การกำจัดกำมะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกซิแอซิดเป็นสารออกซิแดนต์และการสกัดด้วยตัวทำละลาย

นาย ประสิทธิ์ วงค์ล่ำซำ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2539
ISBN 974-636-788-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DESULFURIZATION OF HIGH SPEED DIESEL USING HYDROPEROXIDE AND PEROXY ACID AS OXIDANTS AND SOLVENT EXTRACTION

Mr. Prasit Wonglumsom

ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1996

ISBN 974-636-788-9

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	DESULFURIZATION OF HIGH SPEED DIESEL USING HYDROPEROXIDE AND PEROXY ACID AS OXIDANTS AND SOLVENT EXTRACTION.
By	Mr. Prasit Wonglumsom
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Dr. Jirdsak Tscheikuna

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 Chirakarn Muangnapoh, Dr.Ing)

..... Thesis Advisor

(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

..... Member

(Sirijutaratana Covavisaruch, Ph.D.)

..... Member

(Assitant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr. 3'eme Cycle)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ประสิทธิ์ วงค์ล่ำซำ: การกำจัดกำมะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และเปอร์ออกซิแอซิดเป็นสารออกซิแดนต์และการสกัดด้วยตัวทำละลาย (DESULFURIZATION OF HIGH SPEED DIESEL USING HYDROPEROXIDE AND PEROXY ACID AS OXIDANTS AND SOLVENT EXTRACTION) อ. ที่ปรึกษา : ดร. เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. นพรัตน์ ยศวัฒน, 62 หน้า. ISBN 974-636-788-9.

การศึกษานี้ประกอบด้วยการกำจัดกำมะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกซิแอซิดเป็นสารออกซิแดนต์และการสกัดด้วยตัวทำละลายเมทานอล กรดอะซิติก แอมโมเนียและเอทาโนลามีน ที่อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วในช่วง 0.25 ถึง 4.00 ทำการทดสอบคุณสมบัติและเปรียบเทียบของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วเช่นปริมาณกำมะถัน ความหนาแน่น ความหนืด สี จุดไหลเท จุดวาบไฟและช่วงอุณหภูมิการกลั่นตัว น้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ใช้ในการศึกษานี้ ได้มาจากโรงกลั่นน้ำมันระยองและโรงกลั่นน้ำมันไทยออยล์ที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการกำจัดกำมะถัน

จากการศึกษาดังกล่าวพบว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแดนต์ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยมีกรดอะซิติกเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส สารประกอบกำมะถันจะถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของซัลฟอนและซัลฟอกไซด์ที่มีค่าความเป็นขั้วสูงขึ้นกว่าสารประกอบกำมะถัน ทำให้เกิดการย้ายเฟสของสารประกอบกำมะถันจากชั้นของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วไปสู่ชั้นของตัวทำละลายกรดอะซิติกซึ่งเป็นตัวทำละลาย ปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วลดลงประมาณ 50 เปอร์เซนต์ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 1 ครั้ง ส่วนที่เหลือจะถูกแยกออกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย ตัวทำละลายเมทานอลจะมีประสิทธิภาพในการสกัดสารซัลฟอนและซัลฟอกไซด์ออกได้ดี อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่มากประมาณ 4 ต่อ 1 จึงจะสามารถลดปริมาณกำมะถันลงให้เหลือเท่ากับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ครั้ง การลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยวิธีนี้ จะมีผลให้ปริมาณอะโรมาติกในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีค่าลดลง และค่าจุดไหลเทที่จะสูงขึ้นประมาณ 3 ถึง 9 องศาเซลเซียส ส่วนคุณสมบัติอื่นๆจะไม่เปลี่ยนแปลง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C717480 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: DESULFURIZATION/ HIGH SPEED DIESEL/ OXIDATION/ EXTRACTION

PRASIT WONGLUMSOM : DESULFURIZATION OF HIGH SPEED DIESEL USING HYDROPER-OXIDE AND PEROXY ACID AS OXIDANTS AND SOLVENT EXTRACTION. THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D. THESIS COADVISON : NOPARAT YOSWATHANA, Ph.d. 62 pp.
ISBN 974-636-788-9

This study consists of desulfurization of high speed diesel by oxidation reaction using hydroperoxide and peroxy acid as oxidants and extraction of sulfur compound by solvent such as methanol, acetic acid, ammonia and ethanolamine at ratio of solvent per high speed diesel in the range of 0.25 to 4.00. Physical properties of high speed diesel such as sulfur content, density, viscosity, flash point, colour and distiallation temperature range are evaluated and compared. High speed diesels used in this study are taken from Rayong Refinery and Thaioil Refinery before they pass through desulfurization unit.

Experimental results show that hydrogen peroxide is a suitable oxidant for oxidation reaction of sulfur compounds in high speed diesel using acetic acid as solvent at ratio of high speed diesel to acetic acid equal to 1:1 at 90 degree celcius. Sulfur compounds are oxidized to sulfone and sulfoxide forms which have higher polarity than sulfur compound and transfer from high speed diesel to acetic acid layer, as solvent for oxidation reaction. Sulfur content in high speed diesel is reduced approximately 50 percent by weight in each oxidation reaction. The remaining is separated by solvent extraction. Methanol is the most efficient solvent for extraction of sulfone and sulfoxide. Solvent to high speed diesel ratio of higher than 4.0 can be efficientively removed sulfur compound comparable to three times of oxidation reaction. Reduction sulfur content in high speed diesel by this method also reduces aromatic contents in high speed diesel and increases its pour point approximately 3-9 degree celcius. Other properties such as density, viscosity, flash point, colour and distillation range, remain.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต Prasit Wong
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Jirdsak Tscheikuna
ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Noparat Yoswathana

CONTENTS

Page

ABSTRACT IN THAI..... IV

ABSTRACT IN ENGLISH..... V

ACKNOWLEDGEMENT..... VI

LIST OF TABLES..... VII

LIST OF FIGURES..... VIII

NOMENCLATURES..... IX

CHAPTER

1. INTRODUCTION

1.1 Objectives..... 4

1.2 Scope of work..... 4

2. FUNDAMENTALS AND RELATED WORKS

2.1 High speed diesel..... 5

2.2 Methods of oxidation..... 8

2.3 Liquid-liquid extraction..... 12

2.4 Literature survey..... 18

3. EXPERIMENTATION

3.1 Physical properties of high speed diesel..... 21

3.1.1 Standard test method for kinematic viscosity..... 21

3.1.2 Standard test method for flash-point..... 22

3.1.3 Standard test method for pour point..... 23

3.1.4 Standard test method for sulfur content..... 24

3.1.5 Standard test method for hydrocarbon types in liquid petroleum..... 25

3.1.6 Standard test method for colour by ASTM... 28

CONTENTS (Continued)

Page

3.1.7 Standard test method for density of liquid petroleum products 29

3.2 Oxidation reaction of sulfur compound in high speed diesel 29

3.2.1 Oxidation reaction by hydroperoxide 30

3.2.2 Oxidation reaction by peroxy acid 30

3.3 Solvent extraction of sulfur compound 31

4. RESULT AND DISCUSSION

4.1 Instrument and experimental error 33

4.2 Condition of oxidation reaction using peroxide as oxidant 36

4.2.1 Effect of oxidant and solvent to oxidation reaction 36

4.2.2 Result of sulfur content in high speed diesel after oxidation 44

4.2.3 Effect of acetic acid and reaction time to oxidation reaction 54

4.3 Condition of oxidation reaction using peroxy acid as oxidant 47

4.3.1 Effect of peracetic acid and solvent to oxidation reaction 48

4.4 Experiment of oxidation reaction using hydrogen peroxide as oxidant 50

4.5 Experiment of oxidation reaction using peracetic acid as oxidant 50

4.6 Solvent extraction 54

CONTENTS (Continued)

Page

4.7 Model of desulfurization process by oxidation with simultaneous extraction..... 59

5. CONCLUSIONS

5.1 Conclusions..... 60

REFERENCES..... 61

BIOGRAPHY..... 62

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express warmest appreciation and gratitude for his continuing support and encouragement to my advisor, Dr. Jirdsak Tscheikuna, of the graduate school of Chulalongkorn University, to whom I dedicate this thesis.

Respectfully thanks to Associate Professor Chirakarn Muangnapoh, Assitant Professor Sasithorn Boon-Long and Dr. Sirijutaratana Covavisaruch for their valuable comments and participation as the thesis committee.

I am deeply grateful to the laboratory of the Shell Company of Thailand Ltd., for providing the use of equipment, materials, and excellent facilities ;Thaioil Refinary and Rayong Refinary for supplying high speed diesel to be used in the present study.

Finally, my sincere thanks to my friends, my advisor's secretary for their considerable assistance, and to everyone who has contributed some support and encouraged me to pursue the study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

		Page
Table 2.1	Limiting requirements for diesel fuel oils	7
Table 2.2	Organic-group interactions based on 900 binary systems	17
Table 4.1	The physical properties of high speed diesel from Thaioil Refinary and Rayong Refinary	34
Table 4.2	Precision and variation of sulfur content in high speed diesel	35
Table 4.3	Effect of oxidants and solvents to oxidation reaction	37
Table 4.4	Procedure of experiment 8	43
Table 4.5	Procedure of experiment 9	45
Table 4.6	Procedure of experiment 10	45
Table 4.7	Procedure of experiment 11	46
Table 4.8	Effect of peracetic acid and solvents to oxidation reaction	48
Table 4.9	The physical properties of high speed diesel after the first oxidation reaction by hydrogen peroxide	51
Table 4.10	The physical properties of high speed diesel after the second oxidation reaction by hydrogen peroxide	52
Table 4.11	The physical properties of high speed diesel after the oxidation reaction by peracetic acid	53
Table 4.12	Result of using ammonia as solvent in solvent extraction	55
Table 4.13	Result of using ethanolamine as solvent in solvent extraction	56
Table 4.14	Result of using acetic acid as solvent in solvent extraction	57
Table 4.15	Result of using methanol as solvent in solvent extraction	58

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 2.1	Proportion of diesel fuel and other petroleum products	5
Figure 2.2	Phase diagram of the system isooctane(A)-NMP(B) -hexyl methyl sulfide(C)	16
Figure 3.1	Cannon Automatic Viscometer (model CAV 4)	21
Figure 3.2	iSL-Automated Flash point (model PMFP 93)	22
Figure 3.3	Oxford X-ray Fluorescence Analyzer (model LAB-X 1000)	24
Figure 3.4	Adsorption Columns	25
Figure 3.5	Colorimeter	28
Figure 4.1	Oxidation reaction with simultaneous extraction	39
Figure 4.2	Effect of hydrogen peroxide as oxidant to colour of high speed diesel	40
Figure 4.3	Examination of the infrared spectra of high speed diesel after oxidation reaction	41
Figure 4.4	Effect of hydrogen peroxide to oxidation reaction	42
Figure 4.5	Oxidation reaction	44
Figure 4.6	Effect of peracetic acid to oxidation reaction	49
Figure 4.7	Model of desulfurization process by oxidation with simultaneous extraction	59

NOMENCLATURE

B = concentration of total oxygenate blending components(% volume) in sample

c = number of components

C = concentration of hydrocarbon type (% volume) on an oxygenate-free basis

C′ = concentration of hydrocarbon type (% volume) on a total sample basis

K = the distribution coefficient (weight fraction)

K^* = the distribution coefficient (mole fraction)

K′ = the distribution coefficient in bancroft coordinates

L = total length of the sample zone(mm.)

L_a = length of the aromatic zone(mm.)

L_o = length of the olefine zone(mm.)

L_s = length of the saturate zone(mm.)

m = the slope of the equilibrium line in bancroft coordinates

S = average valus of two results (% mass.)

x = the weight fraction of solute in the raffinate phase

X = the weight ratio of solute to feed solvent in the raffinate phase

X^* = mole fraction of solute in the raffinate phase

y = the weight fraction of solute in the extract phase

Y = the weight ratio of solute to extraction solvent in the extract phase

Y^* = mole fraction of solute in the extract phase

f = degrees of freedom

ϕ = number of phases

α = the relative separation