การสังเคราะห์สารประกอบไดไนเตรท
เพื่อเป็นสารเพิ่มค่าซีเทน

นายจงชาย เวสารัชตระกูล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-995-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF DINITRATE COMPOUNDS AS CETANE NUMBER IMPROVER

Mr. Jongchai Vasaruchtragul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 974-638-995-5

Thesis Title	SYNTHESIS OF DINITRATE COMPOUNDS AS CETANE NUMBER IMPROVER
By	Mr. Jongchai Vasaruchtragul
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Mrs. Ratanavalee In-ochanon

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

.....Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Supawan Tuntayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Mrs. Ratanavalee In-ochanon)

.....Member

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

จงชาย เวสารัชตระกูล : การสังเคราะห์สารประกอบไดไนเตรทเพื่อเป็นสารเพิ่มค่าซีเทน (SYNTHESIS OF DINITRATE COMPOUNDS AS CETANE NUMBER IMPROVER) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. สมใจ เพ็งปรีชา, อ. ที่ปรึกษาร่วม : คุณ รัตนาวลี อินโอชานนท์, 71 หน้า. ISBN 974-638-995-5

สารประกอบไดไนเทรตสามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีไนเทรชันโดยตรงของ สารประกอบไดไฮดรอกซี่ เช่น ไตรเอธิลีนไกลคอล 1,5-เพนเทนไดออล 1,4-บิวเทนไดออล และ 1,2-อีเทน-ไดออล เป็นต้น ด้วยกรดไนตริกและกรดซัลฟุริก ปฏิกิริยาสามารถทำให้เกิดได้โดยใช้หรือไม่ใช้ตัวทำละลาย การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบไดไนเทรต กระทำได้โดยการวิเคราะห์ธาตุและใช้เทคนิคทางสเปคโทรสโกปี ได้แก่ อินฟราเรดสเปคโทรสโกปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปก-โทรสโกปี สารประกอบไดไนเทรตที่สังเคราะห์ได้ สามารถนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลพื้นฐานได้ง่าย สารเหล่านี้เพิ่มค่าซีเทน จาก 0.3 - 1.0 หน่วย และ 1.5 - 5.6 หน่วย เมื่อใช้ที่ความเข้มข้น 0.05 เปอร์เซ็นต์ และ 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ สารเหล่านี้มีแนวโน้มที่สามารถนำมาใช้ในการเพิ่มค่าซีเทนในน้ำมันดีเซลได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับสารเพิ่มค่าซีเทนที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์

ภาควิชา - ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C827625 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: CETANE NUMBER / NITRATION / DIESEL FUEL / DIESEL ADDITIVE / CETANE IMPROVER / NITRATE COMPOUNDS

JONGCHAI VASARUCHTRAGUL : SYNTHESIS OF DINITRATE COMPOUNDS AS CETANE NUMBER IMPROVER. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. SOMCHAI PENGPRECHA, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : Mrs. RATANAVALEE IN-OCHANON, 71 pp. ISBN 974-638-995-5.

Dinitrate compounds of dihydroxy compounds, such as triethylene glycol, 1,5-pentanediol, 1,4-butanediol, and 1,2-ethanediol etc. could be synthesized by direct nitration with nitric acid and sulfuric acid. The reaction could be carried out with or without absence of solvent. The dinitrate compounds thus obtained were identified by spectroscopic techniques such as Infrared Spectrophotometry and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. The Dinitrate compounds could be easily blended with base diesel fuel. They were effective in increasing cetane number to 0.3-1.0 cetane unit and 1.5-5.6 cetane unit when used in a concentration of 0.05 percent and 0.10 percent by weight, respectively. These substances have potential to be used to improve cetane number of base diesel fuel, compared with commercial cetane improver.

ภาควิชา - ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGMENT

I wish to express my deepest gratitude to my advisor, Assistant Professor Dr. Somchai Pengprecha, and co-advisor, Mrs. Ratanavalee In-ochanon, for their generous guidance, understanding and encouragement throughout the course of this research. Moreover, I am very grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, chairman, of thesis committee, whose comments have been specially valuable. In addition, I wish to thank the thesis committee for their valuable comments.

I also would like to thank for the research financial from the Petroleum Authority of Thailand for their assistance in determining the cetane index and the special thanks are to the Thai Petrochemical Industry Co.,Ltd.(Rayong) for their assistance in determining the cetane number of the blended based diesel.. Last but not least, I also would like to thank everyone who has contributed suggestions and supports throughout my work.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT (in English)..... v

ACKNOWLEDGMENT..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF TABLE..... x

LIST OF FIGURE..... xii

LIST OF ABBREVIATIONS..... xiv

CHAPTER I INTRODUCTION

1.1 Introduction..... 1

1.2 Objectives and Scope of the Research..... 5

1.2.1 Objective..... 5

1.1.2 Scope of the research..... 5

CHAPTER II THEORETICAL CONSIDERATIONS

2.1 Diesel Fuel..... 6

2.2 Specification for Diesel Fuel..... 9

2.3 Diesel ignition improvers..... 11

2.3.1 Cetane number..... 11

2.3.2 Cetane index..... 15

2.4Fuel properties affecting ignition delay..... 16

2.4.1 Fuel rating..... 16

2.4.2 Effect of chemical structure..... 18

2.4.3 Effect of thermal stability..... 21

CONTENTS (Continued)

Page

2.4.4 Ignition accelerators....22
2.5 Additive for diesel fuels....23
2.6 Literature review....24

CHAPTER III EXPERIMENTAL

3.1 Apparatus....26
3.2 Chemicals....27
3.3 Synthesis of dinitrate compounds....28
3.3.1 Synthesis of triethylene glycol dinitrate....28
3.3.2 Synthesis of 1,5-pentane dinitrate....28
3.3.3 Synthesis of 1,4-butane dinitrate....29
3.3.4 Synthesis of 1,2-ethane dinitrate....29
3.4 Determination of properties of the synthesized compounds....30
3.4.1 Characterization of the synthesized compounds by using instruments....30
3.4.2 Determination of cetane index of base diesel fuel blended with varying dinitrate compounds....30
3.4.3 Determination of cetane number of dinitrate compounds in base diesel fuel....31

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Synthesis of dinitrate compounds....32
4.2 Characteristics of dinitrate compounds....34
4.3 Determination of cetane index of dinitrate compounds in based diesel fuel....42

CONTENTS (Continued)

Page

4.4 Determination of cetane number of dinitrate compounds comparison with isooctyl nitrate in based diesel fuels..... 44

CHAPTER V CONCLUSION

Conclusion.....47

Further study 47

REFERENCE.....48

APPENDIX..... 50

APPENDIX A.....51

APPENDIX B.....68

APPENDIX C.....70

VITA.....71

LIST OF TABLES

TABLE Page

2.1 Classification of distillate fuels....6

2.2 Comparative API gravities of alkane and aromatic compounds....7

2.3 Comparison of composition (in wt%) of conventional diesel fuel with those of synthetic materials....8

2.4 Cetane number for pure organic compounds....14

2.5 Additives for diesel fuels....24

3.1 Source of chemicals....27

4.1 The IR absorption bands assignments of triethylene glycol dinitrate 34

4.2 The assignment of ^{1}H-NMR spectrum of triethylene glycol dinitrate from....35

4.3 The assignment of ^{13}C-NMR spectrum of triethylene glycol dinitrate....35

4.4 CHNO analysis of triethylene glycol dinitrate....35

4.5 The IR absorption bands assignments of 1,5-pentane dinitrate 36

4.6 The assignment of ^{1}H-NMR spectrum of 1,5-pentane dinitrate from....37

4.7 The assignment of ^{13}C-NMR spectrum of 1,5-pentane dinitrate....37

4.8 CHNO analysis of 1,5-pentane dinitrate 38

4.9 The IR absorption bands assignments of 1,4-butane dinitrate 39

4.10 The assignment of ^{1}H-NMR spectrum of 1,4-butane dinitrate....39

LIST OF TABLES (Continued)

TABLE Page

4.11 The assignment of ^{13}C-NMR spectrum of 1,4-butane dinitrate....39
4.12 CHNO analysis of 1,4-butane dinitrate....40
4.13 The IR absorption bands assignments of 1,2-ethane dinitrate....41
4.14 The assignment of ^{1}H-NMR spectrum of 1,2-ethane dinitrate....41
4.15 The assignment of ^{13}C-NMR spectrum of 1,2-ethane dinitrate....41
4.16 CHNO analysis of 1,2-ethane dinitrate....42
4.17 Cetane Index of the blended base diesel fuels....43
4.18 Composition and properties of blended base diesel fuels....45

LIST OF FIGURES

FIGURE Page

1.1 The quantity of high speed diesel consumption in Thailand..... 3
2.1 The inverse relationship between cetane and octane number..... 13
2.2 Relation between ignition delay and cetane number in test in engines and bombs..... 17
2.3 Cetane number of normal alkyl paraffin hydrocarbons..... 18
2.4 Cetane number and aniline equivalent of n-alkyl benzenes..... 19
2.5 Cetane number of n-alkyl decalins and napthalenes..... 21
2.6 Relation constant K in relation to cetane number (cranking temperature 635 °C)..... 22
2.7 Average increase in cetane number of a test fuel in relation to concentration of ignition accelerator..... 23
A1 FTIR spectrum of triethyl glycol dinitrate..... 52
A2 FTIR spectrum of triethyl glycol..... 53
A3 ^{1}H-NMR spectrum of triethyl glycol dinitrate..... 54
A4 ^{13}C-NMR spectrum of triethyl glycol dinitrate..... 55
A5 FTIR spectrum of 1,5-pentane dinitrate..... 56
A6 FTIR spectrum of 1,5-pentanediol..... 57
A7 ^{1}H-NMR spectrum of 1,5-pentane dinitrate..... 58
A8 ^{13}C-NMR spectrum of 1,5-pentane dinitrate..... 59
A9 FTIR spectrum of 1,4-butane dinitrate..... 60
A10 FTIR spectrum of 1,4-butanediol..... 61
A11 ^{1}H-NMR spectrum of 1,4-butane dinitrate..... 62
A12 ^{13}C-NMR spectrum of 1,4-butane dinitrate..... 63

LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE Page

A13 FTIR spectrum of 1,2-ethane dinitrate 64
A14 FTIR spectrum of 1,2-ethanediol.....65
A15 ^{1}H-NMR spectrum of 1,2-ethane dinitrate.....66
A16 ^{13}C-NMR spectrum of 1,2-ethane dinitrate.....67

LIST OF ABBREVIATIONS

°C	=	Degree Celcius
°F	=	Degree Fahrenheit
No.	=	Number
rpm	=	Round per minute
ppm	=	Part per million
cm^{-1}	=	Unit of wave number
%yield	=	Yield percent
%wt.	=	Weight percent
CCI	=	Calculated Cetane Index
%V	=	Percent by volume.
CFR	=	Cooperative fuel research council
Nm	=	Newton metre
Mpa	=	Mega pascal
g	=	Gram
m.p.	=	Melting point