สีย้อมทำเครื่องหมายจากสารสกัดเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์และคลอ โรใน โตรอะนิลีน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-334-024-6

ลิขสิทธิ์ของ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MARKER DYES FROM CASHEW NUT SHELL EXTRACT AND CHLORONITROANILINES

Miss Sewika Chongpiyawarang

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

Acadermic Year 1999

ISBN 974-334-024-6

Thesis title	Marker Dyes From Cashew Nut Shell Extract and Chloronitroanilines
Ву	Miss Sewika Chongpiyawarang
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Dr. Nattaya Ngamrojnavanich.
Ассер	oted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of	of the Requirements for the Master's Degree
	Dean of Faculty of Science (Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)
THESIS COMMITT	TEE
	(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.) Thesis Advisor (Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)
	Nattaya Mamrojnavanich Thesis Co-advisor (Nattaya Ngamrojnavanich, Ph.D.)
	(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)
	Co. Tachonymuch Member
	(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

เสวิกา จงปัยวรางค์: สีย้อมทำเครื่องหมายจากสารสกัดเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์และ คลอโรในโตรอะนิถีน (MARKER DYES FROM CASHEW NUT SHELL EXTRACT AND CHLORONITROANILINES) อ. ที่ปรึกษา: รศ. คร. อมร เพชรสม, อ. ที่ปรึกษาร่วม: อ. คร. นาตยา งามโรจนวณิชย์; 160 หน้า. ISBN 974-334-024-6

สีข้อมทำเครื่องหมายในกลุ่มของคลอโรในโครอะนิลีนสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริขาควบคู่
ระหว่างสารประกอบอัลคิลชาลิไชเลทและสารสกัดเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานค์ที่ผ่านกระบวน
การเอสเทอริฟิเคชันแล้วกับคลอโรในโครอะนิลีน 4 ชนิค สีข้อมทำเครื่องหมายแต่ละชนิคจะนำ
มาเดิมลงในน้ำมันคีเซลในปริมาณที่ต่ำมากจนไม่พบการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพและ
ทางเคมีของน้ำมันคีเซลที่ทำเครื่องหมายไว้ ขั้นตอนการตรวจสอบจะใช้ระบบคัวทำละลายที่
เหมาะสมในการสกัดประกอบด้วยระบบตัวทำละลายร่วมและเบส ทำให้สีข้อมทำเครื่องหมายถูก
ถ่ายโอนจากน้ำมันคีเซลที่ทำเครื่องหมายไว้มาสู่ชั้นระบบสารสกัดและสามารถแสดงสีที่สังเกตได้
อย่างชัดเจน การวิเคราะห์ในเชิงปริมาณนั้นใช้การวัดปริมาณความเข้มข้นของสีข้อมทำเครื่อง
หมายในกรณีของการเจือจาง การปลอมปน และความคงทนต่อการเก็บรักษา นอกจากนี้สีข้อม
ทำเครื่องหมายยังสามารถบ่งชี้ถึงความแตกต่างของน้ำมันเชื้อเพลิงที่เสียภาษีที่ต่างกันและน้ำมันเที่
หลบเลี้ยงภาษีได้อีกด้วย

ภาควิชา		ลายมือชื่อนิสิต	por-	88-6
สาขาวิชา.	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา	025	mos-
ปีการศึกษ	2542	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วง	100141	มา.พโวจา _ง วกไซ์4

4072442723 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD:

MARKER DYES / DIESEL / CHLORONITROANILINES / THE CASHEW NUT SHELL EXTRACT. SEWIKA CHONGPIYAWARANG: MARKER DYES FROM CASHEW NUT SHELL EXTRACT AND CHLORONITROANILINES. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. AMORN PETSOM, Ph.D. THESIS CO - ADVISOR: NATTAYA NGAMROJNAVANICH, Ph. D. 160 p.p. ISBN 974-334-024-6.

The marker dyes in the homologous series of chloronitroanilines were synthesized by the coupling reactions between alkylsalicylate compounds liquid the esterified cashew nut shell with four types and chloronitroanilines. Each of the marker dyes was added into diesel oil at low concentrations thus they did not alter the physical and chemical properties of the marked diesel oil. The method for detecting was achieved by treating the appropriate solvent extraction systems comprising cosolvent systems and base. These marker dyes could be transferred from the marked diesel oil into the solvent extraction phases and could exhibit their obviously visual color. The quantitative determinations were required to measure the marker dyes ' concentrations in diesel oil in case of dilution, adulteration and storage stability. Furthermore, these marker dyes were tagged to distinguish the different taxed and smuggled petroleum fuels.

ภาควิชา	-	ลายมือชื่อนิสิต	porm	485
	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์			
ปีการศึกษ	2542	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่ว:	26461	19201518

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to acknowledge with thanks to her thesis advisor; Associate Professor Dr. Amorn petsom for his concern, many useful suggestions and encouragement throughout the course of this research. She is also grateful to her thesis co – advisor; Dr. Nattaya Ngamrojnavanich for her helpful comments.

She would like to thank chairman and members of thesis committee for their valuable suggestions and comments.

As always, her warm and totally inadequate thanks to the Petroleum Authority of Thailand for the FT-IR, UV-VIS spectrophotometers and the other physical properties measurements of diesel. She appreciates the National Metal and Materials Technology Center for NMR measurement. Finally, she offers her thanks to several others who have taken the time to comment and offered the useful details on portions or all of the manuscript.

CONTENTS

	Page
Abstract in Thai	iv
Abstract in English.	V
Acknowledgement	vi
Content	vii
List of Tables.	xi
List of Figures.	xiii
List of Abbreviations.	xviii
CHAPTER I: INTRODUCTION	
Introduction	1
1.1 The scopes of this research.	3
1.2 The objectives of this research.	4
CHAPTER II: THEORY AND LITERATURE REVIEW	
2.1 The cashew tree and Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)	5
2.2 Esterification	7
2.3 Synthesis of azo dyes	8
2.4 Marker dyes for petroleum fuels	12
2.5. Literature review	13

CHAPTER III: EXPERIMENTAL

3.1	Chemicals	S	20
3.2	Apparatus	3	20
3.3	Experime	ntal Procedures	21
	3.3.1	Esters	21
	3.3.2	Preparation of diazonium salts of chloronitroanilines	22
	3.3.3	Preparation of phenolate ion of esters	23
	3.3.4	Coupling Reactions.	23
	3.3.5	Acid reductions of the marker dyes	26
	3.3.6	The appropriate solvent extraction systems for the	
		marker dyes in diesel oil	26
	3.3.7	Preparation of stock solution marker dyes B ₁ -B ₄	28
	3.3.8	Preparation of stock solution marker dyes C ₁ -C ₄	29
	3.3.9	Detection procedures for the marker dyes in	
		the series of chloronitroanilines in diesel oil	30
	3.3.10	Property tests for the marker dyes in diesel oil	
		compared with the unmarked diesel oil	31
	3.3.11	Quantitative determinations for the marker dyes in	
		the series of chloronitroaniline in diesel oil	32

	Page
SUGGESTION	68
REFERENCES	69
APPENDIX	72
VITA	142

LIST OF TABLES

Table		Page
3-1	The appropriate solvent extraction systems used for thedetection procedures	.27
3-2	ASTM test method	31
4-1	The ¹³ C-NMR chemical shifts of marker dyes A ₁ -A ₄	
4-2	The marker dyes set A in the series of chloronitroanilines	37
4-3	The ¹³ C-NMR chemical shifts of marker dyes B ₁ -B ₄	38
4-4	The marker dyes set B in the series of chloronitroanilines	39
4-5	The ¹³ C-NMR chemical shifts of marker dyes C ₁ -C ₄	40
4-6	The marker dyes set C in the series of chloronitroanilines	41
4-7	The results of solvent extraction systems for marker dyes A-C	
	in diesel oil	43
4-8	The maximum absorption wavelengths and their specific visual	
	colors of 5 ppm marker dye B ₁ in diesel oil	47
4-9	The variation of base-types in ethylene glycol extracting	
	the 5 ppm marker dye C ₁ in diesel oil	48
4-10	The absorbances of solvent 1 extracting the marker dyes	
	B ₁ -B ₄ and C ₁ -C ₄ from diesel oil	51

4-11	The physical properties of marked diesel oil compared with	
	unmarked diesel oil	55
4-12	The maximum absorption wavelengths used for the quantitative	
	determinations	57
4-13	The standard calibration equations for the quantitative	
	determinations of marker dyes B ₁ -B ₄ and C ₁ -C ₄	58
4-14	The concentration detection of marker dyes B ₁ and C ₁ in the	
	period of 3 months	61

LIST OF FIGURES

Figure	e rag	e
2-1	The section of a cashew nut	. 5
4-1	The variation of base quantities in ethylene glycol for the 5 ppm	
	of marker dye C ₁ in diesel oil4	6
4-2	The absorption curves of 5 ppm marker dyes C ₁ in diesel	
	oil extracting with solvent 1 for the ratios 5:1, 7:1 and 9:1	C
4-3	The detection of marker dyes set B extracted with solvent 36	C
4-4	The detection of marker dyes set C extracted with solvent 36	C
4-5	The stability curve plotted between the average concentration	
	of marker dyes B ₁ and C ₁ in diesel oil and time (weeks) by	
	the solvent 36	2
4-6	The dilution of marked diesel oil with 2,5 and 10 - fold dilution6	3
4-7	The mixed marker dyes set B in diesel oil extracted with	
	solvent 36	4
4-8	The mixed marker dyes set C in diesel Oil extracted with	
	solvent 36.	5
A-1	FT-IR spectrum of marker dye A ₁	•
A-2	H ¹ - NMR spectrum of marker dye A ₁	3
A-3	C^{13} – NMR spectrum of marker dye A_1	1
A-4	FT-IR spectrum of marker dye A ₂	
A-5	H ¹ - NMR spectrum of marker dve A ₂	5

A-6	C^{13} – NMR spectrum of marker dye A_2
A-7	FT-IR spectrum of marker dye A ₃
A-8	H ¹ - NMR spectrum of marker dye A ₃
A- 9	C^{13} – NMR spectrum of marker dye A_3
A-10	FT-IR spectrum of marker dye A ₄
A-11	H ¹ - NMR spectrum of marker dye A ₄ 82
A-12	C ¹³ – NMR spectrum of marker dye A ₄ 83
B-I	FT-IR spectrum of octylsalicylate (Ester B)84
B-2	H ¹ - NMR spectrum of octylsalicylate (Ester B)85
B-3	C ¹³ – NMR spectrum of octylsalicylate (Ester B)86
B-4	FT-IR spectrum of marker dye B _i
B-5	H ¹ - NMR spectrum of marker dye B ₁
B-6	C ¹³ – NMR spectrum of marker dye B ₁ 89
B-7	FT-IR spectrum of marker dye B ₂ 90
B-8	H ¹ - NMR spectrum of marker dye B ₂
B-9	C ¹³ – NMR spectrum of marker dye B ₂
B-10	FT-IR spectrum of marker dye B ₃ 93
B-11	H ¹ - NMR spectrum of marker dye B ₃
B-12	C ¹³ – NMR spectrum of marker dye B ₃
B-13	FT-IR spectrum of marker dye B ₄
B-14	H ¹ - NMR spectrum of marker dye B ₄
B-15	C^{13} = NMR spectrum of marker dye B ₄

C-1	FT-IR spectrum of CNSL
C-2	H ¹ - NMR spectrum of CNSL
C-3	C ¹³ – NMR spectrum of CNSL
C-4	FT-IR spectrum of the esterified CNSL
C-5	H ¹ - NMR spectrum of the esterfied CNSL
C-6	C ¹³ – NMR spectrum of the esterified CNSL
C- 7	FT-IR spectrum of marker dye C ₁
C-8	H ¹ - NMR spectrum of marker dye C ₁
C- 9	C ¹³ – NMR spectrum of marker dye C ₁
C- 10	FT-IR spectrum of marker dye C ₂
C-11	H ¹ - NMR spectrum of marker dye C ₂
C-12	C ¹³ – NMR spectrum of marker dye C ₂
C-13	FT-IR spectrum of marker dye C ₃
C-14	H ¹ - NMR spectrum of marker dye C ₃
C-15	C ¹³ – NMR spectrum of marker dye C ₃
C-16	FT-IR spectrum of marker dye C ₄
C-17	H ¹ - NMR spectrum of marker dye C ₄
C-18	C ¹³ – NMR spectrum of marker dye C ₄
D-1	The Calibration Curve of marker dye B ₁ extracting with
	solvent 1
D-2	The calibration curve of marker dye C ₁ extracting with
	solvent 1

D-3	The calibration curve of marker dye B2 extracting with	
	solvent 1	19
D-4	The calibration curve of marker dye C2 extracting with	
	solvent 1	20
D-5	The calibration curve of marker dye B ₃ extracting with	
	solvent 1	21
D-6	The calibration curve of marker dye C ₃ extracting with	
	solvent 1	22
D-7	The calibration curve of marker dye B ₄ extracting with	
	solvent 1	23
D-8	The calibration curve of marker dye C ₄ extracting with	
	solvent 1	24
D- 9	The calibration curve of marker dye B ₁ extracting with	
	solvent 2	25
D-10	The calibration curve of marker dye C ₁ extracting with	
	solvent 212	26
D-11	The calibration curve of marker dye B2 extracting with	
	solvent 2	27
D-12	The calibration curve of marker dye C2 extracting with	
	solvent 212	28
D-13	The calibration curve of marker dye B ₃ extracting with	
	solvent 212	29

D-14	The calibration curve of marker dye C ₃ extracting with
	solvent 2130
D-15	The calibration curve of marker dye B4 extracting with
	solvent 2
D-16	The calibration curve of marker dye C ₄ extracting with
	solvent 2
D-17	The calibration curve of marker dye B ₁ extracting with
	solvent 3
D-18	The calibration curve of marker dye C ₁ extracting with
	solvent 3
D-19	The calibration curve of marker dye B2 extracting with
	solvent 3
D-20	The calibration curve of marker dye C2 extracting with
	solvent 3
D-21	The calibration curve of marker dye B ₃ extracting with
	solvent 3
D-22	The calibration curve of marker dye C ₃ extracting with
	solvent 3
D-23	The calibration curve of marker dye B4 extracting with
	solvent 3
D-24	The calibration curve of marker dye C ₄ extracting with
	solvent 3

ABBREVIATIONS

CNSL = Cashew Nut Shell Liquid

ml. = Milliliters

 g_{\cdot} = Grams

nm. = Nanometers

wt. = Weight

vol. = Volume

ppm = Part-per-million

ASTM = American Society for Testing and Materials

IBP = Initial boiling point

TAN = Total Acid Number

FT-IR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy

H¹-NMR = Proton Nuclear Magnetic Resonance

C¹³-NMR = Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance

UV-VIS = Ultraviolet Visible Spectroscopy

cm⁻¹ = unit of wave number

°c = degree celsius

 λ_{max} = maximum wavelength