

**CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE  
OVER KL-BASED CATALYSTS: THE EFFECT OF MoO<sub>3</sub> AND Re**



**Ruktawee Mahanin**

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

I28375312

**Thesis Title:** Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over KL-based Catalysts:  
The Effect of MoO<sub>3</sub> and Re  
**By:** Ruktawee Mahanin  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

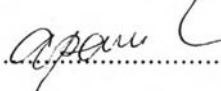
---

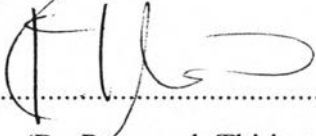
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

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

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnareumitchai)

  
.....  
(Dr. Ruengsak Thitiratsakul)

## ABSTRACT

5271029063: Petrochemical Technology Program

Ruktawee Mahanin: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over KL-based Catalysts: The Effect of MoO<sub>3</sub> and Re

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 94 pp.

Keywords: Pyrolysis/ Waste Tire/ MoO<sub>3</sub> / Rhenium/ KL/ Mono-Aromatics

Pyrolysis of waste tire is an interesting process to produce oil and solve the non-biodegradation problems of waste tire as the same time. The important products are the saturated hydrocarbons and the mono-aromatics which can be used as precursor in petrochemical industry and improve the octane number in gasoline range. MoO<sub>3</sub> catalyst has an aromatization activity that is expected to produce mono-aromatics from light gases. Moreover, the hydrogenation activity of Re catalyst affects to the conversion of heavy products to light products. This research used the basic zeolite (KL zeolite) as a support catalyst in the study of the two different sets of catalysts; individually loaded catalysts (%MoO<sub>3</sub>/KL and %Re/KL) and co-loaded catalysts (%Re-1%MoO<sub>3</sub>/KL) for the pyrolysis of waste tire. The research issues were to investigate the effects of catalysts on the pyrolysis products, especially on the selectivity and yields of mono-aromatics. The results showed that both MoO<sub>3</sub>/KL and Re/KL catalysts significantly increased the amount of mono-aromatics in the oil products. However, the quantity of mono-aromatic obtained from Re/KL was higher than MoO<sub>3</sub>/KL catalysts. These results might occur from the hydrogenolysis activity of Re/KL catalysts to convert di- and poly-aromatics toward mono-aromatics. Moreover, Re/KL catalysts also produced the higher amount of naphtha fraction than MoO<sub>3</sub>/KL catalysts. 0.75 wt% of Re/KL was the optimum percentage to produce a high amount of naphtha fraction in maltene and a high amount of mono-aromatics yield. Co-loaded catalysts (%Re-1%MoO<sub>3</sub>/KL) gave the dilution effect on pyrolytic products. Moreover, it did not promote the production of mono-aromatics as the individually-loaded catalyst did, but increased saturated hydrocarbons. It was resulted from the promotion of the cracking and hydrogenation activity of co-loaded

catalysts. In addition, all catalysts showed the dramatic reduction of asphaltene in the pyrolytic oil, resulting to the improvement of oil quality by partially breakdown the complex and high molecular weight structures of asphaltene on the active sites of catalysts to lighter molecular weight structures.

## บทคัดย่อ

รักทวี มหานิล : กระบวนการไพโรไลซิสของรถยนต์ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ชนิดเคแอล: ผลของโมลิบดีนัมออกไซด์และรีเนียม (Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over KL-based Catalysts: The Effect of MoO<sub>3</sub> and Re) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 94 หน้า

กระบวนการไพโรไลซิสของรถยนต์สามารถผลิตน้ำมันและช่วยแก้ปัญหาขยะจากยางรถยนต์ได้ในเวลาเดียวกัน ผลิตภัณฑ์ที่สำคัญได้แก่ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและโมนอะโรมาติกส์ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและทำให้ค่าออกเทนในน้ำมันเบนซินสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาโมลิบดีนัมออกไซด์มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาอะโรมาไทเซชันเพื่อผลิตโมนอะโรมาติกส์จากแก๊สเบา นอกจากนี้ ความสามารถในการเกิดไฮโดรจิโนไลซิสของตัวเร่งปฏิกิริยารีเนียมสามารถเปลี่ยนผลิตภัณฑ์ที่หนักให้เบาขึ้นได้ งานวิจัยนี้ ใช้ซีโอไลต์ที่เป็นเบส (เคแอลซีโอไลต์) เป็นตัวรองรับ โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาใน 2 ลักษณะ คือ การใช้แบบแยกกันบนตัวรองรับ (โมลิบดีนัมออกไซด์บนเคแอลซีโอไลต์ และรีเนียมบนเคแอลซีโอไลต์) และการใช้ร่วมกันบนตัวรองรับ (รีเนียมและโมลิบดีนัมร้อยละ 1 บนตัวรองรับเคแอล) การทดลองนี้มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่ได้จากการไพโรไลซิสโดยเฉพาะเลือกผลิตและเพิ่มการผลิตโมนอะโรมาติกส์อย่างเจาะจงมากขึ้น ผลการทดลองพบว่า การใช้โมลิบดีนัมออกไซด์บนเคแอลซีโอไลต์และรีเนียมบนเคแอลซีโอไลต์สามารถเพิ่มปริมาณโมนอะโรมาติกส์ในน้ำมันได้มากกว่าการใช้เคแอลซีโอไลต์เพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตาม พบว่าสามารถผลิตโมนอะโรมาติกส์จากรีเนียมบนเคแอลซีโอไลต์ได้มากกว่าการใช้โมลิบดีนัมออกไซด์บนเคแอลซีโอไลต์ โดยเป็นผลมาจากความสามารถในการไฮโดรจิโนไลซิสของรีเนียม ที่สามารถเปลี่ยนสารประกอบไดอะโรมาติกส์และโพลีอะโรมาติกส์ให้กลายเป็นโมนอะโรมาติกส์ นอกจากนี้ การใช้รีเนียมบนเคแอลซีโอไลต์สามารถผลิตเนฟทาน้ำมันได้มากกว่าตัวเร่งชนิดโมลิบดีนัมออกไซด์บนเคแอลซีโอไลต์ รวมทั้งสามารถผลิตโมนอะโรมาติกส์ได้ในปริมาณสูงอีกด้วย การใช้รีเนียมร่วมกับโมลิบดีนัมออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 1 บนเคแอลซีโอไลต์ ให้ผลในการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสไปตามสัดส่วนของการผสมระหว่างองค์ประกอบทั้งสอง และไม่สนับสนุนการผลิตโมนอะโรมาติกส์ แต่สามารถเพิ่มการผลิตไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวในน้ำมัน เนื่องจากทำให้เกิดการแตกกิ่งและการเกิดไฮโดรจีนชั้นเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองรูปแบบสามารถลดปริมาณแอสฟัลต์

หินในน้ำมันได้ในปริมาณมาก ส่งผลทำให้เกิดการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันที่เกิดจากการที่โมเลกุลขนาดใหญ่และซับซ้อนของแอสฟัลต์หินสามารถแตกตัวและเกิดเป็นโมเลกุลที่เบาขึ้นนั่นเอง

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to gratefully and sincerely thank Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka for her numerous valuable comments, improvements, and corrections throughout this research work.

I would like to thank all staff in The Petroleum and Petrochemical College for their valuable helps in the fixing reactor and other equipments, the valuable advice, and the suggestions on the instrumental analysis experiments.

I would like to give credits the following list of scholarship and funding for assisting my research, which are the Petroleum and Petrochemical College, the National Center of Excellent for Petroleum, Petrochemicals, and Advance Materials, and Thailand Research Fund, and the Commission on Higher Education for the mutual financial support.

I wish to thank the colleagues in this research group for their helpful suggestions and idea improvement. Also, I would like to thank Mr. Pisit Akarapatanakul for sharing attitudes and giving good ideas. I thank for my friends and all the people that have helped me in this work. Most importantly, I gratefully thank for a plenty of the encouragements, understanding, support, and care from my family, which gave me power toward the achievement of thesis work.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	x
List of Figures	xiii
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II THERETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>15</b>
3.1 Materials	15
3.2 Equipments	15
3.3 Chemicals and Solvents	15
3.4 Methodology	16
3.4.1 Catalyst Preparation	16
3.4.2 Pyrolysis Process	17
3.4.3 Product Analysis	18
3.4.4 Catalyst Characterization	20
<b>VI RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>21</b>
4.1 Effect of MoO <sub>3</sub> /KL Catalysts on Pyrolysis Products	21



<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.1.1 Pyrolysis Yields	21
4.1.2 Pyrolytic Oil	24
4.1.3 Coke and Sulfur Formation	28
4.2 Effect of Re/KL Catalysts on Pyrolysis Products	30
4.2.1 Pyrolysis Yields	30
4.2.2 Pyrolytic Oil	31
4.2.3 Coke and Sulfur Formation	35
4.3 Effect of %Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL on Pyrolysis Products	37
4.3.1 Pyrolysis Yields	37
4.3.2 Pyrolytic Oil	38
4.3.3 Coke and Sulfur Formation	40
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>42</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>44</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>49</b>
<b>Appendix A</b> Operating Temperature Profiles (°C)	<b>49</b>
<b>Appendix B</b> Pyrolysis Product Distribution	<b>64</b>
<b>Appendix C</b> Pyrolysis Gas Compositions	<b>68</b>
<b>Appendix D</b> Maltene Analysis	<b>70</b>
<b>Appendix E</b> Coke Formation	<b>74</b>
<b>Appendix F</b> Asphaltene Yields	<b>75</b>
<b>Appendix G</b> Sulfur Content	<b>76</b>
<b>Appendix H</b> True Boiling Point Distillation (°C)	<b>77</b>
<b>Appendix I</b> Carbon Number Distributions	<b>89</b>
<b>Appendix J</b> Temperature Programmed Reduction of Re/KL	<b>93</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>94</b>

## LIST OF TABLES

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Experimental designs in this research	14
3.1	The optimized composition and volumes of mobile phases for maltenes separation by liquid adsorption chromatography	19
4.1	Boiling point ranges of petroleum fractions	25
4.2	Precursor Prices	34
4.3	The weight fraction of catalysts	37
4.4	Coke formation on the spent catalysts	41
4.5	Sulfur content in the pyrolytic oils and on the spent catalysts	41
A1	Pyrolysis conditions: Non-catalytic Pyrolysis	49
A2	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using KL zeolite	50
A3	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 1%MoO <sub>3</sub> /KL	51
A4	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 2%MoO <sub>3</sub> /KL	52
A5	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 3%MoO <sub>3</sub> /KL	53
A6	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 5%MoO <sub>3</sub> /KL	54
A7	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 10%MoO <sub>3</sub> /KL	55
A8	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 0.25%Re/KL	56
A9	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 0.50%Re/KL	57
A10	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 0.75%Re/KL	58
A11	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 1%Re/KL	59
A12	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 0.25%Re- 1%MoO <sub>3</sub> /KL	60
A13	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 0.50%Re- 1%MoO <sub>3</sub> /KL	61
A14	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 0.75%Re- 1%MoO <sub>3</sub> /KL	62
A15	Pyrolysis conditions: Catalytic Pyrolysis using 1%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	63

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
B1 The weight percentage of pyrolysis products	64
B2 yields of pyrolysis products at different MoO <sub>3</sub> amounts loaded on KL zeolite	65
B3 Yields of pyrolysis products at different Re amounts loaded on KL zeolite	66
B4 Yields of pyrolysis products at different Re amounts loaded on 1%MoO <sub>3</sub> /KL catalysts	67
C1 Compositions of gas product at different MoO <sub>3</sub> amounts loaded on KL zeolite	68
C2 Compositions of gas product at different Re amounts loaded on KL zeolite	68
C3 Compositions of gas product at different Re amounts loaded on 1%MoO <sub>3</sub> /KL catalysts	69
D1 Chemical compositions in maltenes (%wt)	70
D2 Chemical compositions in maltenes (%Yield)	71
D3 Petroleum fractions of Maltenes (%wt)	72
D4 Petroleum fractions of Maltenes (%Yield)	73
E Coke Formation	74
F Asphaltene Yields	75
G Sulfur Content	76
H1 True Boiling Point Curves : Non-catalyst	77
H2 True Boiling Point Curves : KL zeolite	78
H3 True Boiling Point Curves : Maltene obtained from MoO <sub>3</sub> /KL Catalysts	79
H4 True Boiling Point Curves : Comparison of Mono-aromatics (non-catalyst, KL, 1%MoO <sub>3</sub> /KL, 2%MoO <sub>3</sub> /KL, and 1%Re/KL)	80
H5 True Boiling Point Curves : 0.25%Re/KL	81
H6 True Boiling Point Curves : 0.50%Re/KL	82

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
H7	True Boiling Point Curves : 0.75%Re/KL	83
H8	True Boiling Point Curves : 1%Re/KL	84
H9	True Boiling Point Curves : 0.25%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	85
H10	True Boiling Point Curves : 0.50%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	86
H11	True Boiling Point Curves : 0.75%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	87
H12	True Boiling Point Curves : 1%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	88
I1	Carbon number distributions of maltene for Non-catalyst, KL, and MoO <sub>3</sub> /KL catalysts	89
I2	Carbon number distributions of maltene for Re/KL catalysts	90
I3	Carbon number distributions of maltene for %Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL catalysts	91
I4	Carbon number distributions of mono-aromatics for non-catalyst, KL, 1%MoO <sub>3</sub> /KL, 2%MoO <sub>3</sub> /KL, and 1%Re/KL	92
J	Temperature Programmed Reduction of Re/KL	93

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Components and main rubber compositions in tire	3
2.2	Structure of KL	5
2.3	Catalytic pyrolysis of styrene butadiene rubber via carboanions	6
3.1	An autoclave reactor	17
3.2	Schematic of the pyrolysis process	18
4.1	Pyrolysis products from waste tire pyrolysis obtained from using MoO <sub>3</sub> /KL with varied MoO <sub>3</sub> loading	21
4.2	Gas compositions obtained from using MoO <sub>3</sub> /KL with varied MoO <sub>3</sub> loading	22
4.3	Catalytic cracking via $\beta$ -scission obtained from Styrene-Butadiene rubber	23
4.4	Weight fraction of asphaltene in pyrolytic oil obtained from using MoO <sub>3</sub> /KL with varied MoO <sub>3</sub> loading	24
4.5	Petroleum fractions in maltenes obtained from using MoO <sub>3</sub> /KL with varied MoO <sub>3</sub> loading	25
4.6	Chemical compositions in maltenes obtained from using MoO <sub>3</sub> /KL with varied MoO <sub>3</sub> loading	26
4.7	Coke formation obtained on spent KL zeolite and spent MoO <sub>3</sub> /KL with varied MoO <sub>3</sub> loading	28
4.8	Sulfur contents in pyrolytic oil and spent on MoO <sub>3</sub> /KL with varied MoO <sub>3</sub> loading	29
4.9	Pyrolysis products from waste tire pyrolysis obtained from using Re/KL with varied Re loading	31
4.10	Petroleum fractions in maltenes obtained from using Re/KL with varied Re loading	32

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.11 Chemical compositions in maltenes obtained from using Re/KL with varied Re loading	32
4.12 Carbon number distribution of mono-aromatics obtained from 1%MoO <sub>3</sub> /KL, 2%MoO <sub>3</sub> /KL, and 1%Re/KL	33
4.13 Weight fraction of asphaltene in pyrolytic oils obtained from using Re/KL with varied Re loading	35
4.14 Coke formation obtained on spent KL zeolite and spent Re/KL with varied Re loading	35
4.15 Sulfur contents in pyrolytic oil and spent Re/KL with varied Re loading	36
4.16 Pyrolytic products obtained from using Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL with varied Re loading	38
4.17 Petroleum fractions in maltenes obtained from using Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL with varied Re loading	39
4.18 Chemical compositions in maltenes obtained from using Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL with varied Re loading	40
A1 Temperature profiles of non-catalytic pyrolysis	49
A2 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (KL zeolite)	50
A3 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (1%MoO <sub>3</sub> /KL)	51
A4 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (2%MoO <sub>3</sub> /KL)	52
A5 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (3%MoO <sub>3</sub> /KL)	53
A6 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (5%MoO <sub>3</sub> /KL)	54
A7 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (10%MoO <sub>3</sub> /KL)	55
A8 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (0.25%Re/KL)	56
A9 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (0.50%Re/KL)	57
A10 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (0.75%Re/KL).	58
A11 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (1%Re/KL)	59
A12 Temperature profiles of catalytic pyrolysis (0.25%Re-1%MoO <sub>3</sub> KL).	60

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
A13	Temperature profiles of catalytic pyrolysis (0.50%Re-1%MoO <sub>3</sub> KL)	61
A14	Temperature profiles of catalytic pyrolysis (0.75%Re-1%MoO <sub>3</sub> KL)	62
A15	Temperature profiles of catalytic pyrolysis (1%Re-1%MoO <sub>3</sub> KL)	63
H1	True boiling point curves (°C) for non-catalytic pyrolysis	77
H2	True boiling point curves (°C) for KL zeolite	78
H3	True boiling point curves (°C) for maltene obtained from MoO <sub>3</sub> /KL Catalysts	79
H4	True boiling point curves (°C) for comparison of Mono-aromatics (non-catalyst, KL, 1%MoO <sub>3</sub> /KL, 2%MoO <sub>3</sub> /KL, and 1%Re/KL)	80
H5	True boiling point curves (°C) for 0.25%Re/KL	81
H6	True boiling point curves (°C) for 0.50%Re/KL	82
H7	True boiling point curves (°C) for 0.75%Re/KL	83
H8	True boiling point curves (°C) for 1%Re/KL	84
H9	True boiling point curves (°C) for 0.25%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	85
H10	True boiling point curves (°C) for 0.50%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	86
H11	True boiling point curves (°C) for 0.75%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	87
H12	True boiling point curves (°C) for 1%Re-1%MoO <sub>3</sub> /KL	88
J	TPR profiles of different loading percentages of Re/KL catalysts	93