

**CATALYTIC PYROLYSIS OF POLYETHYLENE WASTE FILMS INTO  
VALUABLE UPSTREAM PETROCHEMICAL PRODUCTS**

Thanakorn Longsombun

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


2005

ISBN 974-993-726-0

**Thesis Title:** Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Waste Film into Valuable Upstream Petrochemical Products  
**By:** Tanakorn Longsombun  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka  
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

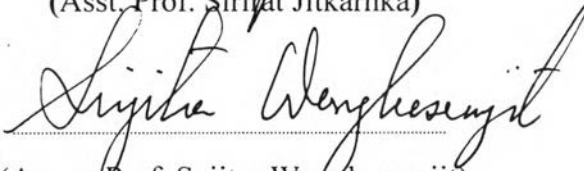
---


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

  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

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

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

  
.....  
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

  
.....  
(Dr. Apanee Luengnaruemitchai)

## ABSTRACT

4672028063: Polymer Science Program

Thanakorn Longsombun: Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Waste Films into Valuable Upstream Petrochemical Products.

Thesis Advisors: Asist. Prof. Sirirat Jitkamka and

Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit 68 pp. ISBN 974-993-726-0

Keywords: Polyethylene/ Catalytic Pyrolysis/ Superacid/ Superbasic/ Zirconia

Due to high consumption of polyethylene films, wastes in large volume are discarded and burned uselessly to the atmosphere. Catalytic pyrolysis is an alternative way to convert the wastes to valuable products for petroleum and petrochemical feedstocks. Catalytic pyrolysis of polyethylene was investigated, using (2-8 %)  $\text{SO}_4^{2-}$ - and (10-30%)  $\text{KNO}_3$ - loaded commercial and synthesized  $\text{ZrO}_2$  with the catalyst to polymer ratios of 1:6 and 2:6. Increasing amounts of catalyst and percentages of sulfate ions and potassium nitrate produced an increase in gas fraction and a decrease in liquid fraction. Gas and liquid fractions were analyzed for their compositions. For the gas fraction, a decrease in  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  hydrocarbons was observed with increasing percentages of sulfate ions and potassium nitrate. For the liquid fraction, the major products were kerosene and gas oil, which both increased with the strength of catalyst. The synthesized zirconia showed the higher catalytic activity due to it possessing a tetragonal crystal structure rather than monoclinic crystal structure as in the commercial one.

## บทคัดย่อ

ธนกร หลงสมบุญ : การศึกษาผลิตภัณฑ์ที่มีค่าทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่ได้จากการไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของฟิล์มโพลีเอทิลีน (Catalytic Pyrolysis of Polyethylene Waste Film into Valuable Upstream Petrochemical Products) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตรการคำ และ รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตร 68 หน้า ISBN 974-993-726-0

สืบเนื่องจากปริมาณการใช้ที่เพิ่มขึ้นของพอลิเอทิลีนชนิดฟิล์ม จึงทำให้ขยะของพลาสติกชนิดนี้เป็นปัญหาสำคัญต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นวิธีการกำจัดจึงถูกคิดค้นขึ้นมาเพื่อลดปริมาณของขยะที่เกิดขึ้น การไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการกำจัดขยะเหล่านี้โดยเปลี่ยนขยะเหล่านี้ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีคุณค่าทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ ซัลเฟตเดคะเซอร์โคเนีย ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ ) และ โพลแทสเซียมไนเตรดทริทเดคะเซอร์โคเนีย ( $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$ ) โดยทำการศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของหมู่ซัลเฟตและโพลแทสเซียมไนเตรด, ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อปริมาณของพอลิเมอร์ และ ผลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้เซอร์โคเนีย (synthesized- $\text{ZrO}_2$ ) ที่สังเคราะห์ขึ้นเองจากห้องปฏิบัติการเปรียบเทียบกับเซอร์โคเนีย (commercial- $\text{ZrO}_2$ ) จากทางการค้า ผลของงานวิจัยปรากฏว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา, ปริมาณของหมู่ซัลเฟตและปริมาณของโพลแทสเซียมไนเตรด มีผลให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นในขณะที่ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวก็ลดลง และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เตรียมขึ้นจากห้องปฏิบัติการมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาคือว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซื้อมาจากทางการค้า เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่เตรียมขึ้นจากห้องปฏิบัติการมีโครงสร้างผลึกแบบเตตราโกนอล (Tetragonal) จึงทำให้มีพื้นที่ผิวมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาจากทางการค้าที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic)

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research work was supported by the Postgraduate Education and Research Program in Petroleum and Petrochemical Technology (ADB) Fund, Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University, The Thailand Research Fund (TRF) and Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium Fund).

First of all, the author is deeply indebted to Asst. Prof. Sirirat Jitkarnka and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, his thesis advisor, for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of his work.

The author would like to thank Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Dr. Apanee Leungnarumitchai for being on the thesis committee.

Finally, the author would like to thank all of his friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. The author had the most enjoyable time working with all of them. Also, the author is greatly indebted to his parents and his family for their support, love and care.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERARURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>11</b>
3.1 Materials	11
3.1.1 Polyethylene Sources	11
3.1.2 The Chemical Reagents for Catalyst Preparations	11
3.1.3 The Carrier Gas Used in Pyrolysis Study	11
3.1.4 Gas Sampling Bag	11
3.1.5 Standard Fluid for GC Calibrations	11
3.2 Catalyst Preparation	12
3.2.1 Synthesized ZrO <sub>2</sub>	12
3.2.1.1 Precursor Preparation (Sodium glycozirconate)	12
3.2.1.2 Zirconia Preparation	12
3.2.2 Super Acid Preparation	13
3.2.3 Super Basic Preparation	13
3.3 Pyrolysis Studies	13
3.4 Testing and Characterization	15

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.4.1 PE Film Testing and Characterization	15
3.4.1.1 Thermal Stability	15
3.4.2 Catalyst Characterization	15
3.4.2.1 Thermal Stability	15
3.4.2.2 Crystal Structure	15
3.4.2.3 Surface Area	15
3.4.2.4 Function Group of Catalyst	15
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>16</b>
4.1 Catalyst Characterization	16
4.1.1 Characterization for Precursor	16
4.1.2 Characterization of Zirconia	17
4.1.3 Characterization of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	18
4.1.3.1 Thermal Stability of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$	18
4.1.3.2 XRD Spectrum of Sulfated Zirconia	20
4.1.4 Characterization of $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$	20
4.1.4.1 Thermal Stability of $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$	20
4.1.4.2 XRD Spectrum of $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$	23
4.2 Effect of Commercial Catalysts on Pyrolyzed Products	25
4.2.1 Superacid Catalysts	25
4.2.1.1 Product Yield	25
4.2.1.2 Gas Product Composition	26
4.2.1.3 Liquid Product Composition	26
4.2.1.4 Oil Fractions of Liquid Product	27
4.2.2 Superbasic Catalysts	29
4.2.2.1 Product Yield	29
4.2.2.2 Gas Product Composition	30
4.2.2.3 Liquid Product Composition	31

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.2.2.4 Oil Fractions of Liquid Product	31
4.3 Effect of Synthesized Catalysts on Pyrolyzed Products	34
4.3.1 Superacid Catalysts	34
4.3.1.1 Product Yield	34
4.3.1.2 Gas Product Composition	35
4.3.1.3 Liquid Product Composition	35
4.3.1.4 Oil Fractions of Liquid Product	36
4.3.2 Superbasic Catalysts	38
4.3.2.1 Product Yield	38
4.3.2.2 Gas Product Composition	39
4.3.2.3 Liquid Product Composition	40
4.3.2.4 Oil Fractions of Liquid Product	41
<b>V CONCLUSIONS</b>	<b>43</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>45</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>47</b>
<b>Appendix A</b> Calculation	<b>47</b>
<b>Appendix B</b> Raw Data	<b>50</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>68</b>



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Chemical structure of ethane	3
2.2	Chemical structure of polyethylene	3
2.3	Pyrolysis reaction of polyethylene	4
2.4	Combustion reaction of polyethylene	4
2.5	Nature of zirconia's surface	9
2.6	Sulfated zirconia	9
3.1	Schematic diagram of reactor and reactor system	14
4.1	FTIR spectrum of sodium tris(glycozirconate) complex	16
4.2	TG thermogram of sodium tris (glycozirconate) complex	17
4.3	XRD patterns of commercial and synthesized zirconias	18
4.4	DTG curves of $\text{SO}_4^{2-}$ / commercial $\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}$ / /synthesized $\text{ZrO}_2$	19
4.5	XRD spectra of $\text{SO}_4^{2-}$ / commercial $\text{ZrO}_2$	21
4.6	XRD spectra of $\text{SO}_4^{2-}$ / synthesized $\text{ZrO}_2$	21
4.7	DTG curves of $\text{KNO}_3$ / commercial and $\text{KNO}_3$ / synthesized $\text{ZrO}_2$	22
4.8	XRD spectra of commercial $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$	24
4.9	XRD spectra of synthesized $\text{KNO}_3/\text{ZrO}_2$	24
4.10	Product yield from catalytic pyrolysis of PE film using $\text{SO}_4^{2-}$ / / commercial $\text{ZrO}_2$ and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of sulfate	25
4.11	Gas composition from catalytic pyrolysis of PE film using $\text{SO}_4^{2-}$ / commercial $\text{ZrO}_2$ and the catalyst to polymer ratio 1:6 and 2:6 at various percentages of sulfate	26
4.12	Carbon number distributions of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE film using $\text{SO}_4^{2-}$ / commercial	

	ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer 1:6 and 2:6 at various percentages of sulfate	27
4.13	Liquid fractions from thermal and catalytic degradation of PE film using SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / commercial ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of sulfate	28
4.14	Product yield from catalytic pyrolysis of PE film using KNO <sub>3</sub> /commercial ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of potassium nitrate	29
4.15	Gas compositions from catalytic pyrolysis of PE film using KNO <sub>3</sub> / commercial ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of potassium nitrate	30
4.16	Carbon number distributions of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE film using KNO <sub>3</sub> / commercial ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer ratios of 1:6 and 2:6 at various percentages of potassium nitrate	32
4.17	Liquid fractions from thermal and catalytic degradation of PE film using KNO <sub>3</sub> / commercial ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of potassium nitrate	33
4.18	Product yield from catalytic pyrolysis of PE film using SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / synthesized ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of sulfate	34
4.19	Gas compositions from catalytic pyrolysis of PE film using synthesized SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / synthesized ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of sulfate	35
4.20	Carbon number distributions of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE film using SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / synthesized ZrO <sub>2</sub> and the catalyst to polymer ratios of 1:6 and 2:6 at various percentages of sulfate	36
4.21	Liquid fractions from thermal and catalytic degradation of	

	PE film using $\text{SO}_4^{2-}$ / synthesized $\text{ZrO}_2$ and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of sulfate	37
4.22	Product yield from catalytic pyrolysis of PE film using $\text{KNO}_3$ / synthesized $\text{ZrO}_2$ and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of potassium nitrate	38
4.23	Gas compositions from catalytic pyrolysis of PE film using $\text{KNO}_3$ / synthesized $\text{ZrO}_2$ and the catalyst to polymer ratio of 1:6 and 2:6 at various percentages of potassium nitrate	39
4.24	Carbon number distributions of liquid products from thermal and catalytic degradation of PE film using $\text{KNO}_3$ / synthesized $\text{ZrO}_2$ and the catalyst to polymer ratios of 1:6 and 2:6 at various percentages of potassium nitrate	40
4.25	Liquid fractions from thermal and catalytic degradation of PE film using $\text{KNO}_3$ / synthesized $\text{ZrO}_2$ and the catalyst to polymer ratios of 1:6 and 2:6 at various percentages of potassium nitrate	42