

การผลิตน้ำมันขาวจากน้ำมันเตาไสเบ้า



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชาปฏิรูปเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-631-571-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PRODUCTION OF WHITE OIL FROM LIGHT DISTILLATE

Mr. Thumnoon Nhujak

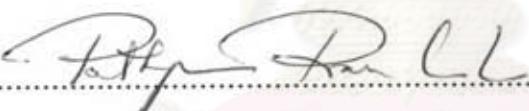
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1995
ISBN 974-631-571-4

Thesis title PRODUCTION OF WHITE OIL FROM LIGHT DISTILLATE
By Mr. Thumnoon Nhujak
Department Petrochemistry
Thesis Advisor Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.
Ratanavalee In-Ochanon

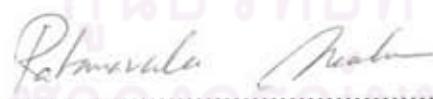
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

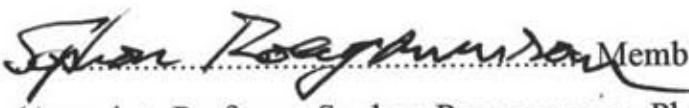

..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Sunti Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee


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


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


..... Thesis Co-advisor
(Mrs. Ratanavalee In-Ochanon)


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


..... Member
(Assistant Professor Preecha Lertpratchya, Ph.D.)

พิมพ์ดันฉบับบทด้วยอวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ธรรมนูญ หนังสือ : การผลิตน้ำมันขาวจากน้ำมันเตาใส่เบ้า (PRODUCTION OF WHITE OIL FROM LIGHT DISTILLATE) อ.ที่ปรึกษา : พศ.ตร. อmorph เพชรสม, อ.ที่ปรึกษาร่วม คุณรัตนวรรธี อินโوخานนท์, 134 หน้า. ISBN 974-631-571-4

น้ำมันเตาใส่เบ้าจากโรงกลั่นฝ่ายหลังจากที่ผ่านการกำจัดไขออยด์เมทิลเอธิลค์โคนแล้ว สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดีบล้อหัวรับการผลิตน้ำมันขาวได้โดยใช้กระบวนการบ้าบัดด้วยไฮโดรเจน ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการกำจัดกำมะถันและขั้นตอนไฮโดรเจนเชื้อ ในการกำจัดกำมะถันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทันทัน ต่อกำมะถัน ซึ่งประกอบด้วย นิกเกิล 5% โคบอล์ฟ 5% และโมลิบดีนัม 10% โดยนำหันก บนตัวรองรับอุ่นมา สภาวะที่เหมาะสม คือ การกำจัดกำมะถัน 2 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 350°C ภายใต้ความดันของไฮโดรเจน 600 Psig และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากัน 5% โดยนำหันกของน้ำมัน เป็นเวลาครั้งละ 3 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำมันที่ได้ในช่วง ควบจุดเดือด 330°C - 450°C มาผ่านขั้นตอนไฮโดรเจนเชื้อ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยแพลทินัม 0.3% โดยนำหันก บนตัวรองรับอุ่นมา สภาวะที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอนนี้ คือ ไฮโดรเจนเชื้อ 4 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 300°C และสภาวะอื่นๆ เช่นเดียวกับการขั้นตอนการกำจัดกำมะถัน น้ำมันขาวที่ผลิตได้จากการมีนีน์ ใส ไม่มีสี มีกลิ่น เเล็กน้อย ผ่านการทดสอบการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตและสมบัติอื่นๆ ของน้ำมันขาวเกรดธรรมชาติ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิเคราะห์ - โพลิเมอร์
สาขาวิชา วิเคราะห์
ปั๊การศึกษา มนต์

ลายมือชื่อนักศึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C585175

PETROCHEMISTRY

KEY WORD: MAJOR : WHITE OIL / LIGHT DISTILLATE / PRODUCTION / HYDROTREATMENT

THUMNOON NHUJAK : PRODUCTION OF WHITE OIL FROM LIGHT DISTILLATE.

THESIS ADVISOR : ASSIS. PROF. AMORN PETSON, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR :

Mrs. RATANAVALEE IN-OCHANON 134 pp. ISBN 974-631571-4

Light distillate from Fang Refinery, after dewaxing by methyl ethyl ketone, could be used as a raw material for white oil production by hydrotreating process in two stages: hydrodesulfurization and hydrogenation. In the hydrodesulfurization stage, a sulfur-resistant catalyst comprising 5% by weight of nickel, 5% by weight of cobalt and 10% by weight of molybdenum, supported on alumina was employed. The optimum condition for this stage was double hydrodesulfurization at temperature of 350°C under hydrogen pressure of 600 Psig and catalyst concentration of 5% by weight of oil for 3 hours for each step. In the hydrogenation stage, the resulting oil with a boiling range of 330°C to 450°C was hydrogenated in the presence of a catalyst containing 0.3% by weight of platinum supported on alumina. The optimum condition for this stage was hydrogenation for four times at temperature of 300°C and other conditions were the same as in the hydrodesulfurization stage. The white oil from this process was transparent, colorless, and almost odorless. It passed UV absorption and other requirements for technical grade white oil.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ปั๊มน้ำและปั๊มไนโตรเจน

ลายมือชื่อนิสิต

พงษ์ พงษ์

สาขาวิชา ปั๊มน้ำและปั๊มไนโตรเจน

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

พ.ศ. ๒๕๖๗

ปีการศึกษา ๒๕๖๗

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

พ.ศ. ๒๕๖๗



ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to express deepest gratitude to his advisor, Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for his helpful advice and encouragement throughout the research. Special thankfulness is also offered to his co-advisor, Mrs. Ratanavalee In-ochanon for her incessant advice and understanding and Associate Professor Sophon Roengsumran for his unfailing guidance and helpfulness. I wish to thank Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich and Assistant Professor Dr. Preecha Lertpratchya for their helps and valuable suggestion, discussion and comment. The special thanks are due to Dr.Tawan Chuenchom and Fang oil refinery for providing light distillate, Shell Thailand Co. ,Ltd. for providing Shell Resilla white oil and United Catalyst Co., Ltd. for providing catalysts. His sincere thanks are offered to The Petroleum Authority of Thailand for their help in testing the properties of oils.

The financial assistance for the research from National Science and Technology Department Agency are gratefully acknowledged.

Ultimately, the author would like to express his inmost gratitude to his parent for being understanding and heartening. Thanks one also due to everyone who has contribute suggestion and support during this research.

คุณวายทธิพยากรณ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	IV
ABSTRACT IN ENGLISH.....	V
ACKNOWLEDGMENTS.....	VI
LIST OF TABLES.....	IX
LIST OF FIGURES.....	X
ABBREVIATIONS.....	XIV
 CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II THEORETICAL CONSIDERATIONS.....	3
White Oil.....	3
1. Classification and Specification.....	3
2. Application.....	5
3. Properties.....	5
4. Processing.....	9
Crude Oil.....	11
1. Origin.....	11
2. Appearance and Composition.....	12
3. Refining Process.....	15
4. Fang Refinery.....	18

	Page
Hydrotreating Process.....	19
1. Hydrodesulfurization Stage.....	20
2. Hydrogenation Stage.....	27
3. Conditions of Hydrotreating Process.....	32
III EXPERIMENTAL.....	33
Materials.....	33
Apparatus and Instruments.....	34
Procedure.....	38
1. Dewaxing Process.....	38
2. Determination of Properties of Dewaxed Oil.....	39
3. Measuring Pore Volume of Alumina Support.....	40
4. Preparation of Catalysts.....	41
5. Hydrodesulfurization Stage.....	42
6. Hydrogenation Stage.....	47
IV RESULTS AND DISCUSSION.....	51
Dewaxing Process.....	51
Hydrodesulfurization Stage.....	55
Hydrogenation Stage.....	77
V CONCLUSION.....	89
REFERENCES.....	91
APPENDIX.....	94
VITA.....	120

LIST OF TABLES

TABLES	Page
2.1 Specifications of white oils.....	4
3.1 The approximate amount of components in C20-7-06 and T-2563 catalysts.....	34
3.2 Specifications of Shell Risella White Oil.....	34
4.1 The Properties of Fang light distillate and dewaxed oil.....	52
4.2 The straight chain alkanes in light distillate and dewaxed oil	53
4.3 The properties of hydrodesulfurized oils at various catalysts.....	56
4.4 The properties of hydrodesulfurized oils at various reaction temperatures.....	60
4.5 The properties of hydrodesulfurized oils at various hydrogen pressures.....	63
4.6 The properties of hydrodesulfurized oils at various catalyst concentrations.....	66
4.7 The properties of hydrodesulfurized oils at various reaction times.....	69
4.8 The properties of the second hydrodesulfurized oils at various reaction times.....	72
4.9 The properties of dewaxed oil and hydrodesulfurized oil.....	75
4.10 The properties of hydrogenated oils at various reaction temperatures.....	79
4.11 The properties of hydrogenated oils at various reaction times	82
4.12 The properties of hydrogenated oils at multiple hydrogenation:.....	85
4.13 The properties of dewaxed oil, hydrodesulfurized oil and white oil.....	88

LIST OF FIGURES

FIGURES	Page
2.1 Process for production of white oil.....	9
2.2 Typical organic compounds in crude oil.....	13
2.3 Crude distillation unit.....	17
2.4 The types of reaction in hydrotreating process.....	19
2.5 Hydrodesulfurization reaction.....	21
2.6 Flow diagram of the overall mechanism of hydrodesulfurization.....	27
2.7 Hydrogenation of aromatic compounds.....	28
2.8 Mechanism of hydrogenation reaction.....	31
3.1 Floor stand reaction.....	36
3.2 Reactor fitting.....	37
4.1 The percentages of wax and dewaxed oil from dewaxing process.....	51
4.2 Effect of catalyst type on sulfur content of hydrodesulfurized oil.....	57
4.3 Effect of catalyst type on color of hydrodesulfurized oil.....	57
4.4 Effect of catalyst type on percent yield of hydrodesulfurized oil.....	58
4.5 Effect of reaction temperature on sulfur content of hydrodesulfurized oil.....	60
4.6 Effect of reaction temperature on color of hydrodesulfurized oil.....	61
4.7 Effect of reaction temperature on percent yield of hydrodesulfurized oil..	61
4.8 Effect of hydrogen pressure on sulfur content of hydrodesulfurized oil.....	64
4.9 Effect of hydrogen pressure on color of hydrodesulfurized oil.....	64

	Page
4.10 Effect of hydrogen pressure on percent yield of hydrodesulfurized oil.....	65
4.11 Effect of catalyst concentration on sulfur content of hydrodesulfurized oil.....	67
4.12 Effect of catalyst concentration on color of hydrodesulfurized oil.....	67
4.13 Effect of catalyst concentration on percent yield of hydrodesulfurized oil.....	68
4.14 Effect of reaction time on sulfur content of hydrodesulfurized oil.....	70
4.15 Effect of reaction time on color of hydrodesulfurized oil.....	70
4.16 Effect of reaction time on percent yield of hydrodesulfurized oil.....	71
4.17 Effect of double hydrodesulfurization at various reaction times on sulfur content of the second hydrodesulfurized oil.....	73
4.18 Effect of the twice hydrodesulfurization at various reaction times on color of the second hydrodesulfurized oil.....	73
4.19 Effect of the reaction temperature on UV absorption of DMSO extract of hydrogenated oil.....	80
4.20 Effect of the reaction temperature on direct UV absorptivity of hydrogenated oil in iso-octane.....	80
4.21 Effect of the reaction time on UV absorption of DMSO extract of hydrogenated oil.....	83
4.22 Effect of reaction time on direct absorptivity of hydrogenated oil in iso-octane.....	83
4.23 Effect of multiple hydrogenation on UV absorption of DMSO extract of hydrogenated oil.....	86
4.24 Effect of multiple hydrogenation on direct absorptivity of hydrogenated oil in iso-octane.....	86
A1 ^{13}C -NMR spectrum of dewaxed oil.....	95

	Page
A2 GC-MS chromatograms of	a) Straight chain alkanes
b) Fang light distillate	c) Dewaxed oil.....
	96
A3 UV spectra of	a) dewaxed oil in iso-octane
b) DMSO extract of dewaxed oil.....	97
A4 GC-MS chromatograms of hydrodesulfurized oils at various	
catalysts types	98
A5 GC-MS chromatograms of hydrodesulfurized oils at various	
reaction temperatures.....	99
A6 GC-MS chromatograms of hydrodesulfurized oils at various	
hydrogen pressures.....	100
A7 GC-MS chromatograms of hydrodesulfurized oils at various	
catalyst concentrations (by weight of oil)	101
A8 GC-MS chromatograms of hydrodesulfurized oils at various	
reaction times.....	102
A9 GC-MS chromatograms of the second hydrodesulfurized oils	
a) before distillation b) a boiling range below 330°C	
c) a boiling range of 330 to 450°C	103
A10 ^{13}C -NMR spectrum of the second hydrodesulfurized oil	
(330 to 450°C).....	104
A11 UV spectra of DMSO extracts of	a) dewaxed oil
b) the second hydrodesulfurized oil (330 to 450°C).....	105
A12 UV spectra of oils in iso-octane	a) dewaxed oil
b) the second hydrodesulfurized oil (330 to 450°C).....	105
A13 UV spectra of DMSO extracts of hydrogenated oils (330 to 450°C)	
at Various reaction temperatures.....	106

A14 UV spectra of hydrogenated oils (330 to 450°C) in iso-octane at various reaction temperatures.....	106
A15 UV spectra of DMSO extracts of hydrogenated oils (330 to 450°C) at various reaction times.....	107
A16 UV spectra of hydrogenated oils (330 to 450°C) in iso-octane at various reaction times.....	107
A17 UV spectra of DMSO extracts of hydrogenated oils (330 to 450°C) at multiple hydrogenation.....	108
A18 UV spectra of hydrogenated oils (330 to 450°C) in iso-octane at multiple hydrogenation.....	108
A19 ^{13}C -NMR spectrum of technical white oil.....	109
A20 ^{13}C -NMR spectrum of Shell Risella white oil 15.....	110
A21 GC-MS chromatograms of a) technical white oil.....	111
b) Shell Risella white oil 15	
A22 UV spectra of DMSO extracts of a) technical white oil b) Shell Risella white oil 15	112
A23 UV spectra of oils a) technical white oil in iso-octane b) Shell Risella white oil 15 in iso-octane	112
A24 UV spectra of monoaromatic compounds.....	113
A25 UV spectra of diaromatic compounds.....	114
A26 UV spectra of polyaromatic compounds.....	116
A27 UV spectra of heterocyclic aromatic compounds with many nitrogen atoms in a molecule.....	118
A28 Photographs of a) Light distillate b) Dewaxed oil c) hydrodesulfurized oil d) white oil e) light oil f) Shell Risella white oil	119

ABBREVIATIONS

$^{\circ}\text{C}$	=	Celsius Degree
$^{\circ}\text{F}$	=	Fahrenheit Degree
cSt	=	Centistoke Unit
Psig	=	pound per square inch gage
rpm	=	round per minute
ppm	=	part per million
%wt	=	percent by weight
%Ca	=	percent by mole carbon atom of aromatic carbon
%Cp	=	percent by mole carbon atom of paraffinic carbon
%Cn	=	percent by mole carbon atom of naphthenic carbon
MEK	=	methyl ethyl ketone
DMSO	=	dimethyl sulfoxide
HDS oil	=	hydrodesulfurized oil
UV	=	ultraviolet
min.	=	minimum value
max.	=	maximum value

**ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**