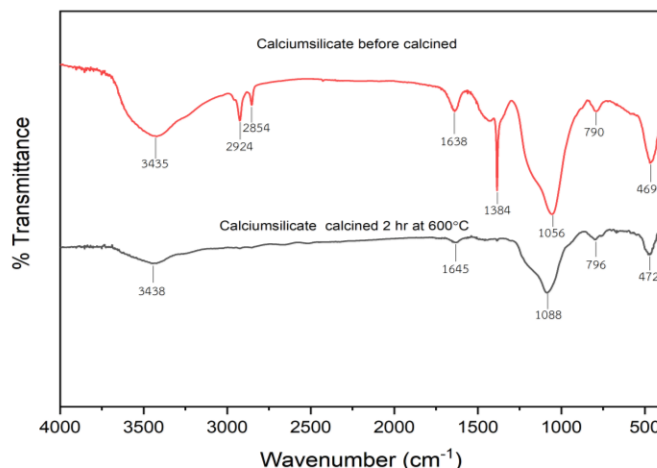
จากรูปที่ 5 พบว่าเมื่อใช้เมทิลออเรนจ์ (pKa = 3.4) ตัวอย่างเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ใช้เมทิลเรด (pKa = 5.1) สารตัวอย่างเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ใช้โบรโมไทมอลบลู (pKa = 7.2) สารตัวอย่างเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน ใช้ฟีนอลเรด (pKa = 7.9) สารตัวอย่างเปลี่ยนเป็นสีแดง และใช้ฟีนอล์ฟทาลีน (pKa = 9.8) สารตัวอย่างเปลี่ยนเป็นสีม่วง ซึ่งงานวิจัยของ Fan และคณะ [5] วัดได้ในช่วง 7.4 – 10 และจากงานวิจัยของ Young และ Matsuyama [6] วัดได้ในช่วง 9.9-13.5 ซึ่งจากผลการทดลองแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตมีค่าความแรงของเบสอยู่ในช่วงที่มากกว่า 9.8 ขึ้นไป



รูปที่ 5. การทดสอบด้วย Hammett Indicators ของแคลเซียมซิลิเกตจากเปลือกไข่เป็ด

3.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกไข่เป็ด

จากการวิเคราะห์สเปกตรัมเพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันแคลเซียมซิลิเกตในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm⁻¹ จะได้ผลการวิเคราะห์ซึ่งมีลักษณะของสเปกตรัมที่เฉพาะเจาะจงกับแต่ละหมู่ฟังก์ชัน แสดงดังรูปที่ 6

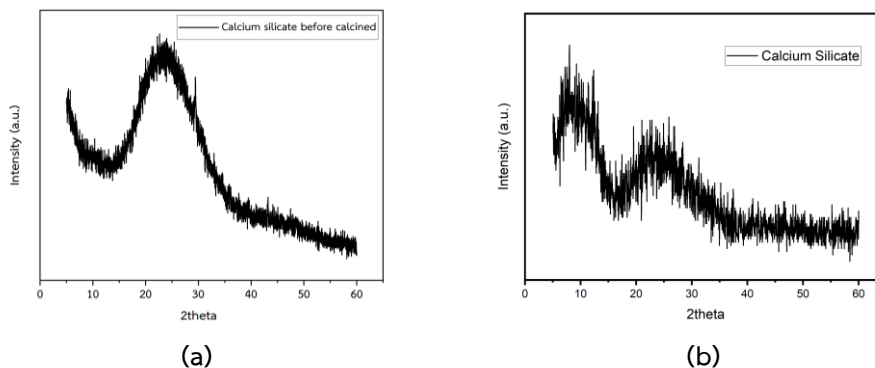


รูปที่ 6. ATR-FTIR spectrum ของแคลเซียมซิลิเกตจากเปลือกไข่เปิดก่อนแคลไซน์และหลังแคลไซน์

จากผลการวิเคราะห์ ATR-FTIR Spectrum ดังรูปที่ 6 สรุปตำแหน่งเลขคลื่นและชนิดการสั่นของ หมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตทั้งก่อนและหลังแคลไซน์พบว่าการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H ที่มีความชื้นและแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับน้ำที่ตำแหน่งประมาณ 3400 cm^{-1} และพบการสั่นแบบงอ (Bending) ของพันธะ O-Si-O ที่ตำแหน่งประมาณ 470 cm^{-1} การสั่นแบบยืดหด (Stretching) ของพันธะ Si-O-Si ที่ตำแหน่งประมาณ 790 cm^{-1} และ 1100 cm^{-1} (Asymmetric Stretching Vibration) ตามลำดับ โดยพิกัดที่เกิดขึ้นทั้งสามตำแหน่งนี้ เป็นพิกัดเอกลักษณ์ของซิลิกาซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แคลเซียมซิลิเกต สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yan และคณะ [7] นอกจากนี้พบว่า การนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้สเปกตรัมมีขนาดลดลง และมีการสลายตัวของสารอินทรีย์เกิดขึ้น สังเกตได้จากการหายไปของพิกัดการสั่นของพันธะ C-H ที่เลขคลื่น 2854 cm^{-1} และ 2924 cm^{-1} ตามลำดับ

3.6 การวิเคราะห์โครงสร้างของแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกไข่เปิดด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

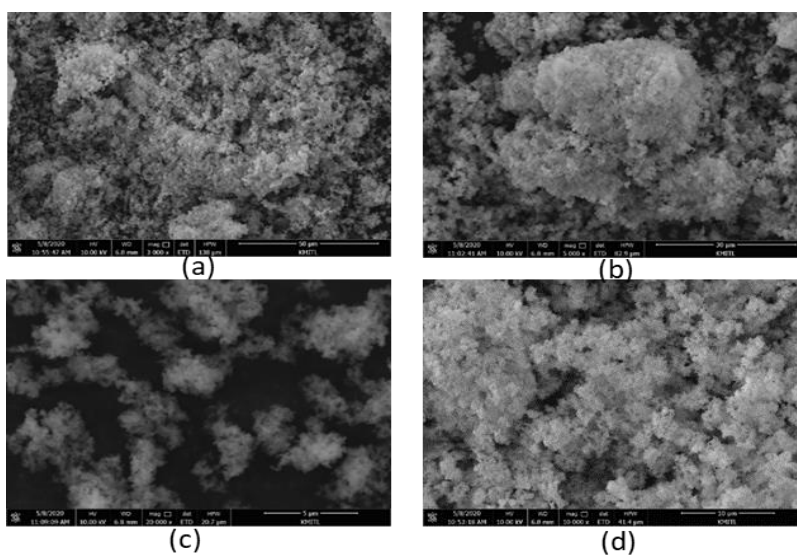
รูปที่ 7 แสดงถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์โดยใช้เปลือกไข่เปิดเป็นสารตั้งต้นของสารประกอบแคลเซียม จะพบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นออสตราโน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wu และคณะ [8] และจะพบพิกัดที่มีลักษณะกว้าง (Broad Peak) ที่ 2θ เท่ากับ 25° มีความสูงลดลงหลังจากแคลไซน์ เป็นเพราะสารอินทรีย์มีการสลายตัวไปแล้วเกิดการจัดเรียงโครงสร้างใหม่ แต่เนื่องจากใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ไม่สูงมากทำให้โครงสร้างของผลึกอาจเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ยังคงมีสารอินทรีย์หลงเหลืออยู่ โดยในงานวิจัยของ Siriphanon และคณะ [9] ได้สังเคราะห์แคลเซียมซิลิเกตแล้วแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C ระยะเวลาเฉลี่ย 5 ชั่วโมง นำไปแช่ในสารละลาย SBF พบว่ายังมีวัฏภาคที่ยังหลงเหลืออยู่เป็นของ CaCO_3



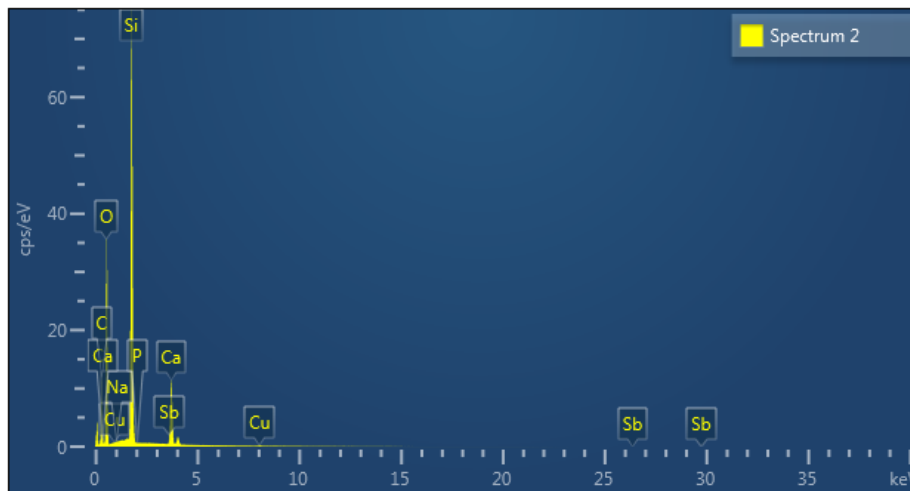
รูปที่ 7. XRD Patterns ของแคลเซียมซิลิเกต (a) ก่อนแคลไซน์ และ (b) หลังแคลไซน์

3.7 การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ

รูปที่ 8 แสดงถึงลักษณะสัณฐานวิทยาของแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์โดยใช้แหล่งแคลเซียมจากเปลือกไข่ และเผาที่อุณหภูมิเพียง 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำให้แคลเซียมซิลิเกตที่ได้มีความเป็นผลึกน้อยและมีลักษณะเป็นอสัณฐาน อนุภาคนั้นเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนมีรูปร่างไม่แน่นอน มีความเป็นเนื้อเดียวกันมาก เมื่อนำรูปที่ได้ไปวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยโปรแกรม ImageJ ได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ $1.16 \mu\text{m}$ และจากการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) ดังแสดงในรูปที่ 9 พบว่ามีปริมาณของ Ca เท่ากับร้อยละ 3.68 โดยมวล มี Si เท่ากับร้อยละ 15.59 โดยมวล และ O เท่ากับร้อยละ 48.84 โดยมวล



รูปที่ 8. SEM Images ของแคลเซียมซิลิเกตที่กำลังขยาย (a) 3000x (b) 5,000x (c) 10,000x และ (d) 20,000x

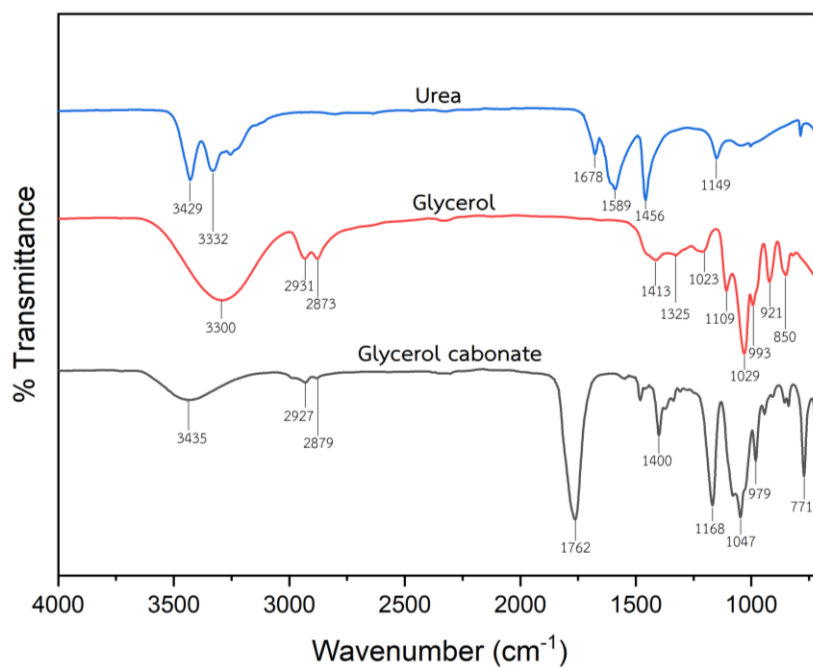


รูปที่ 9. กราฟการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุด้วยเทคนิค EDS

3.8 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยูเรีย กลีเซอรอล และกลีเซอรอลคาร์บอเนตมาตรฐาน

จากผลการวิเคราะห์ ATR-FTIR Spectrum ดังรูปที่ 10 สำหรับสเปกตรัมของสารมาตรฐานยูเรีย พบตำแหน่งของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ N-H กับ C=O ในช่วงเลขคลื่น $3429-3332\text{ cm}^{-1}$ และ 1678 cm^{-1} ตามลำดับ ที่เลขคลื่น 1589 cm^{-1} พบการสั่นแบบงอของพันธะ N-H และพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-N ที่เลขคลื่น 1456 cm^{-1} สอดคล้องกับงานวิจัยของ Manivannan และ Rajendran [10] กลีเซอรอลมาตรฐาน 99.5% พบสเปกตรัมของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H และ C-H ที่ช่วงเลขคลื่น $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ และ $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ และพบสเปกตรัมการสั่นแบบงอของพันธะ O-H, C-O และ C-H ซึ่งอยู่ในช่วงการสั่น $1100-1010\text{ cm}^{-1}$, $1200-1100\text{ cm}^{-1}$ และ $1500-1200\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องตามงานวิจัยของ สายฝน อ่อนทอง [11]

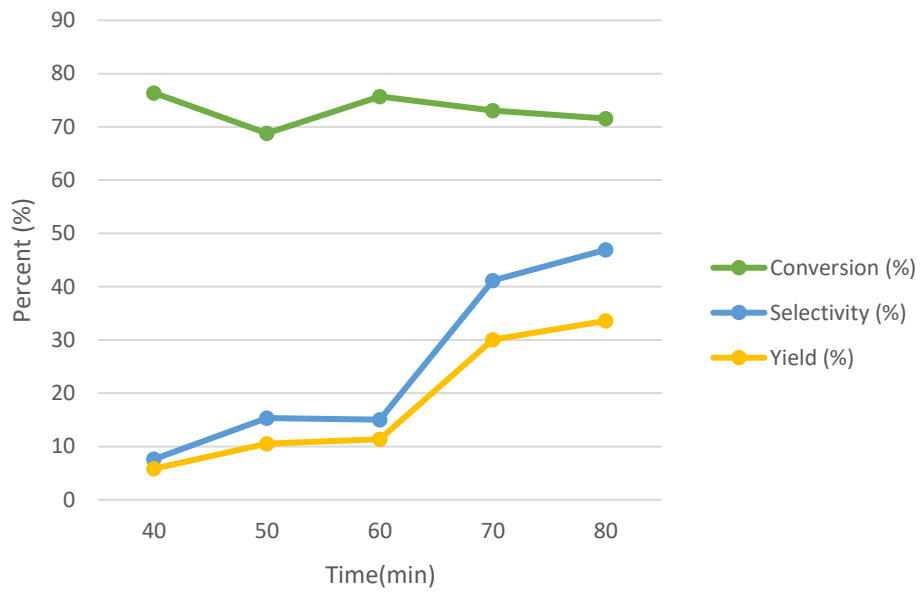
สารมาตรฐานกลีเซอรอลคาร์บอเนตพบการสั่นแบบบิดงอของพันธะ O-H จาก 2-Hydroxyethyl Chain ในช่วงเลขคลื่น $3500-3000\text{ cm}^{-1}$ พบการสั่นของหมู่พันธะ CH_2 ของ O-Methylene และ CH ของ O-Methylindyne ใน Cyclic Carbonate ที่ช่วงเลขคลื่น $2950-2850\text{ cm}^{-1}$ การสั่นแบบยืดหดของพันธะ C=O ซึ่งเป็นของ 5 Membered Cyclic Carbonate ที่ช่วงเลขคลื่น $1790-1730\text{ cm}^{-1}$ และการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-C และ C-O ซึ่งเป็นของ 2-Hydroxyethyl Chain ที่ช่วงเลขคลื่น $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Indrana และคณะ [12]



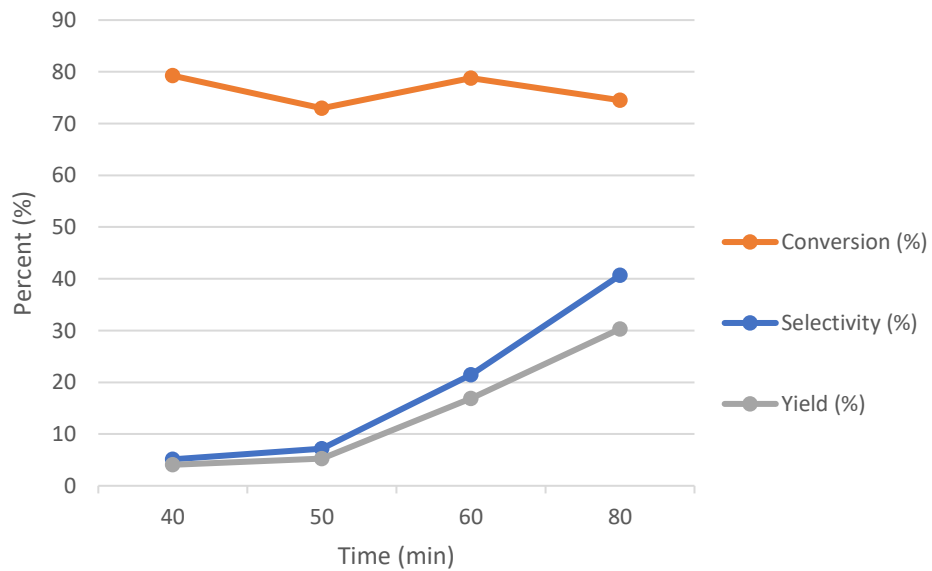
รูปที่ 10. กราฟ ATR-FTIR Spectrum ของ ยูเรีย กลีเซอรอล และกลีเซอรอลคาร์บอเนต

3.9 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกต

การทดลองนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกต ที่มีผลต่อการเกิดกลีเซอรอลคาร์บอเนตในเวลาต่าง ๆ โดยทำการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตที่ร้อยละ 2 และ 5 โดยน้ำหนักของกลีเซอรอล เวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 50, 60, 70 และ 80 นาที อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อยูเรียเท่ากับ 1:1 และให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 130 วัตต์



รูปที่ 11. กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล ค่าร้อยละการเลือกเกิด และค่าร้อยละผลได้ของ กลีเซอรอลคาร์บอนेटที่เกิดขึ้น จากการใช้ 2% Calcium Silicate (CaSiO₃)



รูปที่ 12. กราฟแสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล ค่าร้อยละการเลือกเกิด และค่าร้อยละผลได้ของ กลีเซอรอลคาร์บอนेटที่เกิดขึ้น จากการใช้ 5% Calcium Silicate (CaSiO₃)

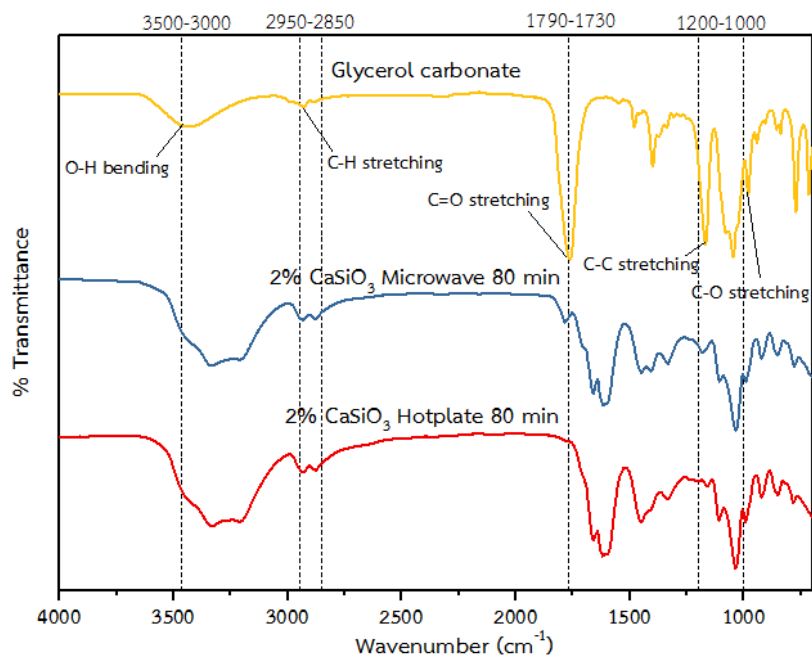
จากรูปที่ 11 และ 12 พบว่าผลที่ดีที่สุดของการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเตมาจากการทดลองที่ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 เวลาทำปฏิกิริยา 80 นาที โดยให้ค่าร้อยละการเลือกเกิดกลีเซอรอลคาร์บอนเต และค่าร้อยละผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเตสูงที่สุดคือ 46.93 และ 33.58 ตามลำดับ ในขณะที่การทดลองโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 80 นาที จะให้ค่าร้อยละการเลือกเกิด (Selectivity) กลีเซอรอลคาร์บอนเตและค่าร้อยละผลได้ (Yield) ของกลีเซอรอลคาร์บอนเตลดลงคือ 40.67 และ 30.31 ตามลำดับ ทำให้สามารถสรุปได้ว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าเป็นปริมาณที่เหมาะสมที่ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเต โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์อื่นอย่าง (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl) Methyl Cabamate แทนกลีเซอรอลคาร์บอนเต

เมื่อพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลง (Conversion) กลีเซอรอลจะเห็นได้ว่า เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลลดลง แต่ค่าร้อยละการเลือกเกิดกลีเซอรอลคาร์บอนเต และค่าร้อยละผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเตสูงขึ้น โดยการลดลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล อาจเป็นผลมาจากแอมโมเนียที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาคาร์บอนิล-เลชันของกลีเซอรอลกับยูเรีย เมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้กลีเซอรอลกับยูเรียทำปฏิกิริยากันได้มากขึ้น และทำให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเตสูงขึ้น แต่ในขณะเดียวกันก็มีการผลิตแอมโมเนียมากขึ้นด้วยเช่นกัน เมื่อแอมโมเนียถูกกำจัดออกไปไม่หมดจึงกลับเข้ามาทำปฏิกิริยาแล้วทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์อื่นด้วยเช่นกัน ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลลดลง

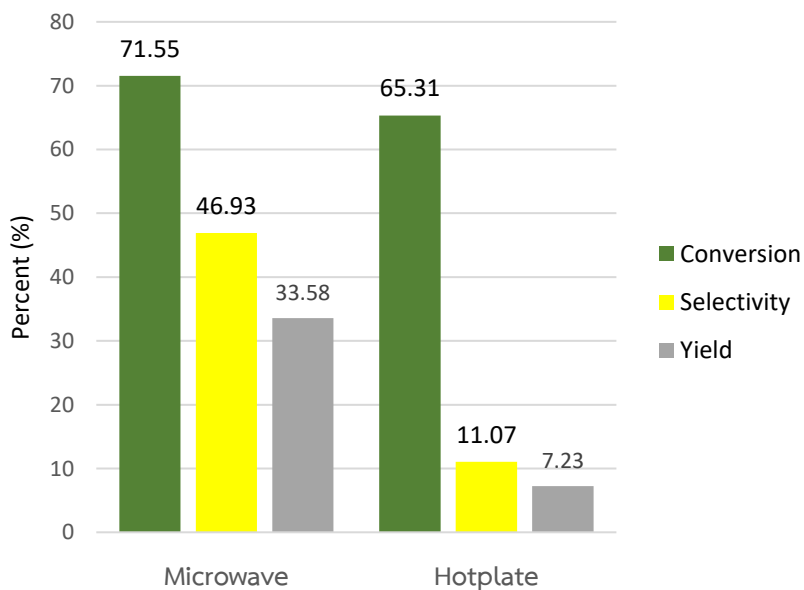
3.10 ผลของรูปแบบการให้ความร้อนในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกต

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเกิดกลีเซอรอลคาร์บอนเตในรูปแบบการให้ความร้อนที่ต่างกันทำได้โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อยูเรียที่ 1:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 80 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตร้อยละ 2 ของน้ำหนักกลีเซอรอล ให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้า 130 วัตต์ เปรียบเทียบกับการให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ให้ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR และ GC-FID ดังรูปที่ 13

จากรูปที่ 14 เมื่อนำ ATR-FTIR Spectrum ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยเปลี่ยนรูปแบบการให้ความร้อน มาเปรียบเทียบกับ พบว่า ATR-FTIR Spectrum ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟให้พิกเอกลักษณ์ที่ชัดเจนมากกว่า และยังให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล ค่าร้อยละการเลือกเกิด และค่าร้อยละผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอนเตสูงกว่าการให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า



รูปที่ 13. ATR-FTIR Spectrum ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตสังเคราะห์ด้วยการให้ความร้อนจากไมโครเวฟ และใช้ Catalyst 2%



รูปที่ 14. กราฟเปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล ค่าร้อยละการเลือกเกิด และค่าร้อยละผลได้ของ กลีเซอรอลคาร์บอเนตที่เกิดขึ้น จากการใช้ 2% Calcium Silicate (CaSiO_3) ที่เวลา 80 นาที ด้วยการใช้ Microwave และ Hotplate ให้ความร้อน

4. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมซิลิเกตจากเปลือกไข่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันระหว่างกลีเซอรอลและยูเรีย โดยเปรียบเทียบรูปแบบการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ และเตาไฟฟ้า อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกลีเซอรอลต่อยูเรียที่ 1:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตร้อยละ 2 และ 5 ของน้ำหนักกลีเซอรอล อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสำหรับให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้า คือ 150 องศาเซลเซียส และสำหรับไมโครเวฟใช้ที่ กำลังไฟฟ้า 130 วัตต์ พบว่า การสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตโดยใช้แคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์จากเปลือกไข่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ค่าร้อยละผลได้ของกลีเซอรอลคาร์บอเนตมากที่สุด คือ 33.58 ได้ค่าร้อยละการเลือกเกิดกลีเซอรอลคาร์บอเนต และค่าการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอล เท่ากับ 46.93 และ 71.55 ตามลำดับ โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมซิลิเกตร้อยละ 2 ของน้ำหนักกลีเซอรอล และให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟเป็นเวลา 80 นาที

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] บีบีซีนิวส์ไทย. 2562. น้ำมัน : ตลาดโลกและผู้บริโภคได้รับผลกระทบอย่างไรในเหตุโจมตีโรงกลั่น ซาอุดีอาระเบีย. แหล่งข้อมูล : <https://www.bbc.com/thai/international-49713718>. ค้นเมื่อวันที่ 1 กรกฎาคม 2563.
- [2] ศิริลักษณ์ สงวนศักดิ์ และสุวิมล ขำเนตร. 2561. การสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากกลีเซอรอลและยูเรียโดยใช้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต, สาขาเคมีอุตสาหกรรม, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. [Siriluk Saguansak and Suvimon Komnate. 2018. Synthesis of glycerol carbonate from Glycerol and urea by using calcium hydroxide obtained from eggshells as catalysts. Thesis-B.Sc., Major Industrial Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. (in Thai)]
- [3] ธนภรณ์ ลาพรม, ปณิตตา จันทรพา และภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร. 2564. การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO₄) บนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X เพื่อใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลและยูเรีย. *วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง*, 30(1), 69-80. [Thanaphron Laphrom, Panthita Janpa and Pesak Rungrojchaipon. 2021. Catalytic Study of KMnO₄-Zeolite 13X Catalyst for the Synthesis of Glycerol Carbonate from Carbonylation of Glycerol and Urea. *Journal of Science Ladkrabang*, 30(1), 69-80. (in Thai)]
- [4] ธัญชนก คงนคร, สุภาวิณี กิตติกุล และนุชนภา ตั้งบริบูรณ์. 2554. การเตรียมสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตจากเปลือกไข่ไก่. การประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, ครั้งที่ 49, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ, 451-458. [Tanchanok Khongnakhon, Supawinee Kittikul and Nuchnapa Tangboriboon. 2011. Preparation of Calcium Silicate

- Compounds from Chicken Eggshells. Proceedings of 49th Kasetsart University Annual Conference, Bangkok, 451-458. (in Thai)]
- [5] Fan, W., Li, Y., Sun, Q., Ma, T. and Fan, B. 2016. Calcium-silicate mesoporous nanoparticles loaded with chlorhexidine for both anti-*Enterococcus faecalis* and mineralization properties. *Journal of Nanobiotechnology*, 14(1), 1-12.
 - [6] Young, J.F. and Matsuyama, H. 2000. Effects of pH on Precipitation of Quasi-Crystalline Calcium Silicate Hydrate in Aqueous Solution. *Advances in Cement Research*, 12(1), 29-33.
 - [7] Yan, F., Jiang, J., Chen, X., Tian, S. and Li, K. 2014. Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles Preparing by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis of SiCl₄. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(53), 11884-11890.
 - [8] Wu, C., Chang, J. and Fan, W. 2012. Bioactive mesoporous calcium-silicate nanoparticles with mineralization ability, osteostimulation, drug-delivery and antibacterial properties for filling apex roots of teeth. *Journal of Materials Chemistry*, 22(33), 16801-16809.
 - [9] Siriphannon, P., Kameshima, Y., Yasumori, A., Okada, K. and Hayashi, S. 2002. Formation of hydroxyapatite on CaSiO₃ powders in simulated body fluid. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(4), 511-520.
 - [10] Manivannan, M. and Rajendran, S. 2011. Investigation of inhibitive action of urea-Zn²⁺ system in the corrosion control of carbon steel in sea water. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 3(11), 8048-8060.
 - [11] สายฝน ทองอ่อน. 2557. การศึกษามูลค่าเพิ่มของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมอุตสาหกรรม, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. [Saifon Tongaon. 2014. A Study of Value Added of Crude Glycerol by Product from Biodiesel Production Process. Thesis- M. Eng., Major Industrial Engineering, Chulalongkorn University. (in Thai)]
 - [12] Indran, V.P., Zuhaimi, N.A.S., Deraman, M.A., Maniam, G.P., Yusoff, M.M., Hin. T.Y. and Rahim, A.H.M. 2014. An Accelerated Route of Glycerol Carbonate Formation from Glycerol using Waste Boiler Ash as Catalyst. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4(48), 25257-25267.