

การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการแตกย่อยพอลิเมอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดีไนต์



นายภคพงศ์ พรมนุชาธิป

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2471-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 21048939

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR POLYMER CRACKING USING MORDENITE CATALYST



MR.PAKAPONG PORNMANUCHATIP

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Chemistry

Department of Chemistry

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-2471-3

Thesis Title OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR POLYMER CRACKING  
USING MORDENITE CATALYST  
By Mr. Pakapong Pornmanuchatip  
Field of Study Chemistry  
Thesis Advisor Aticha Chaisuwan, Ph.D.

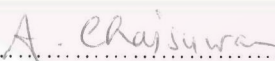
---

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 Sophon Roengsumran, Ph.D.)

  
..... Thesis Advisor  
(Aticha Chaisuwan, Ph.D.)

  
..... Member  
(Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

  
..... Member  
(Assistant Professor Santi Tip-pyang, Ph.D.)

นายกคพงศ์ พรหมนุชาธิป : การหาภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการแตกย่อยพอลิเมอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดไนต์. (OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR POLYMER CRACKING USING MORDENITE CATALYST)

อ.ที่ปรึกษา : อ.ดร.อิริษา ฉายสุวรรณ, จำนวนหน้า 79 หน้า. ISBN 947-17-2471-3.

ในการศึกษานี้ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดไนต์ที่ทำการกำจัดอะลูมิเนียม เพื่อให้มีความว่องไวสูงสำหรับการแตกย่อยพอลิเมอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนมอร์ดไนต์ ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนมอร์ดไนต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมตามต้องการ โดยวิธีการแลกเปลี่ยนไอออนแบบที่นิยมของโซเดียมมอร์ดไนต์ (อัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม = 11) ด้วยไอออนแอมโมเนียมจากสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ สลับกับการเผาออร์ดไนต์ที่แลกเปลี่ยนไอออนแล้วจนครบ 3 รอบและในที่สุดทำการชะด้วยกรดไฮโดรคลอริก เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมตามต้องการอย่างแม่นยำ จึงได้ศึกษาภาวะสำหรับการกำจัดอะลูมิเนียมโดยการชะด้วยกรดอย่างเป็นระบบ พบว่าอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของกรด อุณหภูมิ และช่วงเวลาของการทำอย่างมาก ได้ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน อะลูมิเนียมนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ การคายแอมโมเนียด้วยการเพิ่มอุณหภูมิแบบตั้งโปรแกรม และอินดักทีฟลิคเปิดพลาสมา อะตอมมิคมิชชันสเปกโทรสโกปี ได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาห้าค่า (11, 19, 47, 90 และ 127) สำหรับทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ได้ศึกษาผลของอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียมและอุณหภูมิเพื่อให้ได้ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการแตกย่อยพอลิโพรพิลีนและพอลิเอทิลีน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนมอร์ดไนต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม 11-127 ให้ค่าการเปลี่ยนสูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนซิลิกอนต่ออะลูมิเนียม 127 มีความเลือกจำเพาะสูงสุดต่อการเกิดโพรพิลีนที่มีปริมาณโค๊กและมีเทนต่ำสุด อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 450 องศาเซลเซียส

ภาควิชา...เคมี..... ลายมือชื่อนิสิต..... กคพงศ์ พรหมนุชาธิป  
สาขาวิชา.....เคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... อ.ดร. ฉายสุวรรณ  
ปีการศึกษา 2545

# # 4272359523 : MAJOR INORGANIC CHEMISTRY

KEY WORD: CRACKING / ZEOLITE / POLYMER / MORDENITE / DEALUMINATION

Mr.Pakapong Pornmanuchatip : OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR POLYMER  
CRACKING USING MORDENITE CATALYST.

THESIS ADVISOR : Aticha Chaisuwan, Ph.D , 79 pp. ISBN 974-17-2471-3.

In this study, a highly active dealuminated mordenite catalyst for polymer degradation was developed. The hydrogen mordenite catalysts with required Si/Al ratios were prepared by conventional ion exchange of the sodium mordenite (Si/Al = 11) with ammonium ions from an ammonium chloride solution alternate to the calcination of the exchanged mordenite until 3 cycles completed and finally acid leaching with hydrochloric acid. To obtain catalysts having precisely required Si/Al ratios the conditions for zeolite dealumination by acid leaching were systematically studied. It was found that the Si/Al ratios in catalyst strongly depend on acid concentration, temperatures and duration of acid treatment. The catalysts were characterized using X-ray Diffraction, Aluminum Nuclear Magnetic Resonance, Ammonium Temperature Programmed Desorption and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission techniques. Catalysts with five Si/Al ratios (11, 19, 47, 90 and 127) were selected for catalytic activity test. Effects of Si/Al ratios and temperature were studied to obtain the optimal condition for the degradation of polypropylene and polyethylene. It is found that the H-MOR catalysts with Si/Al ratios of 11-127 exhibit the very high activity about 100% conversion. The catalyst with the Si/Al ratio of 127 gives the highest selectivity to propylene formation with the least amount of coke and methane. The optimal temperature is 450°C.

Department.....Chemistry.....Student's signature.....*Pakapong Pornmanuchatip*  
Field of study...Chemistry..... Advisor's signature.....*A. Chaisuwan*  
Academic year 2002.....

## ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express his deepest appreciation to his thesis advisor, Dr. Aticha Chaisuwan, for his assistance and encouragement in conducting this research. The author would like to thank TOSOH Company, Japan, and Thai Olefins Company for supporting the commercial mordenites and standard mixtures for GC analysis, respectively. He deeply appreciates the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for sustaining the convenience in laboratories and instruments. He appreciates for a special discount in the service cost of analysis, from the Scientific and Technological Research Equipment Center and College of Petroleum and Petrochemistry, both at Chulalongkorn University. He also thanks Dr. Duangamol Nuntasri and Professor T. Tatsumi for their kind assistance in instrumental analysis at Yokohama National University, Japan. He is very grateful to the Graduate School for his research grant. In addition, he is also grateful to Associate Professor Dr. Sophon Roengsumran, Assistant Professor Dr. Thawatchai Tuntulani and Assistant Professor Dr. Santi Tip-pyang for serving as members of the thesis committee whose comments are especially helpful.

He would also like to express his deepest gratitude to his parents and family members for their great support. Finally his thanks would be given to all his friends for their friendship and help during his graduate study.

## CONTENTS

	<b>Page</b>
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
LIST OF FIGURES.....	xi
LIST OF SCHEMES.....	xiv
LIST OF TABLES.....	xv
LIST OF OF ABBREVIATIONS.....	xvii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Background.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Related Literature.....	2
CHAPTER II THEORY.....	7
2.1 Molecular Sieves for Use in Catalytic Reaction.....	7
2.2 Structure and Properties of zeolites.....	7
2.2.1 Structures of Zeolites.....	9
2.2.2 Properties of Zeolites.....	14
2.2.2.1 Shape and Size Selectivity.....	14
2.2.2.2 Cation-Exchange.....	16
2.2.2.3 Acid Sites (Acidity).....	16
2.3 Structure and Chemical Properties of the Mordenite Zeolite .....	19
2.4 Characterization of Zeolites.....	20

## CONTENTS (CONTINUED)

	Page
2.4.1 X-ray Diffraction of the Mordenite Zeolite.....	20
2.4.2 Atomic Absorption Spectroscopy.....	23
2.4.3 Ammonium Temperature Program Desorption.....	23
2.4.4 Solid State <sup>27</sup> Al-MAS-NMR.....	24
2.5 Catalytic Cracking.....	24
2.5.1 Mechanism of Catalytic Cracking of Polyethylene.....	25
2.5.2 Mechanism of Catalytic Cracking of Polypropylene .....	27
 CHAPTER III EXPERIMENTS.....	 30
3.1 Equipment and Apparatus.....	30
3.2 Chemicals and Materials.....	34
3.3 Sample Preparation for AAS and ICP-AES.....	35
3.4 Preparation of catalyst from Na-Mordenite by Ammonium Ion Exchange .....	35
3.5 Factors Involved in Dealumination of Mordenite .....	37
3.5.1 Study on Effect of Temperature on Dealumination.....	38
3.5.2 Study on Effect of Acid Concentration on Dealumination .....	39
3.6 Preparation of Dealuminated H-MOR .....	39
3.6.1 H-MOR with the Si/Al Ratio of 20.....	39
3.6.2 H-MOR with the Si/Al Ratio of 40.....	39
3.7 Catalytic Activities Test in Polymer Degradation.....	40
3.7.1 Polypropylene Degradation over H-MOR with Various Si/Al Ratios.....	40



## CONTENTS (CONTINUED)

	Page
3.7.2 Polypropylene Degradation at Various Temperatures.....	40
3.7.3 Polyethylene Degradation over H-MOR with Various Si/Al Ratios.....	40
3.7.4 Polypropylene Degradation at Various Temperatures.....	40
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	41
4.1 Characterization of the Dealuminated Mordenite.....	41
4.1.1 Degree of Sodium Exchange by Ammonium Ions.....	41
4.1.2 XRD Results.....	42
4.2 Factor Involved in Dealumination of Mordenite.....	43
4.2.1 Effect of Temperature on Dealumination of Mordenite.....	43
4.2.2 Effect of Acid Concentration on Dealumination of Mordenite..	46
4.3 The Daluminated Mordenite Catalysts.....	50
4.4 Catalytic Activity of Mordenite in Polypropylene Degradation.....	51
4.4.1 Polypropylene Degradation over H-MOR with Various Si/Al Ratios.....	51
4.4.2 Polypropylene Degradation at Various Temperatures.....	55
4.5 Catalytic Activity of Mordenite in Polyethylene Degradation.....	59
4.5.1 Polyethylene Degradation over H-MOR with Various Si/Al Ratios.....	59
4.5.2 Polyethylene Degradation at Various Temperatures.....	62
CHAPTER V CONCLUSION.....	66

**CONTENTS (CONTINUED)**

	<b>Page</b>
REFERENCES.....	67
APPENDICES.....	72
VITAE.....	79



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Classification of molecular sieve materials indicating the extensive variation in composition. The zeolites occupy a subcategory of the metallosilicates. ....	8
2.2 The primary building unit of the zeolite .....	10
2.3 Secondary building units found in zeolite structures.....	10
2.4 Framework structures of some zeolites .....	12
2.5 Silicate anions generate by linking rings different directions of their tetrahedra.....	13
2.6 Diagram depicting the three types of selectivity: reactant, product, and transition state shape selectivity.....	15
2.7 Diagram depicting the cation-exchange on the surface of the zeolite.....	16
2.8 Diagram of the “surface” of a zeolite framework.....	17
2.9 The mechanism of framework dealumination.....	18
2.10 The framework structure of mordenite.....	19
2.11 Diffractions of X-rays by a crystal.....	21
2.12 XRD pattern for the mordenite zeolite.....	22
2.13 The attenuation of a beam of radiation by an absorbing solution.....	23
3.1 Apparatus for catalytic activity test in polymer degradation .....	33
3.2 Apparatus for collecting volatile liquid products from the polymer degradation .....	34
3.3 Apparatus for the ion exchange of Na-mordenite.....	36
3.4 Apparatus for dealumination of H-MOR.....	38
4.1 XRD patterns of the H-MOR samples corresponding to those in Table 4.1, a) Na-MOR. b) H-MOR(A) and c) H-MOR(C). ....	43

## LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure	Page
4.2	NH <sub>3</sub> -TPD profiles of H-MOR treated by 1.0 M hydrochloric acid at 90, 100, 110 and 120°C for 3 h .....45
4.3	XRD patterns of the H-MOR samples, (a) untreated H-MOR with Si/Al = 11, (b) the H-MOR treated with 4.0 M HCl at 100°C for 3 h, and (c) H-MOR treated with 6.0 M HCl at 100°C for 3 h.....48
4.4	The <sup>27</sup> Al-NMR spectrum of the dealuminated H-MOR (Si/Al = 39) prepared by the acid leaching using a HCl solution of 2.3 M at 100°C for 3 h.....49
4.5	XRD patterns of the H-MOR samples, a) untreated H-MOR with Si/Al =127, b) treated with 5.5 M of HCl at 100°C for 3 h, c) H-MOR treated with 2.3 M of HCl at 100°C for 3 h, and d) untreated H-MOR with Si/Al = 11.....50
4.6	Product distributions in gas phase for polypropylene degradation using the mordenite catalysts with various Si/Al ratios at the temperature of 450°C.....53
4.7	Product distributions in volatile liquid obtained from the catalytic degradation of polypropylene over the H-MOR catalysts with various Si/Al ratios at the temperature of 450°C.....54
4.8	Product distributions in gas phase fraction obtained from the catalytic degradation of polypropylene over the H-MOR(127) catalyst with various temperatures.....57
4.9	Product distributions in volatile liquid obtained from the catalytic degradation of polypropylene over the H-MOR(127) catalyst with various temperatures.....58
4.10	Product distributions in gas phase for polyethylene degradation using the mordenite catalysts with various Si/Al ratios at the temperature of 450°C.....61

## LIST OF FIGURES (CONTINUED)

Figure	Page
4.11 Product distributions in volatile liquid obtained from the catalytic degradation of polyethylene over the H-MOR catalysts with various Si/Al ratios at the temperature of 450°C.....	62
4.12 Product distributions in gas phase fraction obtained from the catalytic degradation of polyethylene over the H-MOR(127) catalyst with various temperatures.....	64
4.13 Product distributions in volatile liquid obtained from the catalytic degradation of polyethylene over the H-MOR(127) catalyst with various temperatures.....	65
A-1 The gas chromatogram of the standard-gas mixture obtained from GC.....	76
A-2 A gas chromatogram of gaseous products from polypropylene cracking over the mordenite catalyst with the Si/Al ratio of 11 at the temperature of 450°C. ....	77

  
 ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
3.1 The GC heating program for gas analysis.....	32
3.2 The GC heating program for liquid analysis.....	32
3.3 The heating diagram for calcination of mordenite.....	37
4.1 A relation between the Si/Al ratios in the dealuminated mordenite and the HCl concentrations in the treatments at 100°C for 3 h. ....	47



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Zeolites and their secondary building units. The nomenclature used is consistent with that presented in Figure 2.3.....	11
2.2 XRD data for the mordenite zeolite with the typical unit cell: $\text{Na}_8((\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .....	21
4.1 The analysis results of the sodium ions remaining in the dealuminated mordenite and the corresponding value of degree of ammonium exchange.....	42
4.2 The Si/Al ratios in the mordenite zeolite treated with the HCl solution of 1 M for 3 h at various temperatures.....	44
4.3 The Si/Al ratios in the mordenite zeolite treated with the HCl solution of various concentrations at 100°C for 3 h.....	46
4.4 Analysis results of the Si/Al ratio in catalysts by ICP-AES.....	51
4.5 Values of conversion and product yield obtained from polypropylene degradation over H-MOR with various Si/Al ratios at the temperature of 450°C.....	52
4.6 Values of conversion and product yield obtained from polypropylene degradation over H-MOR with the Si/Al ratio of 127 at various temperatures.....	55
4.7 Values of conversion and product yield obtained from polyethylene degradation over H-MOR with various Si/Al ratios at the temperature of 450°C.....	60
4.8 Values of conversion and product yield obtained from polyethylene degradation over H-MOR with the Si/Al ratio of 127 at various temperatures.....	63

## LIST OF ABBREVIATIONS

PP	=	Polypropylene
PE	=	Polyethylene
H-MOR	=	Hydrogen-Mordenite
GC	=	Gas Chromatography
Al-NMR	=	Aluminum Nuclear Magnetic Resonance
XRD	=	X-ray diffractometer
NH <sub>3</sub> -TPD	=	Ammonia Temperature Programming Desorption
AAS	=	Atomic Absorption Spectrometer
ICP-AES	=	Inductively Couple Plasma Atomic Emission Spectroscopy



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย