การปรับปรุงคุณภาพส่วนกลั่นหนักเพื่อใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน โดยกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจน



นางสาวศศิวิมล บุญทรง

วิทธานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทธาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทธาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทธาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-583-106-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

QUALITY IMPROVEMENT OF HEAVY DISTILLATE FOR LUBRICATING BASE OIL BY HYDROTREATMENT

Miss Sasiwimol Boonthrong

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 974-583-106-9

Thesis title	QUALITY IMPROVEMENT OF HEAVY DISTILLATE FOR
	LUBRICATING BASE OIL BY HYDROTREATMENT
Ву	Miss Sasiwimol Boonthrong
Department	Petrochemistry
	Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.
THESIS AUVISOI	Mrs. Ratanavalee In-OChanon
Accepted	by the Graduate School, Chulalongkorn University
in Partial Fulfil	lment of the Requirements for the Master's Degree.
	Lavon Vojiastaya
	Dean of Graduate School
(Prof	essor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)
Thesis Committe	
Lathyo	- Racall Chairman
(Asso	ciate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)
Sofre	Thesis Adv isor
(Asso	ciate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)
Rat	maralu Machu- Thesis Co-advisor
(Mrs.	Ratanavalee In-OChanon)
Nury	Mantagasisi Member
(Miss	Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)
/	A let Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

manda in all the resemble and in a manipular

ศศิวิมล บุญทรง: การปรับปรุงคุณภาพส่วนกลั่นหนักเพื่อใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานโดยกระบวน การบำบัดด้วยไฮโดรเจน (QUALITY IMPROVEMENT OF HEAVY DISTILLATE FOR LUBRI-CATING BASE OIL BY HYDROTREATMENT)อ.ที่ปรึกษา: รศ.ตร.โสภณ เริงสำราญ , นางรัตนาวลี อินโอชานนท์, 112 หน้า, ISBN 974-583-106-9

การปรับปรุงคุณภาพส่วนกลั่นหนักที่ผ่านการแยกไขด้วยเมทิล เอทิล คีโดน โดยใช้อัดนาส่วนของ ตัวทำละลายต่อน้ำมันเท่ากับ 3:1 ที่อุณหภูมิ -16°C และผ่านการฟอกสีด้วยกรดชัลฟูริกเข้มข้น 10% โดย ปริมาตรของน้ำมันกับ ฟลูเลอร์ เอิร์ท 30% โดยน้ำหนักของน้ำมันโดยผ่านกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ประกอบด้วย โมลิบดีนัมไดรออกไชด์ 10% นิกเกิลออกไชด์ 5% บนตัวรองรับอลูมินา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาประกอบด้วยปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 4% โดยน้ำหนัก ของน้ำมันที่อุณหภูมิ 350°C ภายใต้ความดันย่อยของไฮโดรเจนเท่ากับ 529 psig เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง

จากการบำบัดด้วยไฮโดรเจนดังกล่าวมีผลต่อการปรับปรุงคุณภาพเกี่ยวกับน้ำมันในแง่ของการลด ปริมาณชัลเฟอร์ เพิ่มค่ำดัชนีความหนืดและเพิ่มความเสถียรต่อการถูกออกชิไดช์ ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้สามารถ นำมาใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ สาขาวิชา ปิโตรเคมี ปีการศึกษา 2535

ลายมือชื่อนิสิต	ศติวิชก	nunza	- ,	~~	
ลายมือชื่ออาจารย์	ั้ที่ปรึกษา <i>!</i>	Don		Mar.	2
ลายมือชื่ออาจารย์	ช์ที่ปรึกษาร่ <i>า</i>	าม	M		_

C385132 : MAJOR PETROCHEMISTRY KEY WORD: HEAVY DISTILLATE/LUBRICATING BASE OIL/HYDROTREATMENT

> SASIWIMOL BOONTHRONG : QUALITY IMPROVEMENT OF HEAVY DISTILLATE FOR LUBRICATING BASE OIL BY HYDROTREATMENT. THESIS ADVISOR: ASSO.PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D. , MPS. RATANAVALEE IN-OCHANON , 112 pp. 1SBN 974-583-106-9

The quality improvement of heavy distillate, after dewaxing by methyl ethyl ketone with the solvent/oil ratio 3:1 at the temperature of -15°C and bleaching with concentrated sulfuric acid 10% by volume of oil and fuller's earth 30% by weight of oil, was then subjected to hydrotreatment. The catalyst contained 10% molybdenum trioxide and 5% nickel oxide supported on alumina. The optimum operating conditions included 4%catalyst concentration by weight of oil at 350°C under hydrogen gas with partial pressure of 529 psig for 2.5 hours.

This catalytic hydrotreatment gave improved hydrotreated oils by reducing sulfur content and increasing viscosity index as well as oxidation stability. This oil product could be used as lubricating base oil.

ภาควิชา PETRO-POLYMER INTERPROGRAM ถายมือชื่อนิสิต ศ์ศิวิทศ สาขาวิชา PETROCHEMISTRY ปีการศึกษา 2535

UMMS ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express deepest gratitude to her advisor, Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran for being so generous, understanding and encouraging throughout the course of this research. Special thankfulness is also offered to her co-advisor, Mrs. Ratanavalee Inochanon for her incessant advice and understanding and Assistant Professor Dr. Amorn Petsom for his unfailing guidance and helpfulness.

The author is very grateful to Professor Dr. Piyasan Praserthdam and Catalysis Research Laboratory of the Department of Chemical Engineering, Chululongkorn University, for the use of equipments and facilities. The special thanks are due to Dr. Tawan Chuenchom and Fang Refinery for supporting the raw material. Her sincere thanks are offered to The Petroleum Authority of Thailand for their help.

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

CONTENTS

Pag	е
•••	
ABSTRACT IN THAI i	V
ABSTRACT IN ENGLISH	V
ACKNOWLEDGEMENTS v	i
LIST OF TABLES x	i
LIST OF FIGURES xii	i
ABBREVIATIONS xv	i
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
2. THERORETICAL CONSIDERATIONS	3
2.1 Crude oil	3
2.1.1 Origin	3
2.1.2 Appearence and Composition	4
2.1.3 Refining Process	7
2.2 Fang Refinery	9
2.3 Lubricating Base Oil 1	1
2.3.1 Sources 1	1
2.3.2 Processing 1	1
2.3.3 Composition 1	7
2.3.4 Properties 1	8
2.3.4.1 Physical Properties 1	8
2.3.4.2 Chemical Properties 2	2
2 A Properties and Structure Relationship	ſ

	2.5	The Basic Function of Lubricant	33
	2.6	Hydrotreating Process	35
		2.6.1 Definition	35
		2.6.2 Reaction	36
		2.6.3 Hydrotreating of Lubricating	
		Oil Stocks	37
3.	EXPI	ERIMENTATION	44
	3.1	Materials	44
	3.2	Apparatus	46
		3.2.1 Apparatus for preparing catalyst	
		by dry impregnation	46
		3.2.2 Apparatus for calcination	47
		3.2.3 Infrared Spectrophotometer	47
		3.2.4 Inductively Coupled Plasma Emission	
		Spectrometer	48
		3.2.5 Hydrogenator	48
		3.2.6 Viscosity	50
		3.2.7 Pour Point	50
		3.2.8 Color	50
		3.2.9 % Sulfur	50
		3.2.10 C ¹³ -NMR Nuclear Magnetic	
		Resonance Spectrometer	50
		3.2.11 Thermogravimetric Analyzer	51
	3.3	Procedure	53
		3.3.1 Dewaxing of heavy distillate	
		by methyl ethyl ketone	53
		3.3.2 Determination of the physical and	

	chemical properties of dewaxed oil	53
3.3.3	Acid-clay treating	54
3.3.4	Determination of the physical and	
	chemical properties of acid-clay	
	treated oil	55
3.3.5	Measuring pore volume of alumina	
	support CS-303	55
3.3.6	Preparing catalyst containing	
	10% MoO ₃ and 5% NiO on alumina	
	support	56
3.3.7	The amount of molybdenum trioxide	
	and nickel oxide in the catalyst were	
	analyzed by Inductively Coupled	
	Plasma Emission Spectrometer	56
3.3.8	The catalyst activity was tested by	
	hydrogenation of cyclohexene	57
3.3.9	Hydrotreating Process	57
3.3.10	Selecting a suitable operating	
	conditions	58
3.3.8	Determination of the physical	
	and chemical properties of	
	hydrotreated oil	59
4. RESULTS AND	DISCUSSION	62
5. CONCLUSION.		99
REFERENCES		101
APPENDIX		104

	A 1	The method for calculating pore volume of	
		alumina support CS-303	105
	A2	The method for calculating the amount of	
		ammonium molybdate and nickel nitrate	
		hexahydrate for impregnation	105
VITA			112

LIST OF TABLES

TABLES			Page
	2.1	Standard oxidation test	. 24
	2.2	Lubricating oil properties of some typical	Į
		hydrocarbon structures	32
	3.1	Typical chemical properties of support type	
		CS-303 from United Catalyst Inc.,	45
	3.2	Typical physical properties of support type	
		CS-303 from United Catalyst Inc.,	45
	3.3	The various operating conditions for the	
		experiment at a constant agitation 300 rpm	60
	4.1	The physical and chemical properties of dewaxed	ì
		oil	65
	4.2	The physical and chemical properties of acid-c	lay
		treated oil	69
	4.3	The percentages of molybdenum and nickel	
		were analyzed by ICP	. 71
	4.4	Hydrotreating of acid-clay treated oil at	
		various reaction temperature, cat.conc. 3 % of	
		oil, reaction time 2 hrs, hydrogen partial	
		pressure 529 psig, agitation speed 300 rpm	. 75
	4.5	Hydrotreating of acid-clay treated oil using	
		different concentration of catalyst by weight	
		of oil, reaction temperature 350 °C, reaction	
		time 2 hrs, hydrogen partial pressure 529 psig.	,

TABLES

	agitation speed 300 rpm	81
4.6	Hydrotreating of acid-clay treated oil	
	at various reaction time, reaction temperature	
	350 °C, cat.conc. 4 % of oil, hydrogen partial	
	pressure 529 psig, agitation speed 300 rpm	87
4.7	Hydrotreating of acid-clay treated bil at	
	different hydrogen partial pressure, reaction	
	temperature 350 °C, cat. conc. 4 % of oil,	
	reaction time 2.5 hrs, hydrogen partial pressure	
	529 psig, agitation speed 300 rpm	93
A 1	Physical properties of lubricating base oil	
	from various sources	107

LIST OF FIGURES

FIGURES			Page
	2.1	Typical hydrocarbon configuration	5
	2.2	Crude distillation unit	9
	2.3	Lube seperating process	12
	2.4	Lube processing	12
	2.5	Crude oil composition-simplified	13
	2.6	Lube distillation	14
	2.7	Propane deasphalting	15
	2.8	MEK/Toluene Dewaxing	16
	2.9	Comparison between typical model curves for	
		both TG thermal and thermooxidation	
		stabilities	26
	2.10	Infrared spectrum before and after oxidation	
		for oil 1 and 2	27
	2.11	¹ H-NMR Spectrum of the lubricating base oil	28
	2.12	C-NMR Spectrum of the lubricating base oil	29
	2.13	Concept of dynamic viscosity	34
	2.14	Typical hydrocarbon hydrogenation reactions	36
	2.15	Effect of hydrocarbon structure on viscosity	. 39
	2.16	Reaction mechanism for bifunctional catalyst	4:
	3.1	The apparatus for preparing catalyst by dry	
		impregnation method	. 46
	3.2	Calcinator	47

FIGURES

3.4	Floor stand reactor	49
3.5	Reactor Fittings	52
4.1	The percents by weight of wax and oil seperated	
	by dewaxing process	63
4.2	Wax and dewaxing oil	64
4.3	The percents by weight of sludge and bleached	
	oil from acid-clay treated process	67
4.4	Acid-clayed treated oil	68
4.5	IR spectrum of cyclohexene	73
4.6	IR spectrum of cyclohexene after	
	hydrogenation	73
4.7	Effect of temperature on color	76
4.8	Effect of temperature on VI	76
4.9	Effect of temperature on % Sulfur	77
4.10	Effect of temperature on % Carbon type	77
4.11	Effect of temperature on % oxidative compound	78
4.12	Effect of catalyst concentration on color	82
4.13	Effect of catalyst concentration on VI	82
4.14	Effect of catalyst concentration on % Sulfur	83
4.15	Effect of catalyst concentration on	
	% Carbon type	83
4.16	Effect of catalyst concentration on	
	% oxidative compound	8 4
4.17	Effect of time on color	88
4.18	Effect of time on VI	88

FIGURES

4.19	Effect of time on % Sulfur	89
4.20	Effect of time on % Carbon type	89
4.21	Effect of time on % oxidative compound	90
4.22	Effect of hydrogen partial pressure on color	94
4.23	Effect of hydrogen partial pressure on VI	94
4.24	Effect of hydrogen partial pressure	
	on % Sulfur	95
4.25	Effect of hydrogen partial pressure	
	on % Carbon type	95
4.26	Effect of hydrogen partial pressure	
	on % oxidative compound	96
A1	C-NMR spectrum of acid-clay treated oil	108
A2	C-NMR spectrum of hydrotreated oil	109
A3	Thermooxidation stability curve of acid-clay	
	treated oil	110
A 4	Thermooxidation stability curve of hydrotreated	
	oil	111

ABBREVIATIONS

°C = Celcius Degree

°F = Farenheit Degree

VI = Viscosity Index

cSt = Centistoke Unit

TG = Thermal Gravimetry

% Ca = Percent of aromatic carbon

% Cp = Percent of paraffinic carbon

% Cn = Percent of naphthenic carbon

O.C. = Oxidative compound

rpm = round per minute

ppm = part per million

SN = Solvent Neutral

SUS = Saybolt Universal Seconds

ISO VG = International standard organization

viscosity grade