

การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากน้ำมันปาล์ม



นายกวิน พัฒนภักดี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-896-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- 5 ก.พ. 2546

I19381691


SYNTHESIS OF LUBRICATING BASE OIL FROM PALM OIL

Mr.Kawin Phattanaphakdee

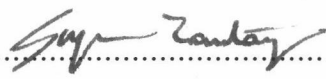
**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirments
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1995
ISBN 974-632-896-4**

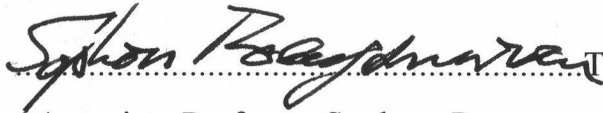
Thesis Title Synthesis of Lubricating Base Oil from Palm Oil
By Mr.Kawin Phattanaphakdee
Department Petrochemistry
Thesis Advisor Associate Professor Sophon Roengsumran,Ph.D.
Thesis Co-advisor Mrs. Ratanavalee In-ochanon


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.)


Thesis Committee

.....Chairman
(Associate Professor Supawan Thantayanon, 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 Preecha Lertpratchya, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

กวิณ พัฒนภักดี : การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากน้ำมันปาล์ม (SYNTHESIS OF LUBRICATING BASE OIL FROM PALM OIL) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.โสภณ เรืองสำราญ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : คุณ รัตนาวลี อินโชนานนท์, 223 หน้า. ISBN 974-632-896-4

การสังเคราะห์น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจากน้ำมันปาล์ม โดยทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับแอลกอฮอล์ คือ 1-บิวทานอล, 1-เฮกซานอล, ไซโคลเฮกซานอล และ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วนำเอสเทอร์สังเคราะห์ที่ได้มาผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันซึ่งมี แพลตินัม 3 เปอร์เซนต์บนตัวรองรับอลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้นี้มีสมบัติทางกายภาพอยู่ในช่วงที่สามารถนำมาใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานได้ เมื่อนำเอสเทอร์สังเคราะห์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันกับ 1-บิวทานอล และผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันนั้น ผสมกับน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน (150SN) ซึ่งได้จากน้ำมันปิโตรเลียม พบว่าเมื่อผสมเอสเทอร์สังเคราะห์นี้ในอัตราส่วน 24 เปอร์เซนต์โดยปริมาตร ค่าดัชนีความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานเพิ่มขึ้นจาก 103.86 เป็น 130.12 ดังนั้นเอสเทอร์สังเคราะห์ที่ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันนั้นมีความเหมาะสมเพื่อใช้เป็นสารเพิ่มค่าดัชนีความหนืดได้

เมื่อนำเอสเทอร์สังเคราะห์ที่ได้ จากการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ระหว่าง น้ำมันปาล์ม กับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล มาผ่านกระบวนการไฮดรอกซิเลชันโดยใช้กรดเปอร์ออกซีแอซิติก พบว่าเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้นี้มีค่าดัชนีความหนืด 154.77 จุดไหลเท -3°C และ มีความเสถียรต่อความร้อนและการถูกออกซิไดซ์ได้ดี ดังนั้นสามารถใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานและสารเติมแต่งในน้ำมันหล่อลื่นสังเคราะห์ได้

ภาควิชา ...สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์.....

สาขาวิชา ...ปิโตรเคมี.....

ปีการศึกษา ...2538.....

ลายมือชื่อนิสิต 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 

C685034 : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: SYNTHETIC LUBRICANT / PALM OIL / TRANSESTERIFICATION

KAWIN PHATTANAPHAKDEE : SYNTHESIS OF LUBRICATING BASE OIL FROM PALM OIL.

THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D.

THESIS CO-ADVISOR : Mrs.RATANA VALEE IN-OCHANON, 223 pp. ISBN 974-632-896-4

The synthesis of lubricating base oil from palm oil, palm oil was transesterification with an alcohol such as 1-butanol, 1-hexanol, cyclohexanol, and 2-ethyl-1-hexanol, using concentrated sulphuric acid as a catalyst. The ester product was then hydrogenated using 3%wt of platinum supported on alumina as a catalyst. The synthetic ester had physical properties in the range that can be used as lubricating base oil. The synthetic ester obtained from the transesterification with 1-butanol and after hydrogenation was blended with lubricating base oil (150SN). The viscosity index of the blended oil was increased from 103.86 to 130.12 when it contained the hydrogenated butyl ester 24%wt. This result indicated that the synthetic esters obtained from the hydrogenation can be used as viscosity index improvers.

After transesterification of the palm oil with 2-ethyl-1-hexanol, the ester was hydroxylation with peroxyacetic acid. The viscosity index of the synthetic ester was 154.77. Pour point was -3°C and good thermal and oxidation stability. It can be used as a lubricating base oil and additive in the synthetic lubricating base oil.

ภาควิชา..... สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์
สาขาวิชา..... ปิโตรเคมี
ปีการศึกษา..... 2538

ลายมือชื่อนิสิต..... 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

ACKNOWLEDGEMENTS

I am sincerely indebted to my thesis advisor, Associate Professor Sophon Roengsumran, for his inestimable advice, guidance, concern, understanding, kindness, and encouragement throughout the period of my graduate study.

I am deeply beholden to Mrs. Ratanavalee In-ochanon, my thesis co-advisor, and Assistant Professor Amorn Petsom, for their helpful support, guidance, and invaluable advice.

I am obligated to the members of thesis committee for their valuable scrutinizing and discussion.

Thankful expression is also extended to all staffs of the Petroleum Authority of Thailand for their helps. And I am grateful to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the use of equipment and facilities.

I wish to express my gratitude to the Graduate School of Chulalongkorn University for granting partial financial support.

I am grateful to all of my friends for their encouragement.

Finally, I would like to express my indefinite gratitude to my parents and girl friend for their endless love, care, and encouragement throughout my study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	xi
ABBREVIATIONS	xvii
CHAPTER I : INTRODUCTION.....	1
General.....	1
Objective and Scope of the Research.....	3
The Advantage from this Research.....	3
CHAPTER II : THEORETICAL CONSIDERATION.....	4
Lubricating Oil.....	4
Synthetic Lubricating Oils	20
Synthetic Organic Esters.....	38
Palm Oil.....	55
Transesterification.....	75
Hydrogenation.....	77
Hydroxylation of alkene.....	83

	Page
CHAPTER III : EXPERIMENTS.....	86
Chemicals.....	86
Apparatus and Instruments.....	87
Experiment Procedure	87
CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION.....	95
CHAPTER V : CONCLUSION.....	141
REFERENCES.....	146
APPENDIX.....	149
VITA.....	207

LIST OF TABLES

Table	Page
2-1 Standard Oxidation Test.....	15
2-2 Lubricating oil properties of some typical hydrocarbon structure.....	19
2.3 Typical Price of Synthetic Fluids.....	21
2-4 Properties of Representative Synthetic Fluids.....	22
2-5 Performance of Synthetic Lubricants Compared to Mineral Oil.....	25
2-6 Synthetic organic esters physical properties.....	39
2-7 Ester types.....	40
2-8 Summary of ester properties.....	41
2-9 World Palm Kernel and Palm Oil Production	56
2-10 The composition of the mixed fatty acids in palm oil.....	65
2-11 Quality characteristic requirements of palm oil.....	67
2-12 The composition of the mixed fatty acids in palm kernel oil.....	68
4-1 The physical and chemical properties of palm oil and butyl ester product.....	100
4-2 The physical and chemical properties of palm oil and hexyl ester product.....	104
4-3 The physical and chemical properties of palm oil and cyclohexyl ester product.....	109

Table	Page
4-4 The Physical and Chemical Properties of Palm oil and 2-Ethylhexyl product.....	113
4-5 The physical and chemical properties of butyl ester product and hydrogenated butyl ester product.....	119
4-6 The physical and chemical properties of hexyl ester product and hydrogenated hexyl ester product.....	123
4-7 The physical and chemical properties of cyclohexyl ester product and hydrogenated cyclohexyl ester product.....	128
4-8 The physical and chemical properties of 2-ethylhexyl ester product and hydrogenated 2-ethylhexyl ester product.....	132
4-9 The physical and chemical properties of 2-ethylhexyl ester product and hydroxylated 2-ethylhexyl ester product.....	137
4-10 The physical and chemical properties of lubricating base oil(150SN) and lubricating base oil blended with butyl ester.....	139
5-1 The optimum condition for the transesterification reaction of palm oil with an alcohol.....	142
5-2 The physical and chemical properties of palm oil and monoester product.....	142
5-3 The optimum condition for hydrogenation reaction of monoester.....	143
5-4 The physical and chemical properties of lubricating base oil (150SN) and hydrogenated products.....	143

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2-1 Concept of dynamic viscosity.....	6
2-2 Typical structures in lube oil.....	8
2-3 Reaction between 40 and 100 °C viscosities for oil of varying VI.....	11
2-4 Comparison between typical model curves for both thermal and Thermoxidation Stabilities.....	17
2-5 Comparative Temperature Limits-Mineral oil and Synthetic Fluids.....	20
2-6 Olefin oligomers.....	27
2-7 Alkylated Aromatics.....	29
2-8 Typical Cycloaliphatics Structure.....	30
2-9 Glycols.....	32
2-10 Phosphate Esters.....	34
2-11 Silicone Polymer.....	35
2-12 Silicate Esters.....	37
2-13 Thermal decomposition.....	47
2-14 Biodegradability of lubricant as measured by using the CEC-L-33-T-82 test.....	51
2-15 Oil Palm.....	59
2-16 A different types of palm fruit.....	60
2-17 The composition of Fresh Fruit Bunch.....	61
2-18 Flow chart of palm oil and kernel extraction process.....	72

Figure	Page
2-19 Factory Diagram.....	73
2-20 Effect of reaction pressure and temperatures on rate of hydrogenation of soybean oil.....	80
2-21 Effect of catalyst concentration on rate of hydrogenation of soybean oil.....	82
A1 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of palm oil.....	151
A2 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of 1-butanol.....	152
A3 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of 1-hexanol.....	153
A4 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of cyclohexanol.....	154
A5 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of 2-ethyl-1-hexanol.....	155
A6 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and 1-butanol.....	156
A7 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and 1-butanol (after hydrogenate).....	157
A8 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and 1-hexanol.....	158
A9 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and 1-hexanol (after hydrogenate).....	159
A10 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and cyclohexanol.....	160
A11 ¹³ C NMR (CDCl ₃) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and cyclohexanol (after hydrogenate).....	161

Figure	Page
A12 ^{13}C NMR (CDCl_3) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and 2-ethyl-1-hexanol.....	162
A13 ^{13}C NMR (CDCl_3) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and 2-ethyl-1-hexanol (after hydrogenate).....	163
A14 ^{13}C NMR (CDCl_3) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and 2-ethyl-1-hexanol (after peroxydation).....	164
A15 ^{13}C NMR (CDCl_3) spectrum of monoester obtained from transesterification between palm oil and 2-ethyl-1-hexanol (after ring opening).....	165
A16 IR spectrum of 2-ethyl-1-hexyl ester.....	166
A17 IR spectrum of 2-ethyl-1-hexyl ester (after hydroxylation).....	167
A18 GC-chromatogram of butyl ester.....	168
A19 Mass spectrum of butyl palmitate at retention time 8.76 in Figure A18	169
A20 Mass spectrum of butyl oleate at retention time 10.55 in Figure A18	170
A21 GC-chromatogram of hydrogenated butyl ester.....	171
A22 Mass spectrum of butyl palmitate at retention time 8.82 in Figure A21	172
A23 Mass spectrum of butyl stearate at retention time 10.93 in Figure A21.....	173
A24 GC-chromatogram of hexyl ester.....	174
A25 Mass spectrum of hexyl palmitate at retention time 10.88 in Figure A24.....	175

Figure	Page
A26 Mass spectrum of hexyl oleate at retention time 12.96 in Figure A24.....	176
A27 GC-chromatogram of hydrogenated hexyl ester.....	177
A28 Mass spectrum of hexyl palmitate at retention time 10.73 in Figure A27.....	178
A29 Mass spectrum of hexyl stearate at retention time 13.15 in Figure A24.....	179
A30 GC-chromatogram of cyclohexyl ester.....	180
A31 Mass spectrum of cyclohexyl palmitate at retention time 11.66 in Figure A30.....	181
A32 Mass spectrum of cyclohexyl oleate at retention time 13.83 in Figure A30.....	182
A33 GC-chromatogram of hydrogenated cyclohexyl ester.....	183
A34 Mass spectrum of cyclohexyl palmitate at retention time 11.77 in Figure A33.....	184
A35 Mass spectrum of cyclohexyl stearate at retention time 14.29 in Figure A33.....	185
A36 GC-chromatogram of 2-ethylhexyl ester.....	186
A37 Mass spectrum of 2-ethylhexyl palmitate at retention time 12.30 in Figure A36.....	187
A38 Mass spectrum of 2-ethylhexyl oleate at retention time 14.44 in Figure A36.....	188
A39 GC-chromatogram of hydrogenated 2-ethylhexyl ester.....	189
A40 Mass spectrum of 2-ethylhexyl palmitate at retention time 12.30 in Figure A39.....	190

Figure	Page
A41 Mass spectrum of 2-ethylhexyl stearate at retention time 14.82 in Figure A39.....	191
A42 GC-chromatogram of hydroxylation of 2-ethylhexyl ester.....	192
A43 Mass spectrum of 2-ethylhexyl palmitate at retention time 12.26 in Figure A42.....	193
A44 Mass spectrum of 2-ethylhexyl-9,10-hydroxy stearate at retention time 19.57 in Figure A42.....	194
A45 Thermogram of lubricating base oil (150SN).....	195
A46 Thermogram of palm oil.....	196
A47 Thermogram of butyl ester.....	197
A48 Thermogram of hydrogenated butyl ester.....	198
A49 Thermogram of hexyl ester.....	199
A50 Thermogram of hydrogenated hexyl ester.....	200
A51 Thermogram of cyclohexyl ester.....	201
A52 Thermogram of hydrogenated cyclohexyl ester.....	202
A53 Thermogram of 2-ethylhexyl ester.....	203
A54 Thermogram of hydrogenated 2-ethylhexyl ester.....	204
A55 Thermogram of 2-ethylhexyl ester obtained from Hydroxylation.....	205
A56 Thermogram of lubricating base oil (150SN) blend with 22%wt hydrogenated butyl ester.....	206

ABBREVIATIONS

°C	=	Celcius Degree
°F	=	Farenheit Degree
rpm	=	round per minute
VI	=	Viscosity index
cSt	=	Centistoke unit
TG	=	Thermal gravimetry
%wt	=	percent by weight
IV	=	Iodine Value