การบำบัดน้ำมันเครื่องที่ใช้แล้วด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

นาย สมศักดิ์ ศรีวานิชภูมิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-336-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16451024

CATALYTIC HYDROTREATMENT OF USED LUBRICATING OIL

Mr. Somsak Sriwanichapoom

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
1995

ISBN 974-632-336-9

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Catalytic Hydrotreatment of Used Lubricating Oil
By	Mr. Somsak Sriwanichapoom
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.

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

Santi Thoongsuwan ..... Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr.Ing.)

Jirdsak Tscheikuna ..... Thesis Advisor

(Dr. Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

Sasithorn Boon-Long ..... Member

(Assistant Professor Sasithorn Boon-Long, Dr.3e cycle)

Vichitra Chongvisal ..... Member

(Assistant Professor Vichitra Chongvisal, Ph.D.)

C416544 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: HYDROTREATMENT/CATALYTST/USED LUBRICATING OIL

SOMSAK SRIWANICHANICHAPOOM : CATALYTIC HYDROTREATMENT OF USED LUBRICATING OIL.
THESIS ADVISOR ; JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D. 89 pp. ISBN 974-632-336-9

Catalytic hydrotreatment of used lubricating oil on different types of catalysts was investigated using used lubricating oil taken from automobile engine. The catalysts were $CoMo/Al_2O_3$, $NiMo/Al_2O_3$ and NiW/Al_2O_3. The catalytic hydrotreatment was performed in fixed-bed reactor at a pressure of 5.51 MPa, temperatures of 320, 350 and 380°C and liquid hourly space velocities (LHSV) of 0.5, 1.0 and 1.5 hr^{-1}. Most of contaminants and additives in used lubricating oil were removed by solvent extraction before hydrotreating.

The results showed that after hydrotreating, ASTM color, sulfur content, viscosity and acidity of product oils decreased while viscosity index and flash point were not clearly observed. The operating conditions of catalytic hydrotreatment affected properties of the product oils. ASTM color, sulfur content, viscosity, flash point and acidity decreased while viscosity index increased with increasing temperatures or decreasing LHSV.

$CoMo/Al_2O_3$ catalyst produced the product oils which had the best ASTM color, acidity and viscosity index. $NiMo/Al_2O_3$ catalyst produced the product oils which had the lowest sulfur content while NiW/Al_2O_3 catalyst produced the product oils which had the best viscosity and flash point.

Comparison of product oils properties with base lube oil specification showed that quality of the product oils was comparable with base lube oil at suitable operating condition. Suitable catalyst was $CoMo/Al_2O_3$ and suitable operating conditions for this catalyst were a temperature of 350°C, a pressure of 5.51 MPa and a liquid space velocity of 0.5 hr^{-1}.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต Somsak Sriwanichapoom

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Jirdsak Tscheikuna

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

สมศักดิ์ ศรีวานิชภูมิ : การบำบัดน้ำมันเครื่องที่ใช้แล้วด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (CATALYTIC HYDROTREATMENT OF USED LUBRICATING OIL) อ.ที่ปรึกษา : ดร.เจิดศักดิ์ ไชยคุนา, 89 หน้า. ISBN 974-632-336-9

การวิจัยครั้งนี้ เป็นการศึกษาถึงการบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้น้ำมันเครื่องที่ใช้แล้วของรถยนต์บนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดินัมบนตัวรองรับอลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมบนตัวรองรับอลูมินา ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทังสเตนบนตัวรองรับอลูมินา การทดลองทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ที่ความดัน 5.51 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 320 350 และ 380 องศาเซลเซียส อัตราการไหลเชิงสเปรซ 0.5 1.0 และ 1.5 ต่อชั่วโมง สิ่งเจือปนและสารเติมแต่งในน้ำมันเครื่องที่ใช้แล้วส่วนใหญ่จะถูกกำจัดโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายก่อนการบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาพบว่า การบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ค่าสีตามมาตรฐาน ASTM ปริมาณของซัลเฟอร์ ความหนืดและค่าความเป็นกรดของน้ำมันผลิตภัณฑ์ลดลงในขณะที่ไม่สามารถสรุปได้ในกรณีของดัชนีความหนืดและจุดวาบไฟ ภาวะปฏิบัติการของการบำบัดด้วยไฮโดรเจนแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อสมบัติของน้ำมันผลิตภัณฑ์ โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ หรือลดอัตราการไหลเชิงสเปรซ จะทำให้น้ำมันผลิตภัณฑ์มีค่าสีตามมาตรฐาน ASTM ปริมาณของซัลเฟอร์ ความหนืด ค่าความเป็นกรด และจุดวาบไฟลดลงในขณะที่ดัชนีความหนืดเพิ่มขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดินัมบนตัวรองรับอลูมินาให้น้ำมันผลิตภัณฑ์ที่มีค่าสีตามมาตรฐาน ASTM ค่าความเป็นกรดและดัชนีความหนืดดีที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลโมลิบดินัมบนตัวรองรับอลูมินาให้น้ำมันผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณของซัลเฟอร์ต่ำที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลทังสเตนบนตัวรองรับอลูมินาให้น้ำมันผลิตภัณฑ์ที่มีความหนืดและจุดวาบไฟดีที่สุด

การเปรียบเทียบสมบัติของน้ำมันผลิตภัณฑ์กับข้อมูลจำเพาะ (specification) ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานพบว่าคุณภาพของน้ำมันผลิตภัณฑ์สามารถเปรียบได้กับน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่ภาวะในการปฏิบัติการที่เหมาะสม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการศึกษานี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์โมลิบดินัมบนตัวรองรับอลูมินาและภาวะปฏิบัติการที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยานี้คือ ที่ความดัน 5.51 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราการไหลเชิงสเปรซ 0.5 ต่อชั่วโมง

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2537 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude and deep appreciation to his advisor, Dr. Jirdsak Tscheikuna for his guidance, valuable help, supervision during this study and grammar check for this report. In addition, he is also grateful to Professor Dr. Piyasan Praserthdam, Assistant Professor Sasithorn Boon-Long and Assistant Professor Vichitra Chongvisal for serving as chairman and member of the thesis comittee, respectively.

The author wishes to express his application to Shell(Thailand) Company Limited for donating all catalyst. He is also thankful to Mrs. Ratanavalee In-Ochanon and her staffs in Quality Control Division of Petroleum Autherity of Thailand (Ptt) who assisted in analyzing the properties of product oil.

An indebtness is also felt for the part of the finacial support from Graduate School.

Furthermore, many thanks go to his friends and all those who encouraged him over the years of his study.

Finally, he would like to thank his parents for their encouragement and financial support throughout this study.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... IV

ABSTRACT (IN THAI)..... V

ACKNOWLEDGEMENTS..... VI

LIST OF TABLES..... IX

LIST OF FIGURES..... X

CHAPTER

I. INTRODUCTION..... 1

II. LITERATURE REVIEWS..... 5

Hydrotreatment..... 8

Hydrotreatment of Used Lubricating Oil.. 9

Literature Summary..... 20

III. Experimental and Analysis Techniques.... 21

Experimental 21

Analysis Techniques..... 26

1. Viscosity..... 26

2. Viscosity Index..... 28

3. ASTM Color..... 29

4. Flash Point..... 30

5. Sulfur Content..... 30

6. Total Acid Number..... 31

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS..... 33

Error of Sample Analysis and

Repeatibility of Experiment..... 41

CONTENTS (continue)

PAGE

Hydrodesulfurization..... 45

ASTM Color..... 49

Acidity..... 52

Viscosity Index..... 56

Viscosity..... 62

Flash Point..... 67

V. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... 72

Conclusions..... 72

Recommendations..... 73

REFERENCES..... 74

VITA..... 78

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The Chemical and Physical Properties of Catalyst	24
3.2	The Experimental Operating Condition	25
4.1	The Specification Properties of Base Lube Oil	33
4.2	SAE Automotive-Lubricant Viscosity Classification	34
4.3	Some Properties of Example Commercial Lubricating Oil Grade 20W-50	36
4.4	The Properties of Used Lubricating Oil	38
4.5	The Average Physical Properties of..... Solvent-Extraction Oil	40
4.6	Operating Condition in Each Experiment	42
4.7	Properties of Product Oils from Each Experiment	43
4.8	Sulfur Removal of Product Oils from Each Experiment	43
4.9	The Repeatibility of Analyze Instrument on the Product Oils of Referance Experiment	44
4.10	Result of Three Experiment Runs	44
4.11	The ASTM Color of Product Oils for All Catalyst at Various Temperature and LHSVs	50

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Acid-Clay Process.....	6
3.1	Process Block Diagram.....	22
3.2	Simplified Diagram of Hydrotreating System.....	23
3.3	Cannon-Fenske Routine Viscosity.....	27
4.1	Percent Sulfur Removal of CoMo Catalyst at Various LHSV and Temperature.....	45
4.2	Percent Sulfur Removal of NiMo Catalyst at Various LHSV and Temperature.....	46
4.3	Percent Sulfur Removal of NiW Catalyst at Various LHSV and Temperature.....	46
4.4	The Comparison of Ctalyst Activity on Sulfur Removal at Temperature of 320°C.....	48
4.5	The Comparison of Catalyst ativity on Sulfur Removal at Temperature of 350°C.....	48
4.6	The Comparison of Catalyst activity on Sulfur Removal at Temperature of 350°C.....	49
4.7	The Effect of Operating Conditions on Acidity of Product Oils for CoMo Catalyst.....	52

LIST OF FIGURES (Continue)

FIGURE		PAGE
4.8	The Effect of Operating Conditions on Acidity of Product Oils for NiMo Catalyst.....	53
4.9	The Effect of Operating Conditions on Acidity of Product Oils for NiW Catalyst.....	53
4.10	The Comparison of Catalyst Activity on Acidity of Product Oils at Temperature of 320°C	54
4.11	The Comparison of Catalyst Activity on Acidity of Product Oils at Temperature of 350°C	55
4.12	The Comparison of Catalyst Activity on Acidity of Product Oils at Temperature of 380°C	55
4.13	Viscosity Index of Product Oils for CoMo Catalyst at Various Temperatures.	57
4.14	Viscosity Index of Product Oils for NiMo Catalyst at Various Temperatures.	57
4.15	Viscosity Index of Product Oils for NiW Catalyst at Various Temperatures..	58
4.16	Hydrogenation of Polyaromatics into Polynaphthenes.....	59

LIST OF FIGURES (Continue)

FIGURE		PAGE
4.17	Hydrodecyclization of Polyaromatic and Polynaphthenoaromatics into Mononaphthenes.....	59
4.18	Hydroisomerization of n-paraffins into Isopaffins.....	59
4.19	The Comparison of Catalyst Activity on Viscosity Index of Product Oils at Temperature of 320°C	60
4.20	The Comparison of Catalyst Activity on Viscosity Index of Product Oils at Temperature of 350°C	61
4.21	The Comparison of Catalyst Activity on Viscosity Index of Product Oils at Temperature of 380°C	61
4.22	The Effect of Operating Conditions on Viscosity at 100°C of Product Oils for CoMo Catalyst.....	62
4.23	The Effect of Operating Conditions on Viscosity at 100°C of Product Oils for NiMo Catalyst.....	63
4.24	The Effect of Operating Conditions on Viscosity at 100°C of Product Oils for NiW Catalyst.....	63

LIST OF FIGURES (Continue)

FIGURE PAGE

4.25 The Comparison of Catalyst Activity on Viscosity at 100 °C of Product Oils at Temperature of 320°C..... 65

4.26 The Comparison of Catalyst Activity on Viscosity at 100 °C of Product Oils at Temperature of 350°C..... 65

4.27 The Comparison of Catalyst Activity on Viscosity at 100 °C of Product Oils at Temperature of 380°C..... 66

4.28 The Effect of Operating Conditions on Flash Point of Product Oils for CoMo Catalyst..... 67

4.29 The Effect of Operating Conditions on Flash Point of Product Oils for NiMo Catalyst..... 68

4.30 The Effect of Operating Conditions on Flash Point of Product Oils for NiW Catalyst..... 68

4.31 The Comparison of Catalyst Activity on Flash Point of Product Oils at Temperature of 320°C 69

4.32 The Comparison of Catalyst Activity on Flash Point of Product Oils at Temperature of 350°C 70

LIST OF FIGURES (Continue)

FIGURE PAGE

4.33 The Comparison of Catalyst Activity on Flash Point of Product Oils at Temperature of 380°C 70