กระบวนการร่วมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำและลิกไนต์โดยใช้ นิกเกิลโมลิบดินัมบนอะลูมินา



นางสาวอุมาพร พงศ์ภัณฑารักษ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2543 ISBN 974-346-496-4 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2 7 W.A. 2545

CATALYTIC COPROCESSING OF LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH LIGNITE USING Ni-Mo ON ALUMINA

Miss Umaporn Pongphuntharak

A Thesis Submitted is 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 974-346-496-4

Thesis Title CATALYTIC COPROCESSING OF LOW DENSITY

POLYETHYLENE WITH LIGNITE USING Ni-Mo ON ALUMINA

By Miss Umaporn Pongphuntharak

Department Petrochemical and Polymer Science

Thesis Advisor Assistant Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.

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

Warling Mathematical Dean of Faculty of Science

(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

......Thesis advisor

(Assistant Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)

W TALLLAMAN Member

Apinga Dungcher Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

(Apinya Duangchan, Ph.D.)

iv

อุมาพร พงศ์ภัณฑารักษ์ : กระบวนการร่วมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิเอทิลีน ความหนาแน่นต่ำและลิกในต์โดยใช้นิกเกิลโมลิบดินัมบนอะลูมินา (CATALYTIC COPROCESSING OF LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH LIGNITE USING Ni-Mo ON ALUMINA) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์ : 84 หน้า, ISBN 974-346-496-4

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเปลี่ยนพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำและ ถ่านหินไปเป็นผลิตภัณฑ์น้ำมันโดยใช้นิกเกิลโมลิบดินัมบนอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่อง ปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ซึ่งมีการหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมโดยมีการเปลี่ยนแปลงค่าตัวแปรต่างๆ ดังนี้ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 400-450 องศาเซลเซียส ความดันของก๊าซไฮโดรเจนที่ใช้ในการ ทดลอง 30-75 กก./ตร.ซม. เวลาที่ใช้ในการทดลอง 30-180 นาที และอัตราส่วนของพลาสติกต่อ ถ่านหินที่ใช้ในการทดลอง 15:0.5-15:5

จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ ที่ใช้ในการทดลอง 420 องศาเซลเซียส ความดันของก๊าซไฮโดรเจน 60 กก./ตร.ซม. เวลาที่ใช้ใน การทดลอง 60 นาที และอัตราส่วนของพลาสติกต่อถ่านหิน 15:1 ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาที่เหมาะ สมที่สุดนั้นจะให้เปอร์เซ็นต์น้ำมันสูงถึง 68.1 และการกระจายขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำ มันที่ได้ คือ ได้สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีปริมาณแนฟทา 44.3 เปอร์เซ็นต์ เคโรซีน 9.6 เปอร์เซ็นต์ น้ำมันก๊าด (เบา) 6.3 เปอร์เซ็นต์ น้ำมันก๊าด (หนัก) 3.2 เปอร์เซ็นต์ และไฮโดรคาร์บอน ที่ประกอบด้วยโมเลกุลสายโซ่ยาว 4.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

| ภาควิชา | - |
|-----------------------|----------------------------|
| สาขาวิชา. | ปุเพายมหลาวมายน หาวานอานอง |
| ปีการศึก ษ | 1 |

4173421823

: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD:

CONVERSION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH LIGNITE INTO

OIL PRODUCT.

UMAPORN PONGPHUNTHARAK: CATALYTIC COPROCESSING OF

LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH LIGNITE USING Ni-Mo ON

ALUMINA. THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROFESSOR THARAPONG

VITIDSANT, Ph.D. 84 pp. ISBN 974-346-496-4

This research is a study of catalytic coprocessing of low density

polyethylene with lignite on Nickel-Molybdenum on alumina catalyst, and carried out in

a high pressure microreactor. Several parameters was varied for determination of the

optimum condition, such as, range of reaction temperature of 400-450°C, pressure of

hydrogen, 30-75 kg/cm², reaction time, 30-180 min. and ratio of low density polyethylene

to lignite, 15:0.5-15:5.

The results from experiments show that optimum condition was reaction

temperature 420°C, pressure of hydrogen 60 kg/cm², reaction time 60 min. and ratio of

plastic to lignite coal, 15:1. The compositions of oil product at the optimum condition

were 44.3 % of naphtha, 9.6 % of kerosene, 6.3% of light gas oil, 3.2 % of heavy gas oil

and 4.7 % of long residue and 68.1 % of yield.

Department.....

Field of study Petrochemistry and Polymer Science

Advisor's signature....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express foremost her thanks to the members of committee Professor Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Dr. Apinya Duangchan, and advisor Assistant Professor Tharapong Vitidsant. Thanks also go to Khun Jatuporn Satidsuksanok. Many useful comments are from Mr. Somsuk Trisupakitti, who is very patient in teaching her how to use the equipment: most of all thanks to friends who helps with their information.

Further the author would like to thank The Thailand Research whom for all facilities of this thesis. Special thanks to Chulalongkorn University and Khun Jatuporn Satidsuksanok for financially supporting thesis.

Finally, deepest gratitude goes to parents: Khun Nipon and Khun Tanomjit for their sincere love and concern, and for hardship encountered in these past twenty-five years raising her and teaching her how to take care of herself.

CONTENTS

| ABSTRACT (i | BSTRACT (in Thai) | | | |
|-----------------------|--|-----|--|--|
| ABSTRACT (in English) | | | | |
| ACKNOWLED | OGEMENT | vi | | |
| CONTENTS | | vii | | |
| LIST OF TABLES | | | | |
| LIST OF FIGI | JRES | X | | |
| ABBREVIATIO | ONS | хi | | |
| | | | | |
| CHAPTER I | INTRODUCTION. | 1 | | |
| | - Introduction | 1 | | |
| | - Objectives | 2 | | |
| | - Scope of the research | . 2 | | |
| | | | | |
| CHAPTER II | THEORY AND LITERATURE REVIEW | 3 | | |
| | 2.1 Coal | 3 | | |
| | 2.1.1 Lignites and sub-bituminous coals | 3 | | |
| | 2.1.2 The origin of coal | 4 | | |
| | 2.1.3 Rank of coal | 4 | | |
| | 2.2 Properties of coals | 5 | | |
| | 2.2.1 Elementary composition and analysis of coals | 9 | | |
| | 2.2.1.1 Proximate Analysis | 10 | | |
| | 2.2.1.2 Ultimate Analysis | 14 | | |
| | 2.3 Polyethylene | 15 | | |
| | 2.4 Physical and chemical properties | 18 | | |
| | 2.5 Thermal cracking | 19 | | |
| | 2.6 Catalytic cracking | 21 | | |
| | 2.7 Hydrocracking processing | 26 | | |
| | 2.8 Literature review | 28 | | |

CONTENTS (CONTINUE)

| CHAPTER III | EXPERIMENTAL | 31 |
|-------------|---|----|
| | 3.1 Materials | 31 |
| | 3.2 Apparatus and instrument | 31 |
| | 3.3 Reactions and procedures | 33 |
| | | |
| CHAPTER IV | RESULTS AND DISCUSSION | 36 |
| | 4.1 Ultimate and proximate analysis of coal | 36 |
| | 4.2 Hydrocracking process | 37 |
| | 4.2.1 Effect of reaction temperature on oil composition | 37 |
| | 4.2.2 Effect of pressure of hydrogen on oil composition | 39 |
| | 4.2.3 Effect of reaction time on oil composition | 41 |
| | 4.2.4 Effect of ratio of LDPE/ lignite on oil composition | 43 |
| | | |
| CHAPTER V | CONCLUSION | 47 |
| | - Conclusion | 47 |
| | - Suggestion for the further study | 47 |
| | | |
| REFERENCES | | 48 |
| APPENDICES | | 50 |
| | Appendix A | 51 |
| | Appendix B | 56 |
| | Appendix C | 81 |
| \/ITA | | ΩΛ |

LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|-------|--|------|
| 2.1 | Typical ultimate analyses (ash-free-dry basis) | 3 |
| 2.2 | Changes in composition of wood, peat and coals | 6 |
| 2.3 | Distribution of sulfur forms in certain samples of typical coals | 13 |
| 2.4 | Typical properties of polyethylene | 19 |
| 2.5 | Analysis of feed and products from hydrocracking process | 26 |
| 4.1 | Ultimate analysis of lignite coal | 36 |
| 4.2 | Proximate analysis of lignite coal | 37 |
| 4.3 | Effect of catalytic coprocessing temperature on product | |
| | composition at 60 kg/cm ² of hydrogen, 60 minutes of reaction | |
| | time and ratio of LDPE/ lignite as 15:1 | 38 |
| 4.4 | The effect of hydrogen pressure on product composition at | |
| | 420°C of reaction temperature, 60 minutes of reaction time and | |
| | ratio of LDPE/ lignite as 15:1 | 40 |
| 4.5 | The effect of reaction time on product composition at 420°C | |
| | of reaction temperature, 60 kg/cm ² of hydrogen and ratio of | |
| | LDPE/ lignite as 15:1 | 42 |
| 4.6 | The effect of ratio of LDPE/ lignite on product composition at | |
| | 420°C of reaction temperature, 60 kg/cm² of hydrogen and | |
| | 60 minutes of reaction time | 44 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | |
|--------|---|
| 2.1 | Possible chemical structure of coal |
| 3.1 | The reaction experimental unit for catalytic coprocessing of |
| | low density polyethylene with lignite using Ni-Mo on Alumina |
| 3.2 | Experiment scheme of the production of catalytic coprocessing |
| | of low density polyethylene with lignite coal |
| 4.1 | Effect of catalytic coprocessing temperature on product composition |
| | as a function of reaction temperature at 60 kg/cm ² of hydrogen, 60 |
| | minutes of reaction time and ratio of LDPE/ lignite as 15:1 |
| 4.2 | The effect of hydrogen pressure on product composition at 420°C |
| | of reaction temperature, 60 minutes of reaction time and ratio |
| | of LDPE/ lignite coal as 15:1 as a function of hydrogen pressure40 |
| 4.3 | Oil product as a function of reaction time, at 420°C of reaction |
| | temperature, 60 kg/cm ² of hydrogen and ratio of LDPE/ lignite as 15:143 |
| 4.4 | The effect of ratio of LDPE/ lignite on product composition at |
| | condition of 420°C of reaction temperature, 60 kg/cm² of hydrogen |
| | and 60 minutes of reaction time |
| 4.5 | The optimum condition of catalytic coprocessing of LDPE with lignite |
| | using Ni-Mo on alumina |

ABBREVIATIONS

HDPE : High density polyethylene

LDPE : Low density polyethylene

PE : Polyethylene

PP: Polypropylene

PS: Polystyrene

PVC : Poly(vinyl chloride)

PET : Poly(ethylene terephthalate)

MFI : Melt flow index

THF: Tetrahydrofuran

NiMo/Al₂O₃ : Nickel molybdenum on alumina

C/H : Hydrocarbon

LGP : Light hydrocarbon gases

% Y : % Yield