การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานโดยไฮโดรจีเนชัน

นางสาว วรัญญา จิตต์ประดับ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-353-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

IMPROVEMENT OF LUBRICATING BASE OILS BY HYDROGENATION

Miss Waranya Chitpradub

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of The Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-582-353-8

Thesis title IMPROVEMENT OF LUBRICATING BASE OILS
BY HYDROGENATION

By Miss Waranya Chitpradub

Department Petrochemistry

Thesis Advisor Associate Professor Sophon Roengsumran,Ph.D.

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

..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committe

..... Chairman
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Sophon Reongsumran, Ph.D.)

..... Thesis Coadvisor
(Mrs. Ratanavalee In-Ochanon)

..... Member
(Professor Padet Sidisunthorn, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

วรัญญา จิตต์ประดับ : การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานโดยไฮโดรจีเนชัน (IMPROVEMENT OF LUBRICATING BASE OILS BY HYDROGENATION) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. โสภณ เริงสำราญ, นางรัตนาวลี อินโอชานนท์, 77 หน้า, ISBN 974-582-353-8

การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรจีเนชัน สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยามีดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยนิกเกิล 10% บนตัวรองรับอะลูมินา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2% โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคือ 2 ชั่วโมงและ 250 °C ตามลำดับ

จากกระบวนการไฮโดรจีเนชันนี้มีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน โดยการเพิ่มดัชนีความหนืด และลดปริมาณอะโรแมติก รวมทั้งลดปริมาณซัลเฟอร์ด้วย

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต วรัญญา จิตต์ประดับ

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C285189 : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: LUBE OIL / BASE OIL / HYDROGENATION

WARANYA CHITPRADUB : IMPROVEMENT OF LUBRICATING BASE OILS BY HYDROGENATION. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SOPHON REONGSUMRAN, Ph.D., MRS. RATANAVALEE IN-OCHANON 77 pp. ISBN 974-582-353-8

The improvement of lubricating base oils were performed by using catalytic hydrogenation process. The optimum operating conditions were 10% nickel on alumina supports, 2% catalyst by weight based on an oil. The reaction time and temperature were 2 hours and 250 °C respectively.

This catalytic hydrogenation process gave improved lubricating base oils by increasing their viscosity index and reducing aromatic content. The sulpher content was also reduced.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต วรัญญา จิตประดับ

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deepest gratitude to her advisor, Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran for his generous guidance, understanding and encouragement throughout the course of this research, her co-advisor, Mrs. Ratanavalee Inochanon for her guidance and understanding and Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for his unfailing guidance and help throughout the project.

The author is very grateful to professor Dr. Piyasan Praserthdam and Catalysis Research laboratory of the Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, for the use of equipments and the facilities. The special thanks are due to The Petroleum Authority of Thailand for their help.

Finally, the author wishes to thank the thesis committee for their comments. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestion and supports throughout this work.

CONTENTS

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

LIST OF TABLES..... viii

LIST OS FIGURES..... x

ABBREVIATIONS..... xii

CHAPTER

1. INTRODUCTION..... 1

2. THEORETICAL CONSIDERATIONS..... 3

2.1 Lubricating Base Oil and Its Chemistry..... 3

2.2 Properties of Lubricating Base Oil..... 15

2.3 Catalyst in Hydrogenation Reaction..... 29

3. EXPERIMENT..... 32

3.1 Materials..... 32

3.2 Apparatus..... 34

3.3 Procedure..... 40

4. RESULTS AND DISCUSSION..... 49

5. CONCLUSIONS..... 69

REFERENCES..... 71

APPENDIX..... 74

VITA..... 77

LIST OF TABLES

TABLES

2.1 The component and boiling range of crude oil.... 4

2.2 Lubricating oil properties of some typical hydrocarbon structures..... 12

2.3 Standard Oxidation Test..... 22

2.4 Comparison of analyses for carbon type by ^{13}C-NMR and ndM methods on Middle Distillate Samples.... 29

2.5 A general classification of hydrogenation reaction with the applicable catalysts..... 30

3.1 The chemical composition and physical properties of support type CS-303 from United Catalysts Inc.,..... 32

3.2 The percentages of nickel were analyzed by atomic absorption..... 41

3.3 The physical and chemical properties of lubricating base oil (150 BS) and lubricating oil (Shell, PTT)..... 43

3.4 The various operating condition for the experiment at constant reaction pressure 200 psig and agitation speed 300 rpm..... 47

TABLES

4.1 Hydrogenation of lubricating base oil using different %Ni/Al_2O_3: Cat.conc. 1% oil, Reaction temperature 200 °C, Reaction time 1 hr, Reaction pressure 200 psig, agitation speed 300 rpm..... 52

4.2 Hydrogenation of lubricating base oil using different Cat.conc.: 10%Ni/Al_2O_3 , Reaction temperature 200 °C, Reaction time 1 hr, Reaction pressure 200 psig, agitation speed 300 rpm..... 57

4.3 Hydrogenation of lubricating base oil at various Reaction time: 10%Ni/Al_2O_3, Cat.conc. 2% oil, Reaction temperature 200 °C, Reaction pressure 200 psig, agitation speed 300 rpm..... 60

4.4 Hydrogenation of lubricating base oil at various Reaction temperature: 10%Ni/Al_2O_3, Cat.conc. 2% oil, Reaction time 1 hr, Reaction pressure 200 psig, agitation speed 300 rpm..... 64

4.5 Hydrogenation of lubricating oil SHELL & PTT 10%Ni/Al_2O_3, Cat.conc. 2% oil, Reaction temperature 200 °C, Reaction time 2 hr, Reaction pressure 200 psig, agitation speed 300 rpm..... 67

LIST OF FIGURES

FIGURES

2.1 Crude Distillation Unit..... 7

2.2 Lube Processing..... 7

2.3 Concept of Dynamic viscosity..... 13

2.4 Comparison between typical model curves for both TG thermal and thermooxidation stabilities..... 23

2.5 Infrared spectrum before and after oxidation for oils 1 and 2..... 25

2.6 ^{1}H-NMR spectrum of the lubricating base oil..... 27

2.7 ^{13}C-NMR spectrum of the lubricating base oil.... 27

3.1 The apparatus for preparing nickel catalyst by impregnation method..... 34

3.2 Calcinator..... 37

3.3 Bubble flow meter..... 38

3.4 Floor stand reactor..... 38

3.5 Reactor fittings..... 39

4.1 IR spectrum of cyclohexene..... 50

4.2 IR spectrum of cyclohexene after hydrogenetion.. 50

4.3 Effect of %Ni/Alumina on Pour Point..... 53

4.4 Effect of %Ni/Alumina on % Sulphur..... 53

FIGURES

4.5 Effect of %Ni/Alumina on % Carbon..... 55

4.6 Effect of catalyst concentration on pour point.. 55

4.7 Effect of catalyst concentration on %Sulphur.... 58

4.8 Effect of catalyst concentration on % Carbon 58

4.9 Effect of Time on Pour Point..... 61

4.10 Effect of Time on %Sulphur..... 61

4.11 Effect of Time on % Carbon 62

4.12 Effect of Temperature on Pour Point..... 62

4.13 Effect of Temperature on Viscosity index & Oxidative Compounds..... 65

4.14 Effect of Temperature on % Carbon 65

A1 ^{13}C-NMR spectrum of lubricating base oil..... 75

A2 Thermooxidation stability curve of lubricating base oil..... 76

ABBREVIATIONS

$^{\circ}C$	=	Celcius Degree
$^{\circ}F$	=	Farenheit Degree
VI	=	Viscosity Index
cSt	=	Centistoke Unit
TG	=	Thermal Gravimetry
ndM	=	refractive index-density-Molecular weight
$\%C_A$	=	Percent of aromatic carbon
$\%C_P$	=	Percent of paraffinic carbon
$\%C_N$	=	Percent of naphthenic carbon
O.C.	=	Oxidative compound
rpm	=	round per minute
ppm	=	part per million
BS	=	Bright Stock