CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE OVER Ag-LOADED CATALYSTS

Anusara Wehatoranawee

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
2011

I28374691

Thesis Title:	Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over Ag-Loaded Catalysts
By:	Anusara Wehatoranawee
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)

.....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

.....

(Dr. Ruengsak Thitiratsakul)

ABSTRACT

5271002063: Petrochemical Technology Program
Anusara Wehatoranawee: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over Ag-Loaded Catalysts
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 143 pp.
Keywords: Tire/ Pyrolysis/ Silver/ Desulfurization/ Y/ HMOR/ BETA/ KL

Waste tire can cause the environmental problems because it is hard to degrade. Pyrolysis is an interesting alternative for waste tire elimination because it is well known for low emissions to the environment and can produce highly valuable products from wastes. The limitation of waste tire pyrolysis is a complex mixture of hydrocarbons and high concentration of sulfur compounds in the pyrolysis products. Sulfur-containing compounds in the oils obtained from waste tire pyrolysis are largely present in the forms of polar-aromatic compounds. The objectives of this research were to improve the pyrolysis products and reduce the amount of sulfur in the oil products. Ag-modified zeolites were promising to improve the pyrorysis products and reduce sulfur content in the pylolytic oils. It was found that 1wt% of Ag loading gave the highest desulfurization activity. Also, this work was to investigate the effect of different zeolites. 1%Ag loaded on various zeolites, namely HMOR, BETA, KL, and Y zeolites has been investigated for its effect on the pyrolysis products. 1%Ag/HMOR zeolite was a selective catalyst to produce cooking gas. Additionally, 1%Ag/HMOR catalyst showed the highest performance in sulfur removal, since it gave the lowest concentration of sulfur in the oil product as compared to the other Ag-loaded catalysts. The presence of Ag on HMOR zeolite helps promote desulfurization reaction resulting in the decrease of sulfur concentration in the oil product. It can be suggested that the Ag metal has hydrogenolysis activity since it enhances C-S-C bond breaking. The co-loading of Pd with Ag (Pd-Ag/HMOR catalysts) had the negative effect on the liquid products, and the bimetallic catalysts had a lower desulfurization activity than the monometallic catalysts. 1%Ag/HMOR was the best among all catalysts in removing sulfur compounds from the tire-derived oil.

บทคัดย่อ

อนุสรา เวหาธรนาวี : กระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์ (Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over Ag-Loaded Catalysts) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการค้า 143 หน้า

ยางรถยนต์หมดสภาพเป็นสาเหตุหนึ่งของปัญหาสิ่งแวดล้อม เพราะมันย่อยสลายได้ยากและใช้เวลาในการย่อยสลายนาน กระบวนการไพโรไลซิสเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการกำจัดยางรถยนต์หมดสภาพ เพราะกระบวนการนี้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยและยังให้ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงจากยางรถยนต์หมดสภาพที่มีมูลค่าต่ำได้ ข้อจำกัดของกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพนั้นคือ มีโครงสร้างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ซับซ้อน และมีปริมาณของซัลเฟอร์สูงอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ สารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพนั้น มักปรากฏอยู่ในรูปของสารประกอบโพลาร์อโรมาติกส์ จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ ปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์และลดปริมาณของซัลเฟอร์ในน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวซิลเวอร์บนซีโอไลท์นั้นถูกคาดหวังว่าจะสามารถช่วยปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์และลดปริมาณซัลเฟอร์ในน้ำมัน จากการศึกษาพบว่าปริมาณของซิลเวอร์ 1% โดยน้ำหนักนั้น มีความสามารถในการขจัดซัลเฟอร์ที่สูงที่สุด นอกจากนั้นงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของการใช้ซีโอไลท์ที่ต่างชนิดกันอีกด้วย ซึ่งผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆที่ทำการศึกษา ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์บนซีโอไลท์มอร์เดนไนท์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผลิตแก๊สหุงต้มได้สูงและยังมีความสามารถในการขจัดซัลเฟอร์ได้สูงที่สุดอีกด้วย เพราะมันให้ปริมาณของซัลเฟอร์ในน้ำมันน้อยที่สุด การมีโลหะซิลเวอร์อยู่บนซีโอไลท์มอร์เดนไนท์ช่วยเพิ่มความสามารถในการขจัดซัลเฟอร์ซึ่งมีผลทำให้ปริมาณของซัลเฟอร์ในน้ำมันลดลง โดยสามารถสรุปได้ว่าโลหะซิลเวอร์นั้นมีความสามารถในการแตกพันธะระหว่างคาร์บอนกับซัลเฟอร์ และจากการศึกษาพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างพาลาเดียมและซิลเวอร์ให้ผลด้านลบต่อการผลิตน้ำมัน และยังมีความสามารถในการขจัดซัลเฟอร์ต่ำด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาซิลเวอร์บนซีโอไลท์มอร์เดนไนท์ให้ผลที่ดีที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดในด้านการขจัดซัลเฟอร์ออกจากน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis has not been possible to complete without the support of following individuals. Firstly, I would like to thanks my advisor, Associate Professor Sirirat Jitkarnka, for her invaluable suggestions and comments.

Special thanks to Assistant Professor Boonyarach Kittiyanan, and Dr. Ruengsak Thitiratsakul who served as my committees.

This thesis was financially supported by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand Research Fund, and the National Center of Excellent for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Many thanks for kind suggestions and useful help was expressed to Dr. Nguyen Anh Dung who provided the assistance in thesis study.

Finally, I also would like to dedicate this thesis to my parents and older brothers 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

		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	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	17
	3.1 Materials	17
	3.2 Equipment	17
	3.3 Chemicals and Solvents	17
	3.4 Experimental Procedures	18
	3.4.1 Catalyst Preparation	18
	3.4.2 Pyrolysis of Waste Tire	18
	3.5 Products Analysis	19
	3.5.1 Gas Analysis	19
	3.5.2 Oil Analysis	19
	3.5.3 Catalyst Characterization	22

CHAPTER		PAGE
VI	**RESULTS AND DISCUSSION**	25
	4.1 Effect of Silver Supported onto Y Zeolite on Pyrolysis Products	25
	4.1.1 Product Distribution	25
	4.1.2 Gaseous Products	26
	4.1.3 Oil Products	27
	4.1.4 Effect of Ag on Desulfurization	32
	4.2 Effect of Different Zeolites Loaded with 1%Ag	36
	4.2.1 Properties of Studied Zeolites	36
	4.2.2 Product Distribution	36
	4.2.3 Gaseous Products	38
	4.2.4 Oil Products	39
	4.2.5 Effect of Zeolites on Sulfur Removal	43
	4.3 Effect of Pd-Ag/HMOR Bimetallic Catalysts	48
	4.3.1 Product Distribution	49
	4.3.2 Gaseous Products	50
	4.3.3 Oil Products	51
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	57
	5.1 Conclusions	57
	5.2 Recommendations	58
REFERENCES		59
APPENDICES		63
	Appendix A Temperature Profiles	63
	Appendix B Product Distribution of Pyrolysis	79
	Appendix C Chemical Composition in Maltenes	83

CHAPTER **PAGE**

Appendix D True Boiling Point Curves of Molecular Composition in Pyrolytic Oil 86
Appendix E Petroleum Fractions in Maltenes 102
Appendix F Gas Composition 103
Appendix G Sulfur Analysis Determined by CHNOS Elemental Analysis Technique 106
Appendix H Carbon Number Distribution 107

CURRICURUM VITAE 143

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Chemical compositions and function in tire manufacture	4
2.2	The properties of main products obtained from tire pyrolysis	5
3.1	Pyrolysis process conditions	19
3.2	Optimized composition and volumes of mobile phase for the chromatographic column	22
4.1	Petroleum fractions	29
4.2	Physical properties of Ag loaded on Y zeolite	30
4.3	The average carbon number of polar-aromatics in oils obtained from using Ag/Y catalysts	35
4.4	Properties and characteristics of support zeolites	36
4.5	Physical properties of different zeolites loaded with 1%Ag	37
4.6	Polar-aromatics production	42
4.7	The average carbon number of polar-aromatics obtained from using different zeolites	47
4.8	The average carbon number of polar-aromatics obtained from using different zeolites loaded with 1%Ag	48
4.9	Coke and sulfur formation on spent catalysts	53
4.10	The average carbon number of polar-aromatics obtained from using the bimetallic catalysts	55

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Physical composition and building machine	3
2.2	BETA zeolite structure	7
2.3	Y zeolite structure	7
2.4	KL zeolite structure	8
2.5	HMOR zeolite structure	9
3.1	The reactor and the diagram of tire pyrolysis	20
4.1	Product distribution obtained from the catalytic pyrolysis of scrap tire using Ag supported on Y zeolite	25
4.2	Gas compositions obtained from waste tire pyrolysis using Ag supported on Y zeolite	26
4.3	Effect of amount of Ag loaded onto Y zeolite on light olefins and cooking gas production	27
4.4	Liquid compositions obtained from waste tire pyrolysis using Ag supported on Y zeolite	28
4.5	Effect of the amount of Ag loaded onto Y zeolite on liquid petroleum fractions	29
4.6	TEM images and the size distribution of catalysts: (a) 1%Ag/Y, (b) 2%Ag/Y, and (c) 3%Ag/Y	31
4.7	Polar-aromatics in pyrolytic oils	32
4.8	Effect of the amount of Ag loaded onto Y zeolite on sulfur content in the oil products	33
4.9	Effect of the amount of Ag loaded onto Y zeolite on carbon number distribution of polar-aromatics	34
4.10	Product distributions obtained from using Ag supported on different zeolites	38

FIGURE **PAGE**

4.11	Effect of different zeolites loaded with 1%Ag on light olefins and cooking gas production	39
4.12	Effect of different zeolites loaded with 1%Ag on liquid compositions in the oil products	40
4.13	TPR profiles of Ag-loaded catalysts	41
4.14	Effect of different zeolites loaded with 1%Ag on liquid petroleum fractions	42
4.15	Effect of different zeolites loaded with 1%Ag on sulfur content in the oil product	43
4.16	Effect of different zeolites on carbon number distribution of polar aromatic composition	45
4.17	Product distributions obtained from using the bimetallic catalysts	49
4.18	Gas compositions obtained from using the bimetallic catalysts	50
4.19	Cooking gas and light olefin productions obtained from using the bimetallic catalysts	51
4.20	Chemical compositions in oils obtained from using the bimetallic catalysts.	52
4.21	Carbon number distributions of polar-aromatics in oils obtained from using the bimetallic catalysts	54
4.22	Petroleum fractions obtained from using the bimetallic catalysts	56