Potential Use of Modified Catalysts for Production of Valuable Tire Derived Products

Yotin Piyawongpinyo

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
2013

Thesis Title:	Potential Use of Modified Catalysts for Production of Valuable Tire Derived Products
By:	Yotin Piyawongpinyo
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)

.....

(Dr. Natthakorn Kraikul)

ABSTRACT

5471032063: Petrochemical Technology Program
Potential Use of Modified Catalysts for Production of Valuable Tire Derived Product
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 91 pages
Keywords: Pyrolysis, bimetallic catalyst, tire derived oil, sulfur content

Tire derived oil is one of the alternative fuels which can be used to substitute petroleum oil that is continuously running out of the world. In this work, waste tire pyrolysis was chosen to be the way to produce pyrolytic oil. Due to the limit of sulfur in petroleum products and the high price of a noble metal, in this research, NiMo, NiW, CoMo and CoW are chosen as non-noble metals to be used in the pyrolysis of waste tire. The effects of non-noble metals (Ni and Co) modified with Mo and W as second metals and supported on HBETA zeolite for tire pyrolysis were investigated in this work on the quality and compositions of the pyrolytic oil products. The amount of Ni or Co was fixed at 5 %wt with the second metal (Mo or W) varied at 10 %wt and 20%wt. The obtained products were analyzed via gas chromatograph, GC-TOF, column chromatography, and SIMDIST GC, whereas the catalysts were characterized using temperature programmed reduction and X-ray diffraction. The results indicated that the catalyst with 5 wt% of Ni with 20 wt% of Mo on HBETA showed the good activity for pyrolysis process because it gave a high saturated hydrocarbon contents (48.6 wt%) with a low sulfur content (0.82 wt%) in oil. 5 wt% of Co with 20 wt% of W on HBTEA had the highest hydrodesulfurization ability among the other bimetallic catalysts because it can decrease the sulphur content in the tire-derived oil from 1.36 (non-catalytic case) to 0.51.

บทคัดย่อ

โยธิน ปียะวงศ์ภิญโญ: ศักยภาพในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกดัดแปลงเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ (Potential Use of Modified Catalysts for Production of Valuable Tire Derived Product) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 91 หน้า

น้ำมันที่ได้จากยางรถยนต์เป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่สามารถนำไปใช้แทนน้ำมันปิโตรเลียมที่กำลังลดลงอย่างต่อเนื่อง ในงานนี้กระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพถูกเลือกเป็นวิธีที่จะผลิตน้ำมัน และด้วยการจำกัดปริมาณของกำมะถันในผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและราคาของโลหะมีตระกูลจึงทำให้งานวิจัยนี้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่ประกอบไปด้วย นิเกิ้ลโมลิบดีนัม นิเกิ้ลทังสเตน โคบอลต์โมลิบดีนัม และโคบอลต์ทังสเตน ซึ่งเป็นโลหะที่ไม่มีตระกูลมาใช้ในกระบวนการไพโรไรซิสของยางที่หมดสภาพซึ่งศึกษาผลของการเติมโมลิบดีนัมและทังสเตนซึ่งเป็นโลหะตัวที่สองลงไปในโลหะนิเกิ้ลและโคบอลต์และตรวจสอบคุณภาพและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ได้ โดยปริมาณของนิเกิ้ลหรือโคบอลต์ถูกกำหนดให้คงที่ที่5% โดยน้ำหนักและเปลี่ยนแปลงปริมาณของโลหะตัวที่สอง (โมลิบดีนัมและทังสเตน) 10% และ 20% โดยน้ำหนัก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์โดยแก๊ซโครมาโตกราฟชนิดต่างๆ ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง TPR และ XRD เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าน้ำมันที่ได้จากการกระบวนการไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 5%โดยน้ำหนักของโคบอลต์กับ 20%โดยน้ำหนักของทังสเตนบนเอชเบต้าซีโอไลต์ มีสารไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวสูง (63.8% โดยน้ำหนัก) และยังสามารถลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันได้เยอะสุดโดยลดลงเหลือเพียง 0.51%โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณกำมะถันจากปฏิกิรยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาซึ่งมีปริมาณกำมะถันถึง 1.36% โดยน้ำหนัก

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.

First and foremost, I would like to express my sincere thanks to my thesis advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka for her invaluable help and constant encouragement throughout the course of this research. I am most grateful for her teaching and advice, not only the research methodologies but also many other methodologies in life.

My gratitude is extended to the thesis committee, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Nathakorn Kraikul for their important comments and suggestions.

Unforgettably, I most gratefully acknowledge my parents and my friends for all their support throughout the period of this research.

I would like to thank all staff members at The Petroleum and Petrochemical College who have provided helpful assistance and many useful technical supports at various occasions.

Finally, I am very grateful for the mutual funds of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College, The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand research Fund, and The Commission on Higher Education.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**