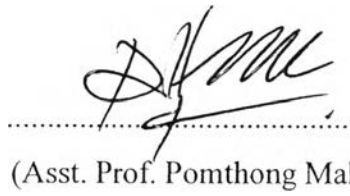
INVESTIGATION OF NON-NOBLE METALS (Ni AND Fe) AS SUBSTITUTES OF NOBLE METALS (Pd AND Ru) SUPPORTED ON ACID ZEOLITES FOR WASTE TIRE PYROLYSIS

Lalita Saeaeh

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
2012

Thesis Title:	Investigation of Non-noble Metals (Ni and Fe) as Substitutes of Noble Metals (Pd and Ru) Supported on Acid Zeolites for Waste Tire Pyrolysis
By:	Lalita Saeaeh
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.

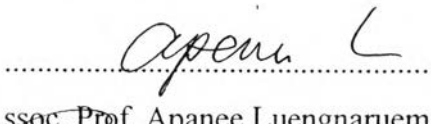


..... College Dean

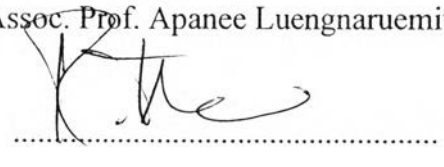
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka)



(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)



(Dr. Ruengsak Thitiratsakul)

ABSTRACT

5371011063: Petrochemical Technology Program
Lalita Saeaeh: Investigation of Non-noble Metals (Ni and Fe) as Substitutes of Noble Metals (Pd and Ru) Supported on Acid Zeolites for Waste Tire Pyrolysis
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, 121 pp.
Keywords: Catalytic pyrolysis/ Waste tire/ Noble metal/ Non-noble metal/ Zeolite

Pyrolysis of waste tire is one of alternative techniques to produce petrochemical products. Noble metals supported on acid zeolite catalysts, especially Pd and Ru supported on acid zeolites (HMOR and HBeta), were reported as potential catalysts to produce the valuable petrochemical products from waste tire pyrolysis. Due to the high prices of noble metal catalysts, the objective of this research work was to use non-noble metal catalysts as substitutes of noble metal catalysts. The non-noble metals (Ni and Fe) supported on acid zeolites (HMOR and HBeta) were used in this research because Ni and Fe catalysts have high activity in isomerization, cracking, and the ring opening of hydrocarbons. Moreover, Ni and Fe are elements in the same group as Pd and Ru noble metals, which is the VIIIB group, aiming to produce high valuable products similar to those obtained from the noble metals. It was found that 5%Ni/HBeta can be used as a substitute of 1%Pd/HBeta as a naphtha-producing catalyst since it produced the similar quantity of full range naphtha as 1%Pd/HBeta. Moreover, 5%Ni/HBeta produced the good quality of petroleum oil which contained high sat HCs/total aromatics and low sulfur content in oil. With using HMOR as a support, 20%Ni/HMOR appeared to be a capable catalyst for substituting 1%Pd/HMOR because 20%Ni/HMOR can produce as high quantity and quality as 1%Pd/HMOR. Furthermore, the petrochemical production by using 1%Ru/HBeta can be substituted by using 10%Fe/HBeta since it can produce the higher yields of light olefins, cooking gases, mixed C_4, and light mono-aromatics (BTXs) than those of 1%Ru/HBeta. Similarly, 20%Fe/HMOR can be used as a substitute of 1%Ru/HMOR for petrochemical products.

บทคัดย่อ

ลลิตา แซ่เอี้ยะ: การศึกษาการใช้นิกเกิลและไอรอนแทนพาลาเดียมและรูทีเนียมซึ่งบรรจุบนซีโอไลท์ชนิดกรดสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ (Investigation of Non-noble Metals (Ni and Fe) as Substitutes of Noble Metals (Pd and Ru) Supported on Acid Zeolites for Waste Tire Pyrolysis) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 121 หน้า

กระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพเป็นกระบวนการทางเลือกสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี โลหะมีตระกูลที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดกรดโดยเฉพาะอย่างยิ่งพาลาเดียมและรูทีเนียมบรรจุบนซีโอไลท์ชนิดมอร์และชนิดเบต้า ถูกค้นพบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีศักยภาพในการผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ เนื่องจากโลหะมีตระกูลนั้นมีราคาแพง งานวิจัยนี้จึงศึกษาการใช้โลหะไม่มีตระกูลแทนโลหะมีตระกูล นิกเกิลและไอรอนซึ่งเป็นโลหะไม่มีตระกูลได้ถูกเลือกนำมาศึกษาเนื่องจากตัวเร่งทั้งสองนั้นมีความสามารถสูงในการทำปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชัน ปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุล และปฏิกิริยาเปิดวงของไฮโดรคาร์บอน ยิ่งไปกว่านั้นนิกเกิลและไอรอนอยู่ในกลุ่มโลหะทรานซิชันเดียวกันกับพาลาเดียมและรูทีเนียมคือกลุ่ม 8 บี จึงมีความเป็นไปได้ว่าจะสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีประเภทเดียวกันได้ จากการศึกษาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลร้อยละ 5 โดยน้ำหนักซึ่งบรรจุบนซีโอไลท์เบต้านั้น สามารถนำไปใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาพาลาเดียมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักที่บรรจุบนซีโอไลท์ประเภทเดียวกัน ในการผลิตน้ำมันที่มีคุณภาพและปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งน้ำมันที่ผลิตได้นั้นมีสารประกอบอะโรมาติกส์และซัลเฟอร์ในปริมาณที่ต่ำ ส่วนการเปรียบเทียบพาลาเดียมกับนิกเกิลบรรจุบนซีโอไลท์ชนิดมอร์พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาของนิกเกิลร้อยละ 20 โดยน้ำหนักซึ่งบรรจุบนซีโอไลท์ชนิดมอร์นั้นสามารถใช้ในการผลิตน้ำมันที่มีปริมาณและคุณภาพใกล้เคียงกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพาลาเดียมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดเดียวกัน นอกจากนี้การผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนร้อยละ10 โดยน้ำหนักที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดเบต้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีประสิทธิภาพเทียบเคียงกับการใช้รูทีเนียมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดเบต้า เนื่องจากสามารถผลิตโอเลฟินส์ แก๊สหุ้งต้มและสารประกอบโมโนอโรมาติกส์ได้มากกว่าการใช้รูทีเนียมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดเดียวกัน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาไอรอนร้อยละ 20 โดยน้ำหนักที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดมอร์ก็สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีได้เทียบเคียงกับการใช้รูทีเนียมร้อยละ 1 โดยน้ำหนักที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดเดียวกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

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

First of all, I am deeply grateful to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, who gave me a great experience and always encouraged me. It was so kind of her to help me everything and provide me a valuable suggestion, beneficial recommendations and intensive attention in my thesis, especially her patience for proofread my thesis book.

Special thanks to Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai, and Dr. Ruengsak Thitiratsakul who served as my committees.

I would like to thank for the scholarship and funding supported by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand Research Fund and the Commissions on Higher Education, and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

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.

Finally, I also would like to dedicate this thesis to my parents who have always been my encouragement. I deeply thanks to them for their love, care and understanding to me all the time

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**