

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) บนตัวรองรับ
ซีโอไลต์ 13X เพื่อใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากปฏิกิริยา
คาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลและยูเรีย
Catalytic Study of KMnO_4 -Zeolite 13X Catalyst for the Synthesis of
Glycerol Carbonate from Carbonylation of Glycerol and Urea

ธนภรณ์ ลาพรม¹ ปณิธิตา จันทรพา¹ และ พิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร^{*}

Thanaphron Laphrom¹ Panthita Janpa¹ and Pesak Rungrojchaipon¹

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

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

วันที่ส่งบทความ : 25 กรกฎาคม 2563 วันที่แก้ไขบทความ : 10 มีนาคม 2564 วันที่ตอบรับบทความ : 21 เมษายน 2564

Received: 25 July 2020, Revised: 10 March 2021, Accepted: 21 April 2021

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) บนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X (KMnO_4 -Zeolite 13X) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีจุ่มชุบ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอเนตจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรีย ด้วยการให้พลังงานความร้อนด้วยเทคนิคไมโครเวฟ โดยงานวิจัยตรวจวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR, XRD, BET และทำการทดลองโดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KMnO_4 -Zeolite 13X ที่ความเข้มข้น 10% และ 20% และไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (Conversion) ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Selectivity) และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Yield) พบว่าสภาวะที่ดีที่สุดคือ การใช้ไมโครเวฟที่ กำลังไฟฟ้า 130 วัตต์ ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 80 นาที ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X ปริมาณ 2% ของน้ำหนักกลีเซอรอล ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล 74.10% ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 60.76% และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอเนต 45.02%

คำสำคัญ : กลีเซอรอล ยูเรีย กลีเซอรอลคาร์บอเนต ซีโอไลต์ โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต

Abstract

This research aims to study KMnO_4 loaded on zeolite 13X catalyst synthesized by impregnation for the synthesis of glycerol carbonate from the carbonylation of glycerol and urea by using microwave technique. The catalyst characteristics were determined by FTIR,

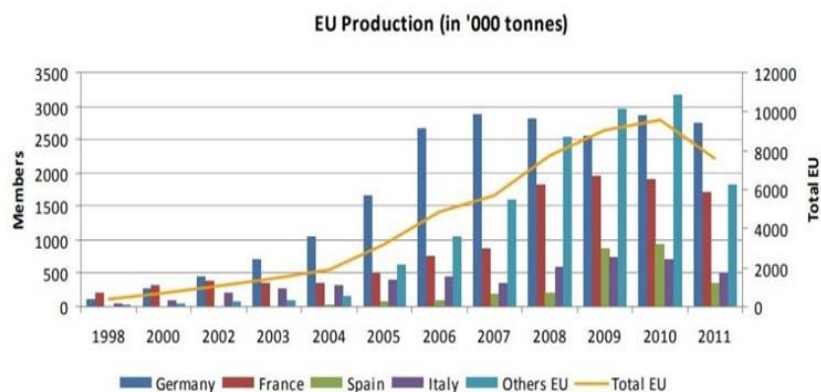
*ที่อยู่ติดต่อ E-mail address: pesak.ru@kmitl.ac.th

XRD, and BET. The comparison of the non-catalytic and catalytic using KMnO_4 -Zeolite 13X as catalysts were studied at concentrations of 10% and 20% by weight per volume in various amounts. The conversion of glycerol, selectivity of glycerol carbonate and yield of glycerol carbonate were determined. The optimum conditions were studied by using a microwave with a power of 130 watts, reaction time of 80 minutes, using 20% w/v of KMnO_4 -Zeolite 13X catalyst at the amount 2% of glycerol weight. The conversion of glycerol, selectivity and yield of glycerol carbonate were 74.10%, 60.76%, and 45.02%, respectively.

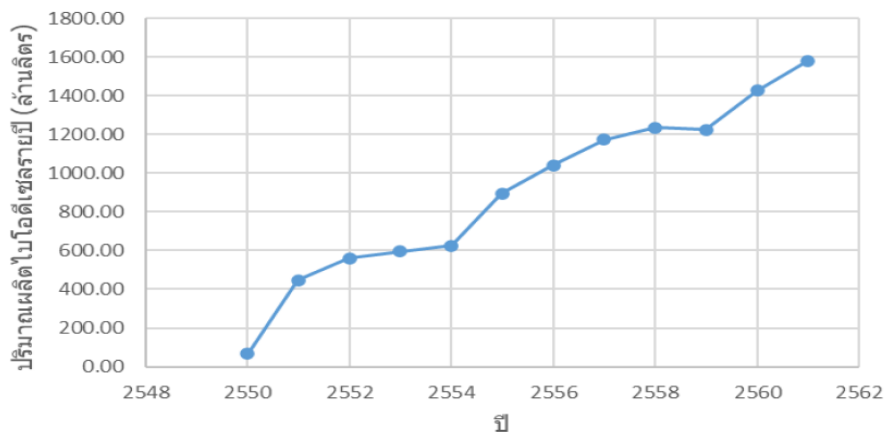
Keywords: Glycerol, Urea, Glycerol Carbonate, Zeolite, Potassium Permanganate.

1. บทนำ

ปัจจุบันความต้องการพลังงานของโลกเพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้เกิดปัญหาการขาดแคลนพลังงานหลัก ที่ใช้งานอย่างเช่น พลังงานที่ได้จากปิโตรเลียม ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติ เนื่องจากพลังงานที่กล่าวถึงเป็นพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัดและมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็ว นำไปสู่การค้นหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ในทั่วโลก ซึ่งไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากและถูกนำมาใช้ ในการแก้ปัญหาของเชื้อเพลิงฟอสซิลที่เกิดขึ้น [1]-[2] และกลายเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่สำคัญสำหรับการขนส่งไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบหลายชนิดโดยผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) แต่ในการผลิตมีผลิตภัณฑ์พลอยได้ คือ กลีเซอรอล ซึ่งมีปริมาณเป็น 10% ของไบโอดีเซลทั้งหมด ในปัจจุบันปริมาณกลีเซอรอลที่ผลิตเพื่อ อุตสาหกรรมทั่วโลกอยู่ที่ประมาณ 160,000 ตันต่อปี และปริมาณนี้เพิ่มขึ้นในอัตรา 2.8% ต่อปี สำหรับกำลังการผลิตไบโอดีเซลในยุโรปอยู่ที่ประมาณ 9.6 ล้านตันต่อปี และกำลังการผลิตนี้มีปริมาณเพิ่มขึ้น 5.5% ต่อปี แสดงดังรูปที่ 1 ส่วนในประเทศไทยก็มีแนวโน้มการผลิตไบโอดีเซลที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน แสดงดังรูปที่ 2 จากแนวโน้มดังกล่าวคาดว่าจะมีกลีเซอรอลเกินความต้องการในอนาคตอันใกล้ ส่งผลให้ราคาของกลีเซอรอลลดลงอย่างรวดเร็ว จึงมีการพัฒนา กลีเซอรอลเพื่อทดแทนวัสดุที่ใช้เป็นปิโตรเคมีและเชื้อเพลิงปิโตรเลียม [3]



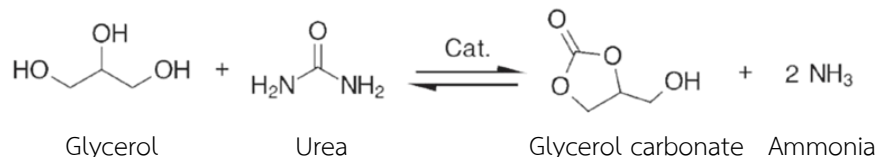
รูปที่ 1. แนวโน้มการผลิตไบโอดีเซลของยุโรป [4]



รูปที่ 2. แนวโน้มปริมาณการผลิตไบโอดีเซลรวมในแต่ละปีของประเทศไทย [5]

กลีเซอรอลสามารถใช้เป็นสารตั้งต้น เพื่อเปลี่ยนเป็นสารอนุพันธ์ต่าง ๆ ได้ เช่น สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตโพรเพนไดออล (Propanediols) ไฮดรอกซีอะซิโตน (Hydroxy acetone) กลีเซอรินอีเทอร์ (Glycerin ethers) และกลีเซอไรด์ (Glyceride) [6] ซึ่งกลีเซอรอลคาร์บอนเนตนั้นเป็นอนุพันธ์ที่สำคัญของกลีเซอรอลเช่นเดียวกับผลิตภัณฑ์มูลค่าสูงอื่น ๆ จากปิโตรเลียม เช่น เอทิลีนคาร์บอนเนตหรือโพรพิลีนคาร์บอนเนต โดยสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย เช่น ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ต่าง ๆ [3]

กระบวนการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนตสามารถทำได้หลายแบบ โดยแต่ละกระบวนการใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้น และตัวทำปฏิกิริยาที่เป็นแหล่งคาร์บอนเนตที่แตกต่างกันไป เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์และออกซิเจน ฟอสจีน เอทิลีนคาร์บอนเนต โพรพิลีนคาร์บอนเนต ไดเมทิลคาร์บอนเนต ไดเอทิลคาร์บอนเนต และยูเรีย เป็นต้น แต่ละกระบวนการมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนตด้วยการทำปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรียแสดงดังรูปที่ 3 โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สามารถใช้ได้ทั้งกรดและเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นและช่วยทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) เนื่องจากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเป็นสาร ออกซิไดส์ ที่แรง มีราคาถูก และการนำโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตโหลดลงบนตัวรองรับซีโอไลต์เป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส และสามารถคัดแยกโมเลกุลของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ได้ และงานวิจัยนี้ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับ ยูเรีย เพราะเป็นปฏิกิริยาที่ให้ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเนตสูงและใช้ตัวทำปฏิกิริยา (Reagent) ราคาถูก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่มีความเข้มข้น 10% และ 20% โดยมีมวลต่อปริมาตรบนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X (Zeolite 13X) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการจุ่มซุบ (Impregnation) โดยให้พลังงานความร้อนจากรังสีไมโครเวฟ (Microwave irradiation)



รูปที่ 3. ปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับยูเรีย [7]

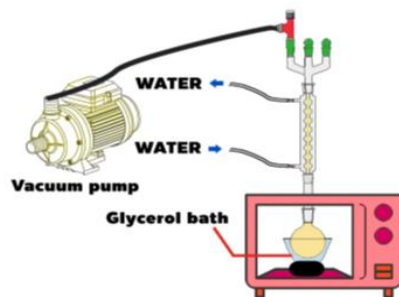
2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 10% และ 20% โดยมวลต่อปริมาตรบนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X

เตรียมตัวรองรับโดยนำซีโอไลต์ 13X มาบดให้มีขนาดเท่ากัน จากนั้นนำซีโอไลต์ 13X ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อไล่น้ำออกจากรูพรุนของซีโอไลต์ ชั่งโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 3.5 กรัม และละลายด้วยน้ำปริมาตร 35 มิลลิลิตร นำซีโอไลต์ 13X ที่อบแล้วมา 35 กรัม ใส่ลงในขามระเหย จุ่มขบสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยมวลต่อปริมาตรลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X โดยค่อย ๆ หยดสารละลายลงไปจนหมด หลังจากนั้นนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และสำหรับสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 20 โดยมวลเตรียมได้โดยเพิ่มปริมาณโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเป็นสองเท่า ตรวจวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค Fourier transform Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray Diffractometer (XRD), pH, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM)

2.2 การสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนตจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรีย ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตความเข้มข้น 10% และ 20% โดยมวลต่อปริมาตรบนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X และให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ

ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 4 ในตู้ดูดควัน ชั่งกลีเซอรอล 18.42 กรัมผสมเข้ากับยูเรีย 12.00 กรัม คิดเป็นอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:1 ลงในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำขวดก้นกลมใส่ในเครื่องไมโครเวฟ เปิดเครื่องไมโครเวฟด้วยกำลังไฟฟ้า 130 วัตต์ ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 80 นาที โดยกำหนดสภาวะต่าง ๆ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด ตั้งผลิตภัณฑ์ที่ได้ให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก และเจือจางสารละลายผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเมทานอล ตรวจวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิค Gas Chromatography - Flame Ionization Detector (GC-FID) และเทคนิค Fourier transform Infrared spectroscopy (FTIR) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี เพื่อคำนวณหาการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล (Conversion) ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต (Selectivity) และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเนต (Yield) ตามลำดับ

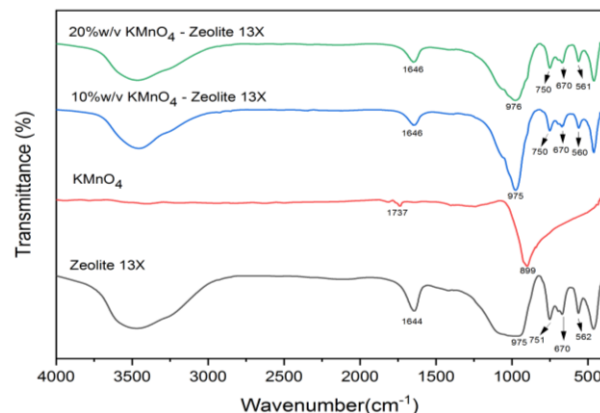


รูปที่ 4. ภาพจำลองอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เกลือคาร์บอกเนตโดยการให้ความร้อนด้วยเครื่องไมโครเวฟ

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

3.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

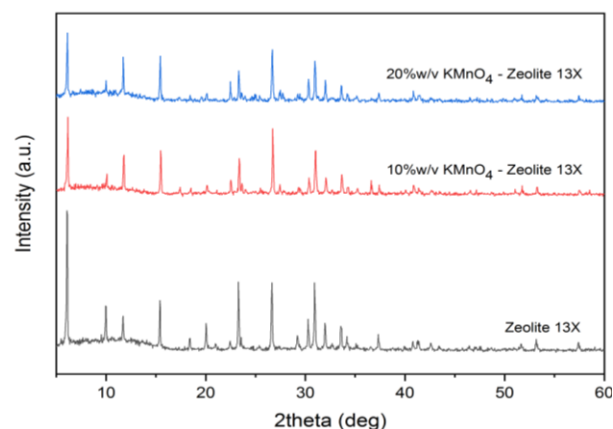
ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค ATR-FTIR ของ Zeolite 13X, KMnO_4 และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์คือ 10%w/v KMnO_4 -Zeolite13X และ 20%w/v KMnO_4 -Zeolite13X แสดงดังรูปที่ 5 ในช่วงเลขคลื่น $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ โดยข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งความถี่และชนิดการสั่นของพันธะ พบว่า ในส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite 13X ปรากฏพีคที่เลขคลื่น 3460 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของ H-O-H stretching เลขคลื่น 1644 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H bending, เลขคลื่น 975 cm^{-1} เป็นการสั่นของ T-O asymmetric stretching (เมื่อ T คือ Si หรือ Al) เลขคลื่น $751, 670\text{ cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของ T-O-T symmetric stretching โดยเลขคลื่น 751 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบ external linkage symmetric stretching ของ TO_4 ส่วนเลขคลื่น 670 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบ internal tetrahedral stretching และเลขคลื่น 562 cm^{-1} เป็นการสั่นของ double six member ring ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sandeep K. Lakhera [8] และ Mishra, D. [9] ในส่วนของ KMnO_4 ปรากฏพีคที่เลขคลื่น 1737 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นที่เกิดขึ้นเฉพาะของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และเลขคลื่น 899 cm^{-1} เป็นการสั่นของ MnO_4^- ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ M.E. Becerra [10] สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์คือ 10%w/v KMnO_4 -Zeolite13X และ 20%w/v KMnO_4 -Zeolite13X ปรากฏพีคที่เลขคลื่นใกล้เคียงกับผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค ATR-FTIR ของ Zeolite 13X และ KMnO_4 จึงทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีองค์ประกอบหมู่ฟังก์ชันหลักของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตรวมอยู่กับตัวรองรับซีโอไลต์ 13X



รูปที่ 5. ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนด้วยเทคนิค ATR-FTIR

3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 6 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้คือ 10%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X และ 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X นั้นปรากฏตำแหน่งพีคของ Zeolite 13X ที่ 2θ เท่ากับ 11.6, 15.4, 23.3, 26.7, 29.3 และ 31 เกิดขึ้นอย่างชัดเจนสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chowdam Ramakrishna [11] และ T. Gopi [12] ในส่วนของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ที่เติมลงไปนั้นไม่มีการปรากฏตำแหน่งพีคที่ผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่เติมลงไป ตำแหน่งพีคของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต อาจเกิดการซ้อนทับกับตำแหน่งพีคของ Zeolite 13X หรือ อาจเกิดเป็นเพียงแคโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous) ที่แผ่กระจายอยู่บนพื้นผิว Zeolite 13X เท่านั้น จึงไม่สามารถตรวจวิเคราะห์ได้ ส่งผลให้ความเข้มพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ M.E. Becerra และคณะ [13]



รูปที่ 6. ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X และ 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X

3.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวขนาดของรูพรุน และปริมาตรรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

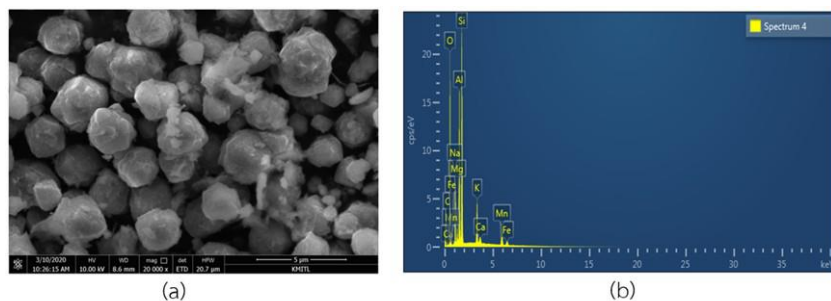
ตารางที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค BET พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite 13X มีพื้นที่ผิว 637.91 m²/g ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/v KMnO₄-Zeolite 13X มีพื้นที่ผิว 495.92 m²/g และตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/v KMnO₄-Zeolite 13X พื้นที่ผิว 313.89 m²/g แสดงให้เห็นว่า เมื่อได้โพลีเมอร์ละลายในโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้าไปบนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X ทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นลดลง ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับค่าความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่โพลีเมอร์รองรับซีโอไลต์ที่เพิ่มขึ้น และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zijian Zhoua [14] และ Huizhong Zhao [15] การที่พื้นที่ผิว (Surface area) และปริมาตรรูพรุน (Pore volume) ของซีโอไลต์ 13X มีค่าลดลงเนื่องจากมีปริมาณของโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตแทรกอยู่ในรูพรุนของตัวรองรับซีโอไลต์ 13X จึงส่งผลทำให้พื้นที่ผิวของซีโอไลต์ 13X ที่วัดได้มีค่าลดลง

ตารางที่ 1. ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเนตด้วยเทคนิค BET

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	BET		
	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore size (Å)
Zeolite 13X	637.91	0.51	32.09
10%w/v KMnO ₄ -Zeolite 13X	495.92	0.39	31.34
20%w/v KMnO ₄ -Zeolite 13X	313.89	0.27	34.62

3.4 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของของตัวเร่งปฏิกิริยา

การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค SEM พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite 13X มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 2.68 µm ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/v KMnO₄-Zeolite 13X มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3.07 µm และตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/v KMnO₄-Zeolite 13X มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3.55 µm แสดงให้เห็นว่าเมื่อได้โพลีเมอร์ละลายในโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้าไปบนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liguó Wang และคณะ [16] ในส่วนการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้โดยเทคนิค EDS พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/v KMnO₄-Zeolite 13X มีโพแทสเซียม และแมงกานีส เป็นธาตุองค์ประกอบที่เพิ่มเข้ามาเมื่อเปรียบเทียบกับธาตุองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite 13X ดังแสดงในรูปที่ 7 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตอยู่บนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X ซึ่งปริมาณของธาตุองค์ประกอบเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตที่โพลีเมอร์รองรับซีโอไลต์ 13X



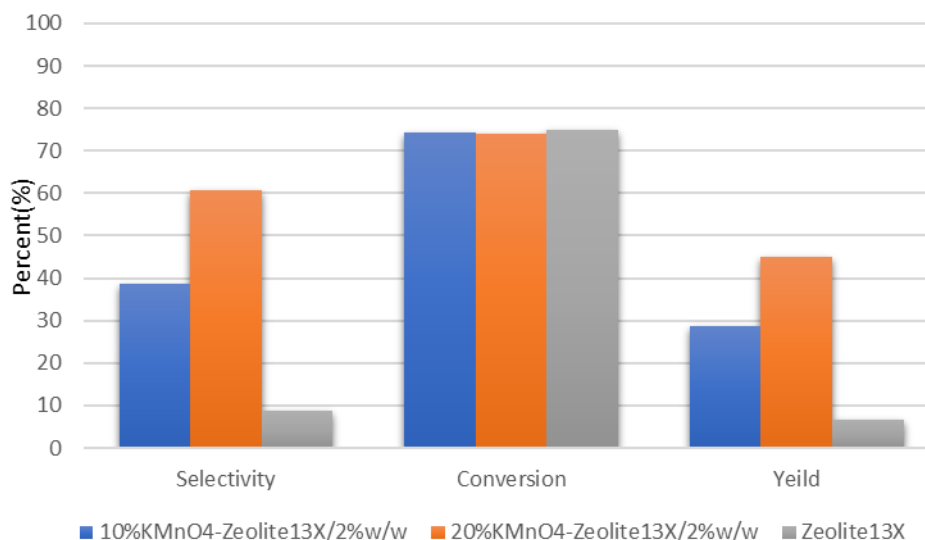
Element	Apparent Concentration	Wt%	Atomic%
Si	18.55	16.66	11.48
Al	12.84	11.14	7.99
Na	10.06	8.44	7.10
O	58.49	46.01	55.64
K	5.66	3.56	1.76
Mn	4.94	3.54	1.25

(c)

รูปที่ 7. (a) ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ขนาดสเกล 5 μm , (b) สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS และ (c) ตารางแสดงการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDS

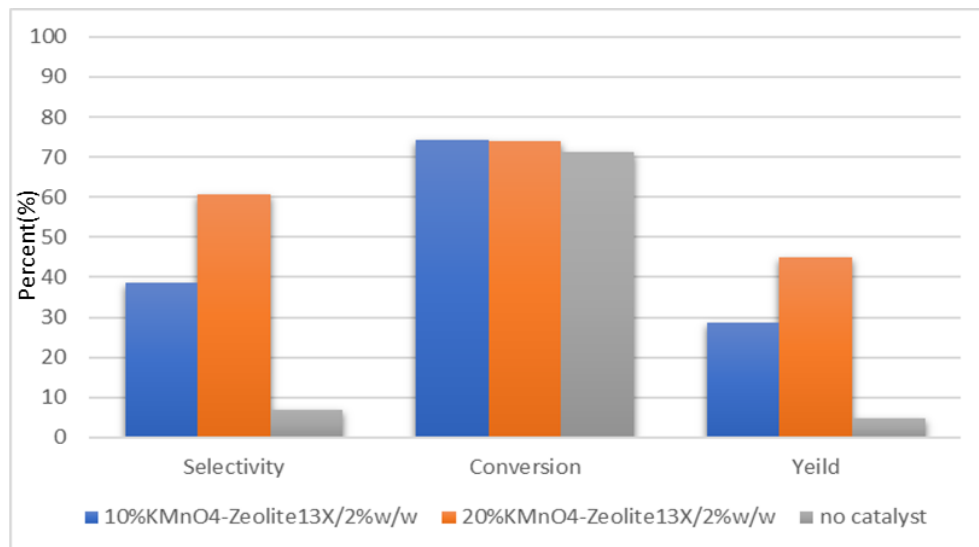
3.5 ผลการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเตจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรียที่ให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ

การเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลแสดงดังรูปที่ 8 ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนเต และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเต ระหว่างการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนเตโดยปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรียที่สภาวะที่ดีที่สุด โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X, 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X และตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite 13X ตามลำดับ ซึ่งโหลดปริมาณตัวเร่งเข้าทำปฏิกิริยาที่ 2% โดยมวลของน้ำหนักลีเซอรอล และให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ พบว่าการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งเข้าทำปฏิกิริยาเท่ากับ 2% โดยมวลของน้ำหนักลีเซอรอล และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 80 นาที ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนเตและผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนเตสูงกว่าการทดลอง ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X และ Zeolite 13X เพียงอย่างเดียวและปริมาณตัวเร่งที่ใช้คือ 2% โดยมวลของน้ำหนักลีเซอรอลแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการโหลดสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตลงบนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X นั้นทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ligu Wang และคณะ [17]



รูปที่ 8. กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेटและผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนेट ระหว่างการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटโดยปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรีย โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/v, 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X และตัวเร่งปฏิกิริยา Zeolite 13X ซึ่งโหลดปริมาณตัวเร่งเข้าทำปฏิกิริยาที่ 2% โดยมีมวลของน้ำหนักรีดกลีเซอรอลและให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ

การเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेटและผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนेट ระหว่างการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटโดยปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรียที่สภาวะที่ดีที่สุด โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X ซึ่งโหลดปริมาณตัวเร่งเข้าทำปฏิกิริยาที่ 2% โดยมีมวลของน้ำหนักรีดกลีเซอรอลและให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ แสดงดังรูปที่ 9 พบว่าในการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटได้ โดยต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาถึง 90 นาที จึงให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล 71.15% ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 6.92% และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 4.93% ในส่วนของการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X ที่โหลดปริมาณตัวเร่งเข้าทำปฏิกิริยาที่ 2% โดยมีมวลของน้ำหนักรีดกลีเซอรอล สามารถสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटได้ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 80 นาที พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล 74.10% ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 60.76% และผลผลิตของ กลีเซอรอลคาร์บอนेट 45.02% แสดงให้เห็นว่าการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วมากขึ้น และให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेट และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนेटสูงกว่าการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ceri Hammond และคณะ [18]



รูปที่ 9. กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेट และ ผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนेट จากการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटโดยปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับ ยูเรียที่สภาวะที่ดีที่สุด ระหว่างการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ

4. สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) บนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X (KMnO_4 -Zeolite 13X) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีจุ่มซุบ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์กลีเซอรอลคาร์บอนेटจากปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรียที่อัตราส่วน 1:1 โดยโมลของกลีเซอรอลต่อยูเรีย การทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/v KMnO_4 -Zeolite 13X และใช้ปริมาณตัวเร่งเข้าทำปฏิกิริยาที่ 2% โดยมวลของน้ำหนักลีเซอรอล เวลาในการทำปฏิกิริยา 80 นาที และให้พลังงานความร้อนด้วยไมโครเวฟ ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอล 74.10% ค่าการเลือกเกิดของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 60.76% และผลผลิตของกลีเซอรอลคาร์บอนेट 45.02% จากผลการทดลองด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตบนตัวรองรับซีโอไลต์ 13X ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการจุ่มซุบ พบว่าเป็นตัวเร่งที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาคาร์บอนิลเลชันของกลีเซอรอลกับยูเรีย

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Man, K.L., Keat, T.L. and Abdul, R.M. 2010. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500-518.
- [2] Arbab, M.I., Masjuki, H.H., Varman, M., Kalam, M.A., Imtenan, S. and Sajjad, H. 2013. Fuel properties, engine performance and emission characteristic of common

- biodiesels as a renewable and sustainable source of fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 133-147.
- [3] Lertlukkanasuk, N., Phiyalaninmat, S., Kiatkittipong, W., Arpornwichanop, A., Aiouache, F. and Assabumrungrat, S. 2013. Reactive distillation for synthesis of glycerol carbonate via glycerolysis of urea. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 70, 103-109.
- [4] European Biodiesel Board. 2011. Press Release: 2010-2011: EU biodiesel industry production forecasts show first decrease in 2011 since data is gathered. Available at: https://www.ebb.eu.org/EBBpressreleases/EBB%20press%20release%202010%20prod%202011_capacity%20FINAL.pdf. Retrieved 30 July 2020.
- [5] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2557. ปริมาณการผลิตไบโอดีเซล (B100) ของประเทศไทย. แหล่งข้อมูล : https://www.dede.go.th/more_news.php?cid=88&filename=ind. ค้นเมื่อวันที่ 30 กรกฎาคม 2563.
- [6] Pan, S., Zheng, L., Nie, R., Xia, S., Chen, P. and Hou, Z. 2012. Transesterification of Glycerol with Dimethyl Carbonate to Glycerol Carbonate over Na-based Zeolites. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(11-12), 1772-1777.
- [7] Sonnati, M.O., Amigoni, S., Elisabeth P. Taffin de Givenchy, Darmanin, T., Choulet, O. and Guittard, F. 2013. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chemistry*, 2(15), 283-306.
- [8] Sandeep, K.L., SreeHarsha, A. and Sidharth, S. 2015. Synthesis and Characterization of 13X Zeolite/ Activated Carbon Composite. *International Journal of ChemTech Research*, 7(3), 1364-1368.
- [9] Mishra, D. 2004. IR X-ray and thermal studies on zeolite-13X and its Mn(II) and Zn(II) exchange and adsorbed derivatives. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154(Part B), 1693-1699.
- [10] Becerraa, M. E., Arias, N. P., Giraldo, O. H., López-Suárez, F. E., Illán-Gómez, M. J. and Bueno-López, A. 2011. Soot combustion manganese catalysts prepared by thermal decomposition of KMnO₄. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102(1-2), 260-266.
- [11] Chowdam, R., Bijendra, K.S., Krishna, R., Swetha, G., Chandra, S.S., Arvind, G., Gopi, T. and Rao, P.V.L. 2016. Rapid and complete degradation of sulfur mustard adsorbed on M/zeolite-13X supported (M = 5 wt% Mn, Fe, Co) metal oxide catalysts with ozone. *RSC Advances*, 93(6), 90720-90731.
- [12] Gopi, T., Swetha, G., Shekar Chandra, S., Krishna, R., Ramakrishna, C., Saini, Bijendra and Rao, P.V.L. 2019. Ozone catalytic oxidation of toluene over 13X zeolite supported

metal oxides and the effect of moisture on the catalytic process. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 4502-4513.

- [13] Zijian, Z., Xiaowei, L., Chengpu, L., Xiangkun, E.C. and Minghou, X. 2020. Seawater-assisted synthesis of MnCe/zeolite-13X for removing elemental mercury from coal-fired flue gas. *Fuel*, 262, 116605.
- [14] Huizhong, Z., Zhaoyang, W., Qianwen, L., Tianhao, W., Min, Z. and Qiqi, S. 2020. Water sorption on composite material zeolite 13X modified by LiCl and CaCl₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 299, 110109.
- [15] Ligu, W., Yubo, M., Ying, W., Shimin, L. and Youquan, D. 2011. Efficient synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with lanthanum oxide as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, 12(15), 1458-1462.
- [16] Vanesa, D.B., Concepción, H., María, Á.L., Rafael, G.G., Marina, C.R. and Luis, J.A. 2019. Continuous-flow process for glycerol conversion to solketal using a brönsted acid functionalized carbon-based catalyst. *Catalysts*, 9(7), 609.
- [17] Kondawar, S.E., Mane, R.B., Vasishta, A., More, S.B., Dhengale, S.D. and Rode, C.V. 2017. Carbonylation of glycerol with urea to glycerol carbonate over supported Zn catalysts. *Applied Petrochemical Research*, 7, 41-53.
- [18] Ceri, H., Jose A. L., Mohd, H.A. R., Nikolaos, D., Robert, L. J., Albert, F. C., Qian, H., Christopher, J.K., David, W.K. and Graham, J.H. 2011. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea with gold-based catalysts. *Dalton Transactions*, 15(40), 3927-3937.