

เชื้อเพลิงเหลวที่ได้จากโพลีเอทิลีนใช้แล้ว

นางสาวฤทัย ลีสุขสันต์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา ปิโตรเคมี สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-318-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# LIQUID FUEL FROM USED POLYETHYLENE

Miss Ruthai Leesuksan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Program of Petrochemistry  
Multidisciplinary Program of Petrochemistry and Polymer

Graduate School

Chulalongkorn University

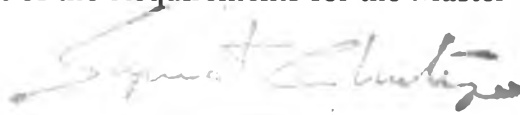
Academic Year 1997

ISBN 974-637-318-8

Thesis title            Liquid Fuel from used Polyethylene  
By                        Miss Ruthai Leesuksan  
Department            Petrochemistry  
Thesis Advisor        Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.

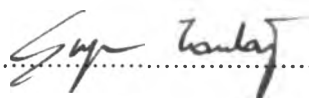
---

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



.....Dean of Graduate School  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee



.....Chairman  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



.....Thesis Advisor  
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)



.....Member  
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)



.....Member  
(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)



.....Member  
(Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ฤทัย ลีสุขสันต์ : เชื้อเพลิงเหลวจากโพลีเอทิลีนที่ใช้แล้ว (LIQUID FUEL FROM USED POLYETHYLENE) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. โสภณ เรืองสำราญ; 89 หน้า , ISBN 974-637-318-8

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงของโพลีเอทิลีนที่ใช้แล้ว โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท 2 หน้าที ต่างๆกัน ได้แก่ แพลตินัม-ฟลูออไรด์บนอะลูมินา, แพลตินัม-ดีบุก-คลอไรด์-ฟลูออไรด์บนอะลูมินา, นิกเกิล-ดีบุก-คลอไรด์-ฟลูออไรด์บนอะลูมินาและโคบอลต์-ดีบุก-คลอไรด์-ฟลูออไรด์บนอะลูมินา ซึ่งการศึกษากระทำโดยการแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 30-40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในช่วง 300-400 องศาเซลเซียส ความดันของก๊าซไฮโดรเจนในช่วง 400-600 ปอนด์ต่อลูกบาศก์นิ้ว และเวลาในช่วง 4-12 ชั่วโมง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรแครกกิงของโพลีเอทิลีนที่ใช้แล้ว คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย แพลตินัม 0.6 เปอร์เซ็นต์, ดีบุก 0.15 เปอร์เซ็นต์, คลอไรด์ 1.21 เปอร์เซ็นต์ และฟลูออไรด์ 0.5 เปอร์เซ็นต์ บนอะลูมินา โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 600 ปอนด์ต่อลูกบาศก์นิ้ว และเวลา 12 ชั่วโมง ผลที่ได้คือ ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเป็นน้ำมันแกโซลีน ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้เท่ากับ 94.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้มีจำนวนคาร์บอน 10-16 อะตอม

ภาควิชา .....สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์.....  
สาขาวิชา .....ปิโตรเคมี.....  
ปีการศึกษา .....2540.....

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

## C 785111 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD:

CRACKING OF POLYETHYLENE / HYDROCRACKING CATALYST / CATALYST PREPARATION

RUTHAI LEESUKSAN : LIQUID FUEL FROM USED POLYETHYLENE. THESIS

ADVISOR: ASSO. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D. 89 pp. ISBN.974-637-318-8

Hydrocracking reactions of used polyethylene were carried out by the use of various dual functional catalysts i.e. Pt/F on alumina, Pt/Sn/Cl/F on alumina, Ni/Sn/Cl/F on alumina and Co/Sn/Cl/F on alumina. Catalyst concentrations in the range of 30-40 % by wt, temperature (300-400 °C), hydrogen pressure (400-600 psig) and reaction time (4-12 hours) were varied. The best catalyst was Pt(0.6%)/Sn(0.15%)/Cl(1.21%)/ F(0.5%) on alumina. The optimum conditions for hydrocracking of used polyethylene were: operating temperature at 400 °C, under 600 psig hydrogen pressure, 12 hours reaction time and 40% wt of catalyst. The percentage yield was 94.8% wt. The product consisted of C10-C16 liquid hydrocarbons with gasoline properties.

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

สาขาวิชา.....ปิโตรเคมี.....

ปีการศึกษา.....2540.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....-



## ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran, for providing helpful advice, criticism, guidance, concern, understanding, and encouragement throughout this study and for reviewing this thesis. I am deeply grateful to Assistant Professor Dr. Amorn Petsom, for his helpful support, guidance, and invaluable advice. I am grateful to Dr. Roderick W. Bates, for his correction of English.

I am obliged to the Chairman and members of the Thesis committee for their valuable scrutinizing and discussion.

Special thanks are due to the Petroleum Authority of Thailand for their help in determining all of the gasoline properties. I am grateful to United Catalyst Inc., U.S.A. for supplying the materials. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and support during this research.

Finally, I am very grateful to all of my friends for their encouragement, to my parents for their love, care and encouragement throughout my study for the Master's Degree.

## CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENT.....	vi
CONTENT.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	xi
ABBREVIATIONS.....	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION	
Introduction.....	1
Objective and Scope of the Research.....	5
CHAPTER II THEORIES AND LITERATURE REVIEW	
Polyethylene.....	6
Hydrocracking Reaction and Dual Function Catalyst.....	11
Preparation and Structure of Dual Catalyst.....	12
Metallic Component.....	13
Acidic Component.....	14
General Characteristic of Gasoline Fuels.....	15
Literature Reviews.....	19
CHAPTER III EXPERIMENTAL	
Materials.....	23
Apparatus and Instruments.....	23

	page
Procedure.....	28
Measuring Pore Volume of Alumina Support CS331-3 type.....	28
Preparation of Catalysts.....	28
Hydrocracking Process.....	32
The Effect of Catalyst type on Hydrocracking.....	32
The Effect of % Component of Pt/Sn/Cl/F on Hydrocracking.....	32
The Effect of Catalyst Concentration on Hydrocracking.....	33
The Effect of Reaction Time on Hydrocracking.....	33
The Effect of Temperature on Hydrocracking.....	34
The Effect of Hydrogen Pressure on Hydrocracking.....	34
The Physical and Chemical Properties Determination of Product.....	34
 CHAPTER IV RESULT AND DISCUSSION	
Characterization of Catalysts.....	36
Hydrocracking.....	37
Determination of Product Properties.....	52
 CHAPTER V CONCLUSION.....	
REFERENCES.....	56
APPENDIX.....	60
VITA.....	89



## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Rate of the Dehydrogenation of Cyclohexane over different catalysts (temperature 427 °C, Pressure 7 atm).....	13
4.1 Oil product yield from Hydrocracking as a function of catalyst types....	38
4.2 Oil product yield from Hydrocracking as a function of % component of Pt/Sn/Cl/F catalyst.....	41
4.3 Oil product yield from Hydrocracking as a function of catalyst concentration.....	45
4.4 Oil product yield from Hydrocracking as a function of reaction time.....	46
4.5 Oil product yield from Hydrocracking as a function of reaction temperature.....	48
4.6 Oil product yield from Hydrocracking as a function of hydrogen pressure.....	52
4.7 Properties of the optimum condition product.....	53
B1 Composition of products from hydrocracking as a function of catalyst types.....	65
B2 The molecular weight distributions of products from hydrocracking as a function of catalyst types.....	66
B3 Composition of composition of products from hydrocracking as a function of % component of Pt/Sn/Cl/F catalyst.....	67
B4 The molecular weight distributions of products from hydrocracking as a function of % component of Pt/Sn/Cl/F catalyst.....	68
B5 Composition of products from hydrocracking as a function of catalyst concentration.....	69

Table	Page
B6 The molecular weight distributions of products from hydrocracking as a function of catalyst concentration.....	69
B7 Composition of products from hydrocracking as a function of reaction time.....	70
B8 The molecular weight distributions of products from hydrocracking as a function of reaction time.....	71
B9 Composition of products from hydrocracking as a function of reaction temperature.....	72
B10 The molecular weight distributions of products from hydrocracking as a function of reaction temperature.....	73
B11 Composition of products from hydrocracking as a function of hydrogen pressure.....	74
B12 The molecular weight distributions of products from hydrocracking as a function of hydrogen pressure.....	75

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 PE, PP and PVC demand in Thailand.....	2
2.1 Schematic molecular structure.....	8
2.2 Definition of major polyethylene market applications by density and melt index.....	10
3.1 Floor Stand Reactor.....	25
3.2 Reaction Fitting.....	26
4.1 Composition trend of product from hydrocracking as a function of catalyst type.....	39
4.2 Composition trend of product from hydrocracking as a function of %component of Pt/Sn/Cl/F catalyst.....	42
4.3 Composition trend of product from hydrocracking as a function of catalyst concentration.....	44
4.4 Composition trend of product from hydrocracking as a function of reaction time.....	47
4.5 Composition trend of product from hydrocracking as a function of reaction temperature.....	49
4.6 Composition trend of product from hydrocracking as a function of hydrogen pressure.....	51
A1 A plot of x-ray fluorescence data of alumina and catalyst type.....	60
A2 A plot of x-ray fluorescence data of alumina and catalyst type (continued).....	61
A3 A plot of x-ray fluorescence data of alumina and catalyst type (continued).....	62
A4 A plot of x-ray fluorescence data of alumina and catalyst type (continued).....	63

Figure	Page
A5 A plot of x-ray fluorescence data of alumina and catalyst type (continued).....	64
B1 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of catalyst type.....	77
B2 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of catalyst type (continued).....	78
B3 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of catalyst type (continued).....	79
B4 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of %component of Pt/Sn/Cl/F on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst type.....	80
B5 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of %component of Pt/Sn/Cl/F on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst type (continued).....	81
B6 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of catalyst concentration:.....	82
B7 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of catalyst concentration (continued).....	83
B8 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of reaction time.....	84
B9 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of reaction time (continued).....	85
B10 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of reaction temperature.....	86
B11 GC/MS chromatogram of products from hydrocracking as a function of hydrogen pressure (continued).....	87
B12 <sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> ) spectrum of product from hydrocracking at optimum condition.....	88

**ABBREVIATIONS**

HDPE	=	High density polyethylene
LDPE	=	Low density polyethylene
LLDPE	=	Linear low density polyethylene
MI	=	Melt index
MMD	=	Molecular mass distribution
PE	=	Polyethylene
PP	=	Polypropylene
PVC	=	Polyvinyl chloride