

สั่ยอมทำเครื่องหมายจากสารสกัดเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์และคลอโรอะนิน



นายกิตติพล ต่อดวงษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา ปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-071-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Mr.Kitipol Thowongs

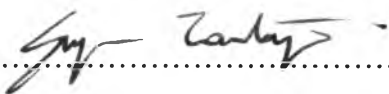
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School Chulalongkorn University
Academic Year 1999
ISBN 974-333-071-2
Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

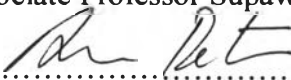
Thesis title MARKER DYES FROM CASHEW NUT SHELL
 EXTRACT AND CHLOROANILINES
By Mr. Kitipol Thowongs
Department Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Mrs. Ratanavalee In-ochanon, M.Sc.

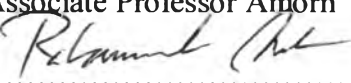
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

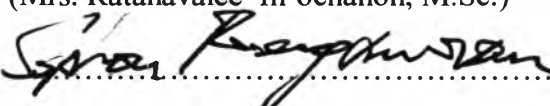
.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

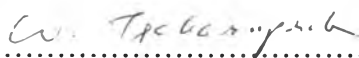
Thesis Committee

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

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

.....Thesis Co-Advisor
(Mrs. Ratanavalee In-ochanon, M.Sc.)

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

.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

กิตติพล ต่อวงษ์ : สีย้อมทำเครื่องหมายจากสารสกัดเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์และคลอโรอานิลิน

(Marker dyed from cashew nut shell extract and chloroaniline) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร.อมร

เพชรสม, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : นางรัตนาวลี อินโชนานนท์ ; 107 หน้า.

ISBN 974-333-071-2.

นำสารสกัดเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ ไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันกับเฮกซานอล แล้วนำไปทำปฏิกิริยาควบคู่กับสารประกอบเกลือไดอะโซเนียมของแอมโมเนียมที่มีหมู่คลอรีนแทนที่ในตำแหน่งที่แตกต่างกัน จะได้สีย้อมทำเครื่องหมายที่ให้สีเหลือง ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี นำสีย้อมทำเครื่องหมายที่ได้เติมในน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว และน้ำมันเบนซิน แล้วตรวจสอบสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงนั้นด้วยวิธีการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM ตรวจวัดปริมาณรวมถึงความคงตัวของสีย้อมทำเครื่องหมายในน้ำมันเชื้อเพลิง โดยวิธีการสกัดด้วยระบบตัวทำละลายที่เหมาะสมร่วมกับเทคนิคอัลตราไวโอเลตสเปกโตรโฟโตเมทรี

ภาควิชา
สาขาวิชา * ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิติ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4073403423 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: MARKER DYE, CNSL

KITIPOL THOWONGS : MARKER DYE FROM CASHEW NUT
SHELL EXTRACT AND CHLOROANILINES. THESIS ADVISOR :
ASSOCIATE PROFESSOR AMORN PETSOM, Ph.D. THESIS CO-
ADVISOR : Mrs. RATANA VALEE IN-OCHANON, M.Sc. 107 pp.
ISBN 974-333-071-2.

The extracted cashew nut shell liquid was esterified by hexanol and coupling with diazonium salt of aromatic amines, which have chlorine-substituent in different positions, to obtain yellow color marker as the product. The characterization of marker dyes from both reactions were examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. The marker dyes were added into high speed diesel and gasoline. The properties of these fuel oils were determined by ASTM test methods. The quantity and stability of marker dyes in fuel oils were measured by suitable solvent extraction and ultraviolet-spectrophotometric measurement.

ภาควิชา..... -
สาขาวิชา..... ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....
ปีการศึกษา..... 2542.....
ลายมือชื่อนิติ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express deepest gratitude to his advisor, Associate Professor Dr. Amorn Petsom and co-advisor Mrs. Ratanavalee In-Ochanon, for their advice, concern and encouragement throughout the course of this research. Special thanks are also offered to Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran, for his support and invaluable advice.

He would like to thank the Chairman and Members of the Thesis committee for their valuable suggestions and comments.

He appreciates the help with NMR experiments from the Chemistry Department, Chulalongkorn University and he also appreciates the help from the Petroleum Authority of Thailand and the National Metal and Materials Technology Center.

The author would also like to express his gratitude to his family for their love and encouragement, to his friends for their support throughout his study for the Master's Degree. He is also grateful to everyone who has contributed suggestions and support during this study.

CONTENTS

	PAGE
Abstract in Thai	IV
Abstract in English	V
Acknowledgement	VI
Contents	VII
List of Figures	X
List of Tables	XIII
List of Abbreviations	XIV

CHAPTER

I. INTRODUCTION	1
II. THEORETICAL	3
2.1 The Cashew Nut Shell liquid.....	3
2.2 Color markers.....	4
2.3 Colormetric of substances.....	5
2.4 Esterification reaction.....	6
2.5 The coupling reaction of the azo dyes.....	7

	PAGE
III. EXPERIMENTAL	14
3.1 Material.....	14
3.2 Instruments and Apparatus.....	14
3.3 Experiment.....	16
3.3.1 Syntheses.....	16
3.3.1.1 Esterification of CNSL.....	16
3.3.1.2 Diazotization of chloroaniline salt.....	17
3.3.1.3 Coupling of chloroaniline diazoiium salt and alkyl phenolate ion.....	19
3.3.1.4 Coupling of chloroaniline diazoiium salt and methyl salicylate.....	20
3.3.2 Treatment of marker dyes in fuel.....	21
3.3.3 Extraction solution systems.....	22
3.3.4 Determination of marker dyes in added fuel oil.....	22
3.3.5 Physical properties of dye and undye fuel oil.....	23
3.4 Stability of marker dyes in fuel oil.....	25
IV. RESULT AND DISCUSSION	27
4.1 The CNSL and esterified-CNSL.....	27
4.2 The chloroaniline.....	28
4.3 The marker dye.....	30
4.4 Effect of marker dyes fuel oil.....	35

	PAGE
4.5 Suitable extraction solution system.....	38
4.6 Treatment and determination of marker dyes in fuel oil.....	39
4.7 Stability of marker dyes in fuel oil.....	40
V. CONCLUSION.....	46
REFERENCES.....	48
APPENDIX.....	51
VITA.....	107

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1	FT-IR spectrum of CNSL.....	52
2	¹³ C-NMR spectrum of CNSL.....	53
3	FT-IR spectrum of esterified-CNSL.....	54
4	¹³ C-NMR spectrum of esterified-CNSL.....	55
5	FT-IR spectrum of Compound 1.....	56
6	¹³ C-NMR spectrum of Compound 1.....	57
7	FT-IR spectrum of Compound 2.....	58
8	¹³ C-NMR spectrum of Compound 2.....	59
9	FT-IR spectrum of Compound 3.....	60
10	¹³ C-NMR spectrum of Compound 3.....	61
11	FT-IR spectrum of Compound 4.....	62
12	¹³ C-NMR spectrum of Compound 4.....	63
13	FT-IR spectrum of Compound 5.....	64
14	¹³ C-NMR spectrum of Compound 5.....	65
15	FT-IR spectrum of Compound 6.....	66
16	¹³ C-NMR spectrum of Compound 6.....	67
17	FT-IR spectrum of Compound 7.....	68
18	¹³ C-NMR spectrum of Compound 7.....	69
19	¹ H-NMR spectrum of Compound 7.....	70
20	FT-IR spectrum of Compound 8.....	71

FIGURE		PAGE
21	^{13}C -NMR spectrum of Compound 8.....	72
22	^1H -NMR spectrum of Compound 8.....	73
23	FT-IR spectrum of Compound 9.....	74
24	^{13}C -NMR spectrum of Compound 9.....	75
25	^1H -NMR spectrum of Compound 9.....	76
26	FT-IR spectrum of Compound 10.....	77
27	^{13}C -NMR spectrum of Compound 10.....	78
28	^1H -NMR spectrum of Compound 10.....	79
29	FT-IR spectrum of Compound 11.....	80
30	^{13}C -NMR spectrum of Compound 11.....	81
31	^1H -NMR spectrum of Compound 11.....	82
32	FT-IR spectrum of Compound 12.....	83
33	^{13}C -NMR spectrum of Compound 12.....	84
34	^1H -NMR spectrum of Compound 12.....	85
35	^{13}C -NMR spectrum of Compound 13.....	86
36	^1H -NMR spectrum of Compound 13.....	87
37	^{13}C -NMR spectrum of Compound 14.....	88
38	^1H -NMR spectrum of Compound 14.....	89
39	^{13}C -NMR spectrum of Compound 15.....	90
40	^1H -NMR spectrum of Compound 15.....	91
41	^{13}C -NMR spectrum of Compound 16.....	92
42	^1H -NMR spectrum of Compound 16.....	93

FIGURE		PAGE
43	¹³ C-NMR spectrum of Compound 17.....	94
44	¹ H-NMR spectrum of Compound 17.....	95
45	¹³ C-NMR spectrum of Compound 18.....	96
46	¹ H-NMR spectrum of Compound 18.....	97
47	¹³ C-NMR spectrum of Compound 19.....	98
48	¹ H-NMR spectrum of Compound 19.....	99
49	Maximum wavelength of Compound 7.....	100
50	Standard calibration of Compound 7.....	100
51	Maximum wavelength of Compound 8.....	101
52	Standard calibration of Compound 8.....	101
53	Maximum wavelength of Compound 9.....	102
54	Standard calibration of Compound 9.....	102
55	Maximum wavelength of Compound 10.....	103
56	Standard calibration of Compound 10.....	103
57	Maximum wavelength of Compound 11.....	104
58	Standard calibration of Compound 11.....	104
59	Maximum wavelength of Compound 12.....	105
60	Standard calibration of Compound 12.....	105
61	Absorbance of CNSL.....	106
62	Absorbance of esterified_CNSL.....	106

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1	ASTM Testing methods of CNSL and esterified-CNSL.....	17
2	ASTM Testing methods for physical properties of marker dye.....	21
3	ASTM Testing methods of dyed and undyed diesel fuel oil.....	23
4	ASTM Testing methods of dyed and undyed gasoline.....	24
5	Results for the property of CNSL and esterified-CNSL.....	26
6	¹³ C-NMR spectral data of chloroaniline.....	27
7	Result of ASTM Testing of marker dye Compound 7-12.....	30
8	Effect of marker dye to dyed and undyed diesel fuel oil.....	33
9	Effect of marker dye to dyed and undyed gasoline.....	35
10	Extraction solvent system.....	37
11	Stability of 30 ppm. marker dye Compound 7 in diesel and gasoline.....	40
12	Stability of 30 ppm. marker dye Compound 8 in diesel and gasoline.....	41
13	Stability of 30 ppm. marker dye Compound 9 in diesel and gasoline.....	42
14	Stability of 30 ppm. marker dye Compound 10 in diesel and gasoline.....	43
15	Stability of 30 ppm. marker dye Compound 11 in diesel and gasoline.....	44
16	Stability of 30 ppm. marker dye Compound 12 in diesel and gasoline.....	45

LIST OF ABBREVIATIONS

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 liquid
Comp.	Compound
Cont.	Continue
cSt	Centi stroke
$^{\circ}\text{F}$	Degree Fahrenheit
FT-IR	Fourier transform – Infrared spectrometer
g	Gram
$^1\text{H-NMR}$	Proton nuclear magnetic resonance
$^{15}\text{N-NMR}$	Nitrogen 15 nuclear magnetic resonance
mg	Milligram
ppm.	Part per million
RON	Research octane number
UV / Vis	Ultraviolet / visible