CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE INTO VALUABLE UPSTREAM PETROCHEMICAL PRODUCTS

Ms. Boonrudee Chusaksri

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Repuirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkron University
in Academic Partnership with
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-50-2

I 21618343

Thesis Title:	Catalytic Pyrolysis of Waste Tire into Valuable Upstream Petrochemical Products
By:	Ms.Boonrudee Chusaksri
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Dr. Sirirat Jitkarnka, Asst. Prof. Pitt Supaphol, Asst. 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.

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

Thesis Committee:

.....
(Dr. Sirirat Jitkarnka)

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

.....
(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

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

.....
(Dr. Apanee Luengnaruemitchai)

ABSTRACT

4572004063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

Ms. Boonrudee Chusaksri: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire into Valuable Upstream Petrochemical products.

Thesis Advisors: Dr. Sirirat Jitkarnka, Asst. Prof. Pitt Supaphol, and Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan, 71pp.ISBN 974-9651-50-2

Keywords: Pryolysis/Catalyst/Waste tire/ ZrO_2/SO_4^{2-}

Due to the longevity of rubber products, the disposal of waste tires has caused many environmental and hygiene problems. Reuse and recycling of waste tires are becoming an important environmental issue. Pyrolysis is a recycling method for fully decomposing waste tires into various reusables. Non-catalytic pyrolysis was performed an aged rubber compound at 500°C by semi-batch operator under inert atmosphere for investigating product distribution. It was found that the gas yield reduced while the liquid yield went up with aging time up to 3 weeks. Subsequently, the gas yield dramatically increased and the liquid yield decreased at 4 weeks aging. No effect on the solid residue yield was observed with increasing aging time. Moreover, thermal and catalytic degradation of 1.00-1.40 mm of a waste passenger tire were also performed to study the influence of catalyst acidity on product distribution. Superacid catalysts, ZrO_2/SO_4^{2-}, were employed. The results showed that as compared to thermal cracking, the influence of catalysts was to increase in the gas yield with a consequent reduction of the yield of liquid and solid residue. The volume of liquid yield increased while gas and solid residue yield decreased after loaded sulfate was markedly increased. Furthermore, ZrO_2/SO_4^{2-} at 4% SO_4^{2-} was inspected at the catalyst to tire ratios of 0.00, 0.25, 0.50, and 1.00 in order to study the influence of catalyst to tire ratio on the products. The optimum ratio was discovered to be 0.25. It did not only give the narrow carbon number distribution and high mass percentage, but also produced high amount of gas oil fraction. The gaseous product mainly consisted of methane, ethane, C_4 -, C_5- hydrocarbons and other hydrocarbons such as ethylene, propane, propylene, C_6- to

C_8- hydrocarbons. Both aging time and the presence of catalyst gave no significant difference in the weight of organic carbon enclosed in the solid residue.

บทคัดย่อ

บูรณ์ฤดี ชูศักดิ์ศรี: การศึกษาผลิตภัณฑ์มีค่าทางปิโตรเคมีที่ได้จากการเผายางเสื่อมสภาพที่อุณหภูมิสูงโดยใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยา (Catal ytic Pyrolysis of Waste Tire into Valuable Upstream Petrochemical Products) อ. ที่ปรึกษา: ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พิชญ์ ศุภผล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 71 หน้า ISBN 974-9651-50-2

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ยางมีอายุยืนนาน ดังนั้น การกำจัดยางรถยนต์ที่หมดอายุการใช้งานแล้วจึงกลายเป็นสาเหตุหนึ่งของปัญหาทางสิ่งแวดล้อมและสุขภาพ การนำยางรถยนต์ที่เสื่อมสภาพแล้วกลับมาใช้ใหม่ได้กลายเป็นประเด็นสำคัญทางสิ่งแวดล้อม การเผาที่อุณหภูมิสูงโดยปราศจากออกซิเจน (pyrolysis) เป็นวิธีการรีไซเคิลสำหรับการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ของยางรถยนต์ไปยังสารชนิดอื่นที่สามารถนำกลับมาใช้ได้ใหม่ สำหรับการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงโดยปราศจากออกซิเจนของยางรถยนต์ที่ผ่านการอบโดยปราศจากสารเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสในเตาเผาแบบเซมิเบช (Semi-batch reactor) ภายใต้สภาวะเฉื่อย เพื่อศึกษาการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ พบว่า เมื่อเพิ่มระยะเวลาของการอบยางจนถึง 3 สัปดาห์ ปริมาณแก๊สลดลงจากยางที่ไม่ผ่านการอบในขณะที่ปริมาณของเหลวเพิ่มขึ้น จากนั้นปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้นแต่ปริมาณของเหลวลดลงเมื่อยางผ่านการอบ 4 สัปดาห์ นอกจากนี้ระยะเวลาไม่มีผลกระทบต่อปริมาณของแข็ง ในกรณีที่ใช้ซัลเฟตเตต เซอร์โครเนีย (ZrO_2/SO_4^{2-}) ซึ่งเป็นสารเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดพิเศษ (superacid catalyst) เมื่อเปรียบเทียบอิทธิพลการสลายตัวของยางที่เสื่อมสภาพระหว่างการใช้อุณหภูมิกับสารเร่งปฏิกิริยา ปรากฏว่าปริมาณแก๊สเพิ่มขึ้น แต่ในทางกลับกันปริมาณของเหลวและของแข็งลดลง นอกจากนี้ เมื่อปริมาณของซัลเฟตที่อยู่บนผิวของเซอร์โครเนียเพิ่มขึ้น พบว่าปริมาณของเหลวเพิ่มขึ้น แต่แก๊สและของแข็งลดลง ในกรณีที่ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของสารตัวเร่งต่อปริมาณยางรถยนต์ว่ามีผลต่อผลิตภัณฑ์อย่างไร โดยใช้ซัลเฟตที่ 4 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนที่ใช้ศึกษาได้แก่ 0.00, 0.11, 0.25, 0.50, และ1.00 พบว่าอัตราส่วนที่ให้ผลลัพธ์ดีที่สุดคือ 0.25 เนื่องจาก ที่อัตราส่วนนี้ไม่เพียงควบคุมการกระจายตัวของคาร์บอนอะตอม (carbon number distribution)ให้เกิดในช่วงแคบและมีปริมาณมากแล้ว แต่ยังสามารถผลิตน้ำมันปิโตรเลียมในช่วงของแก๊สออย (gas oil) ได้ในปริมาณมากด้วย ผลิตผลในส่วนของแก๊สที่ได้จากการสลายตัวของยางทั้งในกรณีที่ใช้อุณหภูมิสูงและสารตัวเร่งนั้นส่วนใหญ่จะประกอบด้วยมีเทน อีเทน สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิด 4 และ 5 อะตอม และ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน

ชนิดอื่นอีกในปริมาณเล็กน้อย เช่น เอทิลีน โพรเพน โพรพิลีน สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิด 6- 8 อะตอม นอกจากนี้ทั้งระยะเวลาการอบและการเข้าร่วมของสารตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อน้ำหนักของคาร์บอนอินทรีย์ (organic carbon) ซึ่งมีอยู่ในส่วนของของแข็งที่เหลืออยู่

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express her sincere appreciation to my advisor, Dr. Sirirat Jitkarnka, and co-advisors, Asst. Prof. Pitt Supaphol, and Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan, who gave valuable suggestions, continuous guidance, and encouragement. Furthermore, I would like to thank Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Dr. Apanee Luengnaruemitchai for their kind advice and for being on the thesis committee.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and the Thailand Research Fund (TRF). Furthermore, I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, where I has gained invaluable knowledge in Polymer program. I greatly appreciate all professors who have tendered invaluable knowledge to me at this college.

I would like to give thanks to all staffs, all Ph.D. students, and all friends at Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for their kind assistance and encouragement throughout this research work. Besides, I would like to special thank Rubber Research Institute for testing the properties of rubber compounds and Department of Chemical and Technology Faculty of science, Chulalongkorn University for analyzing pyrolyzed liquid product via SIMDIST Gas Chromatography.

Moreover, I would like to thank my parents for their love, understanding, encouragement, limitless sacrifice and advice. They have supported me to concentrate on my future and been a constant source of inspiration.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	v
	Acknowledgements	vii
	Table of Contents	viii
	List of Tables	xi
	List of Figures	xii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	10
	3.1 Materials	10
	3.2 Experimental Procedures	10
	3.2.1 The Catalyst Preparation	10
	3.2.2 Preparation of Scrap Tires	11
	3.2.3 Preparation of Aged-Rubber Compound	11
	3.2.4 Pyrolysis Process	11
	3.3 Characterization	12
	3.3.1 Physical Properties	12
	3.3.1.1 Crosslink density	12
	3.3.1.2 Hardness	13
	3.3.2 X-Ray Duffraction (XRD)	13
	3.3.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET)	14
	3.3.4 Thermogravimatric analysis (TGA)	14
	3.3.5 Gas Chromatograph (GC)	14
	3.3.6 SIMDIST Gas Chromatograph (SGC)	16

CHAPTER **PAGE**

IV RESULT AND DISCUSSION 17

4.1 Preliminary Tests 17

4.1.1 DTG Experiments for Effect of Sample Weight 17

4.1.2 DTG Experiments for Effect of Particle Size 18

4.2 Effect of Tire Aging on Pyrolysis Products 18

4.2.1 Physical Properties 18

4.2.1.1 Crosslink densities 18

4.2.2.2 Hardness 19

4.2.2 DTG Experiments for the Effect of Aging Time 20

4.2.3 Product Distribution 22

4.2.4 Components in Gas Product 23

4.2.5 Carbon Number Range in Liquid Product 24

4.2.6 Oil Fraction in Liquid Product 25

4.2.7 The Organic Carbon in Solid Residue 25

4.2.8 The Purposed Model of Aging Time 26

4.3 Effect of Catalyst Acidity 29

4.3.1 Catalyst Characterization 29

4.3.1.1 Crystallinity 29

4.3.1.2 Thermal stability 30

4.3.1.3 Specific surface area 31

4.3.2 DTG Experiments for the Effect of Catalyst on Pyrolysis 32

4.3.3 Effect of Loaded Sulfate on Pyrolyzed Products 32

4.3.3.1 Product distillation 32

4.3.3.2 Compositions in gas product 33

4.3.3.3 Carbon number range in liquid product 34

4.3.3.4 Oil fraction in liquid product 35

4.3.3.5 Organic content in solid residue 36

4.3.4 Various Catalyst to Tire Ratios 37

CHAPTER **PAGE**

4.3.4.1 Product distribution 37

4.3.4.2 Components in gas product 38

4.3.4.3 Carbon number range in liquid product 39

4.3.4.4 Oil fraction in liquid product 40

4.3.4.5 Organic content in solid residue 41

4.3.5 The Purposed Matter of Pyrolysis 42

4.3.5.1 Thermal pyrolysis 42

4.3.5.2 Catalytic pyrolysis 44

V CONCLUSION AND RECOMMENDATION 49

REFERENCES 51

APPENDICES

Appendix A Raw data 56

Appendix B Physical properties 69

Appendix C Chromatogram 73

Appendix D Standard for gas chromatography 78

CURRICULUM VITAE 81

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Response factor of gases	16
4.1	BET surface areas of ZrO_2/SO_4^{2-}	31

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Natural Rubber	3
2.2	Styrene Butadiene Rubber	3
2.3	Polybutadiene Rubber	3
3.1	Schematic diagram of semi-batch fix bed reactor for pyrolysis experiments	12
4.1	DTG curves for the effect of sample weight	17
4.2	DTG curves for the effect of particle size	18
4.3	Effect of aging on crosslink densities of rubber compounds	19
4.4	Effect of aging on rubber hardness	20
4.5	DTG curves of rubber compound at various aging time	21
4.6	The effect of aging time on gas, oil, and solid residue yield	22
4.7	The gas compositions from pyrolysis of aged rubber compounds	23
4.8	The effect of aging time on carbon number	24
4.9	The oil fraction of pyrolysed aged rubber compound	25
4.10	Carbon content in solid residues from pyrolysis of aged rubber compounds	26
4.11	Purposed model of crosslink density (a) non-aged rubber compound (b) after aged 3 weeks rubber compound (c) after 4 weeks aging	27
4.12	XRD patterns of ZrO_2/SO_4^{2-} at various SO_4^{2-} loadings	30
4.13	Weight loss of ZrO_2/SO_4^{2-} at various SO_4^{2-} loadings	31
4.14	DTG curves for tire co-pyrolyzed with various ZrO_2/SO_4^{2-}	32
4.15	Effect of SO_4^{2-} loading amount on gas, oil, and solid residue yield	33
4.16	The gas composition of tire pyrolysis with ZrO_2/SO_4^{2-}	34
4.17	The effect of ZrO_2/SO_4^{2-} on carbon number	35
4.18	Oil fractions of tire co-pyrolysed with ZrO_2/SO_4^{2-}	36

FIGURE **PAGE**

4.19 Carbon contents in solid residue from tire pyrolysis with various ZrO_2/SO_4^{2-} 37

4.20 The effect of catalyst to tire ratio on pyrolysed products 38

4.21 The gas composition from tire pyrolysis at various catalyst to tire ratios 39

4.22 The effect of catalyst to tire ratio on carbon number 40

4.23 Oil fractions from pyrolysis of tire with various catalyst to tire ratios 41

4.24 Carbon contents in solid residue from tire pyrolysis with various catalyst to tire ratios 42

4.25 Diels-Alder reaction for the function of polycyclic aromatic hydrocarbons in thermal pyrolysis 43

4.26 Catalytic cracking of rubber chain 45

4.27 Thermal cracking of isoprene 46

4.28 Reactions catalysted by sulfated zirconia 48