การเกิดน้ำมันเหลืองที่หน่วยกำจัดแก๊สกรดในโรงงานเอทิลีน

นายประกิต ปิยะอัศวจินดา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-334-978-2

ลิขสิทธิ์ของ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19107316

YELLOW OIL FORMATION AT ACID GAS REMOVAL UNIT IN ETHYLENE PLANT

Mr. Prakit Piya-asawajinda

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

Academic Year 1999

ISBN 974-334-978-2

Thesis Tittle	**Yellow Oil Formation at Acid Gas Removal Unit in Ethylene Plant**
By	**Mr.Prakit Piya-asawajinda**
Department	**Petrochemistry and Polymer Science**
Thesis Advisor	**Associate Professor Supawan Tantayanon,Ph.D.**
Thesis co-Advisor	**Professor Pramote Chaiyavech,Ph.D.**

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

.....**Dean of Faculty of Science**

(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis committee

.....**Chairman**

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... **Thesis Advisor**

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... **Thesis Co-advisor**

(Professor Pramote Chaiyavech, Ph.D.)

..... **Member**

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D)

ประกิด ปิยะอัศวจินดา : การเกิดน้ำมันเหลืองที่หน่วยกำจัดแก๊สกรดในโรงงานเอทิลีน
(YELLOW OIL FORMATION AT ACID GAS REMOVAL UNIT IN ETHYLENE PLANT)
อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศุภวรรณ ดันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ปราโมทย์ ไชยเวช ; 61 หน้า.
ISBN 974-334-978-2

การศึกษาการเกิดน้ำมันเหลืองที่หน่วยกำจัดแก๊สกรด หน่วยกำจัดแก๊สกรดเป็นหน่วยหนึ่งในกระบวนการผลิตเอทิลีน มีหน้าที่กำจัดแก๊สกรดออกจากแก๊สเอทิลีน ซึ่งกระบวนการนี้ได้เกิดพอลิเมอร์ของกลุ่มคาร์บอนิลขึ้นเรียกว่า น้ำมันเหลือง โดยส่วนที่ 1 ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงปัจจัยที่ทำให้เกิดการก่อตัวของน้ำมันเหลือง ซึ่งได้ศึกษาปัจจัยของแก๊สอ๊อกซิเจนต่อการเกิดน้ำมันเหลือง โดยการใช้อะซิตัลดีไฮด์เป็นตัวแทนของกลุ่มคาร์บอนิลในสารละลายโซดาไฟ และให้อากาศผ่านลงไปในสารละลาย เทียบกับการผ่านแก๊สไนโตรเจนลงไปในสารละลาย ผลการศึกษาไม่พบว่ามีความแตกต่างของทั้งสองการทดลอง คือทั้งสองการทดลองเกิดพอลิเมอร์ของกลุ่มคาร์บอนิลขึ้นเหมือนกัน และได้ศึกษาปัจจัยของอุณหภูมิต่อการเกิดน้ำมันเหลือง โดยทำปฏิกิริยาในอ่างควบคุมความร้อน ณ. อุณหภูมิ 25, 50 และ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้อุปกรณ์ชุดกรอง กรองพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นแล้วนำไปอบไล่ความชื้นและชั่งน้ำน้ำหนักปริมาณพอลิเมอร์ ผลการศึกษาพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปริมาณของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ได้ศึกษาปัจจัยของสารละลายเหล็กต่อการเกิดน้ำมันเหลือง โดยใช้สารละลายเหล็ก ณ.ความเข้มข้นต่างๆกัน ทำปฏิกิริยากับอะซิตัลดีไฮด์ในสารละลายโซดาไฟ จากการวิจัยพบว่าปริมาณสารละลายเหล็ก ณ.ความเข้มข้นต่างๆกัน ไม่มีผลต่อการต่อการเกิดน้ำมันเหลือง

ส่วนที่ 2 ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงตัวยับยั้งการเกิดน้ำมันเหลือง กล่าวคือตัวยับยั้ง ไฮดราซีน และไฮดรอกซีลามีน ซึ่งเป็นสารเคมีที่มีกลุ่มของเอมีนเป็นองค์ประกอบโดยการทำปฏิกิริยาเทียบกันระหว่างปฏิกิริยาที่มีตัวยับยั้ง และปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวยับยั้ง ณ. อุณหภูมิ 25 และ 50 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาไม่มีการเกิดพอลิเมอร์ของกลุ่มคาร์บอนิลขึ้นเลย เมื่อปริมาณโดยโมลของตัวยับยั้งที่ใช้มากกว่าปริมาณโดยโมลของอะซิตัลดีไฮด์ โดยใช้เครื่อง ยูวี สเปคโตโฟโตมิเตอร์ในการตรวจวัดปริมาณของพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงสามารถนำสารเคมีนี้มาใช้ในการยับยั้งการเกิดน้ำมันเหลืองได้

ส่วนที่ 3 ของงานวิจัยได้ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโซดาไฟในสารละลายต่อการเกิดน้ำมันเหลือง ผลงานวิจัยพบว่าปริมาณโซดาไฟในสารละลายไม่มีผลต่อการเกิดน้ำมันเหลือง แต่ปริมาณน้ำมันเหลืองที่เกิดขึ้นจะผันแปรโดยตรงกับปริมาณของ อะซิตัลดีไฮด์

ภาควิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต _____
สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____
ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

4073414323 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD : YELLOW OIL / RED OIL / CARBONYL POLYMERIZATION
/OLDOLCONDENSATION
PRAKIT PIYA-ASAWAJINDA: YELLOW OIL FORMATION AT ACID GAS REMOVAL UNIT IN ETHYLENE PLANT. THESIS ADVISOR: ASSO. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D. THESIS CO-ADISOR: PROF. PRAMOTE CHAIYAVECH, Ph.D. 61 pp. ISBN 974-334-978-2

The acid gas removal unit is a process unit of ethylene plant that employs caustic scrubbing technique to remove acid gases from the cracked gas stream. This process produces carbonyl polymer commonly called yellow oil. The first part of this thesis studied impacts of 3 factors, which are suspected to influence the yellow oil formation. Oxygen is one factor that was studied by passing air through mixtures of acetaldehyde and caustic solution. Measure the amount of polymer formed by weighing the polymer solids. Repeat the test but passing nitrogen instead of air and compare the results. The two tests gave the same result. Temperature is the second factor that was studied by varying the temperature of reaction mixture of acetaldehyde and caustic solution on the water bath. Measure the amount of polymer formed by weighing the polymer solids. It was found that the amount of polymer solids increased with temperature. The third factor studied is the presence of iron solution in the system. Iron solution was added to mixtures of acetaldehyde and caustic solution to obtain 10-100 ppm iron in solution. After the reaction, polymer solid was filtered through micro filter and weighted. The result showed no impact of iron solution on the amount of polymer formed.

The second part of this study involved the use of inhibitor to reduce yellow oil formation. inhibitors used in the study are hydrazine and hydroxylamine hydrochloride. Both chemicals have amine group that can react with carbonyl group. The test results showed that when the molar concentration of inhibitor was greater than the molecular concentration of acetaldehyde in the reaction solution no polymer was formed, indicating the effectiveness of the inhibitor in preventing yellow oil formation. The third part of the study investigated the effect of caustic soda concentration on the yellow oil formation. The test results indicated no impact of caustic soda solution on the yellow oil formation. The amount of yellow oil varied directly with the quantity of acetaldehyde in the system.

ภาควิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ประกิต ปิยะอัสวาชินดา
สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศุภวรรณ ตันตยานนท์
ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ประเมศ ชัยเวช

ACKNOWLEDGMENT

With the assistance of many valuable people, this research work and thesis are finally completed. I would like to express gratitude towards my advisor and my co-advisor, Associate Professor Supawan Tantayanon and Dr.Pramote Chaiyavech, who have given me advice during the course of this research. Furthermore, I would like to thank all members of my thesis committee, Professor Pattarapan Prasassarakich and Assistant Professor Warinthorn Chavasiri who have kindly given their valuable time to comment on my thesis. And my sincere thanks are also extended to National Petrochemical Public Company Limited (NPC) for its supply of materials and the incomparable help on the use of the company's excellent testing equipment. The last, I thank all members of my family and NPC-laboratory staff for their full support and encouragement.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (in Thai) iv

ABSTRACT (in English) v

ACKNOWLEDGMENT vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

1.1 Cracking process 1

1.2 Pyrolysis of gases 2

1.3 Yellow oil problem 5

1.4 The objective of the research 8

1.5 Scope of research 8

II THEORY AND LITERATURE REVIEW 9

2.1 Mechanisms of carbonyl formation 9

2.2 Mechanisms of aldol condensation 10

2.3 Reaction of carbonyl compound with hydroxide 11

2.4 Literature reviews 13

CHAPTER PAGE

III EXPERIMENTAL SECTION 18

3.1 Materials 18
3.1.1 Acetaldehyde..... 18
3.1.2 Sodium hydroxide..... 18
3.1.3 Standard iron solution 18
3.1.4 Hydroxylamine hydrochloride..... 18
3.1.5 Hydrazine hydrate..... 19
3.1.6 Hydrochloric acid 19
3.1.7 Instrument air..... 19
3.1.8 Nitrogen gas..... 19
3.2 Instruments and Apparatus..... 20
3.3 Study of aldol condensation reaction
3.3.1 Effect of oxygen..... 21
3.3.2 Effect of temperature..... 23
3.3.3 Effect of iron solution..... 23
3.4 Impact of inhibitor on yellow oil formation..... 24
3.4.1 Hydrazine solution..... 24
3.4.2 Hydroxylamine hydrochloride solution..... 25
3.5 Impact of caustic soda and the amount of
acetaldehyde on yellow oil formation..... 26

CHAPTER PAGE

IV RESULTS AND DISCUSSION 27

4.1 Aldol condensation reaction (yellow oil formation)..... 27
4.1.1 Effect of oxygen 27
4.1.2 Effect of temperature..... 29
4.1.3 Effect of iron solution 31
4.2 Impact of inhibitor on yellow oil formation 33
4.2.1 Hydrazine solution 33
4.2.2 Hydroxylamine hydrochloride 34
4.3 Impact of caustic soda and the amount of acetaldehyde on the yellow oil formation..... 43

V CONCLUSION AND SUGGESTION 48

5.1 Conclusion 48
5.2 Suggestion for further study 48

REFERENCES 50
APPENDIX..... 52
BIOGRAPHY..... 61

LIST OF TABLES

TABLE PAGE **PAGE**

1.1 Gas composition in cracked gas 4

4.1 Result of oxygen effect 28

4.2 Amount of solid on temperature effect 30

4.3 Iron solution effect at 25°C and 50°C 31

4.4 Impact of inhibitor: hydrazine and hydroxylamine at 25°C 35

4.5 Impact of inhibitor: hydrazine and hydroxylamine at 50°C 35

4.6 Amount of solid at 1, 5, 10% wt. caustic soda 44

A1 Result of temperature effect amount of solid 55

A2 Result of iron solution effect before washing with acid 56

A3 Result of iron solution effect after washing with acid 56

A4 Result of raw data before washing with acid at 25°C 57

A5 Result of raw data before washing with acid at 50°C 58

A6 Result of raw data after washing with acid at 25°C 59

A7 Result of raw data after washing with acid at 50°C 60

LISTS OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Caustic tower diagram	7
2.1 Aldol condensation reaction	12
3.1 Equipment for oxygen effect testing	22
4.1 The temperature effect on solid formation	30
4.2 Iron solution effect (before and after washing with acid)	32
4.3 Reaction of hydrazine and acetaldehyde	33
4.4 Reaction of hydroxylamine and acetaldehyde	34
4.5 UV spectra of mixture of acetaldehyde in caustic solution and the presence of hydrazine reaction 25°C	38
4.6 UV spectra of mixture of acetaldehyde in caustic solution and the presence of hydrazine reaction 50°C	39
4.7 UV spectra of mixture of acetaldehyde in caustic solution and the presence of hydroxylamine reaction at 25°C	40
4.8 UV spectra of mixture of acetaldehyde in caustic solution and the presence of hydroxylamine reaction at 50°C	41
4.9 UV spectra of yellow oil dissolved in caustic solution	42
4.10 The acetaldehyde at 1% wt. caustic solution at temperature 25°C and 50°C	44
4.11 The acetaldehyde at 5% wt. caustic solution at temperature 25°C and 50°C	45
4.12 The acetaldehyde at 10% wt. caustic solution at temperature 25°C and 50°C	46