การแตกตัวของพอลิบิวทีน-1 เป็นเชื้อเพลิงเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์

นางสาวปัทมา ชูช่วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2544
ISBN 974-03-1098-2
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 20445917

CRACKING OF POLYBUTENE-1 TO LIQUID FUELS ON Fe/ACTIVATED CARBON CATALYST

MISS PATTAMA CHOOCHUAY

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 2001

ISBN 974-03-1098-2

Thesis Title	Cracking of Polybutene-1 to Liquid Fuels on Fe/Activated Carbon Catalyst
By	Miss Pattama Choochuay
Field of study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.
Thesis Co-advisor	-

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

Pipat Karntiang ..... Deputy Dean for Administrative Affairs
Acting Dean of Faculty of Science

(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Tharapong Vitidsant, Ph.D.)

W. Trakampruk ..... Member

(Associate Professor Wimonrat Trakampruk, Ph.D.)

Suchaya N. ..... Member

(Suchaya Nitivattananon, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปัทมา ชูช่วย : การแตกตัวของพอลิบิวทีน-1เป็นเชื้อเพลิงเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ (CRACKING OF POLYBUTENE-1 TO LIQUID FUELS ON Fe/ACTIVATED CARBON CATALYST) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ธราพงษ์ วิทิตศานต์ : 111 หน้า. ISBN 974-03-1098-2.

จุดมุ่งหมายหลักของงานวิจัยนี้ มุ่งศึกษาการเปลี่ยนพอลิบิวทีน-1 ไปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวบนตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 30 มิลลิเมตร และปริมาตรภายใน 70 มิลลิเมตร โดยการเปลี่ยนแปลงค่าตัวแปรดังนี้ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 385-425 องศาเซลเซียส ความดันของก๊าซไฮโดรเจนในช่วงระหว่าง 20-40 กก./ตร.ซม. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง 30-90 นาที จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่ให้ปริมาณน้ำมันสูงที่สุดคือ 410 องศาเซลเซียส ความดันของก๊าซไฮโดรเจนเริ่มต้นที่เหมาะสม คือ 40 กก./ตร.ซม. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 60 นาที

ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้เมื่อนำไปวิเคราะห์ โดยใช้เทคนิคก๊าซโครมาโทกราฟี (GC Simulated Distillation) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กบนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยที่อุณหภูมิ 410 องศาเซลเซียส ความดันของก๊าซไฮโดรเจนเริ่มต้น 40 กก./ตร.ซม และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบด้วย แก๊ส 6.86% น้ำมัน 88.57% และของแข็ง 4.57% โดยที่ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ มีองค์ประกอบของ แนฟทา 45.76% เคโรซีน 13.77% แก๊สออยล์เบา 9.59% แก๊สออยล์หนัก 6.89 % และ สารโมเลกุลสายโซ่ยาว 12.56 %

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต Patt C.
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2544 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4373404323: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD : HYDROCRACKING / LIQUID FUEL / POLYBUTENE-1 / CATALYTIC CRACKING

PATTAMA CHOOCHUAY : CRACKING OF POLYBUTENE-1 TO LIQUID FUELS ON Fe/ACTIVATED CARBON CATALYST. THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR THARAPONG VITIDSANT, Ph.D., 111 pp. ISBN 974-03-1098-2.

The main objective of this research was aimed to study the cracking of polybutene-1 to liquid fuels on Fe/Activated carbon catalyst in a microreactor, of 30 mm inside diameter and inner volume of 70 ml, by varying operation conditions as reaction temperature between 385-425 °C, initial hydrogen pressure range of 20-40 kg/cm^2 and reaction time 30-90 min. From the experiment results, It was found that reaction temperature of 410 °C was the temperature yielded the highest oil product. This temperature was also used in studying the effect of initial hydrogen pressure, reaction time and catalyst amount.

The analyzed oil product from gas chromatography (GC Simulated Distillation) was found that Fe/Activated carbon was suitable and used as catalyst at 410 °C, initial hydrogen pressure at 40 kg/cm^2 and reaction time 60 min with 5% Fe/Activated carbon. It produced 6.86% gas yield, 88.57% oil yield and 4.57% solid yield. The oil product consists of 45.76% naphtha, 13.77% kerosene, 9.59% light gas oil, 6.89% heavy gas oil and 12.56% long residues.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....-.....Student's signature.....Patt C.
Field of study.Petrochemistry and Polymer Science.Advisor's signature.....T. Vitidsant
Academic year.....2001.....Co-advisor's signature.....-.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her sincere gratitude to Associate Professor Dr. Tharapong Vitidsant for providing valuable advice and unceasing assistance towards the completion of the thesis, Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Dr. Suchaya Nitivattananon, for serving as chairman and members of the thesis committee, respectively, whose comments are especially helpful.

She gratefully acknowledge the financial support of the National Energy Policy Office. She also wishes to thank grateful to the Department of Chemical Technology for the use of laboratories, equipment and excellent facilities. Sincere thanks are made to Professor Fujimoto for supplying of the catalysts and thanks are made to Mr. Pairoj Paisal and Miss Piyada Choochuay for all supports.

Finally, thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and give her support for this thesis.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) iv

ABSTRACT (IN ENGLISH) v

ACKNOWLEDGEMENT vi

CONTENTS vii

LIST OF FIGURES x

LIST OF TABLES..... xii

CHAPTER

I. INTRODUCTION.....1

II. LITERATURE REVIEWS.....5

Polybutene-1.....5

2.1 Technology in production of polybutene-1.....5

2.2 Polymerization.....6

2.2.1 The slurry process.....7

2.2.2 The solution process.....7

2.2.3 The gas phase process.....7

2.3 Properties.....8

2.4 Processing and applications.....9

2.4.1 Pipe.....9

2.4.2 Easy-open packaging.....10

2.4.3 Bi-oriented polypropylene film coating.....11

2.4.4 Hot melt adhesives.....11

2.4.5 Polyolefin modification.....11

2.5 Literature reviews.....11

III. THEORY OF CRACKING POLYBUTENE-1.....17

3.1 Basic Principles of Catalysis 17

3.2 Metal Catalysis.....18

3.3 Catalyst Preparation and Manufacture.....22
3.3.1 Precipitation method of catalyst 24
3.2.1.1 Precipitation... 24
3.2.1.2 Forming operations.....25
3.2.1.3 Calcination 26
3.2.1.4 Reduction to the metal 27
3.2.2 Impregnation 28
3.2.2.1 Distribution through pellet 29
3.3 Catalyst Support.....30
3.3.1 Activated carbon.....31
3.3.1.1 Production of activated carbon.....32
3.3.1.2 Molecular structure of activated carbon.....36
3.3.1.3 Chemical nature of the surface of activated carbon.....38
3.3.1.4 Estimation of the properties of activated carbon 39
3.3.1.5 Uses of activated carbon 42
3.4 Mechanism of cracking processes 44
3.4.1 Thermal cracking 44
3.4.2 Catalytic cracking 46
3.4.3 Hydrocracking 48
IV. EXPERIMENT 51
4.1 Raw material and chemical 51
4.2 Apparatus and instrument. 51
4.3 Processes of the experiment.....54
V. RESULTS AND DISCUSSIONS.....57
5.1 Experimental Results.....57
5.1.1 Influences of percentage of Fe on activated carbon on composition of oil product.....57
5.1.2 Influences of temperature on composition of oil product..... 59
5.1.3 Influences of initial pressure of hydrogen of oil product..... 64
5.1.4 Influences of mass of catalyst on composition of oil product.....66
5.1.5 Influence of reaction time on composition of oil product..... 69

5.1.6 Characterization of Fe/AC before and after using.....69

5.3 Comparison of this work with other works.....73

VI. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....75

REFERENCES.....76

APPENDICES.....78

APPENDIX A. Data of study of cracking of polybutene-1 on Fe/AC catalyst.....80

APPENDIX B. Graph of oil product from DGC.....84

VITA.....111

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

1.1 Solid waste in Thailand from 1992-1999.....2

2.1 Polybutene-1 Structure.....5

2.2 The applications of polybutene-1.....9

3.1 Electron density of the 3d band and work function Φ_0 of the transition metals of the fourth period.....20

3.2 Acceptor and donor function according to the band model.....21

4.1 The reaction experimental unit for conversation of polybutene-1 into oil products using Fe/AC catalyst..... 52

4.2 The microreactor..... 52

4.3 The vaccum filter..... 53

4.4 Experiment scheme of the hydrocracking of polybutene-1 by Fe/AC catalyst..... 55

5.1 Product yield of PB-1 with various %Fe/AC (0.3 mm) catalyst, conditions 15 g of PB-1, initial H_2 pressure 40 kg/cm^2, 60 min and 410^{0}C.....58

5.2 PB-1 conversion with and without Fe/AC catalyst, conditions 15 g of PB-1, initial H_2 pressure 40 kg/cm^2, 60 min and 410 ^{0}C..... 60

5.3 PB-1 conversion on 5% Fe/AC (0.3 mm) catalyst with various reaction temperatures, conditions : 15 g of PB-1, initial H_2 pressure 30 kg/cm^2, 60 min and 0.3 g of catalyst.....61

5.4 Gas yield of PB-1 on 5%Fe/AC (0.3 mm) catalyst with various reaction temperature, conditions : 15 g of PB-1, initial H_2 pressure 40 kg/cm^2, 60 min and 0.3 g of catalyst.....62

5.5 PB-1 conversion on % Fe/AC (0.3 mm) catalyst with various initial hydrogen pressure, conditions : 15 g of PB-1, 60 min, 410 ^{0}C and 0.3 g of catalyst.....65

5.6 Proposed mechanism scheme for hydrocracking polybutene-1.....67

LIST OF FIGURES (CONT.)

FIGURE PAGE

5.7 Product yield of PB-1 with various mass of catalyst, conditions : 15 g of PB-1, initial H_2 pressure 40 kg/cm^2, 60 min and 410 ^{0}C.....68

5.8 PB-1 conversion on 5% Fe/AC (0.3 mm) catalyst with various reaction time, conditions : 15 g of PB-1, 410 ^{0}C, initial H_2 pressure 40 kg/cm^2 and 0.3 g of catalyst.....70

5.9 The surface specific area of catalyst before using in reactor.....72

5.10 The surface specific area of catalyst after using in reactor.....72

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2.1 Typical properties of polybutene-1.....8
2.2 Polybutene-1 properties for pipe application..... 10
3.1 Classification of heterogeneous catalysts.....18
5.1 Surface specific area (BET) of pure activated carbon and any loading of iron of particle size 1 mm, before and after using catalyst in reaction 71
5.2 Comparison of this work and other works.....73

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย