CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE INTO VALUABLE UPSTREAM PETROLEUM AND PETROCHEMICAL PRODUCTS: EFFECT OF OXIDES AND ITQ-LOADED CATALYSTS

Papaphan Surmpanich

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
2006

ISBN 974-9937-68-6

Thesis Title:	Catalytic Pyrolysis of Waste Tire into Valuable Upstream Petrochemical Products: Effect of Metal Oxides and ITQ-loaded catalysts
By:	Papaphan Surmpanich
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, Assoc. Prof. Pitt Supaphol, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

---

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

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

....

(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka) (Assoc. Prof. Pitt Supaphol)

....

(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan) (Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....

(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

490383

ABSTRACT

4771014063: Petrochemical Technology Program
Papaphan Surmpanich: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire into Valuable Upstream Petrochemical products: Effect of Metal oxides and ITQ-loaded catalysts.
Thesis Advisors: • Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, Assoc. Prof. Pitt Supaphol, and Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan, 81 pp. ISBN 974-9937-68-6
Keywords: Pryolysis/ Waste tire/ Mordenite/ ITQ-21/ITQ-24

Catalytic pyrolysis is a recycling method for fully decomposing waste tires into various lower molecular weight hydrocarbons. It is a thermal degradation in the absence of oxygen and the conversion of waste tires to value-added products. The objectives of this research were to study the effect of heating rate on non-catalytic pyrolysis by increasing the heating rate from 10 to 30°C/min. The result showed that liquid yield increased with an increase of heating rate. For the catalytic pyrolysis, mordenite mixed with 10% ITQ zeolites were employed as catalysts and investigated for their pyrolysis activity by varying the catalyst-to-tire ratio. It was found that the gas yield decreased and the liquid yield increased with an increase of catalyst-to-tire ratio to 0.50. Moreover, the mordenite mixed with ITQ-24 gave higher amounts of gasoline and kerosene than the one mixed with ITQ-21. Furthermore, the catalytic pyrolysis was performed to study the influence of catalyst-to-tire ratio and percentages of germanium loaded on H-mordenite on product distribution. The results showed the influence of the amount of catalysts and percentage of germanium were to reduce the yield of liquid with a consequent increase in the gas yield. The optimum percentage of germanium was 3% Ge.

บทคัดย่อ

ปภาพรรณ เสริมพานิช: การศึกษาผลิตภัณฑ์มีค่าทางปิโตรเคมีที่ได้จากการเผายางเสื่อมสภาพโดยกระบวนการไพโรไลซิสร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา: ผลของออกไซด์และการใช้ซีโอไลท์ชนิดไอทีคิว (Catalytic Pyrolysis of Waste Tire into Valuable Upstream Petrochemical Products: Effect of Oxides and ITQ-loaded Catalysts) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า รศ. ดร. พิชญ์ ศุภผล และ รศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 81 หน้า ISBN 974-9937-68-6

การเผาที่อุณหภูมิสูงโดยปราศจากออกซิเจน (pyrolysis) เป็น วิธีการนำเศษยางรถยนต์ที่เสื่อมสภาพ มาผ่านกระบวนการเผาไหม้ด้วยความร้อน ซึ่งสามารถทำให้เศษยางนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้ใหม่ในลักษณะต่างๆ โดยดัดแปลงให้มีน้ำหนักโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนต่ำกว่าปกติในน้ำหนักต่างๆกันไป วิธีการนี้คือการทำให้ย่อยสลายโดยการให้ความร้อนโดยปราศจากธาตุออกซิเจนและการแปลงสภาพของยางนี้จะทำให้คุณค่าของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น จุดประสงค์ของการค้นคว้าวิจัยนี้จะศึกษาผลกระทบของอัตราความร้อนในกรณีที่ไม่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic pyrolysis) โดยเพิ่มอัตราความร้อนจาก 10 ถึง 30 องศาเซลเซียสต่อนาที จากผลการทดลองแสดงว่าผลิตผลในส่วนที่เป็นของเหลวมีความผันแปรโดยตรงกับอัตราความร้อน โดยเมื่อเพิ่มความร้อนก็จะส่งผลให้ปริมาณของเหลวเพิ่มขึ้นด้วย ส่วนในกรณีของการทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ มอร์เดนไนท์ (H-MOR) ที่ผสมซีโอไลท์ไอทีคิวด้วยปริมาณ 10% โดยปริมาณทั้งหมดของตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราที่ต่างกัน จากการเผาไหม้ในปฏิกิริยาพบว่า เมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่อัตรา 0.50 ของ มอร์เดนไนท์ (H-MOR) ผสมด้วย 10% ของ ITQ-24 พบว่า ปริมาณของก๊าซจากผลการทดลองมีจำนวนลดลง แต่ในขณะเดียวกันปริมาณของของเหลวกลับเพิ่มขึ้น นอกเหนือจากนั้น ความแตกต่างของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ส่งผลต่อผลการทดลองด้วย คือ เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง ITQ-24 และ ITQ-21 พบว่าเมื่อใช้ ITQ-24 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของแก็สโซลีนและแก็สเคโรซีน ของของเหลวมีปริมาณสูงกว่าเมื่อใช้ ITQ-21 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีการการเผาที่อุณหภูมิสูงโดยปราศจากออกซิเจนสามารถใช้เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีผลต่อยาง และศึกษาถึงอัตราร้อยละของเจอมาเนียมใน มอร์เดนไนท์ (H-MOR) ที่มีผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์ ผลลัพธ์ที่ได้จากการทดลองพบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและอัตราร้อยละของเจอมาเนียมจากปฏิกิริยาการทดลองมีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลิตภัณฑ์ โดยพบว่าปริมาณของของเหลวในผลิตผลลดลง แต่ส่งผลให้ปริมาณของก๊าซมีปริมาณสูงขึ้น จากผลการทดลองพบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ 3%Ge

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have never been possible without the assistance of the following persons and organizations:

First of all, I would like to express my deepest appreciation to my thesis advisors, Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, and Assoc. Prof. Pitt Supaphol, for all of their special guidance, immensely helpful comments and assistance while I was conducting my research. They always teach me not only the theoretical knowledge but also the other skills to think and to solve many problems.

I am grateful to acknowledge to the Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium). Besides, special thank are extended to all members and staff of the Petroleum and Petrochemical College at Chulalongkorn University for providing all facilities, the valuable instruments, and instrument training needed for this research work.

Moreover, I would like to give my sincere thank to all PPC friends and Ph.D. students for their friendly assistance, encouragement, and for giving me a very great time during doing my research.

The last, I would like to appreciatively thank to my parent for their love, understanding, advice, constant support and encouragement during the course of my studies. Without their love, encouragement and support, I would not be able to succeed my Master's degree.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Background	3
	2.2 Pyrolysis of Tires	4
	2.3 ITQ-zeolites	8
III	**EXPERIMENTAL**	13
	3.1 Materials	13
	3.2 Experimental Procedures	13
	3.2.1 The Catalyst Preparation	13
	3.2.2 Preparation of Scrap Tires	15
	3.2.3 Pyrolysis Process	15
	3.3 Characterization	16
	3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)	16
	3.3.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET)	17
	3.3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)	18
	3.3.4 Transmission Electron Microscopy (TEM)	18
	3.3.5 Thermogravimatric Analysis (TGA)	19
	3.3.6 Gas Chromatography (GC)	19
	3.3.7 SIMDIST Gas Chromatograhpy (SIMDIST-GC)	2

CHAPTER PAGE

IV RESULTS AND DISCUSSION 21

4.1 Effect of Heating Rate on Pyrolysis Products 21

4.1.1 Product Distribution 21

4.1.2 Components in Gas Product 21

4.1.3 Carbon Number Range in Liquid Products 22

4.1.4 Oil Faction in Liquid Products 24

4.2 Effect of Oxides on Pyrolysis Products 24

4.2.1 Product Distribution 24

4.2.2 Components in Gas Product 25

4.2.3 Carbon Number Range in Liquid Products 26

4.2.4 Oil Faction in Liquid Products 26

4.3 Effect of Catalysts on Pyrolysis Products 27

4.3.1 Zeolite Synthesis 27

4.3.1.1 X-ray Diffraction Patterns 28

4.3.1.2 Scanning Electron Micrograph 31

4.3.1.3 Transmission Electron Micrograph 31

4.3.1.4 Specific Surface Area 34

4.3.2 Effect of catalyst-to-tire Ratio on Pyrolysis Products 35

4.3.3 Effect of Ge on Pyrolysis Products 38

4.3.4 Effect of ITQ-loaded Catalysts on Pyrolysis Products 42

4.3.5 Comparison between ITQ Catalysts 48

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 55

5.1 Conclusions 55

5.2 Recommendations 56

CHAPTER		PAGE
REFERENCES		57
APPENDICES		60
Appendix A	Raw Data	60
Appendix B	Standard for Gas Chromatography	78
CURRICULUM VITAE		81

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Waste tire pyrolysis products	4
3.1	The conditions and molar compositions of ITQ-24 for synthesis	14
3.1	Response factor of gases	22
4.1	Conditions for obtaining ITQ-21 catalyst	28
4.2	BET surface areas of ITQ zeolites	34
4.3	BET surface areas of mordenite zeolites	34

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The structure of ITQ-7	9
2.2	The structure of ITQ-13	9
2.3	The structure of ITQ-21	10
2.4	The structure of ITQ-22	10
2.5	The structure of ITQ-24	11
2.6	The structure of mordenite	12
3.1	Schematic diagram of semi batch reactor for tire pyrolysis experiments	17
4.1	Effect of heating rate on gas, oil, and solid residue yield	22
4.2	Effect of heating rate on gas composition	23
4.3	Effect of heating rate on carbon number distribution in oil products	23
4.4	Effect of heating rate on oil fractions	24
4.5	Effect of oxides on gas, oil, and solid residue yield	25
4.6	Effect of oxides on gas composition	26
4.7	Effect of oxides on carbon number distribution	27
4.8	Effect of oxides on oil fractions	28
4.9	XRD patterns of ITQ-21 from the synthesis	29
4.10	XRD patterns of ITQ-21	30
4.11	XRD pattern of synthesized ITQ-24	30
4.12	XRD spectra of ITQ-24	31
4.13	SEM image of ITQ-21 from hydrothermal synthesis	32
4.14	SEM image of ITQ-24 zeolite	32
4.14	SEM image of commercial mordenite zeolite	33
4.15	TEM image of synthesized ITQ-21	33
4.17	Effect of catalyst-to-tire ratio on gas, oil, and solid yield	36
4.18	Effect of catalyst-to-tire ratio on gas composition of pyrolysis gas	37

FIGURE **PAGE**

4.19 Effect of catalyst-to-tire ratio on carbon number distribution in oil products 37

4.20 Effect of catalyst-to-tire ratio on oil fractions 38

4.21 Effect of percentage of germanium loaded onto H-mordenite on gas, oil, and solid yield 39

4.22 Effect of percentage of germanium loaded onto H-mordenite on gas composition 40

4.23 Effect of percentage of germanium loaded onto H-mordenite on carbon number distribution in oil products 41

4.24 Effect of percentage of germanium loaded onto H-mordenite on oil fractions 42

4.25 Effect of ITQ-21 and 1%Ge loaded into H-mordenite on gas, oil, and solid yield 43

4.26 Effect of ITQ-24 and 1%Ge loaded into H-mordenite on gas, oil, and solid yield 43

4.27 Effect of ITQ-21 and 1%Ge loaded into H-mordenite on gas composition 45

4.28 Effect of ITQ-24 and 1%Ge loaded into H-mordenite on gas composition 45

4.29 Effect of ITQ-21 and 1%Ge loaded into H-mordenite on carbon number distribution in oil products 46

4.30 Effect of ITQ-24 and 1%Ge loaded into H-mordenite on carbon number distribution in oil products 46

4.31 Effect of ITQ-21 and 1%Ge loaded into H-mordenite on oil fractions 47

4.32 Effect of ITQ-24 and 1%Ge loaded into H-mordenite on oil fractions 48

FIGURE **PAGE**

4.33 Comparision between ITQ catalysts at catalyst-to-tire ratios of: (a) 0.25 and (b) 0.50, in terms of gas, oil, and solid residue yield 49

4.34 Comparision between ITQ catalysts at catalyst-to-tire ratios of: (a) 0.25 and (b) 0.50, in terms of gas composition 51

4.35 Comparision between ITQ catalysts at catalyst-to-tire ratios of: (a) 0.25 and (b) 0.50, in terms of carbon number

4.36 Comparision between ITQ catalysts at catalyst-to-tire ratios of: (a) 0.25 and (b) 0.50, in terms of oil fractions 54