

การกำจัดกำมะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และ  
เปอร์ออกซิเอชิคเป็นสารออกซิแคนต์และการสกัดด้วยตัวทำละลาย

นาย ประสิทธิ์ วงศ์ล้ำชา



# ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
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

ศูนย์วิทยบรังษยการ  
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering  
Department of Chemical Engineering

Graduate School  
Chulalongkorn University

Academic Year 1996

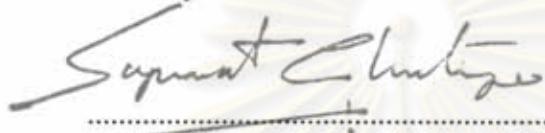
ISBN 974-636-788-9

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

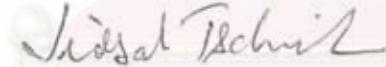
---

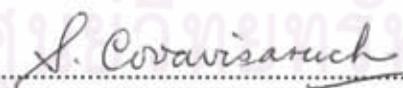
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

  
..... 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)



พิมพ์ดันฉบับทัศน์อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวเพียงแผ่นเดียว

ประสิทธิ์ วงศ์ส่าเข้า: การกำจัดกํามะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และเปอร์ออกซิเอชิดเป็นสารออกซิแคนต์และการสกัดด้วยตัวทำละลาย ( DESULFURIZATION OF HIGH SPEED DIESEL USING HYDROPEROXIDE AND PEROXY ACID AS OXIDANTS AND SOLVENT EXTRACTION )  
อ. ที่ปรึกษา : ดร. เจตศักดิ์ ไชยคุณ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. นพรัตน์ ข่าวัฒน์, 62 หน้า, ISBN 974-636-788-9.

การศึกษานี้ประกอบด้วยการกำจัดกํามะถันของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว โดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกซิเอชิดเป็นสารออกซิแคนต์และการสกัดด้วยตัวทำละลายเมทานอล กระดาษชิคิก แอมโนเนียและเอทานาลามีน ที่อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วในช่วง 0.25 ถึง 4.00 ทำการทดสอบคุณสมบัติและเบริกนิยีนของน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว เช่น ปริมาณกํามะถัน ความหนาแน่น ความหนืด สี จุดไฟ จุดวานไฟ และช่วงอุณหภูมิการกลั่นตัว น้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ใช้ในการศึกษานี้ ได้มาจากการกลั่นน้ำมันระเบองและโรงกลั่นน้ำมันไทยออยล์ที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการกำจัดกํามะถัน

จากการศึกษาดังกล่าวพบว่า ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิแคนต์ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบกํามะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยมีกระดาษชิคิกเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส สารประกอบกํามะถันจะถูกเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของชัลฟอนและชัลฟอกไฮด์ที่มีค่าความเป็นกรดสูงขึ้นกว่าสารประกอบกํามะถัน ทำให้เกิดการข้ายเฟสของสารประกอบกํามะถันจากชั้นของน้ำมันดีเซลหมุนเร็วไปสู่ชั้นของตัวทำละลายกระดาษชิคิกซึ่งเป็นตัวทำละลาย ปริมาณกํามะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วลดลงประมาณ 50 เปอร์เซนต์ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 1 ครั้ง ส่วนที่เหลือจะแยกออกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย ตัวทำละลายเมทานอลจะมีประสิทธิภาพในการสกัดสารชัลฟอนและชัลฟอกไฮด์ออกได้ อัตราส่วนของตัวทำละลายต่อน้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่มากประมาณ 4 ต่อ 1 จึงสามารถลดปริมาณกํามะถันลงให้เหลือเท่ากับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน 3 ครั้ง การลดปริมาณกํามะถันในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วโดยวิธีนี้ จะมีผลให้ปริมาณอะโนมาริติกในน้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีค่าลดลง และค่าจุดไฟสูงขึ้นประมาณ 3 ถึง 9 องศาเซลเซียส ส่วนคุณสมบัติอื่นๆ ไม่เปลี่ยนแปลง

# ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
สาขาวิชา ..... วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา ..... 2539

ลายมือชื่อนิสิต ..... ปรีดา ใจดี  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... 18  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ..... 26 ศ.ร.

พิมพ์ดันฉบับปกด้วยอวิทยานิพนธ์ภาษาไทยในกรอบสีเขียวเพียงแผ่นเดียว

# # C717480 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
KEY WORD: DESULFURIZATION/ HIGH SPEED DIESEL/ OXIDATION/ EXTRACTION  
PRASIT WONGLUMSOM : DESULFURIZATION OF HIGH SPEED DIESEL USING HYDROPEROXIDE AND PEROXY ACID AS OXIDANTS AND SOLVENT EXTRACTION. THESIS ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D. THESIS COADVISOR : 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 distillation 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 efficiently 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  
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี  
2539  
ปีการศึกษา

ลายมือชื่อนักศึกษา *Rat. Uraza*  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Jirdsak Tschekuna*  
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
<b>4. RESULT AND DISCUSSION</b>	
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.

ศูนย์วิทยบรังษยการ  
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 Refinery and Rayong Refinery.....	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 isoctane(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<sub>a</sub> = length of the aromatic zone(mm.)
- L<sub>o</sub> = length of the olefine zone(mm.)
- L<sub>s</sub> = length of the saturate zone(mm.)
- m = the slope of the equilibrium line in bancroft coordinates
- S = average value 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
- ∞ = the relative separation