

การนำน้ำมันหล่อลื่นใช้แล้วของเรือกลับมาใช้ใหม่

นายรังสรรค์ เชาว์สุวรรณกิจ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-634-965-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


RECYCLE OF USED MARINE LUBE OIL

Mr. Rangsun Chaosuwannakij

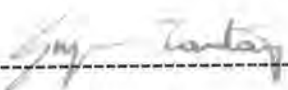
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of The Requirements
for The Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1996
ISBN 974-634-965-1


Thesis Title RECYCLE OF USED MARINE LUBE OIL
By Mr. Rangsun Chaosuwanakij
Department Petrochemistry
Thesis Advisor Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.
Thesis Co-advisor Mrs. Ratanavalee In-Ochanon

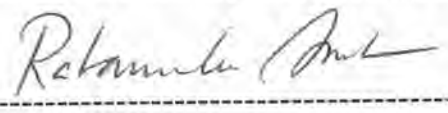
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.



----- Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

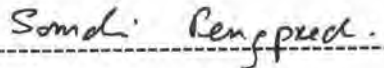
The Committee


----- 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.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

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

การปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้วของเรือสามารถทำได้โดยกระบวนการบำบัดด้วยไฮโดรเจน ซึ่งนอกจากจะช่วยแก้ปัญหาการกำจัดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษที่ได้จากกระบวนการบำบัดทางกายภาพและทางเคมีแล้วยังเป็น การลดขั้นตอนการบำบัดลงด้วย ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่ นิกเกิลออกไซด์ทั้งสแตนไดรออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินา, นิกเกิลออกไซด์โมลิบดีนัมไดรออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินา และ แรนี-นิกเกิล โดยทำการศึกษาถึงผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์ทั้งสแตนไดรออกไซด์บนตัวรองรับ อลูมินาที่เหมาะสมคือ 2 นาที และ 30 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของตัวเร่ง ปฏิกิริยานิกเกิลออกไซด์โมลิบดีนัมไดรออกไซด์บนตัวรองรับอลูมินาที่เหมาะสมคือ 10 นาที และ 35 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ น้ำมันที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ตัวมีคุณภาพที่ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งดัชนีความหนืด สี และปริมาณซัลเฟอร์ ในขณะที่ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแรนี-นิกเกิลที่เหมาะสมคือ 10 นาที และ 35 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งน้ำมันที่ได้มีคุณภาพที่ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งดัชนีความหนืด สี และปริมาณซัลเฟอร์ และจุดวาบไฟ

ภาควิชา สหสาขาวิชา วิศวกรรมเครื่องกล - อิมersi เติมส์
สาขาวิชา วิศวกรรมเครื่องกล
ปีการศึกษา ๒๕๓๙

ลายมือชื่อนิติกร รังสรรค์ เชาว์สุวรรณกิจ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร. โสภณ เรืองสำราญ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม คุณ รัตนาวดี อินโชา นนท์

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. RATANA VALEE 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.

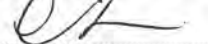
ภาควิชา..... วิศวกรรมโลหการ - อิมัลชัน

สาขาวิชา..... วิศวกรรม

ปีการศึกษา..... ๒๕๓๗

ลายมือชื่อนิสิต..... รังสรรค์ ราชสุวรรณกิจ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 



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 available 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. Regenerating.....	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 base 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 ₂ O 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 ₂ O ₃ catalyst.	
4.4 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....	96
constant concentration of NiO/WO ₃ /Al ₂ O 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 ₂ O ₃ catalyst compare with quality acceptance of re-refined base oil (150 SN) and finished petroleum base oil (150 SN)	100
4.6 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....101 constant concentration of NiO/MoO ₃ /Al ₂ O ₃ catalyst (40 % by weight of used oil), and various reaction times.	101
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 ₂ O ₃ catalyst.	105
4.8 Properties of hydrogenated oil obtained from suitable condition.....108 by using NiO/WO ₃ /Al ₂ O ₃ catalyst compare with quality acceptance of re-refined base oil (150 SN) and finished petroleum base oil (150 SN)	108
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.	109
4.10 Physical and chemical properties of hydrogenated oils at the.....113 constant reaction time (10 minutes) and various concentration of Raney nickel catalyst.	113
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)	115

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..... and Thermooxidation stability.	17
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..... compared with original used oil and unused oil.	85
4.2 Effect of time on properties of hydrogenated oil by using..... NiO/WO ₃ /Al ₂ O ₃ catalyst at the constant concentration	89

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 ₂ O ₃ catalyst.	
4.4 Effect of time on properties of hydrogenated oil by using.....97 NiO/WO ₃ /Al ₂ O 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 by using.....102 NiO/MoO ₃ /Al ₂ O 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 ₂ O ₃ catalyst.	
A3 Thermogram of hydrogenated oil obtained from suitable.....127 condition by using NiO/MoO ₃ /Al ₂ O 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 ₂ O ₃ catalyst.	
A8 ¹³ C-NMR Spectrum of hydrogenated oil obtained from suitable.....132 condition by using NiO/MoO ₃ /Al ₂ O ₃ catalyst.	

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

ABBREVIATIONS

°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