

การเตรียมคอลอริเนตดพาราฟินจากน้ำมันเตาใส่เบา

นางสาวอารีย์ ศิริพุทธชัยกุล



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ.2538

ISBN 974-631-391-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF CHLORINATED PARAFFINS
FROM LIGHT DISTILLATE

Miss Aree Siriputtichaikul

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974-631-391-6

Thesis title PREPARATION OF CHLORINATED PARAFFINS
FROM LIGHT DISTILLATE
By Miss Aree Siriputtichaikul
Department Petrochemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.

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

Santi Thoongsuwan
.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis committee

Pattaran Prasarakich
.....Chairman
(Associate Professor Pattaran Prasarakich, Ph.D.)

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

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

Supasorn Pattanaargson
.....Member
(Miss Supasorn Pattanaargson, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อารีย์ ศิริพุทธิชัยกุล : การเตรียมคลอรีเนเตดพาราฟินจากน้ำมันเตาไลเบา (PREPARATION OF CHLORINATED PARAFFINS FROM LIGHT DISTILLATE) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.อมร เพชรสม, 89 หน้า. ISBN 974-631-391-6

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์คลอรีเนเตดพาราฟินจากน้ำมันเตาไลเบา และเปลี่ยนเป็นน้ำมันหล่อลื่น กึ่งสังเคราะห์ ก่อนการทำปฏิกิริยาคลอรีนชันน้ำมันเตาไลเบาจะผ่านการกำจัดไฮโดรเจนด้วยเมทิลเอทิลคีโตน ได้น้ำมัน ประมาณ 43.58% โดยน้ำหนักของน้ำมันเตาไลเบา ช่วงอุณหภูมิ 60 ถึง 120°C ไม่มีผลต่อสมบัติของคลอรีเนเตด พาราฟิน และเมื่อปริมาณคลอรีนเพิ่มขึ้น ความหนืดของคลอรีเนเตดพาราฟินก็จะเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจาก คลอรีเนเตดพาราฟินที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีดำ ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้โดยตรง แต่อย่างไรก็ตามสามารถเปลี่ยนคลอรีเนเตดพาราฟินเป็นน้ำมันหล่อลื่นกึ่งสังเคราะห์ได้ โดยปฏิกิริยาการควบแน่น ใช้ลูมินัมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และพบว่าน้ำมันที่เตรียมได้มีสมบัติที่ดีกว่าน้ำมันเตาไลเบาที่ผ่านการกำจัด ไฮโดรเจน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา คณะวิทยาศาสตร์ - โทเลเมด
สาขาวิชา วัสดุศาสตร์
ปีการศึกษา 25๖๕

ลายมือชื่อนิสิต อ. อิศรา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อ. อิศรา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C585025
KEY WORD:

: MAJOR PETROCHEMISTRY

CHLORINATION / CHLORINATED PARAFFIN / LIGHT DISTILLATE

AREE SIRIPUTTICHAIKUL : PREPARATION OF CHLORINATED PARAFFINS

FROM LIGHT DISTILLATE. THESIS ADVISOR : ASS. PROF. AMORN PETSOM,

Ph.D. 89 PP. ISBN 974-631-391-6

In this research, chlorinated paraffins were prepared from light distillate and they were converted to semi-synthetic lubricating oil. Before chlorination, light distillate was dewaxed by methyl ethyl ketone. The yield was 43.58 % by weight of oil. The reaction temperature from 60 to 120 °C had little or no effect on properties of chlorinated products. When the chlorine content of the chlorinated products was increased, the viscosity increased. Chlorinated paraffins from dewaxed oil were dark viscous liquid, thus they couldn't be used for direct applications. However, it can be converted to semi-synthetic lubricating oil by self-condensation in the presence of anhydrous aluminum chloride and their properties were better than those of dewaxed oil.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ - ภาควิชาเคมี.....

สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์.....

ปีการศึกษา..... 2534.....

ลายมือชื่อนิสิต..... อรศรี อธิษฐาน.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ดร. มอญ.....

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



ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deepest gratitude to her advisors, Assistant Professor Dr. Amorn Petsom and Associate Professor Dr. Sophon Roengsamran for their generous guidance, understanding and encouragement throughout the course of this research.

The author is also grateful to Dr. Tawan Chuenchom and Fang Oil Refinery for supporting the light distillate and Thai Plastic and Chemical Co., Ltd for supporting chlorinated paraffins. The special thanks are due to the Petroleum Authority of Thailand for their help in determining properties of lubricating oil. The author would like to express her inmost gratitude to her parents for being understanding, heartening and supporting through her study.

Ultimately, the author wishes to thank the thesis committee for their helpful suggestion. Thanks are also due to everyone who contributed suggestions and supported her to accomplish this thesis.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xii
ABBREVIATIONS.....	xiii
CHAPTER I	INTRODUCTION
CHAPTER II	THEORETICAL CONSIDERATIONS
2.1 Chlorinated paraffins.....	4
2.1.1 Introduction.....	4
2.1.2 Manufacture.....	5
2.1.3 Research Works.....	8
2.1.4 Physical and Chemical Properties.....	10
2.1.5 Applications.....	14
2.2 Reactions and Mechanisms.....	19
2.2.1 Substitution Chlorination.....	19
2.2.2 Friedel- Crafts Alkylation.....	21
2.2.3 Hydrogenation.....	23
2.3 Crude Oil.....	23
2.3.1 Appearance and Composition.....	23
2.3.2 Types of Crude Oil.....	26
2.3.3 Refining.....	28
2.3.4 Fang Oil Refinery.....	30
2.4 Lubricating Base Oil.....	31
2.4.1 Sources.....	31
2.4.2 Composition.....	32

2.4.3 Properties.....	33
2.4.4 Property and Structure Relationship.....	38
2.4.5 The Basic Function of Lubricant.....	40

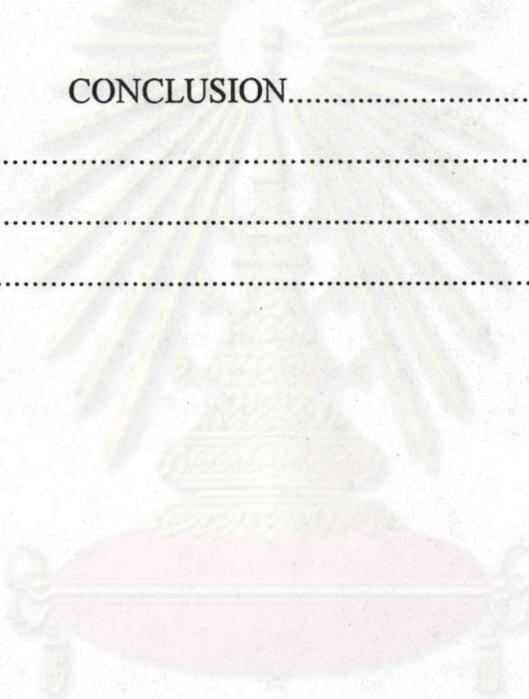
CHAPTER III EXPERIMENTAL

3.1 Apparatus and Chemicals.....	43
3.1.1 Chemicals.....	43
3.1.2 Apparatus.....	44
3.2 Procedure.....	46
3.2.1 Dewaxing of Light Distillate by Metyl Ethyl Ketone.....	46
3.2.2 Determination of the Physical and Chemical Properties of Dewaxed Oil	46
3.2.3 Chlorination of Paraffin Oil and Dewaxed Oil.....	48
3.2.4 Alkylation of Chlorinated Paraffins with Toluene.....	49
3.2.5 Determination of the Physical and Chemical Properties .of Alkylating Products.....	50
3.2.6 Self-condensation of Chlorinated Paraffins with Anhydrous Aluminum Chloride.....	51
3.2.7 Determination of the Physical and Chemical Properties of Self-condensed Products.....	51
3.2.8 Hydrogenation.....	51
3.2.9 Determination of the Physical and Chemical Properties of Hydrogenated Products.....	52

CHAPTER IV RESULT AND DISCUSSION

4.1 Dewaxing of Light Distillate.....	54
4.2 Chlorination of Paraffin Oil and Dewaxed Oil.....	56

4.3	Converting Chlorinated Paraffins to Semi-synthetic Lubricating Oil.....	61
4.3.1	Chlorinated Paraffins from TPC.....	61
4.3.2	Chlorinated Paraffins from Dewaxed Oil.....	65
CHAPTER V	CONCLUSION.....	68
REFERENCES.....		70
APPENDIX.....		73
VITA.....		89



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Physical properties of selected chlorinated paraffins.....	12
2.2	General properties of crude oils.....	26
2.3	Lubricating oil properties of some typical hydrocarbon structure.....	39
4.1	The physical and chemical properties of dewaxed oil.....	55
4.2	The effect of reaction temperature on properties of chlorinated products.....	56
4.3	The effect of reaction time on properties of chlorinated products from paraffin oil.....	58
4.4	The effect of reaction time on properties of chlorinated products from dewaxed oil	59
4.5	The physical properties of the prepared oil from two methods.....	62
4.6	The physical properties of oils from self-condensation after hydrogenation.....	64
4.7	The physical and chemical properties of dewaxed oil and prepared lubricating oil.....	66

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Chlorinated paraffins preparation in laboratory.....	6
2.2 The commercial production of chlorinated paraffins.....	7
2.3 Viscosity of chlorinated paraffins.....	11
2.4 Volatility of chlorinated paraffins.....	11
2.5 Typical hydrogenation reaction.....	24
2.6 Example of hydrocarbon.....	26
2.7 Crude oil distillation unit.....	28
2.8 Concept of dynamic viscosity.....	41
3.1 Apparatus for chlorination.....	45
3.2 Apparatus for alkylation	45
4.1 The effect of reaction temperature on properties of chlorinated products.....	57
4.2 The effect of reaction time on properties of chlorinated products from paraffin oil.....	59
4.3 The effect of reaction time on properties of chlorinated products from dewaxed oil.....	60
A1 The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of dewaxed oil.....	74
A2 The GC-MS chromatogram of dewaxed oil.....	75
A3 The thermogram of dewaxed oil.....	76
A4 The mass spectrum of nonadecane.....	77
A5 The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of paraffin oil before chlorination.....	78
A6 The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of paraffin oil after chlorination.....	79

A7	The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of chlorinated paraffins from TPC.....	80
A8	The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of chlorinated paraffins from alkylation of toluene.....	81
A9	The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of chlorinated paraffins from self-condensation.....	82
A10	The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of oil from alkylation after hydrogenation	83
A11	The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of oil from self-condensation after hydrogenation.....	84
A12	The ^{13}C -NMR (CDCl_3) spectrum of prepared oil from self-condensation.....	85
A13	The GC-MS chromatogram of the finished oil from self-condensation.....	86
A14	The thermogram of the finished oil from self-condensation.....	87
A15	The GC-MS chromatogram compared between dewaxed oil and the finished oil from self-condensation.....	88

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBRIVIATIONS

°C	=	Celsius degree
VI	=	Viscosity index
cSt	=	Centistoke unit
TGA	=	Thermogravimetric Analyzer
%C _p	=	Percent of paraffinic carbon
%C _n	=	Percent of naphthenic carbon
%C _a	=	Percent of aromatic carbon
lb/hrs	=	Pound per hours
ppm	=	part per million
psi	=	Pound per square inch

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย