# การสังเคราะห์โซเดียมคาร์ดานอลซัลโฟเนตจากของเหลวสกัดจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์

นางสาวปิติมา สุวรรณการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-347-057-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# SYNTHESIS OF SODIUM CARDANOL SULFONATE FROM CASHEW NUT SHELL LIQUID

Miss Pitima Suwanakarn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2000

ISBN 974-347-057-3

| | |
|---|---|
| **Thesis Title** | SYNTHESIS OF SODIUM CARDANOL SULFONATE FROM CASHEW NUT SHELL LIQUID |
| **By** | Miss Pitima Suwanakarn |
| **Field of study** | Petrochemistry and Polymer Science |
| **Thesis Advisor** | Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D. |

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Faculty of Science

(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....Member

(Surachai Pornpakakul, Ph.D.)

ปิติมา สุวรรณการ : การสังเคราะห์โซเดียมคาร์ดานอลซัลโฟเนตจากของเหลวสกัดจากเปลือกเม็ดมะม่วงหิมพานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: รศ. ดร. โสภณ เรืองสำราญ ; 93 หน้า.
ISBN 974-347-057-3

การสังเคราะห์โซเดียมคาดานอลซัลโฟเนตจากของเหลวสกัดจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์โดยอาศัยปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน โดยใช้กรดคลอโรซัลโฟนิกและตามด้วยการทำให้เป็นกลางด้วยโซเดียมไบคาร์บอเนต จะให้โซเดียมคาร์ดานอลซัลโฟเนต 61.34 เปอร์เซ็นต์ โดยโมล โดยในขั้นตอนการเติมหมู่ซัลโฟนิกนั้นได้ทำการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ อันได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและรวมถึงอุณหภูมิที่ใช้ในขณะนั้นด้วย พบว่าภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิที่ใช้ในช่วง 2 ชั่วโมงแรกเป็น 0 องศาเซลเซียส และสำหรับ 3 ชั่วโมงหลังเป็น 20 องศาเซลเซียสสำหรับปฏิกิริยาซัลโฟเนต และเวลาที่ใช้ในการทำให้เป็นกลางคือ 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ส่วนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันนั้นจะใช้ความดันของก๊าซไฮโดรเจนเป็น 250 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่มี พาลาเดียม10%บนแอตติเวเตตชาร์โคล รอบในการปั่นเป็น 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา8 ชั่วโมง จะให้สารไฮโดรจิเนเตตคาร์ดานอลเป็น 100 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นก็นำไปทำปฏิกิริยาต่างๆโดยใช้ภาวะที่กล่าวมาข้างต้น จะได้สารไฮโดรจิเนเตตคาร์ดานอลซัลโฟเนต เป็น 71 เปอร์เซ็นต์ โดยโมล

สารที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นสารทำความสะอาดที่เรียกว่า โซเดียมคาร์ดานอลซัลโฟเนต และเมื่อนำไปทดสอบคุณสมบัติกายภาพต่างๆโดยเทียบกับสารมาตรฐานซึ่งก็คือ โดเดคซิลเบนซีนซัลโฟเนตก็จะพบว่าค่าแรงตึงผิวจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของสารทำความสะอาด ส่วนความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ของคาร์ดานอลซัลโฟเนต และของไฮโดรจิเนเตตคาร์ดานอลซัลโฟเนต เป็น 0.0936 และ 0.0465 โมลต่อลิตร ตามลำดับ และค่าเปอร์เซ็นต์ความสามารถในการทำความสะอาดของคาร์ดานอลซัลโฟเนต และของไฮโดรจิเนเตตคาร์ดานอลซัลโฟเนต นั้นมีค่าเป็น 87.81 และ 94.09 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ปิติมา สุวรรณการ

หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2543

##4172359423: MAJOR PETROCHEMISTRY
KEYWORD: DETERGENT / SULFONATION / CARDANOL / SURFACTANT / ANACARDIC ACID / HYDROGENATION
PITIMA SUWANAKARN: SYNTHESIS OF SODIUM CARDANOL SULFONATE FROM CASHEW NUT SHELL LIQUID. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D. pp. 93. ISBN 974-347-057-3

The synthesis of sodium cardanol sulfonate from cashew nut shell liquid was carried out by sulfonation using chlorosulfonic acid. This was then followed by neutralization with sodium bicarbonate to give cardanol sulfonate in 61.34 % by mole. Varying the reaction time and reaction temperature carried out the sulfonation. The optimized condition for sulfonation reaction was carried out at 0 °C for the first 2 hours and then at 20 °C for 3 hours, while the neutralization was performed at room temperature for 6 hours. Hydrogenation was carried out by treating the cardanol with hydrogen at 250 psi in the presence of 10% palladium on activated charcoal using an agitation rate of 600 rpm at 200 °C for 8 hours to give hydrogenated cardanol in 100 % w/w. The hydrogenated cardanol was then used for sulfonation and neutralization under the same conditions to give hydrogenated cardanol sulfonate in 71% by mole.

The synthesized product is a cleaning agent known as sodium cardanol sulfonate. The physical properties of sodium cardanol sulfonate were compared with those of dodecylbenzene sulfonate. The result of this comparison showed that the surface tension decreased with increasing detergent concentration. Moreover, C.M.C. of cardanol sulfonate and hydrogenated cardanol sulfonate were 0.0936 and 0.0465 mole/l, respectively. In addition, the % detergency of cardanol sulfonate and hydrogenated cardanol sulfonate were 87.81% and 94.09%, respectively.

Department.....Student's signature...Pitima Suwanakarn...

Field of study.Petrochemistry and Polymer Science..Advisor's signature...Sophon Roengsumran...

Academic year.....2000.....

# ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express sincere thanks to her advisor, Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D. for his encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, she is also grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D., Associate Professor Wimonrat Trakranpruk, Ph.D. and Surachai Pornpakakul, Ph.D. for serving as chairman and members of the thesis committee, respectively, and for their valuable comments.

The author is also thankful for research financial supports from Chulalongkorn University. Thanks are also extended to Mrs. Wanpen Shirireachpanana (R&D Section manager) and Miss Panomporn Tongchalam (R&D Scientist) from Kao industrial (Thailand) Co., Ltd. and Miss Rae Chongchin from Department of Microbiology, Chulalongkorn University for the use of equipments.

Gratitude is expressed towards everyone who has contributed suggestions and support throughout this work. Finally, the author wishes to express thankfulness to her family for their support and encouragement throughout the course.

# CONTENTS

PAGE

**ABSTRACT (in Thai)** ..... iv

**ABSTRACT (in English)** ..... v

**ACKNOWLEDGEMENTS** ..... vi

**CONTENTS** ..... vii

**LIST of TABLES** ..... x

**LIST of FIGURES** ..... xii

**LIST of ABBREVIATIONS** ..... xiv

**CHAPTER I: INTRODUCTION** ..... 1

1. Cashew tree ..... 1

1.1 Cashew nut shell liquid ..... 4

1.2 Use and application of cashew nut shell liquid ..... 11

Objective ..... 13

Scope of investigation ..... 13

**CHAPTER II : THEORY AND LITERATURE REVIEWS** ..... 14

2.1 Characteristic feature of detergent ..... 14

2.1.1 General structure features ..... 14

2.1.2 Classification of surfactants ..... 15

2.2 General effect of the native of the hydrophobic group ..... 16

2.3 Properties of detergent ..... 18

2.3.1 Surface tension ..... 18

# CONTENTS (CONTINUE)

PAGE

2.3.2 Micelle formation by surfactant..... 20

2.3.3 Detergency..... 24

2.3.4 Solubilization..... 26

2.4 Sulfonation of aromatic compound..... 26

2.5 Literature Reviews..... 28

**CHAPTER III: EXPERIMENTAL**..... 30

3.1 Chemicals..... 30

3.2 Glasswares..... 31

3.3 General experimental detail..... 31

3.4 Experimental procedure..... 32

3.4.1 Preparation of cardanol from CNSL..... 32

3.4.2 Hydrogenation of cardanol..... 33

3.4.3 Sulfonation ..... 33

3.5 Physical testing..... 34

3.5.1 Determination of stability in hard water..... 34

3.5.2 Determination of surface tension ..... 36

3.5.3 Determination of the critical micellization concentration... 37

3.5.4 Determination of the detergency..... 37

**CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION** ..... 39

4.1 Preparation of cardanol from CNSL..... 39

4.2 Hydrogenation of cardanol..... 48

# CONTENTS (CONTINUE)

PAGE

4.3 Sulfonation..... 51

4.4 Physical properties of purified cardanol and hydrogenated cardanol sulfonate compared with dodecylbenzene sulfonate..... 57

4.4.1Determination of stability in hard water..... 57

4.4.2 Determination of surface tension..... 59

4.4.3 Determination of the critical micelle concentration..... 61

4.4.4 Determination of %detergency..... 62

**CHAPTER V: CONCLUSION AND SUGGESTION**..... 63

**REFERENCES**..... 65

**APPENDICES**..... 68

**APPENDIX A**..... 69

**APPENDIX B**..... 88

**VITA**..... 93

# LIST OF TABLES

PAGE

Table 1.1 Specification for commercial cashew nut shell liquid..... 5

Table 2.1 Suggested sulfonation conditions for linear alkylbenzene..... 28

Table 4.1 The infrared spectroscopic data of CNSL..... 40

Table 4.2 The $^{1}$H-NMR spectroscopic data of CNSL..... 41

Table 4.3 The $^{13}$C-NMR spectroscopic data of CNSL..... 41

Table 4.4 The infrared spectroscopic data of decarboxylated CNSL..... 43

Table 4.5 The $^{1}$H-NMR spectroscopic data of decarboxylated CNSL..... 44

Table 4.6 The $^{13}$C-NMR spectroscopic data of CNSL..... 44

Table 4.7 The infrared spectroscopic data of purified cardanol..... 46

Table 4.8 The $^{1}$H-NMR spectroscopic data of purified cardanol..... 47

Table 4.9 The $^{13}$C-NMR spectroscopic data of purified cardanol..... 47

Table 4.10 The infrared spectroscopic data of hydrogenated cardanol..... 49

Table 4.11 The $^{1}$H-NMR spectroscopic data of hydrogenated cardanol..... 50

Table 4.12 The $^{13}$C-NMR spectroscopic data of hydrogenated cardanol..... 50

Table 4.13 The infrared spectroscopic data of cardanol sulfonate..... 52

Table 4.14 The $^{1}$H-NMR spectroscopic data of cardanol sulfonate..... 53

Table 4.15 The $^{13}$C-NMR spectroscopic data of cardanol sulfonate..... 53

Table 4.16 The infrared spectroscopic data of hydrogenated cardanol sulfonate... 55

Table 4.17 The $^{1}$H-NMR spectroscopic data of hydrogenated cardanol sulfonate.. 55

Table 4.18 The $^{13}$C-NMR spectroscopic data of hydrogenated cardanol sulfonate. 56

Table 4.19 Solubility in hard water..... 58

# LIST OF TABLES (CONTINUE)

PAGE

Table 4.20 % Detergency of cardanol and hydrogenated cardanol sulfonate using dodecylbenzene sulfonate as a reference..... 62

Table b.1 Surface tension of dodecylbenzene sulfonate..... 88

Table b.2 Surface tension of cardanol sulfonate..... 89

Table b.3 Surface tension of hydrogenated cardanol sulfonate..... 90

Table b.4 Reflectance ..... 91

Table b.5 % Detergency of dodecylbenzene sulfonate, cardanol and hydrogenated cardanol sulfonate..... 92

# LIST OF FIGURES

PAGE

Figure 1.1 Cashew tree..... 2

Figure 1.2 Cashew flower..... 3

Figure 1.3 Cashew nut..... 6

Figure 1.4 Cashew apple..... 7

Figure 1.5 Cashew nut..... 8

Figure 1.6 Composition of naturally occurring CNSL..... 10

Figure 1.7 Structure of sodium dodecylbenzene sulfonate..... 12

Figure 1.8 Chemical reaction used in this research..... 12

Figure 2.1 The cure of surface tension with log concentration..... 19

Figure 2.2 Structure of micelles..... 23

Figure a. Surface tension of sodium dodecylbenzene sulfonate..... 59

Figure b. Surface tension of cardanol sulfonate..... 60

Figure c. Surface tension of hydrogenated cardanol sulfonate..... 60

Figure d. Surface tension of detergents..... 61

Figure 1. IR spectrum of CNSL..... 70

Figure 2. $^{1}$H-NMR spectrum of CNSL..... 71

Figure 3. $^{13}$C-NMR spectrum of CNSL..... 72

Figure 4. IR spectrum of decarboxylated CNSL..... 73

Figure 5. $^{1}$H-NMR spectrum of decarboxylated CNSL..... 74

Figure 6. $^{13}$C-NMR spectrum of decarboxylated CNSL..... 75

Figure 7. IR spectrum of cardanol..... 76

Figure 8. $^{1}$H-NMR spectrum of cardanol..... 77

Figure 9. $^{13}$C-NMR spectrum of cardanol..... 78

Figure 10. IR spectrum of hydrogenated cardanol..... 79

# LIST OF FIGURES (CONTINUE)

PAGE

Figure 11. $^{1}$H-NMR spectrum of hydrogenated cardanol..... 80

Figure 12. $^{13}$C-NMR spectrum of hydrogenated cardanol..... 81

Figure 13. IR spectrum of cardanol sulfonate..... 82

Figure 14. $^{1}$H-NMR spectrum of cardanol sulfonate..... 83

Figure 15. $^{13}$C-NMR spectrum of cardanol sulfonate..... 84

Figure 16. IR spectrum of hydrogenated cardanol sulfonate..... 85

Figure 17. $^{1}$H-NMR spectrum of hydrogenated cardanol sulfonate..... 86

Figure 18. $^{13}$C-NMR spectrum of hydrogenated cardanol sulfonate..... 87

## LIST OF ABBREVIATION

| | |
|---|---|
| ASTM | The American Society for Testing and Materials |
| CNSL | Cashew nut shell liquid |
| $\delta$ | Chemical shift |
| $cm^{-1}$ | Unit of wavenumber |
| °C | Degree Celcius |
| °F | Degree Fahrenheit |
| IR | Infrared spectroscopy |
| g | Gram |
| ppm | Parts per million |
| % w/w | Percentage weight by weight |
| NMR | Nuclear magnetic resonance spectroscopy |
| C.M.C. | Critical micelle concentration |
| ST | Surface tension |
| psi | Pound per square inch |
| rpm | Round per minute |
| Exp | Experiment |
| Ph | Phenyl |
| mN/m | Millinewton per metre |