การแตกตัวด้วยไฮโดรเจนของพลาสติกผสม โดยใช้เหล็กบนถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์มน้ำมัน

นางสาวปาริชาติ ลีลาบูรณพงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-13-1315-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I20016549

HYDROCRACKING OF MIXED PLASTICS USING IRON ON ACTIVATED CARBON FROM PALM OIL SHELL

Ms. Parichart Leelaburanapong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-13-1315-2

Thesis Title	HYDROCRACKING OF MIXED PLASTICS USING IRON ON ACTIVATED CARBON FROM PALM OIL SHELL
By	Ms. Parichart Leelaburanapong
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of Faculty of Science

(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

..... Member

(Apinya Duangchan, Ph.D.)

ปาริชาติ ลีลาบูรณพงศ์ : การแตกตัวด้วยไฮโดรเจนของพลาสติกผสม โดยใช้เหล็กบนถ่านกัมมันต์จากกะลาปาล์มน้ำมัน (HYDROCRACKING OF MIXED PLASTICS USING IRON ON ACTIVATED CARBON FROM PALM OIL SHELL)
อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์ : 90 หน้า. ISBN 974-13-1315-2.

จุดมุ่งหมายหลักของงานวิจัยนี้ มุ่งที่จะศึกษาการแตกตัวด้วยไฮโดรเจนของพลาสติกผสมระหว่างพอลิพอพีลีนกับพอลิสไตรีนและพอลิพอพีลีนกับพอลิเอทธิลีนความหนาแน่นต่ำเป็นน้ำมันบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็กซึ่งมีเส้นผ่าศูนย์กลางภายในเท่ากับ 30 มิลลิเมตร โดยการเปลี่ยนแปลงภาวะ ดังนี้ ความดันของก๊าซไฮโดรเจนระหว่าง 20-40 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร, อุณหภูมิของปฏิกิริยา 390-465 องศาเซลเซียส และช่วงเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 30-75 นาที จากผลการทดลองพบว่าพลาสติกผสมระหว่างพอลิโพพีลีน และพอลิสไตรีนที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 415 องศาเซลเซียส พลาสติกผสมระหว่างพอลิโพพีลีน และพอลิเอธิลีนความหนาแน่นต่ำอยู่ที่ 445 องศาเซลเซียส ศึกษาผลของความดันของก๊าซไฮโดรเจน, เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา, อัตราส่วนพลาสติกผสมต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ และเปอร์เซ็นต์ของเหล็กบนถ่านกัมมันต์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่วิเคราะห์ นำไปวิเคราะห์ โดยใช้เทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี (GC Simulated Distillation) พบว่า เหล็กบนถ่านกัมมันต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการแตกตัวด้วยไฮโดรเจนของพลาสติกผสมระหว่างพอลิโพพีลีน และพอลิสไตรีน ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 415 องศาเซลเซียส, ความดันของก๊าซไฮโดรเจน 25 กิโลกรัม ต่อตารางเซนติเมตร, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที, ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 % ของเหล็กปริมาณ 0.45 กรัม ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณแนฟทา 19.61 %, เคโรซีน 1.48 %, แก๊สออยล์ 20.72 % และโมเลกุลสายโซ่ยาว 32.19 % โดยน้ำหนัก

พลาสติกผสมระหว่างพอลิโพรพิลีน และพอลิเอทธิลีนความหนาแน่นต่ำนั้น ให้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้ำมันสูงที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 445 องศาเซลเซียส, ความดันของก๊าซไฮโดรเจน 30 กิโลกรัมต่อ ตารางเซนติเมตร, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 50 นาที, ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 % ของเหล็กปริมาณ 0.45 กรัม ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้มีปริมาณแนฟทา 14.31 %, เคโรซีน 8.91 %, แก๊สออยล์ 14.58 % และโมเลกุลสายโซ่ยาว 16.20 % โดยน้ำหนัก

ภาควิชา..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา วิศวเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา 2543 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

##417 34121 23 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORD HYDROCRACKING OF MIXED PLASTICS USING IRON ON ACTIVATED CARBON FROM PALM OIL SHELL

PARICHART LEELABURANAPONG : HYDROCRACKING OF MIXED PLASTICS USING IRON ONACTIVATED CARBON FROM PALM OIL SHELL. THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR THARAPONG VITIDSANT.Ph.D. 90 pp. ISBN 974-13-1315-2.

The main objective of this research was aimed to study the hydrocracking of mixed polypropylene with polystyrene and mixed polypropylene with polyethylene (LDPE) under hydrogen atmosphere into oil products by using iron on activated carbon catalyst in a micro-reactor width of 30 mm inside diameter by varying operation conditions as pressure of hydrogen gas range of 20 to 40 kg/cm^2 , reaction temperature range of 390 to 465 ^{o}C and reaction time range of 30 to 75 min for each catalyst. From the results, it was found that reaction temperature of 415 ^{o}C for mixed polypropylene with polystyrene and 445 ^{o}C for mixed polypropylene with polyethylene (LDPE) were the temperature that yielded the highest quantity of oil product. The effects of hydrogen gas pressure, reaction time, ratio of mixed plastic to iron on activated carbon catalyst and percent loading of iron on on activated carbon catalyst were studied.

The analyzed oil product from gas chromatography (GC Simulated Distillation) was shown that iron on activated carbon was suitable and used as catalyst for hydrocracking of mixed plastics of polypropylene and polystyrene, presented high oil product at the reaction temperature of $415^{0}C$, hydrogen pressure as 25 kg/cm^2 , reaction time 60 min, 5% iron and 0.45 g. of catalyst. The product yield was 19.61 % naphtha, 1.48 % kerosene, 20.72 % gas oil and 32.19 % long residues by weight.

The mixed polypropylene and polyethylene (LDPE) presented a high oil product at the reaction temperature of $445^{0}C$, hydrogen pressure at 30 kg/cm^2 , reaction time of 50 min, 5% iron and 0.45 g. of catalyst.. The product yield was 14.31 % naphtha, 8.91 % kerosene, 14.58 % gas oil and 16.20 % long residues by weight .

Department.....-..... Student's signature.....

Field of study..Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature .....T. Vitidsant

Academic year...2000..... Co-advisor's signature.....-.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her gratitude to her advisor, Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D., for providing valuable advice and give assistance towards the completion of the thesis. In addition, the author is also grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D., and Apinya Duangchan, Ph.D., for serving as chairman and the members of thesis committee.

The author also thanks for financial research supports from Chulalongkorn University and also the Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University for providing equipment and chemicals.

Further acknowledgement is extended to her friends for their help and encouragement during her graduate studies. Finally she wishes to express her deepest gratitude to her parents. For their financial and moral support, otherwise she could not have completed this work.

TABLE OF CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) iv

ABSTRACT (IN ENGISH) v

ACKNOWLEDGEMENTS.....vi

TABLE OF CONTENTS.....vii

LIST OF FIGURES.....x

LIST OF TABLES.....xii

CHAPTER I.....1

1.1 Introduction.....1

1.2 Objectives..... 4

CHAPTER II 6

2.1 Polypropylene.....6

2.1.1 Properties.....9

2.1.2 Applications of polypropylene.....10

2.2 Polystyrene.....10

2.2.1 Chemistry and properties..... 12

2.2.2 General purpose of polypropylene.....12

2.2.3 Application.....13

2.3 Polyethylene.....14

2.3.1 Physical and chemical properties.....15

2.3.2 Application.....19

2.4 Literature reviews.....20

CHAPTER III..... 23
THEORY..... 23
3.1 Catalyst preparation and manufacture..... 23
Impregnation..... 24
Distribution through pellet..... 25
3.2 Catalyst support..... 26
3.2.1 Activated carbon..... 27
3.2.1.1 Production of activated carbon..... 30
3.2.1.2 Molecular, crystalline and porous..... 33
3.2.1.3 Chemical nature of the surface of activated carbon..... 35
3.2.1.4 Estimation of the properties of activated carbon..... 35
3.3 Mechanism of cracking processes..... 37
3.3.1 Thermal cracking..... 37
3.3.2 Catalyst cracking..... 39
CHAPTER IV..... 41
EXPERIMENT..... 41
4.1 Raw material and chemical..... 41
4.2 Apparatus..... 42
4.3 Processes of the experiment..... 45
4.3.1 The processes prepared for catalyst..... 45
4.3.2 The physical property analysis of 1,5,10%Fe/AC..... 45
4.3.3 Procedure of the experiment..... 46
4.4 The composition analysis of product by Gas Chromotograph..... 47
CHAPTER V..... 50
RESULTS AND DISCUSSIONS..... 50
5.1 The results of research..... 50
5.1.1 Polypropylene and polystyrene as raw material..... 50
5.1.1.1 Influences of reaction temperature on composition of product..... 50
5.1.1.2 Influences of initial hydrogen pressure on composition of oil product..... 53

5.1.1.3 Influences of reaction time on composition of oil product.....55
5.1.1.4 Influences of mass of catalyst (5%Fe/Ac) on composition of oil product.....57
5.1.1.5 Influences of percentage of iron loading on activated carbon on composition of product.....59
5.1.2 Polypropylene and polystyrene as raw material.....61
5.1.2.1 Hydrocracking of pure, mixed polypropylene and polyethylene with and without catalyst of mixed polypropylene and polyethylene on composition of oil product..... 61
5.1.2.2 Influence of reaction temperature on composition of oil product..... 63
5.1.2.3 Influence of initial pressure of hydrogen on composition of oil product..... 65
5.1.2.4 Influence of reaction time on composition of oil product.....67
5.2 Characterization of iron on activated carbon before and after using in reaction.....69
5.3 Comparison of product distribution of using three types of raw material.....70
CHAPTER VI.....71
6.1 CONCLUSION 71
6.2 RECOMMENDATIONS.....72
REFERENCES.....73
APPENDICES
APPENDIX A. Data for study of hydrocracking of polypropylene and polystyrene using iron on activated carbon from palm oil shell.....75
APPENDIX B. Data for study of hydrocracking of polypropylene and polyethylene using iron on activated carbon from palm oil shell.....79
APPENDIX C.
C.1 Example of analysis report from gas chromatography 83
C.2 Boiling range distribution graph of sample in degree ciecius..... 88
VITA..... 90

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Gas phase fluidized bed polymerization..... 8

2.2 Styrene bulk polymerization..... 11

3.1 Palm-oil strains in Thailand..... 28

3.2 Some comparison of raw materials for activated carbon..... 29

3.3 Role of Fe/Ac in PP cracking..... 40

4.1 The reaction experimental unit for conversion of polypropylene into oil products using Fe/AC catalyst..... 43

4.2 The microreactor..... 44

4.3 Experiment scheme of the hydrocracking of mixed polypropylene and polystyrene by Fe/AC catalyst..... 48

4.4 Experiment scheme of the hydrocracking of mixed polypropylene and polyethylene by Fe/AC catalyst..... 49

5.1 Composition distribution from hydrocracking of polypropylene and polystyrene by using various reaction temperature..... 52

5.2 Composition distribution from hydrocracking of polypropylene and polystyrene by using various initial hydrogen pressure..... 54

5.3 Composition distribution from hydrocracking of polypropylene and polystyrene by using various reaction time..... 56

5.4 Composition distribution from hydrocracking of polypropylene and polystyrene by using various mass of catalyst..... 58

5.5 Composition distribution from hydrocracking of polypropylene and polystyrene by using various iron loading catalyst..... 60

5.6 Composition distribution from hydrocracking of pure, mixed polypropylene and polyethylene and with ad without catalyst of mixed polypropylene and polyethylene..... 62

5.7 Composition distribution from hydrocracking of polypropylene and polyethylene by using various reaction temperature 64

5.8 Composition distribution from hydrocracking of polypropylene and polyethylene by using various initial hydrogen pressure..... 66

5.9 Composition distribution from hydrocracking of polypropylene and polyethylene by using various reaction time.....68

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

1.1 Major thermoplastic polymers.....2

2.1 Typical properties of polyethylene.....15

5.1 Comparison specific area (BET) before and after using in reaction..... 69

5.2 Comparison of oil product distribution of three types of raw materials..... 70

A-1 Product distribution of all conditions of hydrocracking of polypropylene and polystyrene..... 77

A-2 Product distribution of all conditions of hydrocracking of polypropylene and polyethylene..... 81