

สื้อมทำเครื่องหมายจากสารสกัดเปลือกเม็ถ่มะม่วงหิมพานต์และอัลคิลอะนิติน



นางสาวศิริรัตน์ ช้างมงคล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

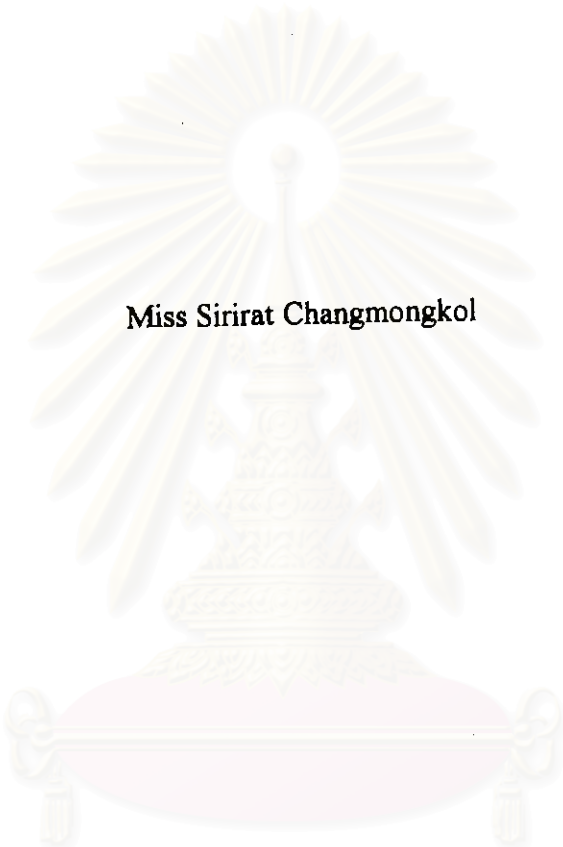
ISBN 974-333-997-3

ลิขสิทธิ์ของ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- 7 ปี.8. ๒๕49

I217109๖8

**MARKER DYES FROM CASHEW NUT SHELL EXTRACT AND
ALKYLANILINES**



Miss Sirirat Changmongkol

**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 1999

ISBN 974-333-997-3

Thesis Title MARKER DYES FROM CASHEW NUT SHELL EXTRACT
AND ALKYLANILINES

By Miss Sirirat Changmongkol

Department Petrochemistry and Polymer Science


Thesis Advisor Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.

Thesis Co-advisor Assistant Professor Tirayut Vilaivan, D. Phil


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.)

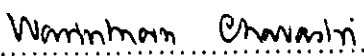
Thesis Committee

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

 Thesis Advisor
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

 Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Tirayut Vilaivan, D. Phil)

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

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

ศิริรัตน์ ช้างมงคล: สีย้อมทำเครื่องหมายจากสารสกัดเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์และ

อัลคิลอะนิลีน (MARKER DYES FROM CASHEW NUT SHELL EXTRACT

AND ALKYLANILINES) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. อมร เพชรสม, อาจารย์ที่ปรึกษา

ร่วม: ผศ. ดร. ชีรยุทธ วิไลวัลย์ 115 หน้า. ISBN 974-333-997-3

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาสารประกอบเอโซคาายที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาควบคู่ของเกลือโคเคโซเนียมของอะนิลีนหรืออัลคิลอะนิลีนกับเมทิลซาลิไซเลต, 2-เอทิล-1-เฮกซิลซาลิไซเลตหรือสารสกัดจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ ที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแล้ว สารประกอบเอโซคาายที่เป็นของเหลวที่เตรียมจาก 2-เอทิล-1-เฮกซิลซาลิไซเลตและสารสกัดจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ ที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแล้วถูกนำมาใช้เป็นสีย้อมทำเครื่องหมายชนิดใหม่และนำเข้าสู่การตรวจสอบทางคุณภาพและปริมาณทั้งในภาคสนามและห้องปฏิบัติการ สีย้อมทำเครื่องหมายที่สังเคราะห์ได้ถูกผสมในน้ำมันดีเซลที่ใช้ในการค้าที่ความเข้มข้น 1-5 ส่วนในล้านส่วน สำหรับการตรวจสอบในภาคสนาม น้ำมันดีเซลที่ถูกทำเครื่องหมายถูกสกัดด้วยระบบการสกัดที่เหมาะสมประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอล เมทานอลและเมส การตรวจสอบในห้องปฏิบัติการทำได้โดยเทคนิควิสิเบิลสเปกโตรสโคปี น้ำมันดีเซลที่ถูกทำเครื่องหมายจะถูกเก็บไว้เพื่อสังเกตความคงตัวของสีย้อมทำเครื่องหมายในน้ำมันดีเซลและพบว่าสีย้อมทำเครื่องหมายทุกชนิดมีความคงตัวที่ดีในน้ำมันดีเซลเป็นเวลาอย่างน้อย 3 เดือน

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4072397123: PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: MARKER DYE

SIRIRAT CHANGMONGKOL: MARKER DYES FROM CASHEW
NUT SHELL EXTRACT AND ALKYLANILINES. THESIS ADVISOR:
ASSOCIATE PROFESSOR AMORN PETSOM, Ph.D. THESIS CO-
ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR TIRAYUT VILAIVAN, D.Phil.
115 pp. ISBN 974-333-997-3

This research aimed to study azo dye compounds preparing from the coupling reactions of diazonium salts of aniline or alkyylanilines with methyl salicylate, 2-ethyl-1-hexyl salicylate or esterified cashew nut shell extract. The liquid azo dye compounds prepared from 2-ethyl-1-hexyl salicylate and esterified cashew nut shell extract were used as the novel marker dyes and subjected to qualitative and quantitative inspection both in the field test and laboratory method. The synthesized marker dyes were mixed at 1 to 5 parts-per-million concentrations in commercial diesel oil. For the field test, the marked diesel oil was extracted with suitable solvent systems comprising with ethylene glycol, methanol and bases. In the laboratory method, it was detected by visible spectroscopic technique. The marked diesel oil would be kept to observe the stability of the marker dye in diesel oil and it was found that all of marker dyes had good stability in diesel oil for at least three months.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิติท..... ศิวรักษ์ ช่างมงคล.....
หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *M. P.T.*
ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *Assoc. Prof.*

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF SCHEME.....	xvii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xviii
CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
II. THEORY.....	3
2.1 The Marker Dyes.....	3
2.2 Esterification.....	4
2.3 Diazotization.....	5
2.4 Coupling Reaction.....	5
2.5 The Ultraviolet and Visible Absorption Spectrum.....	6
2.6 Extraction.....	7
2.7 Literature Reviews.....	8
2.8 Cashew Nut Shell Liquid	12

CHAPTER	PAGE
III. EXPERIMENT.....	13
3.1 Material.....	13
3.2 Instruments and Apparatus.....	13
3.3 Syntheses.....	14
3.3.1 Esterification of CNSL.....	14
3.3.2 Esterification of Salicylic Acid.....	15
3.3.3 Preparation of Diazonium Salt.....	16
3.3.4 Preparation of Phenolate Ions.....	16
3.3.5 Preparation of Marker Dyes.....	17
3.4 Acid reduction of Marker Dyes.....	18
3.5 Physical Properties of Marked and Unmarked Diesel Fuel Oil.....	18
3.6 Preparation of Concentrations of Marker Dyes <u>5</u> – <u>12</u>	19
3.7 Extraction System for Detection of Marker Dyes in Fuel Oil.....	20
3.8 Quantitative Analysis of Marker Dyes.....	21
3.9 Stability Test for Marker Dyes in Commercial High-speed Diesel Oil.....	21
IV. RESULT AND DISCUSSION.....	22
4.1 Characteristics of 2-Ethyl-1-hexyl salicylate.....	22
4.2 Properties of CNSL and Esterified-CNSL.....	23
4.3 Characteristics of Marker Dyes.....	25
4.3.1 Characteristics of Marker Dyes <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> and <u>4</u>	27

	PAGE
CHAPTER	
4.3.2 Characteristics of Marker Dyes <u>5</u> , <u>6</u> , <u>7</u> and <u>8</u>	30
4.3.3 Characteristics of Marker Dyes <u>9</u> , <u>10</u> , <u>11</u> and <u>12</u>	33
4.4 Effect of Marker Dyes to Commercial High-Speed Diesel.....	34
4.5 The Suitable Extraction Systems.....	37
4.6 The Suitable Concentration of Marker Dyes in Commercial High-Speed Diesel.....	46
4.7 The Marker Dyes in Commercial Fuel Oil.....	47
4.8 Quantitative Analysis of Marker Dyes <u>5</u> – <u>12</u>	48
4.9 The Stability of Marker Dyes <u>5</u> – <u>12</u> from Extraction with Solvent 1.....	49
V. CONCLUSION.....	51
REFERENCES.....	53
APPENDIX.....	54
VITA.....	115

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The ASTM testing methods of CNSL and esterified-CNSL.....	15
3.2	The marker dyes.....	17
3.3	The ASTM testing method of marked and unmarked diesel fuel oil.....	18
3.4	Preparation of stock solution and 1000 ppm of marker dyes <u>5</u> – <u>12</u>	19
3.5	Preparation of concentration of marker dyes <u>5</u> – <u>12</u>	20
4.1	The FT-IR absorption band assignments of 2-ethyl-1-hexyl salicylate.....	22
4.2	The physical properties of CNSL and esterified-CNSL.....	23
4.3	The FT-IR absorption band assignments of CNSL.....	24
4.4	The FT-IR absorption band assignments of esterified-CNSL.....	24
4.5	The marker dyes.....	25
4.6	The FT-IR absorption band assignments of marker dye <u>1</u> – <u>4</u>	27
4.7	The ¹ H-NMR chemical shift of methyl salicylate and marker dyes <u>1-4</u>	28
4.8	The ¹³ C NMR chemical shifts of marker dye <u>1</u> , marker dye <u>2</u> , marker dye <u>3</u> , and marker dye <u>4</u>	29
4.9	The FT-IR absorption band assignments of marker dyes <u>5</u> – <u>8</u>	30
4.10	The ¹ H-NMR chemical shift assignments of 2-ethyl-1-hexyl salicylate and marker dyes <u>5-8</u>	31
4.11	The ¹³ C NMR chemical shifts of 2-ethyl-1-hexyl salicylate, marker dye <u>5</u> , marker dye <u>6</u> , marker dye <u>7</u> , and marker dye <u>8</u>	32
4.12	The FT-IR absorption band assignments of marker dye <u>9</u> – <u>12</u>	33
4.13	The effect of marker dye <u>5</u> , <u>6</u> , <u>7</u> and <u>8</u> to commercial high-speed diesel.....	35

TABLE	PAGE
4.14	The effect of marker dye <u>9</u> , <u>10</u> , <u>11</u> and <u>12</u> to commercial high-speed diesel.....36
4.15	The extraction solution system.....38
4.16	The solution systems for extraction of marker dyes <u>5</u> – <u>12</u>39
4.17	The results of marker dyes <u>5-12</u> when were extracted with solvent 1-4 at ratio 4:1.....40
4.18	The results of marker dyes <u>5-12</u> when were extracted with solvent 1-4 at ratio 7:1.....42
4.19	The results of marker dyes <u>5-12</u> when were extracted with solvent 1-4 at ratio 9:1.....44
4.20	The suitable concentration of marker dyes <u>5-12</u>46
4.21	Marker dye <u>5</u> (3 ppm) in commercial fuel oil.....47
4.22	The calibration of marker dyes <u>5</u> – <u>12</u> in diesel oil48
4.23	Concentration monitoring of marker dyes <u>5</u> – <u>8</u> and marker dyes <u>9</u> – <u>12</u> from extraction with solvent 1.....50

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
A	Color of marked diesel compared with unmarked diesel oil...	37
B	Color of extracted phase (lower phase) of marked diesel compared with unmarked diesel oil.....	37
1-1	The FT-IR spectrum of 2-ethyl-1-hexyl salicylate.....	55
1-2	The ^1H -NMR spectrum of 2-ethyl-1-hexyl salicylate.....	56
1-3	The ^{13}C -NMR spectrum of 2-ethyl-1-hexyl salicylate.....	57
2-1	The FT-IR spectrum of CNSL.....	58
2-2	The ^{13}C -NMR spectrum of CNSL.....	59
3-1	The FT-IR spectrum of esterified-CNSL.....	60
3-2	The ^1H -NMR spectrum of esterified-CNSL.....	61
3-3	The ^{13}C -NMR spectrum of esterified-CNSL.....	62
4-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>1</u>	63
4-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>1</u>	64
4-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>1</u>	65
5-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>2</u>	66
5-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>2</u>	67
5-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>2</u>	68
6-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>3</u>	69
6-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>3</u>	70
6-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>3</u>	71
7-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>4</u>	72

FIGURE		PAGE
7-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>4</u>	73
7-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>4</u>	74
8-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>5</u>	75
8-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>5</u>	76
8-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>5</u>	77
9-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>6</u>	78
9-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>6</u>	79
9-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>6</u>	80
10-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>7</u>	81
10-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>7</u>	82
10-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>7</u>	83
11-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>8</u>	84
11-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>8</u>	85
11-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>8</u>	86
12-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>9</u>	87
12-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>9</u>	88
12-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>9</u>	89
13-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>10</u>	90
13-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>10</u>	91
13-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>10</u>	92
14-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>11</u>	93
14-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>11</u>	94

FIGURE	PAGE
14-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>11</u>95
15-1	The FT-IR spectrum of marker dye <u>12</u>96
15-2	The ^1H -NMR spectrum of marker dye <u>12</u>97
15-3	The ^{13}C -NMR spectrum of marker dye <u>12</u>98
16-1	Calibration curve of solvent 1 of marker dye <u>5</u> in high-speed diesel oil.....99
16-2	Calibration curve of solvent 2 of marker dye <u>5</u> in high-speed diesel oil.....99
16-3	Calibration curve of solvent 3 of marker dye <u>5</u> in high-speed diesel oil.....100
16-4	Calibration curve of solvent 4 of marker dye <u>5</u> in high-speed diesel oil.....100
17-1	Calibration curve of solvent 1 of marker dye <u>6</u> in high-speed diesel oil.....101
17-2	Calibration curve of solvent 2 of marker dye <u>6</u> in high-speed diesel oil.....101
17-3	Calibration curve of solvent 3 of marker dye <u>6</u> in high-speed diesel oil.....102
17-4	Calibration curve of solvent 4 of marker dye <u>6</u> in high-speed diesel oil.....102
18-1	Calibration curve of solvent 1 of marker dye <u>7</u> in high-speed diesel oil.....103

FIGURE	PAGE
18-2	Calibration curve of solvent 2 of marker dye <u>7</u> in high-speed diesel oil.....103
18-3	Calibration curve of solvent 3 of marker dye <u>7</u> in high-speed diesel oil.....104
18-4	Calibration curve of solvent 4 of marker dye <u>7</u> in high-speed diesel oil.....104
19-1	Calibration curve of solvent 1 of marker dye <u>8</u> in high-speed diesel oil.....105
19-2	Calibration curve of solvent 2 of marker dye <u>8</u> in high-speed diesel oil.....105
19-3	Calibration curve of solvent 3 of marker dye <u>8</u> in high-speed diesel oil.....106
19-4	Calibration curve of solvent 4 of marker dye <u>8</u> in high-speed diesel oil.....106
20-1	Calibration curve of solvent 1 of marker dye <u>9</u> in high-speed diesel oil.....107
20-2	Calibration curve of solvent 2 of marker dye <u>9</u> in high-speed diesel oil.....107
20-3	Calibration curve of solvent 3 of marker dye <u>9</u> in high-speed diesel oil.....108
21-1	Calibration curve of solvent 1 of marker dye <u>10</u> in high-speed diesel oil.....109

FIGURE	PAGE
21-2	Calibration curve of solvent 2 of marker dye <u>10</u> in high-speed diesel oil.....109
21-3	Calibration curve of solvent 3 of marker dye <u>10</u> in high-speed diesel oil.....110
21-4	Calibration curve of solvent 4 of marker dye <u>10</u> in high-speed diesel oil.....110
22-1	Calibration curve of solvent 1 of marker dye <u>11</u> in high-speed diesel oil.....111
22-2	Calibration curve of solvent 2 of marker dye <u>11</u> in high-speed diesel oil.....111
22-3	Calibration curve of solvent 3 of marker dye <u>11</u> in high-speed diesel oil.....112
22-4	Calibration curve of solvent 4 of marker dye <u>11</u> in high-speed diesel oil.....112
23-1	Calibration curve of solvent 1 of marker dye <u>12</u> in high-speed diesel oil.....113
23-2	Calibration curve of solvent 2 of marker dye <u>12</u> in high-speed diesel oil.....113
23-3	Calibration curve of solvent 3 of marker dye <u>12</u> in high-speed diesel oil.....114
23-4	Calibration curve of solvent 4 of marker dye <u>12</u> in high-speed diesel oil.....114

LIST OF SCHEME

SCHEME	PAGE
1.1	The mechanism of diazotization.....5
1.2	The mechanism of coupling reaction.....6
1.3	Composition of naturally occurring CNSL.....12



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

Abs.	Absorbance
ASTM	American Society for Testing and Materials
Ave.	Average
$^{\circ}\text{C}$	Degree Celsius
cm^{-1}	Unit of wavenumber
$^{13}\text{C-NMR}$	Carbon 13 nuclear magnetic resonance
CNSL	Cashew nut shell extract
cSt	Centi stroke
conc.	Concentration
$^{\circ}\text{F}$	Degree Fahrenheit
FT-IR	Fourier transform – Infrared spectroscopy
g	Gram
mg	Milligram
nm	Nanometers
ppm.	Part per million
$^1\text{H-NMR}$	Proton nuclear magnetic resonance
RON	Research octane number
UV-VIS	Ultraviolet and visible