โอโซโนไลซิสของกากสไตรีน

นางสาววรางคณา เลิศสวัสดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-164-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17142683

OZONOLYSIS OF STYRENE WASTE

Miss Warangkana Lertsawat

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Multidisciplinary of Petrochemistry and Polymer Science
Program of Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1996

ISBN 974-636-164-3

Thesis Title	OZONOLYSIS OF STYRENE WASTE
By	Miss Warangkana Lertsawat
Department	Polymer Science
Thesis Advisor	Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfilment of the Requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, MD.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis advisor
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

.....Member
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Preecha Lertpratchya, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

พระมหากษัตริย์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วรางคณา เลิศสวัสดิ์ : โอโซโนไลซิสของกากสไตรีน (OZONOLYSIS OF STYRENE WASTE)
อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. อมร เพชรสม, 60 หน้า. ISBN 974-636-164-3

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเพิ่มคุณค่าของกากสไตรีนโดยการเปลี่ยนให้เป็นสารที่มีประโยชน์ คือ เบนซัลดีไฮด์ กรดเบนโซอิกและเบนซิลอัลกอฮอล์ เบนซัลดีไฮด์ ได้จากการทำปฏิกิริยาโอโซโนไลซิสของกากสไตรีนในไดคลอโรมีเทนที่ 0°ซ ตามด้วยปฏิกิริยารีดักชันด้วยสังกะสีในกรดอะซิติก โดยใช้อัตราส่วนโมลของสังกะสีต่อ สไตรีนเท่ากับ 1:3 ใน 50% กรดอะซิติก รีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชม. (ผลผลิต 96%) กรดเบนโซอิก ได้จากการทำปฏิกิริยาโอโซโนไลซิสของกากสไตรีนในเมทานอลที่ 0°ซ ตามด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในกรดอะซิติก โดยใช้อัตราส่วนโมลของสไตรีนต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เท่ากับ 1:1 อัตราส่วนโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดอะซิติกเท่ากับ 1:1 รีฟลักซ์เป็นเวลา 1 ชม. (ผลผลิต 60%) เบนซิลอัลกอฮอล์ ได้จากการทำปฏิกิริยาโอโซโนไลซิสของกากสไตรีนในเมทานอลที่ 0°ซ ตามด้วยการทำปฏิกิริยาคะตะลิติกไฮโดรจีเนชัน 2 ขั้นตอนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10%Pt/C ในปริมาณ 10% โดยน้ำหนักของกากสไตรีน ขั้นตอนแรกเกิดที่ 15°ซ ความดันไฮโดรเจน 50 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเกจ เป็นเวลา 1 ชม. ขั้นตอนที่สองเกิดที่ 75°ซ ความดันไฮโดรเจน 200 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเกจ เป็นเวลา 3 ชม. (ผลผลิต 60%)

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ **ลายมือชื่อนิสิต** วรางคณา เลิศสวัสดิ์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา**

ปีการศึกษา 2539 **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม**

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C785305 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: OZONOLYSIS / STYRENE WASTE / BENZALDEHYDE / BENZOIC ACID / BENZYL ALCOHOL
WARANGKANA LERTSAWAT : OZONOLYSIS OF STYRENE WASTE. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D. 60 pp. ISBN 974-636-164-3

This work was carried out in order to value-add to styrene waste by converting it to useful products such as benzaldehyde, benzoic acid, and benzyl alcohol. Benzaldehyde was prepared by ozonolysis of styrene waste in dichloromethane at 0°C, followed by reduction with zinc-acetic acid mixture using 1:3 mole ratio of zinc to styrene in 50% acetic acid and refluxing for 2 hours (96% yield). Benzoic acid was prepared by ozonolysis of styrene waste in methanol at 0°C, followed by refluxing with hydrogen peroxide in acetic acid using 1:1 mole ratio of styrene to hydrogen peroxide and 1:1 mole ratio of glacial acetic acid to hydrogen peroxide for 1 hour (60% yield). Benzyl alcohol was prepared by ozonolysis of styrene waste in methanol at 0°C, followed by two steps catalytic hydrogenation over 10%Pt/C at 10%wt of styrene waste. The first step was carried out at 15°C and 50 psig H_2 for 1 hour followed by the second step at 75°C and 200 psig H_2 for 3 hours (60% yield).

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต วรางคณา เลิศสวัสดิ์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her sincere thanks to her advisor, Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for his encouragement, guidance, understanding, and helpfulness during this research. She is sincerely grateful to Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran for his available guidance and helpfulness. She also wishes to thank the thesis committee for their available suggestion and discussion.

The author wishes to thank the Chemistry Department, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the use of equipments and facilities.

Finally, she would like to express her greatest appreciation to her parents for being understanding, heartening, and supporting in her study. She wishes to thank her friend who has contributed encouragement and suggestion.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT (in English)..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLES..... ix

LIST OF FIGURES..... xi

ABBREVIATIONS..... xii

CHAPTER

I INTRODUCTION..... 1

II THEORETICAL CONSIDERATIONS

Production Processes..... 5

1. Production of benzaldehyde..... 5

2. Production of benzoic acid..... 6

3. Production of benzyl alcohol..... 8

Ozonization Reaction..... 10

1. Occurrence and Properties of Ozone..... 10

2. Reaction of Ozone..... 10

2.1 Ozone Generation..... 13

2.2 Introduction of Ozone..... 13

2.3 Isolation of Products..... 15

Literature Reviews..... 16

Ozonolysis of Styrene..... 19

Synthetic Reaction..... 20

Page

III EXPERMENT

Materials..... 21

Apparatus and Instruments..... 22

Procedures..... 23

1. Styrene Waste Analysis..... 23

2. Preparation of Benzaldehyde from Styrene Waste..... 24

3. Preparation of Benzoic acid from Styrene Waste..... 24

4. Preparation of Benzyl alcohol from Styrene Waste..... 25

IV RESULTS AND DISCUSION

1. Styrene Waste Analysis..... 30

2. Preparation of Benzaldehyde from Styrene Waste..... 31

3. Preparation of Benzoic acid from Styrene Waste..... 33

4. Preparation of Benzyl alcohol from Styrene Waste..... 36

V CONCLUSION..... 41

REFERENCES..... 43

APPENDIXES..... 46

VITA..... 60

LIST OF TABLES

Table Page

2.1 Purity specification of benzaldehyde grades..... 6

2.2 Quality specification for benzoic acid intended for technical use..... 7

2.3 Quality specification for benzoic acid intended for pharmaceutical use. 8

2.4 Specification for certain grades of benzyl alcohol..... 9

3.1 The various operating conditions of benzaldehyde preparation..... 27

3.2 The various operating conditions of benzoic acid preparation..... 28

3.3 The various operating conditions of benzyl alcohol preparation..... 29

4.1 The percentage of styrene in styrene waste 30

4.2 The percentage yields of benzaldehyde at various acetic acid concentrations..... 32

4.3 The percentage yields of benzaldehyde at various mole ratios of zinc and styrene..... 32

4.4 The percentage yields of benzaldehyde at various reaction times..... 33

4.5 The percentage yields of benzoic acid at various mole ratios of styrene and hydrogen peroxide..... 34

4.6 The percentage yields of benzoic acid at various mole ratios of hydrogen peroxide and acetic acid..... 35

4.7 The percentage yields of benzoic acid at various reaction times..... 35

4.8 The percentage yields of benzyl alcohol at various catalyst concentrations..... 36

4.9 The percentage yields of benzyl alcohol at various temperatures..... 37

4.10 The percentage yields of benzyl alcohol at various hydrogen pressures. 38

4.11 The percentage yields of benzyl alcohol at various reaction times..... 39

Table Page

A1 The technical data of ozone generator 500M..... 47

A2 Quantitative analysis of styrene waste using Infrared spectrophotometry..... 57

LIST OF FIGURES

Figure Page

3.1 Apparatus for ozonolysis of styrene waste..... 22
A1 The FT-IR spectrum of styrene..... 48
A2 The FT-IR spectrum of styrene waste..... 49
A3 The FT-IR spectrum of 10%styrene in chloroform..... 50
A4 The FT-IR spectrum of 20%styrene in chloroform..... 51
A5 The FT-IR spectrum of 30%styrene in chloroform..... 52
A6 The FT-IR spectrum of 40%styrene in chloroform..... 53
A7 The FT-IR spectrum of 50%styrene in chloroform..... 54
A8 The FT-IR spectrum of styrene waste sample 1 in chloroform..... 55
A9 The FT-IR spectrum of styrene waste sample 2 in chloroform..... 56
A10 The calibration curve of styrene..... 57
A11 The ^{1}H-NMR spectrum of styrene waste..... 58
A12 The ^{13}C-NMR spectrum of styrene waste..... 59

ABBREVIATIONS

^{o}C	=	degree of Celsius
ml	=	milliliter
hrs	=	hours
psig	=	pound per square inch gauge
%	=	percent
%wt	=	percent by weight
ppm	=	part per million
cm^{-1}	=	reciprocal centimeter (wave number unit)