CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE OVER HMOR-BASED CATALYSTS: INDUSTRIALIZED Ru/HMOR-BASED CATALYST

Palida Sritana

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,
and Case Western Reserve University
2010

Thesis Title:	Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over HMOR-based Catalysts: Industrialized Ru/HMOR-based Catalyst
By:	Palida Sritana
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.

..... Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....

(Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka)

.....

(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

.....

(Dr. Natthakorn Kraikul)

ABSTRACT

5171014063: Petrochemical Technology Program
Palida Sritana: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over HMOR-based Catalysts: Industrialized Ru/HMOR-based Catalyst
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 134 pp.
Keywords: Pyrolysis / Waste tires / Light olefins / Ruthenium / HMOR / Bifunctional catalysts / Matrix

The catalytic pyrolysis of waste tire has been studied in this research. The goal was to develop the Ru-supported HMOR catalyst as an industrial catalyst for the production of light olefins (ethylene and propylene) in the gaseous product from the catalytic pyrolysis of waste tires. The catalysts consist of the Ru/HMOR zeolite (active), a clay (matrix), and an α-alumina (binder). The optimum composition of the Ru/HMOR-based catalyst was determined, and the effect of ratio of pellet diameter to reactor diameter, and the deactivation of the catalyst by coking were investigated for their influences on the quality and quantity of pyrolysis products, especially the light olefins in the gaseous product. As a result, the optimum composition of the catalyst for light olefins and naphtha production was 20 %wt of Ru/HMOR, 70 %wt of kaolin, and 10 %wt of α-alumina. The matrix was found to help the heat dissipation during reaction. The influence of pellet diameter was on the diffusion limitation in the solid catalyst. The best ratio of pellet to reactor diameter for the maximum light olefins production was 0.0556 (3.0 mm of pellet diameter) for the bench-scale autoclave reactor. In addition, the deactivation of the catalyst was caused by the coke formation, the sulphur deposition, and the metal agglomeration.

บทคัดย่อ

ปาลิดา ศรีธนะ: การไพโรไลซิสของยางหมดสภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยามอร์ดีไนท์ซีโอไลท์: การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนมอร์ดีไนท์ซีโอไลท์เพื่ออุตสาหกรรม (Catalytic Pyrolysis of Waste Tires over HMOR-based Catalysts: Industrialized Ru/HMOR-based Catalyst) อ. ที่ปรึกษา รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 134 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการไพโรไลซิสยางหมดสภาพ โดยมีจุดมุ่งหมายคือ การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยารูทีเนียมบนมอร์ดีไนท์ เพื่ออุตสาหกรรมการผลิตสารประกอบโอเลฟินส์เบา เช่น เอทิลีน และ โพรพิลีน ในผลผลิตที่เป็นก๊าซจากกระบวนการไพโรไลซิสยางหมดสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวประกอบด้วยรูทีเนียมบนมอร์ดีไนท์ (ตัววองไว), ดินเกาลิน (ตัวรองรับ) และ แอลฟาอะลูมินา (ตัวประสาน) ในงานวิจัยได้ศึกษาหาส่วนประกอบที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา, ผลของอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยากับเส้นผ่านศูนย์กลางของปฏิกรณ์ และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจากการเกิดถ่านโค้ก ที่จะมีผลต่อคุณภาพและปริมาณของผลผลิตที่ได้จากการไพโรไลซิส ผลปรากฏว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดจะต้องมีองค์ประกอบดังต่อไปนี้ คือ รูทีเนียมบนมอร์ดีไนท์ร้อยละ 20 ดินเกาลินร้อยละ 70 และแอลฟาอะลูมินาร้อยละ 10 จากนั้นพบว่า ตัวรองรับจะช่วยในการกระจายความร้อนในขณะการเกิดปฏิกิริยา สำหรับปฏิกรณ์ประเภทออโตเคลฟแบบตั้งโต๊ะ การเปลี่ยนแปลงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลทำให้การแพร่ของสารตั้งต้นในตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อจำกัด ซึ่งพบว่า ปริมาณโอเลฟินส์เบาถูกผลิตได้สูงสุดที่อัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกรณ์ เท่ากับ 0.0556 (เส้นผ่านศูนย์กลางของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 3 มิลลิเมตร) นอกจากนี้พบว่าการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเกิดจากสาเหตุดังนี้ คือ การเกิดถ่านโค้กบนตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดการสะสมของกำมะถันบนตัวเร่งปฏิกิริยา และการรวมตัวกันของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have been complete without the assistance and support of my advisor, college and my family.

I would like to deep indebted to Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, my advisor, who provided the suggestions, useful recommendation, valuable support, and encouragement throughout this research work.

I am grateful for the scholarship and funds provided by the Petroleum and Petrochemical College, Thailand Researched Fund, the Commissions on Higher Education, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Special thanks are given to Dr. Nguyen Anh Dung, a former Ph.D. student, for his valuable suggestions, comments, and encouragement.

Special recognition is forwarded to all The Petroleum and Petrochemical College's staff for the helps in fixing analytical instruments, valuable suggestions on characterization instruments and other useful helps in this study.

Finally, I would like to thank all of my friends and PhD students for their friendly cheerful, creative suggestions and useful assistance. Also, I would like to gratitude to my parents and my sister for their care, love, and understanding all supports to me all the time.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**