

การเตรียมตัวเร่งปฏิบัติการวิจัยขั้นต้นกรณีการขาดจากยารักษา



นายณัฐดนัย เจริญสุข



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5471964423

PREPARATION OF HETEROGENEOUS ACID CATALYST FROM CRUMB RUBBER

Mr. Natdanai Charoensuk



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer
Science

Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

ณัฐนัย เจริญสุข : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดจากยางครัมบ์.
(PREPARATION OF HETEROGENEOUS ACID CATALYST FROM CRUMB RUBBER) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ชวลิต งามจรสศรีวิชัย, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, 110 หน้า.

งานวิจัยนี้นำยางครัมบ์ (crumb rubber) มาดัดแปรทางเคมีเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดด้วยวิธีการออกซิเดชันเพื่อให้ได้ยางที่มีหมู่กรดซัลโฟนิกในโครงสร้างโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์หรือกรดไนตริกเป็นสารออกซิไดซ์ ที่ความดันบรรยากาศ ศึกษาผลของปัจจัยในการออกซิไดซ์ ได้แก่ ชนิดและความเข้มข้นของสารออกซิไดซ์ ยางครัมบ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ถูกวิเคราะห์หาปริมาณของซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคบอมบ์แคลอรีเมตรี (ASTM D3177) อัตราส่วนการบวมตัว (ASTM D471) สัดส่วนโซลต่อเจล (ASTM D3616) และสมบัติทางกายภาพและเคมีอื่นๆ ด้วยเทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) และ acid-base titration ผลการวิจัยพบว่าการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยางครัมบ์อย่างมีนัยสำคัญ การใช้กรดไนตริกหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอสฟอริกสามารถออกซิไดซ์โครงสร้างของยางครัมบ์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์สายสั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันมีขั้วชนิดกรด เช่น หมู่กรดซัลโฟนิก หมู่กรดคาร์บอกซิลิก เป็นต้น การออกซิเดชันด้วยกรดไนตริกจะมีความรุนแรงมากกว่า ทำให้ยางที่ออกซิไดซ์ด้วยกรดไนตริก (CR-HNO₃) มีความเป็นกรดสูงและมีแนวโน้มการคงตัวในสารละลายไม่มีขั้วและมีขั้วมากกว่ายางที่ออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (CR-H₂O₂) โดยภาวะที่เหมาะสมในการออกซิไดซ์ยางครัมบ์ คือการใช้กรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 6 โมลาร์ อุณหภูมิในการออกซิไดซ์ 80 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำยางที่ผ่านการออกซิไดซ์ไปทดสอบการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกและแอลกอฮอล์สายโซ่ยาว ได้แก่ ออกทานอลและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง วิเคราะห์การเปลี่ยนของกรดออกทานอิก (octanoic acid conversion) ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) และศึกษาการนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst recovery) พบว่า CR-HNO₃ มีความเหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า CR-H₂O₂ โดยให้การเปลี่ยนของกรดออกทานอิก 50.4% และ 75.3% เมื่อใช้ออกทานอลและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลเป็นแอลกอฮอล์ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ (<50.0%) เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนละลายในของผสมของปฏิกิริยา

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต 

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก 

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม 

5471964423 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: WASTE TIRE / CRUMB RUBBER / OXIDATION

NATDANAI CHAROENSUK: PREPARATION OF HETEROGENEOUS ACID CATALYST FROM CRUMB RUBBER. ADVISOR: ASST. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., 110 pp.

In this work, crumb rubber was chemically modified to sulfonic acid-containing rubber via a controlled oxidation with hydrogen peroxide or nitric acid at ambient pressure. The influences of oxidation conditions, including type and concentration of oxidizing agent were studied. The original and oxidized crumb rubbers were measured for the sulfur content by bomb calorimetry, the swelling degree according to ASTM D471 and the sol/gel ratio according to ASTM D471. Moreover, the physicochemical properties of rubbers were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) and acid-base titration. The results showed that the properties of the crumb rubber oxidized with only hydrogen peroxide were not significantly changed. Nitric acid and hydrogen peroxide with formic acid oxidized the crumb rubber, giving short-chain polymer with the polar acid functions, especially sulfonic acid and carboxylic acid groups. As the nitric acid had higher oxidizing power than the hydrogen peroxide, the product generated from the oxidation with nitric acid exhibited high acidity and high stability in polar/non-polar solvents. The suitable conditions for the modification of crumb rubber to sulfonic acid-containing rubber were the nitric acid concentration of 6 M at 80 °C for 3 h. Then, the oxidized crumb rubbers were applied as the heterogeneous acid catalysts in the esterification of octanoic acid with long chain alcohols, i.e. octanol and 2-ethyl-1-hexanol, at 120 °C for 8 h. The octanoic acid conversion and catalyst recovery were analyzed by the gas chromatography and the filtration, respectively. The crumb rubber oxidized by using nitric acid was successfully applied as the catalyst in the esterification in which the octanoic acid conversion was 50.4% and 75.3% for the esterification with octanol and 2-ethyl-1-hexanol, respectively. However, the catalyst recovery was lower than 50% due to the dissolution of catalyst in the reaction mixture.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Academic Year: 2013

Student's Signature Natdanai Charoensuk

Advisor's Signature Chawalit Ngamcharussrivichai

Co-Advisor's Signature Sirilux Poompradub



ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to advisor, Assist. Prof. Dr. Chawalit Ngamcharussrivichai and co-advisor, Assist. Prof. Dr. Sirilux Poompradub for their encouraging guidance, supervision, invaluable help and helpful suggestion throughout this research. I also would like acknowledge Prof. Dr. Tharapong Vitidsant, Assist. Prof. Nuanphun Chantarasiri, and Assoc. Prof. Kitikorn Charmondusit for serving as the chairman and members of thesis committee, respectively and for their worthy comments and suggestions.

Many thanks are going to all technicians of the Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University. I gratefully acknowledges the funding support from Program in Petrochemistry and Polymer Science, the Thailand Research Fund (TRF) and Chula Unisearch, Chulalongkorn University.

Finally, I would like to express my gratitude to family members for their love, willpower, understanding and great support throughout my study. Also, special thanks are expanded to my relation and my friends for friendships, their help, cheerful moral support and encouragement.



CONTENTS

	Page
THAI ABSTRACT	iv
ENGLISH ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 The Statement of Problem	1
1.2 Objectives of the Research work.....	3
1.3 Scope of the Research work	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS	6
2.1 Waste Tires.....	6
2.1.1 Sources of waste tires	6
2.1.2 Recycling and application of waste tires.....	8
2.1.3 Advantages of waste tires recycling	14
2.2 Devulcanization Process.....	16
2.2.1 The mechanical devulcanizaiton.....	16
2.2.2 The chemical devulcanizaiton	21
2.2.3 The biological devulcanizaiton	23
2.3 Oxidation Process	23
2.4 Heterogeneous Catalysis System.....	25
2.4.1 Heterogeneous catalyst	26
2.4.2 Acid catalyst	27
2.4.3 Terms related to catalysis.....	31
2.5 Esterification of Alcohol with Carboxylic Acid	32



2039434519

2.6	Literature Reviews	35
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....		39
3.1	Materials and Chemical Reagents	39
3.1.1	Preparation of polymer containing sulfonic acid group by oxidation method	39
3.1.2	Catalyst Characterization.....	39
3.1.3	Catalytic esterification.....	40
3.2	Equipments and Apparatus	40
3.3	Oxidation of Crumb Rubber to Prepare Rubbers Containing Sulfonic Acid Group.....	41
3.4	Catalyst Characterization.....	43
3.4.1	X-ray fluorescence spectrometry	43
3.4.2	Bomb calorimetry	44
3.4.3	Thermogravimetric/differential thermal analysis.....	45
3.4.4	Fourier transform infrared spectroscopy.....	46
3.4.5	Scanning electron microscopy	47
3.4.6	Swelling method	48
3.4.7	Sol/gel method	48
3.4.8	Acid-base titration for cation-exchange capacity	49
3.5	Esterification of Octanoic Acid with Long Chain Alcohols.....	50
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION		55
4.1	Composition of Crumb Rubber.....	55
4.2	The Sulfur Content.....	55
4.3	Functional Groups of the Oxidized Crumb Rubber	57
4.5	The Morphology of the Oxidized Crumb Rubber	68
4.6	The Sol/Gel and Swelling Ratio	76
4.7	The Acid Content of the Oxidized Crumb Rubber	80



4.8	The Catalytic Experiment in the Esterification.....	82
CHAPTER V CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS		90
5.1	Conclusion	90
5.2	Recommendations	91
REFERENCES		92
APPENDICES.....		97
APPENDIX A Calculation in the Characterization of the Catalyst		98
APPENDIX B The Calibration Curve in the Esterification.....		102
APPENDIX C Calculation in the Octanoic Acid Conversion in the Esterification.....		104
VITA.....		110



LIST OF TABLES

	Page
Table 1.1 The oxidation conditions with the different oxidizing agents.....	4
Table 1.2 The esterification condition of octanoic acid with long chain alcohols.....	5
Table 2.1 The general materials of tire production in the tire manufacturing (in Europe and USA).....	7
Table 2.2 The chemical probes for devulcanization of the crosslinked structure.....	21
Table 3.1 Properties of crumb rubber from the Thai Union Commercial Development Co.,Ltd.....	42
Table 3.2 The oxidized crumb rubbers prepared in this study.....	43
Table 3.3 The analysis conditions for analyzing the acid conversion.....	53
Table 4.1 Chemical composition of crumb rubber before the oxidation analyzed by XRF spectrometry.....	55
Table 4.2 The sulfur content of the oxidized crumb rubber.....	56
Table 4.3 The extractable content of CR-HNO ₃ (6M) in the different solvents ¹	68
Table 4.4 The sol/gel ratio of the original crumb rubber in different solvents.....	76
Table 4.5 The sol ratio (%) of the oxidized crumb rubbers in different solvents.....	77
Table 4.6 The swelling ratio of the original crumb rubber in different solvents.....	78
Table 4.7 The swelling ratio of the oxidized crumb rubbers in different solvents.....	79
Table 4.8 The acid content of the oxidized crumb rubbers attained by different titration methods.....	81
Table 4.9 The catalyst recovery and the octanoic acid conversion in the esterification of octanoic acid with octanol ¹	83
Table 4.10 The catalyst recovery and the octanoic acid conversion in the esterification of octanoic acid with 2-ethyl-1-hexanol ¹	84
Table 4.11 The effect of catalyst loading on the octanoic acid conversion and the catalyst recovery from the esterification of octanoic acid with octanol.....	86
Table B1 The mass ratio and peak area ratio of octanoic acid to internal standard for plot the calibration curve of octanoic acid.....	102
Table C1 The retention time (R _t) of alcohol, carboxylic acid and ester product.....	105



LIST OF FIGURES

	Page
Figure 1.1 Oxidation of sulfidic bonds in the crosslinked rubber with oxidizing agents, (a) Nitric acid [1] and (b) Hydrogen peroxide [8].	1
Figure 1.2 Cation exchange resins structure in Amberlyst® series.	2
Figure 1.3 Esterification of free fatty acid and methanol to produce fatty acid methyl ester and water as products [11].	2
Figure 2.1 The crosslink structure of natural rubber by sulfur vulcanization process [2].	7
Figure 2.2 The retreading of used tires [10].	10
Figure 2.3 Industrial example of pyrolysis products derived from scrap tires [4].	12
Figure 2.4 Examples of new products obtained from the recycling of waste tires.	13
Figure 2.5 Crumb rubber from the grinding of used rubber [7].	14
Figure 2.6 the reaction in for breaking of polysulfide bonds in presence of propane thiol/piperidine probe [5].	22
Figure 2.7 The scissions of lithium aluminium hydride (LAH) in the reaction [5].	23
Figure 2.8 shows the reaction of oxidizing agent and reducing agent.	24
Figure 2.9 The oxidation of thiol groups leading to sulfonic acid groups.	25
Figure 2.10 The oxidation of thiol and disulfides to sulfonic acid group.	25
Figure 2.11 The oxidation of disulfides with nitric acid.	25
Figure 2.12 The classical seven steps for a heterogeneous catalytic reaction [9].	27
Figure 2.13 The chemical structure of Amberlyst resins.	31
Figure 2.14 General esterification of carboxylic acid with alcohol in the presence of catalyst.	32
Figure 2.15 Possible esterification mechanism of methanol with acetic acid by using propylsulfonic acid-functionalized SBA-15 as catalyst [6].	35
Figure 3.1 Production of characteristic radiation [3].	44
Figure 3.2 Schematic of the internal part of the bomb calorimeter.	45
Figure 3.3 Perkin Elmer Pyris Diamond thermogravimetric/differential thermal analyzer.	46
Figure 3.4 Instrument setup in a Fourier transform infrared spectrometer.	47
Figure 3.5 Schematic of scanning electron microscope [2].	47
Figure 3.6 Flow diagram of two titration techniques.	50
Figure 3.7 The equipment set up for the esterification.	51
Figure 3.8 Flow diagram of the esterification.	51



2038434519

Figure 3.9 Flow diagram of the sample preparation for GC analysis.	52
Figure 3.10 GC Agilent Technology 7890A GC system	53
Figure 3.11 The temperature program of GC column for analyzing the acid conversion from the esterification of octanoic acid with long chain alcohols.....	54
Figure 4.1 Photographs of (a) original crumb rubber (b) CR-H ₂ O ₂ (30%NoF) (c) CR-H ₂ O ₂ (30%) and (d) CR-HNO ₃ (6M).	57
Figure 4.2 FTIR spectrum of the original crumb rubber.....	58
Figure 4.3 FTIR spectra of (a) crumb rubber (b) CR-H ₂ O ₂ (20 wt.%NoF) and (c) CR-H ₂ O ₂ (30 wt.%NoF).	59
Figure 4.4 FTIR spectra of (a) crumb rubber (b) CR-H ₂ O ₂ (30 wt.%) and (c) CR-HNO ₃ (6M).....	60
Figure 4.5 Mechanism for oxidation of natural rubber by using hydrogen peroxide with organic acid [8].	61
Figure 4.6 The nitration of aromatic ring by the oxidation of nitric acid [1].	61
Figure 4.7 FTIR spectra of (a) CR-H ₂ O ₂ (10 wt.%) (b) CR-H ₂ O ₂ (20 wt.%) and (c) CR-H ₂ O ₂ (30 wt.%).....	62
Figure 4.8 FTIR spectra of (a) CR-HNO ₃ (2M) (b) CR-HNO ₃ (4M) (c) CR-HNO ₃ (6M) and (d) CR-HNO ₃ (8M).	63
Figure 4.9 Thermal degradation behavior of the original crumb rubber.	63
Figure 4.10 Thermal degradation behavior of (a) crumb rubber (b) CR-H ₂ O ₂ (20%NoF) and (c) CR-H ₂ O ₂ (30%NoF).	64
Figure 4.11 Thermal degradation behavior of (a) crumb rubber (b) CR-HNO ₃ (6M) and (c) CR-H ₂ O ₂ (30 wt.%).....	65
Figure 4.12 Thermal degradation behavior of (a) crumb rubber (b) CR-H ₂ O ₂ (10 wt.%) (c) CR-H ₂ O ₂ (20 wt.%) and (d) CR-H ₂ O ₂ (30 wt.%).....	66
Figure 4.13 Thermal degradation behavior of (a) crumb rubber (b) CR-HNO ₃ (2M) (c) CR-HNO ₃ (4M) (d) CR-HNO ₃ (6M) and (e) CR-HNO ₃ (8M).	67
Figure 4.14 The solution mixture form the extraction by using different solvents; (a) hexane and (b) ethanol.....	68
Figure 4.15 SEM images for the original crumb rubber at the magnifications of (a) x 200 (b) x 1,000 and (c) x 5,000.....	70
Figure 4.16 SEM images for CR-H ₂ O ₂ (30%NoF) at the magnifications of (a) x 200 (b) x 1,000 and (c) x 5,000.....	71
Figure 4.17 SEM images for the crumb rubber oxidized using hydrogen peroxide with adding formic acid as oxidizing agent (CR-H ₂ O ₂ (10%)) at the magnifications of (a) x 200 (b) x 1,000 and (c) x 5,000.....	72



Figure 4.18 SEM images for the crumb rubber oxidized using hydrogen peroxide with adding formic acid as oxidizing agent (CR-H ₂ O ₂ (30%)) at the magnifications of (a) x 200 (b) x 1,000 and (c) x 5,000.	73
Figure 4.19 SEM images for the crumb rubber oxidized using nitric acid as oxidizing agent (CR-HNO ₃ (2M)) at the magnifications of (a) x 200 (b) x 1,000 and (c) x 5,000.	74
Figure 4.20 SEM images for the crumb rubber oxidized using nitric acid as oxidizing agent (CR-HNO ₃ (6M)) at the magnifications of (a) x 200 (b) x 1,000 and (c) x 5,000.	75
Figure 4.21 Swollen rubbers in toluene after standing for 24 h: (a) original crumb rubber (b) CR-H ₂ O ₂ (30 wt.%) and (c) CR-HNO ₃ (6M).	80
Figure 4.22 The reaction mixture from the esterification of octanoic acid with octanol by using the oxidzed crumb rubbers as the catalysts : (a) CR-H ₂ O ₂ (30%), before syringe filtration (b) CR-H ₂ O ₂ (30%), after syringe filtration (c) CR-HNO ₃ (6M), before syringe filtration (d) CR-HNO ₃ (6M), after syringe filtration.	83
Figure 4.23 The reaction mixture from the esterification of octanoic acid with 2-ethyl-1-hexanol by using the oxidzed crumb rubbers as the catalysts : (a) CR-H ₂ O ₂ (30%), before syringe filtration (b) CR-H ₂ O ₂ (30%), after syringe filtration (c) CR-HNO ₃ (6M), before syringe filtration (d) CR-HNO ₃ (6M), after syringe filtration.	85
Figure 4.24 The reaction mixture from the esterification of octanoic acid with octanol over CR-HNO ₃ (6M) at different loading : (a) 1 wt.%, (b) 2 wt.%, (c) 3 wt.%, (d) 5 wt.% and (e) 8 wt.%.	87
Figure 4.25 The octanoic acid conversion vs reaction time from the esterification of octanoic acid with octanol in the absence (blank) and presence of CR-HNO ₃ (6M) (5 wt.%).	88
Figure 4.26 The reaction mixture from the esterification of octanoic acid with octanol over CR-HNO ₃ (6M) (5 wt.%) at different reaction times : (a) 30 min, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) 3 h, (e) 5 h and (f) 8 h.	88
Figure 4.27 FTIR spectrum of the ester reaction product with dark yellow color.	89
Figure B1 The calibration curve of the octanoic acid.	103
Figure C1 Chromatogram from the esterification of octanol with octanoic acid.	106
Figure C2 Chromatogram from the esterification of 2-ethyl-1-hexanol with octanoic acid.	107
Figure C3 Chromatogram from the esterification of octanol with octanoic acid.	108
Figure C4 Chromatogram from the esterification of 2-ethyl-1-hexanol with octanoic acid by using CR-HNO ₃ (6M) as the catalyst.	109

