

**LIGHT OIL PRODUCTION FROM WASTE TIRE PYROLYSIS USING
NOBLE METAL-SUPPORTED CATALYSTS**



Nguyễn Anh Dũng

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2009

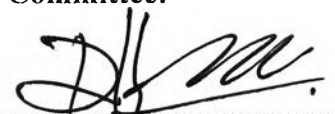
522104

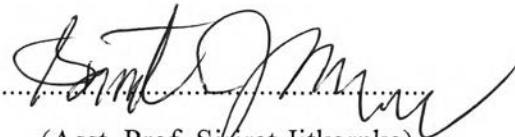
Thesis Title: Light oil production from waste tire pyrolysis using noble metal-supported catalysts
By: Mr. Nguyễn Anh Dũng
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

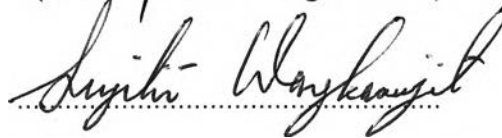
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

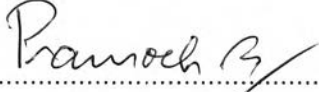

..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

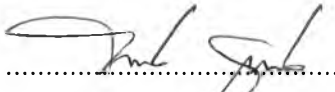
Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


.....
(Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka)


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


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Dr. Kosin Wutticharoenwong)

บทคัดย่อ

เหียงน อัน ชุง : การผลิตน้ำมันเบาจากยางรถยนต์ที่ใช้แล้วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะมีตระกูลบนตัวรองรับประเภทต่างๆ (Light oil production from waste tire pyrolysis using noble metal-supported catalysts) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ และ รศ. ดร. สุจิตรา วงเกษมจิตต์, 213 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของสภาวะต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิส และอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ สำหรับอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ได้มีการศึกษาผลของความเป็นโลหะ ขนาดของอนุภาคโลหะ ปริมาณ โลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และการเติมโลหะมากกว่า 1 ตัว ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ประเภทต่างๆ ในการศึกษาพบว่า การเติมโลหะลงไปนั้น สามารถช่วยลดสารได-อะโรมาติกส์ สารโพลีอะโรมาติกส์ และช่วยเพิ่มปริมาณการผลิตน้ำมันเบา สำหรับการเพิ่มอุณหภูมิของกระบวนการไพโรไลซิส นั้น ส่งผลให้ปริมาณอะโรมาติกส์ที่มีขั้วในน้ำมันเพิ่มตามไปด้วย ด้วยผลการทดลองและหลักฐานต่างๆ ที่ได้จากการทดลอง ทำให้สามารถค้นพบและนำเสนอ ปฏิกิริยาของการเกิดสารอะโรมาติกส์ที่มีขั้วจากการไพโรไลซิสยางรถยนต์ นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะมีตระกูล (Pt Rh Re และ Ru) บนตัวรองรับ สามารถลดปริมาณโพลีอะโรมาติกส์ และอะโรมาติกส์ที่มีขั้ว ร่วมกับมีการผลิตน้ำมันเบาเพิ่มมากขึ้น ในการทดลองนี้พบว่า โลหะรูทีเนียม (Ru) เป็นโลหะที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด เนื่องจากโลหะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีนชันสูง และมีค่าความจุความร้อนต่ำ จึงพบว่ากลุ่มอนุภาคโลหะรูทีเนียมเป็นตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของโพลีอะโรมาติกส์ และอะโรมาติกส์ที่มีขั้ว ซึ่งความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยาของโลหะรูทีเนียมนั้นเพิ่มขึ้น เมื่ออนุภาคมีขนาดลดลงจาก 4.5 นาโนเมตรเป็น 2.5 นาโนเมตร นอกจากนี้พบว่า การเพิ่มปริมาณโลหะรูทีเนียมบนตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่มีผลต่อการกระจายตัวของโลหะบนตัวเร่งปฏิกิริยา แต่จะมีผลต่อการผลิตน้ำมันเบาอย่างมีนัยสำคัญ รวมทั้งมีผลต่อความสามารถในการลดปริมาณสารโพลีอะโรมาติกส์ และอะโรมาติกส์ที่มีขั้วด้วย และสุดท้ายพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมระหว่างรูทีเนียมและนิกเกิลบนซีโอไลท์ เอช-มอร์ (RuNi/H-MOR) ยังสามารถช่วยลดปริมาณอะโรมาติกส์ และเพิ่มปริมาณน้ำมันเบาได้มากขึ้นอีก ซึ่งความสามารถข้างต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับสัดส่วนของโลหะทั้งสองชนิดบนตัวเร่งปฏิกิริยา

ABSTRACT

4991002063: Petrochemical Technology Program

Nguyễn Anh Dũng: Light oil production from waste tire pyrolysis using noble metal-supported catalysts.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, 213 pp.

Keywords: Pyrolysis/ Waste tire/ Noble metal/ Catalyst/ Zeolite/ Bimetallic/ MCM-41/ SBA-1/ Ru/ Re/ Rh/ Pt/ MOR.

The influences of pyrolysis conditions, i.e. pyrolysis temperatures, catalyst temperatures were investigated on the catalytic pyrolysis of waste tire. For the influences of catalysts, the studied parameters were metallic nature, metal particle size, metal loading, the amount of catalyst, and the addition of a second metal. Particular focus was placed on the reduction of poly- and polar-aromatics and consequent increase of light oil production. Increasing pyrolysis temperature increased the content of polar-aromatic in the tire-derived oil. Based on experimental results and various evidences, a set of possible pathways for polar-aromatic formation was proposed. The use of noble metals (Pt, Rh, Re, and Ru)-supported catalysts led to a drastic reduction in poly- and polar-aromatics together with an increment in light oil selectivity. Among the studied noble metals, Ru was the most active one due to its intrinsic nature that has both a high hydrogenation activity and its low heat capacity constant. Subsequently, the roles of ruthenium and its particle size were elucidated. Ruthenium clusters were found to be the active sites for poly- and polar-aromatic reduction. And, the activity increased with decreasing ruthenium particle size (from 4.5nm to 2.5nm). Increasing ruthenium loading (up to 2%wt) while maintaining its dispersion could dramatically enhance light oil production as well as poly- and polar-aromatic reduction activities of Ru-based catalysts. Finally, synergistic effects on aromatic reduction and consequent increase in light oil production were observed on RuNi/HMOR catalysts. And, the synergy was strongly dependent on the catalyst composition, i.e. Ru/(Ru+Ni) ratio.

ACKNOWLEDGEMENTS

Beyond the list of individuals and programs, I wish to extend my thanks to whom are not in the limit of this format. I would like to thank the following persons and programs for the guidance, encouragement, dedication, and support.

My primary supervisor, **Sirirat Jitkarnka**, has been a significant presence in my life. It is very difficult to overstate how patient and kind she has been with me. Her ability to probe beneath the data is a true gift, and her insights have strengthened this study significantly. Her timely encouragements and invaluable guidance balanced by the freedom to express myself were always beyond expectations. It has been an honor to work with her.

My co-supervisor, **Sujitra Wongkasemjit**, has been more than a supervisory figure. During the years of this study, she was always there by my side, exposing her supports, guiding my way, and sharing my ups and downs. Her inner sanctity and silent listening have meant more to me than she will ever know.

I would like to sincerely thank **Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit**, who gave the foundation for my PhD position at the College. I also express my gratitude to all PPC professors for their great lectures and helps. This is extended to all PPC staffs, especially to the members of research affairs, whose labs were my home.

I am indebted to my many student colleagues for providing a stimulating and fun environment to learn and grow. Particularly thanks are given to Ekkarin, Kittikom, Yindee, and Suphamongkol for availing themselves to me.

The Chulalongkorn University scholarship program for faculty members from neighboring countries and Thailand Research Fund are well acknowledged. This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Thailand.

I cannot finish without saying how grateful I am with my family. At all times, it has been good to know that they have just been a phone call or an email away. To my **Vân Anh**, to my brother, **Nguyễn Song Thanh**, and lastly but most importantly, to my parents, **Nguyễn Văn Bình** and **Trần Thị Tá**, for their support, sharing, sympathy, and love; to them I dedicate this thesis.

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	ix
List of Figures	xi
Abbreviations	xiv
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	12
3.1 Samples, Materials, and Chemicals	12
3.2 Pyrolysis of Waste Tire	13
IV EFFECTS OF PYROLYSIS TEMPERATURES AND Pt-LOADED CATALYSTS ON POLAR-AROMATIC CONTENT IN TIRE-DERIVED OIL	16
4.1 Abstract	16
4.2 Introduction	16
4.3 Experimental	19
4.4 Results and Discussion	20
4.5 Conclusions	31
4.6 Acknowledgements	31

CHAPTER		PAGE
	4.7 References	31
V	CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE WITH NOBLE METALS-LOADED HMOR CATALYSTS	39
	5.1 Abstract	39
	5.2 Introduction	39
	5.3 Experimental	40
	5.4 Results and Discussion	43
	5.5 Conclusions	51
	5.6 Acknowledgements	52
	5.7 References	52
VI	ROLES OF RUTHENIUM AND ITS PARTICLE SIZES IN CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE	59
	6.1 Abstract	59
	6.2 Introduction	59
	6.3 Experimental	60
	6.4 Results and Discussion	62
	6.5 Conclusions	70
	6.6 Acknowledgements	71
	6.7 References	71
VII	INFLUENCES OF CATALYST TEMPERATURES AND Ru-LOADED CATALYSTS ON WASTE TIRE PYROLYSIS AND ITS PRODUCTS	79
	7.1 Abstract	79
	7.2 Introduction	79
	7.3 Experimental	81
	7.4 Results and Discussion	83
	7.5 Conclusions	90

CHAPTER	PAGE
7.6 Acknowledgements	90
7.7 References	91
VIII SYNERGY BETWEEN Ru AND Ni ON Ru-Ni/HMOR CATALYSTS AND ITS PARTICULAR INFLUENCES ON TIRE PYROLYSIS PRODUCTS	100
8.1 Abstract	100
8.2 Introduction	100
8.3 Experimental	101
8.4 Results	103
8.5 Discussion	108
8.6 Conclusions	111
8.7 Acknowledgements	111
8.8 References	112
IX CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	121
REFERENCES	124
APENDICES	131
CURRICULUM VITAE	212

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	A typical composition of a tire	3
2.2	Yield of pyrolysis products for different systems	6
CHAPTER III		
3.1	Elemental composition of waste tire	12
3.2	The different solvents for separation of maltenes (Sebor <i>et al.</i> , 1999)	14
CHAPTER IV		
4.1	Physical-chemical properties of studied catalysts	22
CHAPTER V		
5.1	Physical and chemical properties of the studied catalysts	43
5.2	The kinetic diameters of several aromatics [33]	48
5.3	Coke and sulfur in the spent catalysts	49
5.4	The metal heat constant (γ) [39]	50
CHAPTER VI		
6.1	Physical-chemical properties of Ru-supported catalysts	66
6.2	Coke and sulfur in the spent catalysts	69

TABLE		PAGE
CHAPTER VII		
7.1	Physical-chemical properties of MCM-41 and Ru-supported catalysts	95
7.2	Products obtained from thermal and catalytic pyrolysis using MCM-41*	95
7.3	Pyrolysis product obtained from using various catalyst temperatures	95
CHAPTER VIII		
8.1	Physical-chemical properties of prepared catalysts	104
8.2	Factor of synergy (ζ) of all prepared catalysts	109

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Schematic diagram of the pyrolysis process.	13
CHAPTER IV		
4.1	Schematic experimental system of waste tire pyrolysis.	35
4.2a	XRD patterns of HBETA and Pt/HBETA.	35
4.2b	XRD patterns of HMOR and Pt/HMOR.	35
4.3	TPD-NH ₃ of HBETA and HMOR.	36
4.4	Effect of pyrolysis temperature on the yield of polar-aromatics, gas, and liquid products.	36
4.5	Effect of the final temperature on the carbon number distribution of polar-aromatic compounds.	37
4.6	Effect of catalysts on the polar-aromatic content in the pyrolytic oils.	37
4.7	Effect of catalyst on polar-aromatic distribution.	38
4.8	Effect of catalysts on the carbon number distribution of polar-aromatic compounds.	38
CHAPTER V		
5.1	XRD patterns of (a) HMOR, (b) Ru/HMOR, (c) Rh/HMOR, (d) Re/HMOR, and (e) Pt/HMOR.	55
5.2	TPD-NH ₃ profiles of (a) HMOR, (b) Pt/HMOR, (c) Rh/HMOR, (d) Re/HMOR, and (e) Ru/HMOR.	55
5.3	TPR-H ₂ profiles of (a) Pt/HMOR, (b) Rh/HMOR, (c) Re/HMOR, and (d) Ru/HMOR.	56
5.4	TPD-H ₂ profiles of (a) Pt/HMOR, (b) Rh/HMOR, (c)	56

Re/HMOR, and (d) Ru/HMOR.

FIGURE	PAGE
CHAPTER V	
5.5 Yield (%wt) of pyrolysis products	57
5.6 Petroleum fractions of pyrolysis oils obtained from using various catalysts.	57
5.7 Compositions of pyrolysis oils obtained from using various catalysts.	58
CHAPTER VI	
6.1 Effects of SBA-1 on the pyrolysis products: (A) Product distribution, (B) Liquid compositions, and (C) True Boiling Point Curves.	74
6.2 Effects of 1%Ru/SBA-1 on the pyrolysis products: (A) Product distribution, (B) Petroleum cuts, (C) Liquid composition, (D) FTIR in the aromatic range, (E) FTIR in the saturates range, and (F) Light alkanes yield.	74
6.3 XRD patterns (a) SBA-1, (b) Fresh 1%Ru/SBA-1, and (c) Spent 1%Ru/SBA-1 after coke removal.	75
6.4 (A) SEM image the spent 1%Ru/SBA-1 after coke removal; (B) TEM image of 2.5Ru/SBA-1	75
6.5 H ₂ -TPR profiles of Ru/SBA-1 catalysts.	76
6.6 Hydrogen TPD profiles of reduced Ru/SBA-1 catalysts.	76
6.7 Influences of ruthenium particle size on pyrolysis products: (A) Product distribution, (B) Petroleum cuts, (C) Liquid compositions, and (D) Light alkanes yield.	77
6.8 TPO of the spent Ru/SBA-1 catalysts.	78

FIGURE	PAGE
CHAPTER VII	
7.1 XRD patterns of the MCM-41 and Ru/MCM-41 catalysts.	96
7.2 TPD-NH ₃ profiles of Ru/MCM-41 catalysts.	96
7.3 TPR profiles of Ru/MCM-41 catalysts at various loading percentages.	96
7.4 IR spectra of pyrolytic oils obtained from thermal and catalytic pyrolysis using MCM-41 at 350°C.	97
7.5 Carbon number distribution of mono- and di-aromatics in oils obtained from thermal and catalytic pyrolysis using MCM-41.	97
7.6 Effect of Ru loading amount on product distribution.	98
7.7 Petroleum cuts of pyrolytic oils obtained from using various Ru percentages.	98
7.8 IR spectra of pyrolytic oils obtained from thermal and catalytic pyrolysis.	98
7.9 The chemical compositions of pyrolytic oils obtained from thermal and catalytic pyrolysis.	99
CHAPTER VIII	
8.1 XRD patterns of RuNi/HMOR catalysts.	115
8.2 TPR profiles of metal-supported catalysts.	115
8.3 DRUV spectra of metal-supported catalysts.	116
8.4 Raman spectra of metal-supported catalysts.	117
8.5 TPD-NH ₃ profiles of metal-supported catalysts.	117
8.6 Yields (%wt) of pyrolysis products.	118
8.7 (A) Poly-, Polar-aromatics in oils, (B) Total aromatics in oils.	119
8.8 Naphtha content in tire-derived oils.	120

ABBREVIATIONS

BR	Butadiene Rubber
CTAB	Hexadecyltrimethyl Ammonium Bromide
DR-UV	Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	Gas Chromatography
GO	Gas Oil
HDS	Hydrodesulfurization
HMOR	H-Mordenite
HVGO	Heavy Gas Oil
HYD	Hydrogenation
ICP	Inductively Coupled Plasma
NR	Natural Rubber
SBR	Styrene - Butadiene - Rubber
SEM	Scanning Electron Microscope
TEA	Triethanolamine
TEM	Transmission Electron Microscope
TEOS	Tetraethyl Ortho Silicate
TGA	Thermal-Gravimetric Analysis
TPD	Temperature - Programmed Desorption
TPO	Temperature - Programmed Oxidation
TPR	Temperature - Programmed Reduction
XRD	X-ray Diffraction Spectroscopy
XRF	X-ray Fluorescence Spectroscopy