# POTENTIAL USE OF Co-SUPPORTED CATALYSTS AS A TIRE PYROLYSIS CATALYST FOR PRODUCTION OF VALUABLE PETROCHEMICALS

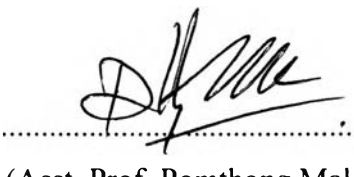

Parisa Saparakpunya

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
2012

| | |
|---|---|
| **Thesis Title:** | Potential Use of Co-Supported Catalysts as a Tire Pyrolysis Catalyst for Production of Valuable Petrochemicals |
| **By:** | Parisa Saparakpunya |
| **Program:** | Petrochemical Technology |
| **Thesis Advisors:** | Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka |

---

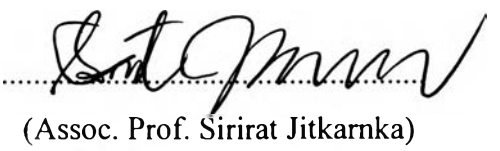
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



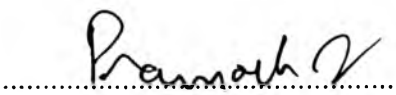
..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

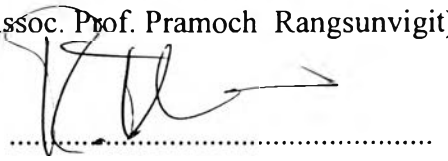
**Thesis Committee:**



(Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka)



(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)



(Dr. Ruengsak Thitiratsakul)

# ABSTRACT

5371014063: Petrochemical Technology Program
Parisa Saparakpunya: Potential Use of Co-Supported Catalysts as a Tire Pyrolysis Catalyst for Production of Valuable Petrochemicals
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, 113 pp.
Keywords: Tire/ Pyrolysis/ Cobalt/HY/HMOR/HBETA/HZSM-5/ SAPO-34/Binary support/Catalyst

According to the increasing mono-aromatics consumption and the increasing price of oil, the aromatic prices increase. The catalytic waste tires pyrolysis is one of the alternative techniques, which has potential to convert the waste to valuable aromatic products. In this work, the advantages of bifunctional catalysts are taken to improve the quality of tire pyrolysis products, especially on mono-aromatics production by using 5 % of cobalt supported on different zeolites, namely HY, HBETA, HMOR, HZSM-5 and SAPO-34. Moreover, 5 % cobalt-supported binary support catalysts, namely HY/SAPO-34, HBETA/SAPO-34, and HMOR/SAPO-34 were studied. It is well known that HY, HBETA, HMOR and HZSM-5 have the advantages in isomerization and aromatization, whereas SAPO-34 has the advantage in cracking large molecules due to its pores. Therefore, combining SAPO-34 with HY, HBETA, HMOR, and HZSM-5 can be considered beneficial for the catalytic pyrolysis of waste tire. It was found that 5 %Co loaded on all supports increased gas yields and the concentration of mono-aromatics in oil products as compared to those of the pure zeolite and non-catalytic cases. Moreover, 5 %Co/HY catalyst gave the highest production of light olefins, whereas 5 %Co/HZSM-5 gave the highest production of cooking gas. Among the catalysts supported with acid zeolites, 5 %Co/HZSM-5 catalyst was found to give the highest mono-aromatics production in the pyrolytic oil. Furthermore, the binary support catalyst, 5 %Co/(HMOR+SAPO-34), gave the highest mono-aromatics production among all catalysts.

# บทคัดย่อ

ปาริสา สภารักษ์ปัญญา: การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ที่บรรจุในตัวรองรับประเภทต่างๆในกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพสำหรับเพิ่มมูลค่าผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี (Potential Use of Co-Supported Catalysts as a Tire Pyrolysis Catalyst for Production of Valuable) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 113 หน้า

เนื่องจากการบริโภคสารประกอบโมโนอะโรมาติกส์มีปริมาณสูงขึ้น และประกอบกับน้ำมันมีราคาสูงขึ้น จึงส่งผลกระทบทำให้โมโนอะโรมาติกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายนั้นมีราคาสูงขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์ในการเปลี่ยนของเสียให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีค่าอย่างโมโนอะโรมาติกส์นั้นเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการใช้ซีโอไลท์ร่วมกับโลหะโคบอลต์ ทั้งทางเชิงคุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลิตภัณฑ์โมโนอะโรมาติกส์ โดยการใช้โลหะโคบอลต์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักบนซีโอไลท์ชนิดต่างๆ ได้แก่ เอชวาย, เอชมอร์, เอชเบต้า, เอชซีเอสเอ็มไฟว์, และซาโป้เธอติ้โฟร์ นอกจากนี้ยังศึกษาถึงผลของการใช้ตัวรองรับผสม ได้แก่ เอชวาย/ซาโป้เธอติ้โฟร์, เอชมอร์/ซาโป้เธอติ้โฟร์, เอชเบต้า/ซาโป้เธอติ้โฟร์ และ เอชซีเอสเอ็มไฟว์/ซาโป้เธอติ้โฟร์ ซึ่งเป็นที่รู้กันว่า เอชวาย, เอชมอร์, เอชเบต้า, และเอชซีเอสเอ็มไฟว์สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชั่น และอะโรมาไตเซชั่นได้ ในขณะที่ซาโป้เธอติ้โฟร์สามารถแตกพันธะโมเลกุลใหญ่ของสารตั้งต้นได้ เนื่องจากมีรูพรุนในระดับมีโซ ดังนั้นการผสม เอชวาย, เอชมอร์, เอชเบต้า, และเอชซีเอสเอ็มไฟว์กับซาโป้เธอติ้โฟร์จึงน่าจะส่งผลที่ดีในกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ เมื่อเปรียบเทียบกับการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าการใช้ซีโอไลท์ และการใช้โคบอลต์ร้อยละ 5 เติมลงบนซีโอไลท์นั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถผลิตแก๊ส และโมโนอะโรมาติกส์ในน้ำมันได้มากกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการใช้ตัวรองรับเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้ร้อยละ 5 ของโลหะโคบอลต์บนเอชวายผลิตโอเลฟินส์เบามากที่สุด ในขณะที่ร้อยละ 5 ของโลหะโคบอลต์บนเอชซีเอสเอ็มไฟว์ผลิตแก๊สหุงต้ม และปริมาณโมโนอะโรมาติกส์ในน้ำมันมากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีคุณสมบัติเป็นกรดด้วยกัน สุดท้ายนี้ยังพบว่าการผสมโลหะโคบอลต์ร้อยละ 5 บนเอชมอร์กับการผสมโคบอลต์ร้อยละ 5 บนซาโป้เธอติ้โฟร์นั้นผลิตโมโนอะโรมาติกส์มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดๆ

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express our sincere thanks to Thailand Research Fund, The Commissions on Higher Education, the Petroleum and Petrochemical College, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand for successful completion of this research project by providing all facilities and supports.

In particular, I express my gratitude Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, for her supervision and advice from the very early stage of this research and support in various ways.

I also gratefully thank Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Ruengsak Thitiratsakul for their important comments.

I am deeply grateful to my family for their support and encouragement.

Finally, I would like to thank all entire PPC friends and staffs who made a valuable contributions to this research as well as expressing our apology for not mentioning personally by name.

## TABLE OF CONTENTS

**CHAPTER** **PAGE**

# LIST OF TABLES

**TABLE** **PAGE**

**TABLE** **PAGE**

## LIST OF FIGURES

**FIGURE** **PAGE**

**FIGURE** **PAGE**

**FIGURE** **PAGE**