

CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE OVER MESOPOROUS MCM-48: INFLUENCE OF SI/AL RATIO AND DOUBLE BEDS OF Si-MCM-48 AND ZEOLITES

Sarinthip Trongyong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
2015

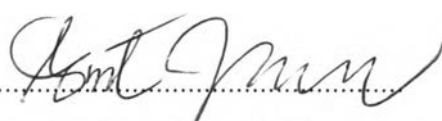
I 28369472

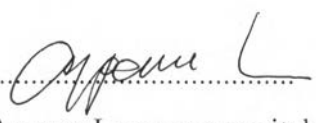
Thesis Title: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over Mesoporous MCM-48:
Influence of Si/Al Ratio and Double Beds of Si-MCM-48 and
Zeolites
By: Sarinthip Trongyong
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

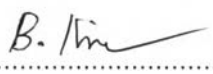
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


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

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka)


.....
(Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)


.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5671032063: Petrochemical Technology Program

Sarinthip Trongyong: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over Mesoporous MCM-48: Influence of Si/Al Ratio and Double Beds of Si-MCM-48 and Zeolites.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 112 pp.

Keywords: Waste tire/ Si-MCM-48/ Al-MCM-48/ Sulfur/ Petrochemicals

Tire-derived oil usually consists of small amounts of petrochemicals, some large aromatic hydrocarbons and sulfur compounds. In order to improve the quality of tire-derived oil, catalysts are necessary in pyrolysis process. This work was divided into two parts. In the first part, the effect of acid density of mesoporous MCM-48 in waste tire pyrolysis was investigated. In the second part, mesoporous Si-MCM-48 was placed as a lower bed catalyst (first layer) while a zeolite was placed consecutively as an upper bed catalyst (second layer). The effects of zeolites properties; that are, acidity (HBETA and HY) and pore size (HZSM-5 and HBETA), were investigated. The results showed that using Si-MCM-48 can remove the large aromatic hydrocarbons and sulfur compounds in tire-derived oil more greatly than the Al-MCM-48 catalysts. Moreover, the decreasing Si/Al ratio of Al-MCM-48 catalysts was found to enhance the sulfur removal in oils. Therefore, large molecules in tire-derived oil can be handled by using mesoporous Si-MCM-48 whereas the Brønsted acid sites of Al-MCM-48 are necessary for sulfur removal ability of catalysts. Additionally, for the uses of double beds of catalysts, it was found that HBETA used in the second layer that has a lower acidity provided a higher concentration of petrochemicals than HY, and also provided a formation of poly-aromatic hydrocarbons. On the other hand, HZSM-5 that has a medium pore used in the second layer provided a higher concentration of petrochemicals than HBETA and HY, and decreased poly-aromatic hydrocarbons. Therefore, the double layer of Si-MCM-48/HZSM-5 gave the highest concentration of petrochemicals and reduction of large molecules among all catalysts.

บทคัดย่อ

ศรินทิพย์ ตรงยงค์ : การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมโซพอร์รัสเอ็มซีเอ็ม-48 ในการบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ: อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างซีลิกาและอะลูมินา และตัวเร่งปฏิกิริยาสองชั้นของซีลิกาเอ็มซีเอ็ม-48 และซีโอไลท์ (Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over Mesoporous MCM-48: Influence of Si/Al Ratio and Double Beds of Si-MCM-48 and Zeolites)
 อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 112 หน้า

น้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพประกอบด้วยสารประกอบแอโรแมติกส์ไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่และสารประกอบกำมะถัน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความจำเป็น ในการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันที่ได้จากปฏิกิริยาไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ ในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการศึกษาความแตกต่างของปริมาณความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็มซีเอ็ม-48 ในกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ ส่วนที่สองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชั้น ที่วางซีลิกาเอ็มซีเอ็ม-48 ไว้ด้านล่างและวางซีโอไลท์ไว้ด้านบน โดยศึกษาผลของซีโอไลท์ซึ่งได้แก่ผลของความเป็นกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยา (เอชวายและเอชเบต้า) และผลของขนาดรูพรุน (เอชซีเอสเอ็มไฟว์และเอชเบต้า) ผลการทดลองพบว่า การใช้ซีลิกาเอ็มซีเอ็ม-48 สามารถลดสารประกอบแอโรแมติกส์ไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดใหญ่และสารประกอบกำมะถันได้มากกว่าการใช้อะลูมินาเอ็มซีเอ็ม-48 นอกจากนี้ การลดลงของอัตราส่วนระหว่างซีลิกาและอะลูมินาในอะลูมินาเอ็มซีเอ็ม-48 ช่วยเพิ่มความสามารถในการลดกำมะถันในน้ำมัน ดังนั้นโมเลกุลขนาดใหญ่ในน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพสามารถจัดการได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซีลิกาเอ็มซีเอ็ม-48 ในขณะที่บรอนสเตดแอซิดไซท์ของอะลูมินาเอ็มซีเอ็ม-48 มีความจำเป็นสำหรับความสามารถในการลดกำมะถันของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชั้นเอชเบต้าที่มีปริมาณความเป็นกรดน้อยกว่าซึ่งถูกวางไว้ด้านบนของตัวเร่งปฏิกิริยาสองชั้นให้ปริมาณสารปิโตรเคมีมากกว่าเอชวาย และยังให้สารประกอบพอลิแอโรแมติกส์ไฮโดรคาร์บอนมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชั้นเดียวของซีลิกาเอ็มซีเอ็ม-48 ในทางตรงกันข้ามเอชซีเอสเอ็มไฟว์ที่มีขนาดรูพรุนปานกลางซึ่งถูกวางไว้ด้านบนของตัวเร่งปฏิกิริยาสองชั้นนั้น ให้ปริมาณสารปิโตรเคมีมากกว่าเอชเบต้า และลดสารประกอบพอลิแอโรแมติกส์ไฮโดรคาร์บอนได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชั้นเดียวของซีลิกา ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชั้นโดยที่วางซีลิกาเอ็มซีเอ็ม-48 ไว้ด้านล่าง และวางเอชซีเอสเอ็มไฟว์ไว้ด้านบน ให้ปริมาณสารปิโตรเคมีและลดโมเลกุลขนาดใหญ่ได้ดีที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to express my appreciation for those who had been so significantly influential and responsible for my achievement in order to complete this thesis.

This research work could not have been accomplished without the assistance and supports from all these individuals and organizations.

First and foremost, I would like to express my sincerest gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, for the valuable guidance, attentive encouragement, and all the helpful supports throughout this thesis work.

My gratitude is extended to the thesis committee, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof Bussarin Ksapabutr for their important comments.

Unforgettably, appreciation is forwarded to all my family and friends for their cheerful encouragement, understanding and generous supports at all time.

Lastly, I would like to thank the entire faculty and staff at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their kind assistance and cooperation. This research work was partially supported by the Ratchadaphisek Sompoch Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC), Thailand Research Fund (IRG5780012).

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	 4
2.1 Waste Tire Pyrolysis Products	4
2.1.1 Non-aromatics	4
2.1.2 Aromatics	5
2.1.3 Sulfur Compounds	6
2.2 Mesoporous Materials	7
2.3 Zeolite Catalysts	9
2.4 Research Motivation	12
2.5 Objectives	13
2.6 Scope of Research	13
 III METHODOLOGY	 15
3.1 Materials	15
3.2 Equipment	15
3.3 Chemicals and Solvents	16
3.4 Experimental Procedures	16
3.4.1 Catalyst Preparation	16

CHAPTER	PAGE
3.4.2 Pyrolysis Process	17
3.4.3 Gas Analysis	18
3.4.4 Oil Analysis	19
3.4.5 Residual Char analysis	20
3.4.6 Catalyst Characterization	20
IV ENHANCED SULFUR REMOVAL FROM TIRE-DERIVED OIL USING ALUMINOSILICATE MCM-48 WITH PYROLYSIS OF WASTE TIRES	22
4.1 Abstract	22
4.2 Introduction	22
4.3 Methodology	24
4.3.1 Waste Tire Sample and Catalyst Preparation	24
4.3.2 Catalyst Characterization	24
4.3.3 Pyrolysis of Waste Tire	25
4.3.4 Product Analysis	25
4.4 Results and Discussion	26
4.4.1 Catalyst Characterization	26
4.4.2 Effect of Al-MCM-48 on Pyrolysis of Waste Tire	28
4.4.3 Sulfur Removal Activity	29
4.5 Conclusions	31
4.6 Acknowledgements	31
4.7 References	32
V ENHANCEMENT OF PETROCHEMICALS IN TIRE- DERIVED OIL USING ALUMINOSILICATE MCM-48	34
5.1 Abstract	34
5.2 Introduction	34
5.3 Methodology	36
5.3.1 Catalyst Preparation	36

CHAPTER	PAGE
5.3.2 Catalyst Characterization	36
5.3.3 Pyrolysis of Waste Tire	36
5.3.4 Product Analysis	37
5.4 Results and Discussion	37
5.4.1 Catalyst Characterization	37
5.5 Conclusions	40
5.6 Acknowledgements	43
5.7 References	43
VI EFFECT OF ACID DENSITY OF MESOPOROUS MCM-48 ON TIRE-DERIVED OIL, PETROCHEMICALS, AND SULFUR REMOVAL	44
6.1 Abstract	44
6.2 Introduction	45
6.3 Methodology	47
6.3.1 Catalyst Preparation	47
6.3.2 Catalyst Characterization	48
6.3.3 Waste Tire Pyrolysis	49
6.3.4 Product Analysis	49
6.4 Results and Discussion	50
6.4.1 Catalyst Characterization	50
6.4.2 Tire-derived Oils	53
6.4.3 Petroleum Fractions	55
6.4.4 Petrochemicals	56
6.4.5 Desulfurization Activity	57
6.5 Conclusions	60
6.6 Acknowledgements	61
6.7 References	61

CHAPTER	PAGE
VII CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE OVER DOUBLE BEDS OF SILICA MCM-48 AND ZEOLITES	64
7.1 Abstract	64
7.2 Introduction	65
7.3 Methodology	67
7.3.1 Catalyst Preparation	67
7.3.2 Catalyst Characterization	67
7.3.3 Waste Tire Pyrolysis	68
7.3.4 Product Analysis	69
7.4 Results and Discussion	69
7.4.1 Effect of Acidity	73
7.4.2 Effect of Pore Size	79
7.5 Conclusions	87
7.6 Acknowledgements	88
7.7 References	88
VIII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	91
REFERENCES	93
APPENDICES	98
Appendix A Temperature Profiles	98
Appendix B Product Distribution	106
Appendix C Maltene Compositions	109
Appendix D Sulfur-containing Compound Species in Oils	110
Appendix E Sulfur Analysis by Using S-Analyzer	111
CURRICULUM VITAE	112

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Properties of zeolites	10
4.1	Si/Al ratio and physical properties of Al-MCM-48	26
4.2	Weight percentage of sulfur content in oils and spent catalyst	30
4.3	Dominant sulfur-containing compounds of each group	30
5.1	Some C10 and C15 hydrocarbons in maltenes	42
6.1	Si/Al ratios and textural properties of Si-MCM-48 and Al-MCM-48 catalysts	51
6.2	Physical properties of Si-MCM-48 and Al-MCM-48 catalysts	51
6.3	Ammonia desorption temperature of catalysts	52
6.4	Sulfur content in oils (wt.%)	58
7.1	Properties of HBETA and HY	74
7.2	Sulfur content in oils (wt.%)	79
7.3	Properties of HZSM-5 and HBETA	80
7.4	Ammonia desorption temperature and area of catalysts	81
7.5	Sulfur content in oils (wt.%)	86

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Structures of petrochemical (a) benzene, (b) toluene, (c) o-xylene, (d) m-xylene, (e) p-xylene, (f) ethylbenzene, and (g) cumene.	5
2.2 Structures of polycyclic aromatic hydrocarbons (a) naphthalene, (b) fluorene, (c) phenanthrene, and (d) biphenyl.	6
2.3 Structures of some sulfur compounds in tire-derived oil: (a) thiophenes, (b) benzothiophene, (c) dibenzothiophene, (d) benzothiazole, (e) 2-isopropylthiophene, and (f) 2-tert-butylthiophene.	7
2.4 Structure of MCM-41 without surfactant (left) and MCM-48 with surfactant (right).	8
2.5 HZSM-5 zeolite structure.	10
2.6 HY zeolites structure.	11
2.7 HBETA zeolites structure.	12
2.8 Schematic of the double bed of catalyst.	13
3.1 Placement of catalysts: (a) one bed of Si-MCM-48, and (b) double bed of Si-MCM-48 and a zeolite.	18
3.2 Diagram of the pyrolysis process.	18
4.1 SAXS pattern of Al-MCM-48.	27
4.2 (a) Adsorption and desorption isotherms of nitrogen on Al-MCM-48 catalyst, and (b) Pore size distribution curve of Al-MCM-48.	27
4.3 (a) Product distribution, (b) Petroleum cuts, (c) Concentration of each group of components in maltene, and (d) Gas composition.	28
4.4 (a) Overall sulfur distribution in pyrolytic products, and (b) Sulfur –containing compounds in maltenes.	30
5.1 (a) XRD pattern of Al-MCM-48, and (b) ²⁷ Al MAS NMR spectrum of Al-MCM-48.	38
5.2 Total ion chromatogram of the maltene from using Al-MCM-48 case : (a) contour plot and (b) surface plot.	39

FIGURE	PAGE
5.3 (a) Carbon number distributions in maltenes, and (b) Concentration of petrochemicals in maltenes.	41
5.4 Examples of C10 and C15 hydrocarbons found in maltenes.	42
6.1 (a) SAXS patterns of Si-MCM-48, and (b) XRD patterns of Al-MCM-48 with various Si/Al ratios.	50
6.2 (a) TPD-NH ₃ profiles, and (b) ²⁷ Al MAS NMR spectra of Si-MCM-48 and Al-MCM-48 catalysts (Si/Al ratio = 25, 42 and 82).	53
6.3 Concentration of each group of components in maltenes.	54
6.4 Petroleum fraction in maltenes.	55
6.5 Concentration of petrochemicals in maltenes.	57
6.6 Overall sulfur distributions (wt%S).	58
6.7 Major groups of sulfur compounds in the tire-derived oils.	59
6.8 Sulfur-containing compounds in maltenes.	60
7.1 Placement of catalysts: (a) one bed of Si-MCM-48, and (b) double bed of Si-MCM-48 and a zeolite.	68
7.2 SAXS pattern of Si-MCM-48.	70
7.3 Total ion chromatograms (surface plot) (a) non-cat, (b) Si-MCM-48, (c) Si-MCM-48/HBETA, (d) Si-MCM-48/HY, and (e) Si-MCM-48/HZSM-5.	71
7.4 TPD-NH ₃ profiles of HBETA and HY.	74
7.5 Product distributions from the single bed of Si-MCM-48 and double beds of Si-MCM-48/HBETA and Si-MCM-48/HY.	74
7.6 Concentration of each group of components in maltenes in the Si-MCM-48/HBETA and Si-MCM-48/HY cases.	76
7.7 (a) 2-ethylbiphenyl (m/z = 182), and (b) dibenzylmethane (m/z = 196) in the Si-MCM-48/HBETA and Si-MCM-48/HY cases.	76
7.8 Concentration of petrochemicals in maltenes in the Si-MCM-48/HBETA and Si-MCM-48/HY cases.	77

FIGURE	PAGE
7.9 Petroleum fraction in maltenes in the Si-MCM-48/HBETA and Si-MCM-48/HY cases.	77
7.10 Overall sulfur distributions (wt%S) in the Si-MCM-48/HBETA and Si-MCM-48/HY cases.	78
7.11 Sulfur-containing compounds in maltenes in the Si-MCM-48/HBETA and Si-MCM-48/HY cases.	79
7.12 TPD-NH ₃ profiles of HZSM-5 and HBETA.	80
7.13 Product distributions in the Si-MCM-48/HZSM-5 and Si-MCM-48/HBETA cases.	81
7.14 Concentration of each group of components in maltenes in the Si-MCM-48/HZSM-5 and Si-MCM-48/HBETA cases.	82
7.15 Concentration of petrochemicals in maltenes in the Si-MCM-48/HZSM-5 and Si-MCM-48/HBETA cases.	83
7.16 (a) (3E)-3,5-Hexadien-2-ylbenzene (m/z = 158), and (b) 3-Cyclohexen-1-ylbenzene (m/z = 158) in the Si-MCM-48/HZSM-5 and Si-MCM-48/HBETA cases.	84
7.17 Petroleum fraction in maltenes in the Si-MCM-48/HZSM-5 and Si-MCM-48/HBETA cases.	84
7.18 Overall sulfur distributions (wt%S) in the Si-MCM-48/HZSM-5 and Si-MCM-48/HBETA cases.	85
7.19 Sulfur-containing compounds in maltenes in the Si-MCM-48/HZSM-5 and Si-MCM-48/HBETA cases.	86
7.20 Example of major molecules in maltene in Si-MCM-48, Si-MCM-48/HBETA, Si-MCM-48/HY, and Si-MCM-48/HZSM-5.	86