

**CATALYTIC PYROLYSIS OF POLYPROPYLENE WASTE FILMS INTO
VALUABLE UPSTREAM PETROCHEMICAL PRODUCTS**



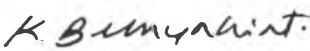
Ms. Janthima Supphanam

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole


2004 ISBN 974-9651-51-2

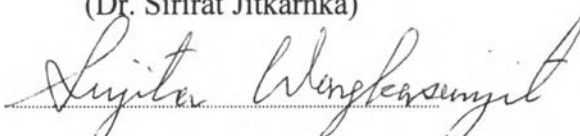
Thesis Title: Catalytic Pyrolysis of Polypropylene Waste Films into Valuable Upstream Petrochemical Products
By: Ms. Janthima Supphanam
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Dr. Sirirat Jitkarnka
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

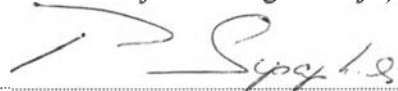
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

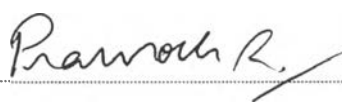

..... College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:


.....
(Dr. Sirirat Jitkarnka)


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Asst. Prof. Pitt Supaphol)


.....
(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4572005063: POLYMER SCIENCE

Janthima Supphanam: Catalytic Pyrolysis of Polypropylene Waste Films into Valuable Upstream Petrochemical Products.

Thesis Advisors: Dr. Sirirat Jitkarnka and

Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, 91 pp. ISBN 974-9651-51-0

Keywords: Polypropylene / PP / Pyrolysis / Superacid / Cracking

Plastic bags are greatly involved in modern Thai lifestyle, especially in food and goods packaging, creating environmental concerns on waste treatment due to their low biodegradability. A large number of plastic bags with other municipal wastes are landfilled and burned into atmosphere. Pyrolysis of these plastics is an alternative for utilizing plastic waste because it can produce valuable raw materials that can be used in petroleum and petrochemical industries. Due to high energy consumption, catalysts are also employed in plastic pyrolysis to reduce costs of operation. In this study, reprocessing effect on product distribution was studied on thermal pyrolysis of polypropylene (PP) films. Film reprocessing affected pyrolyzed products due to the changes of the rheological and some thermal properties of the films. Moreover, pyrolysis of PP films differed from that in the pellet form. Hence, forms of the PP-based materials must be considered because they had an effect on pyrolyzed product distribution and composition. In catalytic pyrolysis, sulfated zirconia was employed as a catalyst. The result showed that the cracking activity increased with the catalyst to polymer ratio and the amount of sulfate loading. Liquid product was the most dominant pyrolyzed product. Moreover, the addition of catalysts resulted in gasoline production.

บทคัดย่อ

จันทิมา สุภานาม: การศึกษาผลิตภัณฑ์ที่มีค่าทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่ได้จากการไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของฟิล์มโพลีโพรพิลีน (Catalytic Pyrolysis of Polypropylene Waste Films into Valuable Upstream Petrochemical Products) อ. ที่ปรึกษา: ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ และ รศ. ดร. สุจิตรา วงษ์เกษมจิตต์ 91 หน้า ISBN 974-9651-51-0

ถุงพลาสติกเกี่ยวข้องกับรูปแบบการดำเนินชีวิตของไทยสมัยใหม่เป็นอย่างยิ่ง โดยเฉพาะการใช้ถุงพลาสติกเพื่อบรรจุอาหารและสินค้า ซึ่งก่อให้เกิดความกังวลด้านสิ่งแวดล้อมในการบำบัดขยะ เนื่องจากถุงพลาสติกไม่สามารถถูกย่อยสลายได้ง่ายตามธรรมชาติ ถุงพลาสติกซึ่งเป็นขยะเทศบาลจำนวนมาก ถูกนำไปถมที่และถูกเผาทิ้งไปในบรรยากาศ การไพโรไลซิสพลาสติกเหล่านี้เป็นอีกทางเลือกหนึ่ง สำหรับการนำขยะไปใช้ เพราะการไพโรไลซิส สามารถผลิตวัตถุดิบที่มีค่า ซึ่งสามารถใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมีได้ เนื่องจากใช้พลังงานจำนวนมาก จึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการไพโรไลซิสพลาสติกเพื่อช่วยลดต้นทุนในการดำเนินการ งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการรีไซเคิลต่อการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ ในการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของฟิล์มโพลีโพรพิลีน การรีไซเคิลของฟิล์มมีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติด้านการไหล และสมบัติด้านความคงทนต่อความร้อนของฟิล์ม นอกจากนี้ การไพโรไลซิสโพลีโพรพิลีนในรูปของฟิล์ม ต่างจากในรูปของเม็ด ดังนั้นต้องคำนึงรูปแบบของวัสดุโพลีโพรพิลีน เพราะวอร์มรูปแบบของวัสดุเหล่านี้ มีผลต่อการกระจายตัวและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส ในการไพโรไลซิสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีการใช้ซัลเฟตเดคะดริโคเนีย ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลปรากฏว่า ความสามารถในการย่อยสลายโมเลกุลเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ และเพิ่มปริมาณการใส่ซัลเฟตลงบนตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ของเหลวเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการไพโรไลซิส นอกจากนี้ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยายังก่อให้เกิดการผลิตแก๊สโซลีนอีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, I am deeply indebted to Dr. Sirirat Jitkarnka and Assoc. Prof. Dr. Sujitra Wongkasemjit, my thesis advisors, for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of my work.

I would like to thank Asst. Prof. Dr. Pitt Supaphol and Asst. Prof. Dr. Pramoch Rangsunvigit for their kind advice and for being on the thesis committee.

I am also grateful to THE ASAHI GLASS FOUNDATION for thesis partially financial support, HMC POLYMER COMPANY LIMITED for polypropylene pellets, and Department of Chemical and Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for analyzing pyrolysed liquid products via high temperature GC.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's staff who helped with taking time to help me.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, I would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them. Also, I am greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Acceptance Page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	
2.1 Polypropylene	3
2.2 Polypropylene Films	3
2.2.1 Biaxial Oriented PP (BOPP) Film	3
2.2.2 Casted Film	3
2.3 Pyrolysis	4
2.3.1 Thermally Degradation	4
2.3.2 Catalytically Degradation	4
2.4 Effect of Catalysts on Pyrolysis	4
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	8
3.1.1 Polypropylene Sources	8
3.1.2 The Chemical Reagents for Catalyst Preparation	8
3.1.3 The Carrier Gas Used in Pyrolysis Study	

CHAPTER	PAGE
Gas sampling bag	8
3.1.5 Standard Fluids for GC Calibration	9
3.2 Film Processing	9
3.2.1 Preparation of Reprocessed PP Pellets	9
3.2.2 Preparation of PP Films	10
3.3 Catalyst Preparation	11
3.4 Pyrolysis Studies	11
3.5 Testing and Characterization	12
3.5.1 PP Film Testing and Characterization	12
3.5.1.1 Tensile test	12
3.5.1.2 Viscosity measurement	12
3.5.1.3 Differential scanning calorimetry (DSC)	13
3.5.1.4 Thermal stability	13
3.5.2 Catalyst Characterization	14
3.5.2.1 Thermal stability	14
3.5.2.2 Crystal structure	14
3.5.2.3 Surface area and pore size distribution	14
IV RESULTS AND DISCUSSION	15
4.1 Effect of Film Reprocessing on Pyrolysed Products	15
4.1.1 Mechanical and Rheological Properties of PP Films	15
4.1.1.1 Tensile strength	15
4.1.1.2 Complex viscosity	16
4.1.2 Thermal Properties of PP Films	17
4.1.2.1 Melting temperature and percentage of crystallinity	17

CHAPTER	PAGE
4.1.2.2 Thermal stability	17
4.1.3 Pyrolysis Products of PP Films	20
4.1.3.1 Product yield	20
4.1.3.2 Gas product composition	21
4.1.3.3 Liquid product composition	23
4.1.3.4 Oil fractions of liquid product	24
4.2 Effect of Catalysts on Pyrolysed Products	25
4.2.1 Physico-Chemical Properties of Catalysts	25
4.2.1.1 Crystal structure of catalysts	25
4.2.1.2 Surface area, average pore volume and pore size of catalysts	26
4.2.2 Thermal Stability of Catalysts	26
4.2.3 Preliminary Test for Dependence of Catalysts on Pyrolysis	27
4.2.4 Effect of Catalyst to Polymer Ratio on Pyrolysed Products	28
4.2.4.1 Product yield	28
4.2.4.2 Gas product composition	29
4.2.4.3 Liquid product composition	34
4.2.4.4 Oil fractions of liquid product	35
4.2.5 Effect of Amount of Sulphate Loaded on Zirconia on Pyrolysed Products	36
4.2.5.1 Product yield	36
4.2.5.2 Gas product composition	37
4.2.5.3 Liquid product composition	39
4.2.5.4 Oil fractions of liquid product	40
V CONCLUSIONS	41

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	43
APPENDICES	45
Appendix A Calculations	45
Appendix B Raw Data	48
CURRICULUM VITAE	91

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Physico-chemical properties of catalysts	26

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Preparation scenarios of pellets and films	10
3.2 Schematic diagram of reactor and reactor system	12
4.1 Tensile strength of PP films upon the number of reprocessing	16
4.2 Viscosity of PP films as a function of number of reprocessing	16
4.3 Melting temperatures of virgin and reprocessed PP films	18
4.4 The degree of crystallinity of virgin and reprocessed PP films	18
4.5 DTG curves of virgin and reprocessed PP films	19
4.6 Product yield from pyrolysis of virgin PP pellets, virgin and reprocessed PP films	20
4.7 Gas composition from pyrolysis of virgin PP pellets, virgin and reprocessed PP films	22
4.8 Carbon number distribution of liquid products from thermal degradation of virgin PP pellets, virgin and reprocessed PP films	23
4.9 Liquid fractions from pyrolysis of virgin PP pellets, virgin and reprocessed PP films	24
4.10 XRD patterns of sulfated zirconia at different percentages of sulfate loading	25
4.11 DTG curves of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	27
4.12 DTG curves from pyrolysis of virgin PP film using $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ at various amounts of sulfate loading	28
4.13 Product yield from catalytic pyrolysis of commercial PP film with 4% sulfate of sulfated zirconia at various catalyst to polymer ratios	29
4.14 Gas composition from catalytic pyrolysis of commercial PP film with 4% sulfated zirconia at various catalyst to	

FIGURE	PAGE
polymer ratios	30
4.15 Gas formation mechanisms in catalytic pyrolysis of polypropylene	31
4.16 Selectivity of C ₃ /C ₄ from catalytic pyrolysis of commercial PP film with 4% sulfated zirconia at various catalyst to polymer ratios	32
4.17 Carbon number distribution of liquid products from thermal and catalytic degradation of commercial PP film with 4% sulfated zirconia at various catalyst to polymer ratios	34
4.18 Liquid fractions from catalytic pyrolysis of commercial PP film with 4% sulfated zirconia at various catalyst to polymer ratios	35
4.19 Product yield catalytic pyrolysis of commercial PP film with 4% sulfated zirconia at various amounts of sulfate loading	36
4.20 Gas product composition catalytic pyrolysis of commercial PP film using sulfated zirconia at various amounts of sulfate loading	38
4.21 Carbon number distribution of liquid products from catalytic pyrolysis of commercial PP film using sulfated zirconia at various amounts of sulfate loading	39
4.21 Liquid fractions from catalytic pyrolysis of commercial PP film using sulfated zirconia at various amount of sulfate loading	40