การนำน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วของเรือกลับมาใช้ใหม่

นายรังสรรค์ เชาว์สุวรรณกิจ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-634-965-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19720196

RECYCLE OF USED MARINE LUBE OIL

Mr. Rangsun Chaosuwannakij

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of The Requirements
for The Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1996

ISBN 974-634-965-1

Thesis Title	RECYCLE OF USED MARINE LUBE OIL
By	Mr. Rangsun Chaosuwannakij
Department	Petrochemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Sophon Roengsumran,Ph.D.
Thesis Co-advisor	Mrs. 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 Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

The Committee

---------- Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

---------- Thesis Advisor

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

---------- Thesis Co-advisor

(Mrs. Ratanavalee In-Ochanon)

---------- Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

---------- Member

(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

รังสรรค์ เชาว์สุวรรณกิจ : การนำน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วของเรือกลับมาใช้ใหม่ (Recycle of used marine lube oil) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. โสภณ เรืองสำราญ, อ. ที่ปรึกษาร่วม คุณ รัตนาวลี อินโอชานนท์, 135 หน้า. ISBN 974-634-965-1

การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้วของเรือสามารถทำได้โดยกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจน ซึ่งนอกจากจะช่วยแก้ปัญหาการกำจัดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษที่ได้จากกระบวนการบำบัดทางกายภาพและทางเคมีแล้วยังเป็นการลดขั้นตอนการบำบัดลงด้วย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ นิกเกิลออกไซด์ทังสเตนไตรออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินา, นิกเกิลออกไซด์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินา และแรนี-นิกเกิล โดยทำการศึกษาถึงผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ทังสเตนไตรออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินาที่เหมาะสมคือ 2 นาที และ 30 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์โมลิบดีนัมไตรออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินาที่เหมาะสมคือ 10 นาที และ 35 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ น้ำมันที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัวมีคุณภาพที่ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งดัชนีความหนืด สี และปริมาณซัลเฟอร์ ในขณะที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแรนี-นิกเกิลที่เหมาะสมคือ 10 นาที และ 35เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ ซึ่งน้ำมันที่ได้มีคุณภาพที่ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งดัชนีความหนืด สี และปริมาณซัลเฟอร์ และจุดวาบไฟ

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเลียม-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต รังสรรค์ เชาว์สุวรรณกิจ

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่น

C685082 :MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD:
USED MARINE LUBE OIL / CATALYTIC HYDROGENATION / ENVIRONMENT
RANGSUN CHAOSUWANNAKIJ : RECYCLE OF USED MARINE LUBE OIL, THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : MRS. RATANAVALEE IN-OCHANON
135 pp. ISBN 974-634-965-1

The quality improvement of used marine lubricating oil can be done by means of catalytic hydrogenation process. which solved the undesirable problem obtaining from physical and chemical treatment and reduced the step of treatment. This research was to study the optimum condition in use of Nickel oxide /tungsten trioxide/aluminum trioxide, Nickel oxide / molybdenum trioxide/aluminum trioxide and Raney nickel catalyst. The changing of reaction time and concentration of catalyst was studied in order to find the condition which used least reaction time and concentration of catalyst.

Suitable condition of Nickel oxide /tungsten trioxide/aluminum trioxide catalyst was the reaction time of 2 minutes and the catalyst concentration of 30 % and suitable condition of Nickel oxide /molybdenum trioxide/aluminum trioxide catalyst was the reaction time of 10 minutes and the catalyst concentration of 35 %. In use of these two types of catalyst, the hydrogenated oil obtained from this condition having desirable properties , especially in terms of viscosity index, color and sulfur content. While the suitable condition of Raney nickel was the reaction time of 10 minutes and the catalyst concentration of 35 %. The hydrogenated oil obtained from this condition having desirable properties, especially in terms of viscosity index, color, sulfur content and flash point.

ภาควิชา วิทยาศาสตร์โอเรียนเตล - โมลีเลน ลายมือชื่อนิสิต รังสรรค์ เชาว์สุวรรณกิจ

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his deepest gratitude to advisor, Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D. for being so generous, understanding and encouraging through the course of this research. Special thankfulness is also offered to his co-advisor, Mrs. Ratanavalee In-Ochanon for her supporting in helpful laboratory and understanding and Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D., Assistant Professor Somchai phengprecha, Ph.D. and Assistant Professor Preecha Lertprachya, Ph.D. for their kindness and helpfulness.

The author is also expressed his sincere thanks to United Catalyst Inc. for their availble catalyst for this research and to Royal Thai Navy for their gift of used oil for this research. He also thanks for the research financial supports from Chulalongkorn University.

Ultimately, the author would like to express his gratitude to everyone who has contributed suggestions and has concerned in this research. Finally, he owed very deep and thanks to his family and his girlfriend for their love, support and encouragement.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (in Thai).....iv

ABSTRACT (in English).....v

ACKNOWLEDGEMENT.....vi

CONTENTS.....vii

LIST OF TABLES.....ix

LIST OF FIGURES.....xi

ABBREVIATIONS.....xiv

CHAPTER

1. INTRODUCTION.....1

2. THEORY AND CONSIDERATIONS.....6

-Crude oil.....6

-Lubricating Base oil.....9

A. Refining of Petroleum Crude oil.....9

B. Synthetic lubricating base oil.....12

-Basic function of lubricating oil.....13

-Properties.....14

A. Physical properties.....14

B. Chemical properties.....16

-Properties and structure relationship.....19

-Lubricating oil additives.....21

-Base oil (Marine lubricants).....24

-Additives.....24

-Properties and formalation of marine lubricants.....27

Page

-Collection of waste lubricants....29
-Used oil analysis....31
-Environment impact of 'consumed' lubricant....33
-Treatment of collected lubricant....34
-Reconditioning and regenerating....37
A. Reconditioning....38
B. Regenrating....40
-Health and safety aspects of re-refined oil....57
-Environment consideration of waste lubricant....58
-Future trend....61
-Hydrogenation process....62
-Catalytic Hydrogenation....63
-Hydrotreating Catalyst....64
3. EXPERIMENTATION....71
-Materials....71
-Apparatus....71
-Procedure....75
4. RESULTS AND DISCUSSION....83
5. CONCLUSION....117
REFERENCES....119
APPENDIX....124
VITA....135

LIST OF TABLES

TABLE Page

2.1 Inspection characteristics of some finished petroleum bsase oil.....12
2.2 Some standard oxidation test.....16
2.3 Lubricating oil properties of some typical hydrocarbon structures.....20
2.4 Typical properties of marine diesel engine lubricants.....28
2.5 Performance requirements of marine diesel engine lubricants.....28
2.6 Conventional Regeneration of Waste Oils.....41
2.7 Analysis of an Oil Regenerated by MEINKEN Process.....53
2.8 Comparison of Quality of Solvent-Refined Fresh Oils and IFP.....54
Regenerates
2.9 Guidelines for quality acceptance of re-refined base oil.....55
4.1 Physical and chemical properties of obtained oils from.....84
hydrogenation of used oil by using various catalysts compared.
with original used oil and unused oil.
4.2 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....88
constant concentration of $NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst
(40 % by weight of used oil), and various reaction times.
4.3 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....92
constant reaction time (10 minutes) and various concentration
of $NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst.
4.4 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....96
constant concentration of $NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst
(30 % by weight of used oil), and various reaction times.

TABLE Page

4.5 Properties of hydrogenated oil obtained from suitable condition.....100
by using $NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst compare with quality
acceptance of re-refined base oil (150 SN) and finished
petroleum base oil (150 SN)

4.6 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....101
constant concentration of $NiO/MoO_3/Al_2O_3$ catalyst
(40 % by weight of used oil), and various reaction times.

4.7 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....105
constant reaction time (10 minutes) and various concentration
of $NiO/MoO_3/Al_2O_3$ catalyst.

4.8 Properties of hydrogenated oil obtained from suitable condition.....108
by using $NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst compare with quality
acceptance of re-refined base oil (150 SN) and finished
petroleum base oil (150 SN)

4.9 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....109
constant concentration of Raney nickel catalyst
(40 % by weight of used oil), and various reaction times.

4.10 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....113
constant reaction time (10 minutes) and various concentration
of Raney nickel catalyst.

4.11 Properties of hydrogenated oil obtained from suitable condition.....115
by using Raney nickel catalyst compare with quality
acceptance of re-refined base oil (150 SN) and finished
petroleum base oil (150 SN)

LIST OF FIGURES

FIGURE Page

2.1 Typical hydrocarbons configuration in crude oil....7

2.2 Crude distillation unit....8

2.3 Lube Processing....9

2.4 Comparison between typical model curves for both TG thermal....17
and Thermooxidation stability.

2.5 C-13 NMR spectrum of the lubricating base oil....18

2.6 Flow scheme of MEINDEN Process....43

2.7 Flow scheme of IFP propane extraction....44

2.8 Flow scheme of SNAMPROGETTI Process....45

2.9 Flow scheme of the KTI Process....46

2.10 Flow scheme of Recyclon Process....48

2.11 Cross section of an IFP ultrafilter....49

2.12 Waste oil regeneration by ultrafiltration with solvent recovery....50

2.13 Single-stage molecular vaporization....51

2.14 Two-stage molecular vaporization....52

2.15 Reaction mechanism for bifunctional catalyst....70

3.1 Floor stand reactor....72

3.2 Reactor Fitting....73

4.1 Effect of catalyst types on properties of hydrogenated oils....85
compared with original used oil and unused oil.

4.2 Effect of time on properties of hydrogenated oil by using....89
$NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst at the constant concentration

FIGURE Page

(40 % by weight of used oil), and various reaction times.
4.3 Effect of concentration of catalyst on properties of hydrogenated.....93
oil by using constant reaction time (10 minutes) and various
concentration of $NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst.
4.4 Effect of time on properties of hydrogenated oil by using.....97
$NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst at the constant concentration
(30 % by weight of used oil), and various reaction times.
4.5 Effect of time on properties of hydrogenated oil byusing.....102
$NiO/MoO_3/Al_2O_3$ catalyst at the constant concentration
(40 % by weight of used oil), and various reaction times.
4.6 Effect of time on properties of hydrogenated oil by using.....110
Raney nickel catalyst at the constant concentration
(40 % by weight of used oil), and various reaction times.
A1 Thermogram of used marine lubricating oil.....125
A2 Thermogram of hydrogenated oil obtained from suitable.....126
condition by using $NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst.
A3 Thermogram of hydrogenated oil obtained from suitable.....127
condition by using $NiO/MoO_3/Al_2O_3$ catalyst.
A4 Thermogram of hydrogenated oil obtained from suitable.....128
condition by using Raney nickel catalyst.
A5 Thermogram of unused marine lubricating oil.....129
A6 ^{13}C-NMR Spectrum of used marine lubricating oil.....130
A7 ^{13}C-NMR Spectrum of hydrogenated oil obtained from suitable.....131
condition by using $NiO/WO_3/Al_2O_3$ catalyst.
A8 ^{13}C-NMR Spectrum of hydrogenated oil obtained from suitable.....132
condition by using $NiO/MoO_3/Al_2O_3$ catalyst.

FIGURE Page

A9 ^{13}C-NMR Spectrum of hydrogenated oil obtained from suitable.....133
condition by using Raney nickel catalyst.
A10 ^{13}C-NMR Spectrum of unused marine lubricating oil.....134

ABBREVIATIONS

^{o}C	=	Celcius degree
VI	=	Viscosity index
cSt	=	Centistoke unit
DSC	=	Differential Scanning Calorimetry
TG	=	Thermal Gravimetry
rpm	=	revolutions per minute
%wt	=	percent by weight
%Ca	=	percent of aromatic carbon
%Cn	=	percent of naphthenic carbon
%Cp	=	percent of paraffinic carbon
PAHs	=	Polycyclic aromatic hydrocarbons