


การสังเคราะห์สารประกอบไซโคลแอลคิลไนเทรตจากไซโคลแอลิเฟติกโมนอแอลกอฮอล์
เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มค่าซีเทน



นาย ธีรวัต ชันกสิกรรม

ศูนย์วิทยพัทยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1309-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF CYCLOALKYL NITRATE COMPOUNDS FROM
CYCLOALIPHATIC MONOALCOHOLS AS CETANE IMPROVERS**



Mr. Theerawat Khankasikham

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**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 2001

ISBN 974-03-1309-4

Thesis Title SYNTHESIS OF CYCLOALKYL NITRATE COMPOUNDS
FROM CYCLOALIPHATIC MONOALCOHOLS AS
CETANE IMPROVERS

By Mr. Theerawat Khankasikham

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science

Thesis Advisor Associate Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.

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

Deputy Dean for Administrative Affairs

Pipat Karntiang
.....Acting Dean, Faculty of Science
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

Thesis Committee

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

Somchai Pengprecha
.....Thesis Advisor
(Associate Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

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

Amorn Petsom
.....Member
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

Warinthorn Chavasiri
.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

ธีรวิติ ชันกสิกรรม : การสังเคราะห์สารประกอบไซโคลแอลคิลไนเตรตจากไซโคลแอลิแพ
ติกโมโนแอลกอฮอล์เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มค่าซีเทน (SYNTHESIS OF CYCLOALKYL
NITRATE COMPOUNDS FROM CYCLOALIPHATIC MONOALCOHOLS AS
CETANE IMPROVERS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สมใจ เพ็งปรีชา; 98 หน้า, ISBN 974-03-
1309-4

สารประกอบไซโคลแอลคิลไนเตรตและเทตราไฮโดรเฟอพิวริลไนเตรตสามารถสังเคราะห์
ได้โดยวิธีในเทอร์ชันของสารประกอบไซโคลแอลิแพติกโมโนแอลกอฮอล์ เช่น ไซโคลเฮกซิลเมทา
นอล, 2-ไซโคลเฮกซิลเอทานอล, 1,4-ไซโคลเฮกเซนไดเมทานอล และ เทตราไฮโดรเฟอพิวริล
แอลกอฮอล์เป็นต้น ด้วยกรดไนตริกเข้มข้นและซัลฟูริกเข้มข้น โดยมีไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำ
ละลาย ได้พิสัยของลักษณะสารประกอบไนเตรตที่ได้โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางสเปกโทร
สโกปี ได้แก่ อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี สาร
ประกอบไนเตรตที่สังเคราะห์ได้สามารถละลายในน้ำมันดีเซลพื้นฐานได้ง่าย จากการตรวจสอบค่า
ดัชนีซีเทนพบว่า สารเหล่านี้ให้ค่าดัชนีซีเทนเพิ่มขึ้นประมาณ 4.0 และ 6.4 หน่วยที่ความเข้มข้น
0.05 และ 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ ดังนั้นสารประกอบไนเตรตที่สังเคราะห์ได้มีแนว
โน้มที่ให้ค่าซีเทนเพิ่มขึ้นมากกว่าน้ำมันดีเซลพื้นฐาน และ 2-เอทิลเฮกซิลไนเตรตซึ่งเป็นสารเพิ่มค่าซี
เทนที่จำหน่ายในเชิงพาณิชย์ โดยเฉพาะ เทตราไฮโดรเฟอพิวริลไนเตรตมีแนวโน้มเพิ่มค่าซีเทนมาก
ที่สุด สารประกอบไนเตรตเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเพิ่มค่าซีเทนได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับสารเพิ่มค่าซีเทน
ในปัจจุบัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร... ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
สาขาวิชา... ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา..... 2544

ลายมือชื่อนิสิต..... ธีรวิติ ชันกสิกรรม.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... รศ.ดร. สมใจ เพ็งปรีชา

4272299523: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORD: CETANE NUMBER / NITRATION / DIESEL FUEL / DIESEL
ADDITIVE / CETANE IMPROVER / CYCLOALKYL NITRATE COMPOUNDS

THEERAWAT KHANKASIKHAM: SYNTHESIS OF CYCLOALKYL
NITRATE COMPOUNDS FROM CYCLOALIPHATIC MONOALCOHOLS
AS CETANE IMPROVERS. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF.
SOMCHAI PENGPRECHA, Ph.D., 98 PAGES. ISBN 974-03-1309-4

Cycloalkyl nitrate compounds and tetrahydrofurfuryl nitrate could be synthesized by nitration of cycloalkyl alcohols such as cyclohexylmethanol, 2-cyclohexylethanol, 1,4-cyclohexanedimethanol and tetrahydrofurfuryl alcohol in the presence of concentrated nitric acid and concentrated sulfuric acid with dichloromethane as a solvent. The nitrate compounds obtained were identified by spectroscopic techniques, such as Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. The nitrate compounds could be easily blended with base diesel fuel. They were effective in increasing cetane index to 4.0 units and 6.4 units at the concentration of 0.05 % and 0.10 %wt., respectively. It was found that these nitrate compounds gave higher cetane improvement than those of base diesel fuel and the commercial 2-ethylhexyl nitrate. Especially, tetrahydrofurfuryl nitrate gave the highest cetane improvement. These nitrate compounds had potential to be used to improve cetane number of base diesel fuel more than the commercial cetane improver.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Program..... Petrochemistry and Polymer Science
Field of study..... Petrochemistry and Polymer Science
Academic year..... 2001

Student's signature..... *Theerawat Khankasikham*
Advisor's signature..... *Somchai Pengprecha*

ACKNOWLEDGEMENTS

At first, I would like to express my sincerest gratitude to my advisor, Associate Professor Dr. Somchai Pengprecha, for their generous guidance and encouragement throughout this research. Moreover, I am very grateful to Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran, Ph.D. and Associate Professor Dr. Amorn Petsom, Ph.D. for their assistance and suggestion of valuable advice. I am grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, chairman of thesis committee, whose comments have been special valuable. In addition, I wish to thank the thesis committee for their valuable comments.

I also thank for the research financial and base diesel fuel from the Petroleum Authority of Thailand for their assistance in determining the cetane index and physical properties of diesel fuel.

Finally, I would like to express my warmest thanks to my family for their care and supports to make my study successful. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and supports throughout my research.

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
ABBREVIATIONS.....	xv
CHAPTER I INTRODUCTION	
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objectives and Scope of the Research.....	4
1.2.1 Objectives.....	4
1.2.2 Scope of the Research.....	4
CHAPTER II THEORETICAL CONSIDERATIONS	
2.1 Diesel Engines.....	6
2.1.1 The Diesel Combustion Process.....	8
2.1.2 Combustion of Diesel Fuel Oils.....	9
2.1.3 General Outline of Combustion in the Diesel Engine.....	9
2.2 Diesel Fuel.....	10
2.2.1 Composition of Fuel Derived from Petroleum.....	12
2.2.2 Specification for Diesel Fuels.....	13
2.3 Specification for Diesel Fuels.....	17
2.3.1 Cetane Number.....	17
2.3.2 Cetane Index.....	23
2.3.3 The Cetane Quality of Diesel Fuels and Diesel Fuel Component.....	26
2.3.4 Cetane Improver.....	29
2.4 Fuel Properties Affecting Ignition Delay.....	30
2.4.1 Fuel Rating.....	30

CONTENTS (continued)

	PAGE
2.4.2 Effect of Chemical Structure.....	32
2.4.3 Effect of Thermal Stability.....	35
2.4.4 Ignition Accelerators.....	36
2.4.5 Effect of Physical Properties of Fuel.....	37
2.5 Diesel Fuel Additives.....	38
2.6 Literature Reviews.....	40
CHAPTER III EXPERIMENTAL	
3.1 Apparatuses.....	43
3.2 Chemicals.....	44
3.3 Synthesis of Cycloalkyl Nitrate Compounds and Tetrahydrofurfuryl Nitrate.....	45
3.3.1 Synthesis of Cyclohexylmethyl Nitrate.....	45
3.3.2 Synthesis of 2-Cyclohexylethyl Nitrate.....	45
3.3.3 Synthesis of Cyclohexanedimethyl Nitrate.....	46
3.3.4 Synthesis of Tetrahydrofurfuryl Nitrate.....	46
3.4 Synthesis of 2-Ethylhexyl Nitrate.....	47
3.5 Characterization and Determination of the Synthesized Compounds.....	47
3.5.1 Characterization of the Synthesized Compounds.....	47
3.5.2 Determination of Properties and Cetane Index of Base Diesel Fuel Blended with Synthesized Nitrate Compounds.	47
3.5.3 Determination of Cetane Improvement of Synthesized Nitrate Compounds in Base Diesel Fuel.....	48
3.5.4 Determination of Effect and Cetane Improvement of Tetrahydrofurfuryl Nitrate and 2-Ethylhexyl Nitrate in Base Diesel Fuel.....	49

CONTENTS (continued)

	PAGE
CHAPTER IV RESULT AND DICUSSION	
4.1 Synthesis of Cycloalkyl Nitrate Compounds and Tetrahydrofurfuryl Nitrate.....	51
4.2 Characteristics of Synthesized Nitrate Compounds.....	51
4.2.1 Cyclohexylmethyl Nitrate.....	51
4.2.2 2-Cyclohexylethyl Nitrate.....	53
4.2.3 1,4-Cyclohexanedimethyl Nitrate.....	55
4.2.4 Tetrahydrofurfuryl Nitrate.....	58
4.3 Characteristics of 2-Ethylhexyl Nitrate.....	60
4.4 Determination of Cetane Index of Synthesized Nitrate Compounds in Base Diesel Fuel.....	62
4.5 Determination of Cetane Improvement of Synthesized Nitrate Compounds in Base Diesel Fuel.....	64
4.6 Physical Properties of Synthesized Nitrate Compounds in Base Diesel Fuel.....	66
4.7 Determination Effect of Tetrahydrofurfuryl Nitrate and 2-Ethylhexyl Nitrate on Diesel Fuel Properties.....	66
CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION	
5.1 Conclusion.....	69
5.2 Suggestion.....	70
REFERENCES.....	71
APPENDICES.....	74
APPENDIX A.....	75
APPENDIX B.....	93
APPENDIX C.....	95
APPENDIX D.....	97
VITA.....	98

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Cetane number for pure organic compounds.....	23
2.2 Effect of crude source on diesel fuel blending component quality.....	27
2.3 Effect of component type on diesel fuel blending component quality.	28
2.4 Commercial diesel fuel additives-function and type.....	39
3.1 Test method of the blended base diesel fuels	48
4.1 The absorption assignments of cyclohexylmethyl nitrate.....	52
4.2 The assignments of ^1H -NMR spectrum of cyclohexylmethyl nitrate...	52
4.3 The assignments of ^{13}C -NMR spectrum of cyclohexylmethyl nitrate..	53
4.4 The absorption assignments of 2-cyclohexylethyl nitrate.....	54
4.5 The assignments of ^1H -NMR spectrum of 2-cyclohexylethyl nitrate..	54
4.6 The assignments of ^{13}C -NMR spectrum of 2-cyclohexylethyl nitrate.	55
4.7 The absorption assignments of 1,4-cyclohexanedimethyl nitrate... ..	56
4.8 The assignments of ^1H -NMR spectrum of 1,4-cyclohexanedimethyl nitrate.....	57
4.9 The assignments of ^{13}C -NMR spectrum of 1,4-cyclohexanedimethyl nitrate.....	57
4.10 The absorption assignments of tetrahydrofurfuryl nitrate.....	58
4.11 The assignments of ^1H -NMR spectrum of tetrahydrofurfuryl nitrate	59
4.12 The assignments of ^{13}C -NMR spectrum of tetrahydrofurfuryl nitrate.....	59
4.13 The absorption assignments of 2-ethylhexyl nitrate.....	60

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
4.14 The assignments of ^1H -NMR spectrum of 2-ethylhexyl nitrate.....	61
4.15 The assignments of ^{13}C -NMR spectrum of 2-ethylhexyl nitrate.....	61
4.16 Cetane index of the blend of synthesized nitrate compounds, with base diesel fuel.....	62
4.17 Cetane improvement of the blended of synthesized nitrate compounds with base diesel fuels.....	65
4.18 Physical properties of synthesized nitrate compounds and in base diesel fuels.....	66
4.19 Effect of tetrahydrofurfuryl nitrate and 2-ethylhexyl nitrate on diesel fuel properties.....	67

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 The quantity of high speed diesel consumption in Thailand.....	2
2.1 Direct injection combustion system.....	7
2.2 Indirect injection combustion system.....	7
2.3 Outline of combustion process in the diesel engine	10
2.4 Proportion of diesel fuel and other petroleum products processed from crude petroleum	11
2.5 The inverse relationship between cetane and octane numbers	22
2.6 Cetane number of pure hydrocarbons	22
2.7 Nomograph for Calculated Cetane Index	25
2.8 Relation between ignition delay and cetane number in tests in engines and bombs	31
2.9 Variation of rate of change of ignition delay with cetane number.....	31
2.10 Cetane number of n-alkyl paraffin hydrocarbons	33
2.11 Effect of adding n-alkyl side chains on cetane number of paraffin hydrocarbons	34
2.12 Relation between cetane number and number of carbon atoms in a single side chain in n-alkyl paraffin hydrocarbons.....	35
2.13 Reaction constant K in relation to cetane number	36
2.14 Average increase in cetane number of 9 test fuels in relation to concentration of ignition accelerator.....	37
2.15 Interrelated properties of diesel fuels.....	38

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
3.1 Nomograph for the calculation of cetane improvement from cetane improver additions.....	50
4.1 Cetane response of tetrahydrofurfuryl nitrate and 2-ethylhexyl nitrate	68
A-1 FTIR spectrum of cyclohexylmethanol.....	76
A-2 FTIR spectrum of cyclohexylmethyl nitrate.....	76
A-3 ¹ H-NMR spectrum of cyclohexylmethanol.....	77
A-4 ¹ H-NMR spectrum of cyclohexylmethyl nitrate.....	77
A-5 ¹³ C-NMR spectrum of cyclohexylmethanol.....	78
A-6 ¹³ C-NMR spectrum of cyclohexylmethyl nitrate.....	78
A-7 FTIR spectrum of 2-cyclohexylethanol.....	79
A-8 FTIR spectrum of 2-cyclohexylethyl nitrate.....	79
A-9 ¹ H-NMR spectrum of 2-cyclohexylethanol	80
A-10 ¹ H-NMR spectrum of 2-cyclohexylethyl nitrate.....	80
A-11 ¹³ C-NMR spectrum of 2-cyclohexylethanol	81
A-12 ¹³ C-NMR spectrum of 2-cyclohexylethyl nitrate.....	81
A-13 FTIR spectrum of 1,4-cyclohexanedimethanol.....	82
A-14 FTIR spectrum of 1,4-cyclohexanedimethyl nitrate.....	82
A-15 ¹ H-NMR spectrum of 1,4-cyclohexanedimethanol	83
A-16 ¹ H-NMR spectrum of 1,4-cyclohexanedimethyl nitrate.....	83
A-17 ¹³ C-NMR spectrum of 1,4-cyclohexanedimethanol	84
A-18 ¹³ C-NMR spectrum of 1,4-cyclohexanedimethyl nitrate.....	84

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
A-19 FTIR spectrum of tetrahydrofurfuryl alcohol.....	85
A-20 FTIR spectrum of tetrahydrofurfuryl nitrate.....	85
A-21 ¹ H-NMR spectrum of tetrahydrofurfuryl alcohol	86
A-22 ¹ H-NMR spectrum of tetrahydrofurfuryl alcohol	86
A-23 ¹³ C-NMR spectrum of tetrahydrofurfuryl alcohol	87
A-24 ¹³ C-NMR spectrum of tetrahydrofurfuryl nitrate.....	87
A-25 FTIR spectrum of 2-ethyl-1-hexanol.....	88
A-26 FTIR spectrum of 2-ethylhexyl nitrate.....	88
A-27 ¹ H-NMR spectrum of 2-ethyl-1-hexanol.....	89
A-28 ¹ H-NMR spectrum of 2-ethylhexyl nitrate.....	89
A-29 ¹³ C-NMR spectrum of 2-ethyl-1-hexanol.....	90
A-30 ¹³ C-NMR spectrum of 2-ethylhexyl nitrate.....	90
A-31 DEPT 135 spectrum of cyclohexylmethyl nitrate.....	91
A-32 DEPT 135 spectrum of 2-cyclohexylethyl nitrate.....	91
A-33 DEPT 135 spectrum of 1,4-cyclohexanedimethyl nitrate.....	92
A-34 DEPT 135 spectrum of tetrahydrofurfuryl nitrate.....	92
C-1 Example for the calculation of cetane number by using nomograph..	96

ABBREVIATIONS

ASTM	=	American Society for Testing and Materials
API	=	American Petroleum Institute
CCI	=	Calculated Cetane Index
$^{13}\text{C-NMR}$	=	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
cSt	=	Centistroke
CFR	=	Cooperative Fuel Research Council
$^{\circ}\text{C}$	=	Degree Celcius
$^{\circ}\text{F}$	=	Degree Fahrenheit
$^1\text{H-NMR}$	=	Proton Nuclear Magnetic Resonance
MPa	=	Mega Pascal
ml	=	Milliliter
Sp.Gr.	=	Specific Gravity
rpm	=	Round per minute
cm^{-1}	=	Unit of wave number
%wt	=	Weight percent
%yield	=	Yield percent