

การสังเคราะห์ไดเอสเทอร์เพื่อเป็นสารทำเครื่องหมายในเชื้อเพลิงดีเซลจากน้ำมันปาล์ม

นางสาววราภรณ์ วงศ์จันทร์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-316-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF DIESTERS AS DIESEL FUEL MARKER FROM PALM OIL**



**Miss Waraporn Wongchantra**

**สถาบันวิทยบริการ**  
**จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemical**

**Department of Graduate School**

**Chulalongkorn University**

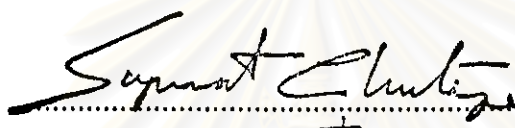
**Academic Year 1997**

**ISBN 974-637-316-1**

Thesis Title           SYNTHESIS OF DIESTERS AS DIESEL FUEL MARKER FROM  
                                  PALM OIL  
By                       Miss Warapom Wongchantra  
Department            Chemistry  
Thesis Advisor        Assistant Professor Amorn Petsom, Ph. D.

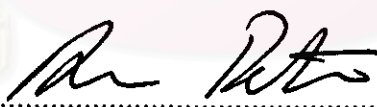
---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirement for Masters's Degree

  
.....Dean of Graduate School  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

  
.....Chairman  
(Associate Professor Sirin Varothai, Ph. D.)

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

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

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



วารสาร วรจันทร : การสังเคราะห์ไดเอสเทอร์เพื่อเป็นสารทำเครื่องหมายในเชื้อเพลิงดีเซลจาก  
น้ำมันปาล์ม (SYNTHESIS OF DIESTERS AS DIESEL FUEL MARKER FROM PALM OIL)  
อ.ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. อมร เพชรสม, 104 หน้า, ISBN 974-637-316-1

สารประกอบไดเอสเทอร์ 5 ชนิด สังเคราะห์จากปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิก กับแอลกอฮอล์ 5 ชนิด  
คือเมทานอล, เอทานอล, ไอโซโพรพานอล, บิวทานอล และ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ในกรดซัลฟูริก กรดคาร์บอก-ซิลิ  
คได้จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมันปาล์ม ตามด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และ  
กรดฟอร์มิก สารประกอบเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้สูงกว่าร้อยละ 75 สารประกอบเอสเทอร์ทำให้บริสุทธิ์โดยคอลัมน์  
โครมาโทกราฟี และวิเคราะห์โดยเทคนิค แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโทรเมทรี, ฟลูออโรทรานฟอร์ม อินฟราเรด  
สเปกโทรโฟโตมิเตอร์, โปรตอน นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี และคาร์บอน 13 นิวเคลียร์แมก  
เนติกเรโซแนนซ์ สเปกโทรสโกปี สารประกอบเอสเทอร์สามารถนำไปใช้เป็นสารทำเครื่องหมายในเชื้อเพลิงดีเซลความ  
เข้มข้น 400-500 ส่วนในล้านส่วน สามารถตรวจสอบด้วยไฮดรอกซิลามีน และเฟอร์ริกคลอไรด์ ให้สีม่วง จาก  
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี สามารถชี้ให้เห็นรูปแบบของเอสเทอร์เหล่านี้ แต่ไม่สามารถวิเคราะห์หา  
ปริมาณเอสเทอร์ได้ด้วยความเข้มข้นสูงถึง 10000 ส่วนในล้านส่วน เนื่องจากถูกบดบังด้วยน้ำมันดีเซลพื้นฐาน

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... ๒๓๓  
สาขาวิชา ..... ๒๓๓  
ปีการศึกษา ..... ๒๕๕๐

ลายมือชื่อนิต ..... ภาภรณี วรจันทร  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

## C725380 : MAJOR CHEMISTRY  
KEY WORD:

OZONOLYSIS / MARKER / PALM OIL

WARAPORN WONGCHANTRA : SYNTHESIS OF DIESTERS AS DIESEL FUEL MARKER  
FROM PALM OIL. THESIS ADVISOR : ASSIS. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D., 104 pp.  
ISBN 974-637-316-1

Five diester compounds were synthesized by reaction of carboxylic acids and five alcohols which were methanol, ethanol, isopropanol, butanol, 2-ethyl-1-hexanol in sulfuric acid. Carboxylic acids were synthesized by ozonolysis of palm oil, followed by oxidation with mixture of hydrogen peroxide and formic acid. These ester compounds were obtained in good yield (> 75 %). Ester compounds were purified by silica gel column chromatography, characterized by GC-MS, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR. The mixture of ester compounds can be used as marker in diesel fuel at concentration of about 400-500 ppm. Detection method was developed for field test by the reaction with hydroxylamine and ferric chloride. Violet color was found. Gas chromatographic analysis indicated unique profile of each mixed ester. However, quantitative analysis by GC was obscured by diesel base oil even at concentration of ester as high as 10,000 ppm.

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมี.....

สาขาวิชา.....เคมี.....

ปีการศึกษา.....2540.....

ลายมือชื่อนิติกร..... วรกรณ์ วรจันทร์.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -.....

## ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere appreciation to Assistant Professor Dr. Amorn Petsom, my thesis advisor who gave me valuable, assistance, and guidance of thoughtful suggestion throughout the entire period of this research. Thank are also to Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran for giving me valuable advice. I wish to thank the thesis committee for their valuable comments.

I also thank Mr. Tanavit Phosri for his help to obtain NMR spectra, Mr. Kant Wacharakitiphong and Miss Supavadee Tuntipisit for their help in GC-MS analysis.

Finally, I would like to express my greatest appreciation to my parent for their supports and encouragement throughout my study. Thanks are due to everyone who has contributed some suggestions and supports for my thesis.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENT



	Pages
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xv
CHAPTER	
I    INTRODUCTION.....	1
1.1 DIESEL FUEL.....	2
1.2 MARKERS.....	3
1.2.1 Characteristics of markers for petroleum fuels and other liquids.....	3 3
1.2.2 Markers for fuels.....	3
1.3 PALM OIL.....	5
1.3.1 Fatty acid composition of palm oil.....	6
1.4 ESTERIFICATION.....	7
1.4.1 Determination of esters.....	8
1.5 ESTER INTERCHANGE.....	9
1.6 OZONIZATION REACTION.....	10
1.6.1 Properties of ozone.....	10
1.6.2 Reaction of ozone.....	11

	pages
II	EXPERIMENT.....15
	2.1 INSTRUMENTS AND EQUIPMENTS.....15
	2.2 REAGENTS AND MATERIALS.....16
	2.2.1 Other substances.....17
	2.3 DETERMINATION THE AMOUNT OF OZONE.....17
	2.4 PREPARATION OF ACID BY OZONOLYSIS.....18
	2.5 PREPARATION OF DIESTERS.....19
	2.6 SEPARATION OF ESTER COMPOUNDS.....20
	2.7 CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF ESTER COMPOUNDS.....21
	2.8 ESTER COMPOUNDS AS MARKER IN DIESEL FUEL.....29
	2.8.1 Preparation of mixed estercompounds in diesel fuel.....29
	2.8.2 Test of ester compounds in diesel fuel (Colorimetric)..29
	2.8.3 Detection of ester compounds in diesel fuel by GC.....31
III	RESULTS AND DISCUSSION.....32
	3.1 SYNTHETIC ACIDS.....32
	3.2 SYNTHETIC ESTERS.....33
	3.2.1 Characterization of ester compounds.....34
	3.3 ESTER COMPOUNDS AS MARKER IN DIESEL FUEL.....41
	3.3.1 Test of ester compounds as marker in diesel fuel.....41
	3.3.2 Detection of ester compounds in diesel fuel by GC.....42



	page
IV CONCLUSION .....	43
REFERENCES.....	45
APPENDIX.....	47
VITA.....	104



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figures	Page
1 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of palm oil in $\text{CDCl}_3$ .....	48
2 The FT- IR spectrum of crude acid in KBr disc.....	49
3 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of crude acid in $\text{CDCl}_3$ .....	49
4 The FT- IR spectrum of compound 1 in KBr disc.....	50
5 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 1 in $\text{CDCl}_3$ .....	50
6 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 1 in $\text{CDCl}_3$ .....	51
7 The GC chromatogram of mixed methyl esters.....	52
8 The MS spectrum of compound 1.....	53
9 The FT- IR spectrum of compound 2 in KBr disc.....	54
10 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 2 in $\text{CDCl}_3$ .....	54
11 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 2 in $\text{CDCl}_3$ .....	55
12 The MS spectrum of compound 2.....	56
13 The FT- IR spectrum of compound 3 in KBr disc.....	57
14 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 3 in $\text{CDCl}_3$ .....	57
15 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 3 in $\text{CDCl}_3$ .....	58
16 The MS spectrum of compound 3.....	59
17 The FT- IR spectrum of compound 4 in KBr disc.....	60
18 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 4 in $\text{CDCl}_3$ .....	60
19 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 4 in $\text{CDCl}_3$ .....	61
20 The GC chromatogram of mixed ethyl esters.....	62
21 The MS spectrum of compound 4.....	63
22 The FT- IR spectrum of compound 5 in KBr disc.....	64
23 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 5 in $\text{CDCl}_3$ .....	64

Figures	Page
24 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound 5 in $\text{CDCl}_3$ .....	65
25 The MS spectrum of compound 5.....	66
26 The FT- IR spectrum of compound 6 in KBr disc.....	67
27 The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 6 in $\text{CDCl}_3$ .....	67
28 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound 6 in $\text{CDCl}_3$ .....	68
29 The MS spectrum of compound 6.....	69
30 The FT- IR spectrum of compound 7 in KBr disc.....	70
31 The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 7 in $\text{CDCl}_3$ .....	70
32 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound 7 in $\text{CDCl}_3$ .....	71
33 The GC chromatogram of mixed isopropyl esters.....	72
34 The MS spectrum of compound 7.....	73
35 The FT- IR spectrum of compound 8 in KBr disc.....	74
36 The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 8 in $\text{CDCl}_3$ .....	74
37 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound 8 in $\text{CDCl}_3$ .....	75
38 The MS spectrum of compound 8.....	76
39 The FT- IR spectrum of compound 9 in KBr disc.....	77
40 The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 9 in $\text{CDCl}_3$ .....	77
41 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound 9 in $\text{CDCl}_3$ .....	78
42 The MS spectrum of compound 9.....	79
43 The FT- IR spectrum of compound 10 in KBr disc.....	80
44 The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of compound 10 in $\text{CDCl}_3$ .....	80
45 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of compound 10 in $\text{CDCl}_3$ .....	81
46 The GC chromatogram of mixed butyl esters.....	82
47 The MS spectrum of compound 10.....	83
48 The FT- IR spectrum of compound 11 in KBr disc.....	84

Figures	Page
49 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 11 in $\text{CDCl}_3$ .....	84
50 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 11 in $\text{CDCl}_3$ .....	85
51 The MS spectrum of compound 11.....	86
52 The FT- IR spectrum of compound 12 in KBr disc.....	87
53 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 12 in $\text{CDCl}_3$ .....	87
54 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 12 in $\text{CDCl}_3$ .....	88
55 The MS spectrum of compound 12.....	89
56 The FT- IR spectrum of compound 13 in KBr disc.....	90
57 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 13 in $\text{CDCl}_3$ .....	90
58 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 13 in $\text{CDCl}_3$ .....	91
59 The GC chromatogram of mixed 2-ethyl-1-hexyl esters.....	92
60 The MS spectrum of compound 13.....	93
61 The FT- IR spectrum of compound 14 in KBr disc.....	94
62 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 14 in $\text{CDCl}_3$ .....	94
63 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 14 in $\text{CDCl}_3$ .....	95
64 The MS spectrum of compound 14.....	96
65 The FT- IR spectrum of compound 15 in KBr disc.....	97
66 The $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound 15 in $\text{CDCl}_3$ .....	97
67 The $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound 15 in $\text{CDCl}_3$ .....	98
68 The MS spectrum of compound 15.....	99
69 The GC chromatogram of diesel fuel.....	100
70 The GC chromatogram of mixed methyl ester.....	100
71 The GC chromatogram of mixed ethyl ester.....	101
72 The GC chromatogram of mixed isopropyl ester.....	101
73 The GC chromatogram of mixed butyl ester.....	102

Figures	Page
74 The GC chromatogram of mixed 2-ethyl-1-hexyl ester.....	102
75 The GC chromatogram of mixed butyl ester at concentration 10000 ppm.....	103



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

Tables	Pages
1 Composition of fatty acids in palm oil.....	6
2 Source of chemicals.....	16
3 The results of separation of crude esters by column chromatography.....	20
4 The concentration of ester compounds in diesel fuel.....	30
5 The reaction time and yield of mixture ester compounds from different alcohols.....	33
6 Assignment of the FT-IR of compound 1-15.....	34
7 The $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound 1-3.....	35
8 The $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound 4-6.....	36
9 The $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound 7-9.....	37
10 The $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound 10-12.....	38
11 The $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ data of compound 13-15.....	39
12 Ester compounds.....	40
13 The minimum concentration of ester compounds in diesel fuel that could be visually detected in field test.....	41

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF ABBREVIATIONS

b.p.	boiling point
°C	degree celcius
cm <sup>-1</sup>	unit of wavenumber
d	doublet
δ	chemical shift
ν <sub>max</sub>	wavenumber
Fig.	figure
g	gram
Hz	herzt
h	heptet
m	multiplet
M	mole/liter
ml	millilitre(s)
M <sup>+</sup>	molecular ion in mass spectrum
m/e	mass to charge ratio
ppm	part per million
p	pentet
R <sub>f</sub>	rate of flow in chromatography
s	singlet
TLC	thin layer chromatography
TMS	tetramethylsilane
t	triplet