CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE USING COBALT- AND IRON-MODIFIED CATALYSTS

Suttipong Muenpol

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2014

Thesis Title:	Catalytic Pyrolysis of Waste Tire Using Co- and Fe-modified Catalysts
By:	Suttipong Muenpol
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....
(Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka)

.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5571032063: Petrochemical Technology Program
Suttipong Muenpol: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire Using Co- and Fe- modified Catalysts
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, 117 pp.
Keywords: Waste tire/ Catalytic Pyrolysis/ Fe/ Co/ HBeta/ HMOR/ HZSM-5/ KL

Pyrolysis of waste tire not only an alternative technique to handle waste tire problem, but also can recover worthy products such as petrochemicals, and light olefins, for examples, from waste tire. In order to increase the value of pyrolysis products, a catalyst is used in this process. In this work, the effects of Fe- and Co-modified catalysts on waste tire-derived products were studied. 5 wt.% Co and Fe supported on different zeolites; namely, HMOR, HBeta, HZSM-5, and KL, were tested for waste tire pyrolysis. The results showed that using both Fe-loaded catalysts and Co-loaded catalysts can enhance the production of valuable hydrocarbons, which are benzene, toluene, xylenes, styrene, cumene, and cyclohexane, except 5%Co/HBeta and 5%Fe/HBeta. In addition, 5%Fe/HMOR was the best catalyst for producing benzene, xylenes and cyclohexane. 5%Fe/HZSM-5 produced the highest yield of cumene, 5%Co/KL produced the highest yield of toluene, and HBeta can be used to produce ethylbenzene. Moreover, Fe-loaded catalysts gave a higher amount of total petrochemicals than Co-loaded catalysts. It can be concluded that Fe-loaded catalysts exhibited a better petrochemical production than Co-loaded catalysts. In addition, sulfur content in oils was reduced with using all catalysts. Namely, sulfur in oils was reduced with using pure zeolites, and further reduced with using both Co-loaded catalysts and Fe-loaded catalysts. Furthermore, the lowest sulfur in oil (0.728 wt.%) was achieved from using 5%Fe/HZSM-5.

บทคัดย่อ

สุทธิพงษ์ หมื่นพล: การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และไอรอนในปฏิกิริยาไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ (Catalytic Pyrolysis of Waste Tire Using Co- and Fe-modified Catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 117 หน้า

กระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์เสื่อมสภาพเป็นทางเลือกหนึ่งที่ใช้ในการจัดการกับปัญหาขยะยางรถยนต์ นอกจากนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่ากลับมาใช้ใหม่ เช่น สารปิโตรเคมี และสารโอเลฟิน ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลกระทบที่เกิดจากการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และไอรอน ต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพโดยใช้โลหะโคบอลต์ และโลหะไอรอนปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก บนซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้แก่ เอชมอร์, เอชเบต้า, เอชซีเอสเอ็มไฟว์ และ เคเอล ผลการทดลองพบว่า การปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนและโคบอลต์ทุกตัว ยกเว้นโคบอลต์บนซีโอไลต์ชนิดเอชเบต้าและไอรอนบนซีโอไลต์ชนิดเอชเบต้า นั้นสามารถเพิ่มการผลิตสารไฮโดรคาร์บอนที่มีมูลค่าได้เพิ่มขึ้นซึ่งได้แก่ เบนซีน, โทลูอีน, ไซลีน, สไตรีน, คิวมีน และ ไซโคลเฮกเซน นอกจากนี้ยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนบนซีโอไลต์ชนิด เอชซีเอ็สเอ็มไฟว์สามารถใช้ผลิตเบนซีน, ไซลีน และไซโคลเฮกเซน ได้ในปริมาณสูงที่สุด ตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนบนซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์สามารถใช้ผลิตคิวมีนได้สูงที่สุด ตัวเรงปฏิกิริยาโคบอลต์บนซีโอไลต์ชนิดเคเอลสามารถผลิตโทลูอีนในปริมาณสูงที่สุด และซีโอไลต์ชนิดเอชเบเต้ผลิตเอทิลเบนซีนได้มากที่สุด แต่โดยรวมพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงตัวด้วยไอรอนสามารถใช้ผลิตสารปิโตรเคมีได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยโคบอลต์ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าปริมาณกำมะถันในน้ำมันลดลงเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิริยาในทุกกรณี โดยเมื่อใช้ซีโอไลต์พบว่าปริมาณกำมะถันในน้ำมันลดลง และลดลงมากขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์และไอรอน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนบนซีโอไลต์ชนิดเอชซีเอสเอ็มไฟว์สามารถปริมาณกำมะถันในน้ำมันได้มากที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to express my appreciation for those who had been so significantly influential and responsible for my achievement in order to complete this thesis.

This research work could not have been accomplished without the assistance and supports from all these individuals and organizations.

First and foremost, I would like to express my sincerest gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, for the valuable guidance, attentive encouragement, and all the helpful supports throughout this thesis work.

My gratitude is extended to the thesis committee, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr for their important comments.

Unforgettably, appreciation is forwarded to all my family and friends for their cheerful encouragement, understanding and generous supports at all time.

My sincere appreciation also extends to all staff members at The Petroleum and Petrochemical College who have provided helpful assistance and many useful technical supports at various occasions.

Lastly, I am grateful for the funding of the thesis work provided by Thailand Research Fund, the Petroleum and Petrochemical College, and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**