PURIFICATION OF PHET WAX USING CRYSTALLIZATION AND SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE EXTRACTION

Mr. Sanyapong Rangsansvasti

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2007

Thesis Title:	Purification of Phet Wax Using Crystallization and Supercritical Carbon Dioxide Extraction
By:	Sanyapong Rangsansvasti
Program:	Petroleum Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Chintana Saiwan
	Dr. Thammanoon Sreethawong
	Assoc. Prof. Somkiat Ngamprasertsith
	Dr. Emmanuel Behar

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Chintana Saiwan .....

(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

K. Bunyakiat .....

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Somkiat Ngamprasertsith .....

(Assoc. Prof. Somkiat Ngamprasertsith)

T. Sreethawong .....

(Dr. Thammanoon Sreethawong)

.....

(Dr. Emmanuel Behar)

Somporn R. .....

(Mr. Somporn Rassadanukul)

ABSTRACT

473011063: Petroleum Technology Program
Sanyapong Rangsansvasti: Purification of Phet Wax Using Crystallization and Supercritical Carbon Dioxide Extraction
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan , Dr. Thammanoon Sreethawong, Assoc. Prof. Somkiat Ngamprasertsith, and Dr. Emmanuel Behar 68 pp.
Keywords: Paraffin Wax/ Crystallization/ Supercritical Fluid CO_2 Extraction / Simulation Distillation Gas Chromatograph

Wax deposition problems found during crude oil production transportation can cost millions of dollars a year. In Thailand, the wax deposition in transportation wagons is removed and then disposed of, and the company loses the opportunity to profit from the wax. To enable value addition to the wax, separating and de-oiling it using several processes can be done. The sludge wax was first characterized by simulation distillation gas chromatograph (SimDist-GC). Then, crystallization and supercritical fluid CO_2 extraction methods were investigated to separate and purify the wax. Toluene, methyl ethyl ketone (MEK), and a toluene/MEK mixture were used as solvents and the effects of solvent type, solvent amount (solvent to wax ratio), and solvent composition (MEK to toluene ratio) on the crystallization, as well as important extraction parameters, such as pressure, extraction time, and CO_2 flow rate in the supercritical fluid CO_2 extraction, were also investigated. The results showed that a purified wax obtained by using crystallization with the mixed solvent in a ratio of 1:1 had the highest purity (over 98%), while those obtained from the supercritical fluid CO_2 extraction had lower purity (over 95%). Supercritical fluid CO_2 extraction, however, appeared to be an attractive option for purification of wax without the use of a liquid-based solvent.

บทคัดย่อ

ศัลยพงษ์ รังสรรค์สวัสดิ์ : การทำไขจากแหล่งน้ำมันดิบเพชรให้บริสุทธิ์โดยวิธีการตกผลึกไข และการสกัดด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤต (Purification of Phet Wax Using Crystallization and Supercritical Carbon dioxide Extraction) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ์, ดร. ธรรมนูญ ศรีทะวงศ์, รศ. ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, และ ดร. เอ็มมานูเอล เบฮาร์ 68 หน้า

ปัญหาการสะสมตัวของไขน้ำมันดิบซึ่งเกิดขึ้นส่วนใหญ่ระหว่างการขนส่ง ก่อให้เกิดผลเสียคิดเป็นมูลค่าหลายล้านเหรียญสหรัฐต่อปี สำหรับประเทศไทย ไขที่เกิดขึ้นในระหว่างการขนส่งจะถูกกำจัดออกจากตู้ขนส่งและนำไปกำจัดทิ้ง ซึ่งทำให้บริษัทสูญเสียโอกาสในการใช้ประโยชน์จากไขในส่วนนี้ การเพิ่มมูลค่าให้แก่ไขสามารถทำได้หลายกระบวนการ งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่กระบวนการแยกไขโดยทำไขให้บริสุทธิ์ด้วยการกำจัดน้ำมันซึ่งปนอยู่ในไขนั้น ไขน้ำมันดิบจะถูกวิเคราะห์สัดส่วนที่เป็นน้ำมันและสัดส่วนที่เป็นไขด้วยเครื่องแก๊ซโครมาโตรกราฟ สำหรับงานวิจัยชิ้นนี้ใช้วิธีการทำไขให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกด้วยตัวทำละลาย โดยใช้ตัวทำละลายโทลูอีน เมทิลเอทิลคีโตน และตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทิลเอทิลคีโตน และศึกษาผลกระทบของชนิดตัวทำละลาย อัตราส่วนการผสมระหว่างตัวทำละลายกับไขน้ำมันดิบ และอัตราส่วนการผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทิลเอทิลคีโตนในตัวทำละลายผสม ที่มีต่อประสิทธิภาพในการทำไขน้ำมันดิบให้บริสุทธิ์ งานวิจัยนี้ยังศึกษากระบวนการแยกไขโดยวิธีการสกัดด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤติ โดยศึกษาผลกระทบของเวลาที่ใช้การสกัด ความดันที่สภาวะเหนือวิกฤติ และอัตราการไหลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีต่อประสิทธิภาพในการทำไขน้ำมันดิบให้บริสุทธิ์อีกด้วย จากผลการทดลองพบว่ากระบวนการตกผลึกด้วยตัวทำละลายโดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับเมทิลเอทิลคีโตนเท่ากับ 1:1 สามารถทำให้ไขมีความบริสุทธิ์มากถึง 98 เปอร์เซนต์ และจากกระบวนการสกัดด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤติพบว่าไขมีความบริสุทธิ์มากกว่า 95 เปอร์เซนต์ ถึงแม้ว่าไขที่ได้จากกระบวนการสกัดด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤติมีความบริสุทธิ์น้อยกว่าจากกระบวนการตกผลึกด้วยตัวทำละลาย แต่ก็ยังถือได้ว่าเป็นกระบวนการที่น่าสนใจในการนำก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มาใช้ประโยชน์โดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลายของเหลวซึ่งอาจส่งผลต่อสภาวะแวดล้อม

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very good experience. It would not be successful without the assistance of the following individuals and organization.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and the Petrochemical college; and the National Excellence Center for the Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I am grateful for funding provided by the PTTEP Public Company Limited.

I would like to give the deepest appreciation to Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Dr. Thammanoon Sreethawong, and Dr. Emmanuel Behar for providing invaluable recommendation, knowledge, and encouragement throughout this research. This thesis would not be completed without their consistent help.

My great appreciation goes to Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat, Assoc. Prof. Somkiat Ngamprasertsith, and Mr. Somporn Rassadanukul, my thesis committee for their well-intentioned suggestions and the comments are greatly acknowledgd. In addition, I would like to thank Mr. Robert Wright for helping improve my English usage.

I would like to extend my thanks to all staffs and my friends at The Petroleum and Petrochemical College for their support, help, and encouragement.

Finally, I would like to express the sincerest gratitude to my parents, and my family for endless love, understanding, and everything in my life.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		xi
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	2
III	**EXPERIMENT**	10
	3.1 Materials	10
	3.2 Equipment	10
	3.2.1 Continuous Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction	10
	3.2.2 Batch Dissolution Using Supercritical Solvent (Toluene, MEK, and Mixture of Toluene and MEK)	11
	3.2.3 Simulation Distillation Gas Chromatograph	11
	3.3 Methodology	11
	3.3.1 Crystallization by Using Solvents	11
	3.3.2 Crystallization by Using Supercritical Solvent	13
	3.3.3 Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction of The Sludge Wax	13

CHAPTER **PAGE**

3.3.4 Supercritical Fluid (CO_2) Extraction of The Wax in Methyl ethyl ketone Solution 14

3.4 The Experimental Design 15

3.4.1 Supercritical fluid carbon dioxide extraction 15

IV RESULTS AND DISCUSSION 20

4.1 Characterization of Sludge Wax 20

4.2 Wax Purification by Crystallization 20

4.2.1 Wax Purification by Crystallization Using Solvents 20

4.2.1.1 Effect of solvent types 20

4.2.1.2 Effect of solvent composition (MEK:Toluene ratio) 25

4.2.1.3 Effect of solvent amount (solvent to wax ratio) 26

4.3 Wax Purification by Crystallization Using Supercritical Solvents 30

4.4 Wax Purification by Supercritical Fluid Extraction 34

4.4.1 Wax Purification by Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction of The Original Sludge Wax 34

4.4.1.1 Effect of extraction time 34

4.4.1.2 Effects of Factor on The Extracted Amount 36

4.4.1.3 Effects of Factor on The Percentage of Remaining Oil 41

4.4.1.4 Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction with The Optimum Condition 44

4.5 Wax Purification by Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction of The Wax-Methyl ethyl ketone Solution 47

CHAPTER		PAGE
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	51
	REFERENCES	52
	APPENDICES	
	Appendix A Calculation of The Amount of Solvent Used in The Supercritical State	54
	Appendix B Hydrocarbon Composition of The Original Sludge Wax	59
	Appendix C The Oil and Wax Content in Each Fraction from Different Processes	60
	Appendix D Chromatogram of a Purified Wax Obtain from Difference Process	63
	CURRICULUM VITAE	68

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Two levels of the three investigated factors	16
3.2	All treatment combinations corresponding to the experimental condition	17
3.3	Total number of run and label in the 2^3 design	
3.4	Algebraic signs for calculating the effects in 2^3 design	18
4.1	The oil and wax content in each fraction obtained from different solvents	22
4.2	The yield, amount of wax, and purity of the desired product (precipitate) obtained from different solvents.	22
4.3	The oil and wax content in each fraction obtained from different solvent to wax ratio	26
4.4	The yield, amount of wax, and purity of the desired product (precipitate) obtained from different solvent to wax ratio.	27
4.5	The oil and wax content in wax-supercritical mixtures, precipitate, and filtrate obtained from different supercritical solvents	31
4.6	The yield, amount of wax ,and purity of the desired product (precipitate) obtained from different solvents.	31
4.7	The observed response of all experiments at several conditions	36
4.8	Analysis of variance for the extracted amount	38
4.9	Analysis of variance for the percentage of remaining oil	42
4.10	Oil and wax content in extracted and remaining fractions obtained from different extraction times	44
4.11	The yield, amount of wax ,and purity of the desired product (precipitate) obtained from different solvent to wax ratio.	45

TABLE **PAGE**

4.12 The oil and wax content obtained from supercritical fluid carbon dioxide extraction of the wax-methyl ethyl ketone solution 48

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Phase diagram of carbon dioxide.	7
3.1	Diagram of the crystallization process	12
3.2	Schematic of the supercritical fluid CO_2 extraction apparatus	14
3.3	Diagram of the supercritical fluid (CO_2) extraction of the wax-methyl ethyl ketone solution	15
4.1	Chromatogram of the original sludge wax	20
4.2	Chromatograms of a residue, precipitate, and filtrate from different solvents: (a) residue from MEK solution, (b) precipitate from MEK solution, (c) filtrate from MEK solution, (d) residue from toluene solution, (e) precipitate from toluene solution, (f) filtrate from toluene solution, (g) residue from mixed solvent solution, (h) precipitate from mixed solvent solution, and (i) filtrate from mixed solvent solution	24
4.3	Oil content in a precipitate obtained from different MEK to toluene ratios	25
4.4	Percentage of oil and wax content in residue obtained from different solvent to wax ratios	27
4.5	Percentage of oil and wax content in precipitate obtained from different solvent to wax ratios	28
4.6	Percentage of oil and wax content in filtrate obtained from different solvent to wax ratios	28
4.7	Chromatograms of a wax- supercritical solvent mixture, precipitate, and filtrate obtained from different supercritical solvents: (a) wax- supercritical MEK mixture, (b) precipitate from supercritical MEK mixture, (c) filtrate from	

FIGURE **PAGE**

	supercritical MEK mixture, (d) wax- supercritical toluene mixture, (e) precipitate from supercritical toluene mixture, (f) filtrate from supercritical toluene mixture, (g) wax-supercritical mixed solvents, (h) precipitate from wax-supercritical mixed solvent, and (i) filtrate from wax-supercritical mixed solvent	33
4.8	The effect of extraction time on the amount and accumulated amount of extracted fraction (Bar: amount; Line: accumulated amount)	35
4.9	Normal probability plot of all effects on the extracted amount	37
4.10	Main effects and interaction plots for (a) extraction time, (b) pressure, (c) CO_2 flow rate, (d) time-pressure interaction, (e) time-CO_2 flow rate interaction, and (f) pressure-CO_2 flow rate interaction	40
4.11	Normal probability plot of all effects on the percentage of remaining oil	41
4.12	Main effects and interaction on remaining oil (a) Extraction time, (b) Pressure, (c) CO_2 flow rate, (d) Time-pressure interaction, (e) Time-CO_2 flow rate interaction, and (f) Pressure-CO_2 flow rate interaction	43
4.13	Percentage of oil and wax in a remaining fraction obtained from supercritical fluid CO_2 extraction with different extraction time	45
4.14	Percentage of oil and wax in an extracted fraction obtained from supercritical fluid CO_2 extraction with different extraction time	46
4.15	Chromatograms of (a) the extracted fraction, and (b) wax after supercritical fluid carbon dioxide extraction	47

FIGURE **PAGE**

4.16 Chromatograms of the (a) residue, (b) first fraction (clear brown solution), and (c) second fraction (dark yellow colloid) obtained from supercritical fluid carbon dioxide extraction of the wax-methyl ethyl ketone solution 50