

**CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE USING Cu- AND Zn-  
MODIFIED CATALYSTS**

Ritthichai Yuwapornpanit

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  
2014

I28370223

570056

**Thesis Title:** Catalytic Pyrolysis of Waste Tire Using Cu- and Zn-  
modified Catalysts  
**By:** Ritthichai Yuwapornpanit  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

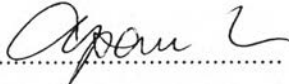
---


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)

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

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

**ABSTRACT**

5571020063: Petrochemical Technology Program

Ritthichai Yuwapornpanit: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire Using  
Cu- and Zn-modified Catalysts

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 119 pp.

Keywords: Tire/ Pyrolysis/ HBETA/ HY/ HMOR/ KL/ Copper/ Zinc/ Catalyst/  
Sulfur

This work studied the effects of Cu- and Zn-loaded catalysts on waste tire pyrolysis products. Several researchers succeeded in the uses of copper in selective hydrogenation applications and the uses of zinc in light alkane aromatization applications for producing petrochemicals. Furthermore, copper and zinc have been used to produce adsorbents for removing S-containing compounds in liquid fuels as well. So, if copper- and zinc-loaded catalysts are used for waste tire pyrolysis, the quality of tire-derived oils might be improved in the terms of sulfur reduction, and/or the valuable petrochemicals might be increasingly produced as well. From the experimental results, copper on different zeolite supports exhibited the same activities that it can increase cracking, hydrogenation and ring-opening activities of zeolite supports, but the change of product compositions were different because the interaction between copper and supports was relevant. Likewise, zinc exhibited the same ability on different zeolite supports that it promoted cracking, hydrogenation, ring-opening and aromatization activities. The change of product compositions was in the same trend. The produced oils were composed of a high concentration of mono-aromatics as compared with the oils in the pure zeolite cases. Moreover, the introduction of copper or zinc onto the zeolite supports can also reduce the sulfur distribution in oils (from 17.8-21.2 wt% S for pure zeolite cases to 12.2-18.8 wt% S for in copper- or zinc-loaded catalyst cases, based on S content in tire). Thermal and catalytic pyrolysis of waste tire can produce oils containing a high concentration of mono-aromatics (39.3-58.2 wt% in oil). The mono-aromatics produced in a high amount were benzene (except 5 wt% Cu/HBETA), together with cumene and ethylbenzene in Cu- and Zn-loaded catalyst cases, respectively.

## บทคัดย่อ

ฤทธิ์ชัย ยุวพรพาณิชย์: ไพโรไลซิสของยางรถยนต์หมดสภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงด้วยทองแดงและสังกะสี (Catalytic Pyrolysis of Waste Tire Using Cu- and Zn-modified Catalysts) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 119 หน้า

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการเติมทองแดงและสังกะสีลงบนตัวรองรับต่างชนิดที่มีต่อผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์หมดสภาพ เนื่องจากในหลายงานวิจัยประสบความสำเร็จในการใช้ทองแดงสำหรับกระบวนการไฮโดรจีเนชันแบบเลือกสรร ในขณะที่สังกะสีถูกใช้ผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการผลิตอโรมาติกที่มีความสำคัญเชิงปิโตรเคมีจากสารประกอบแอลเคนน้ำหนักเบา นอกจากนี้ทั้งทองแดงและสังกะสีสามารถถูกนำไปผลิตเป็นตัวดูดซับ เพื่อกำจัดสารประกอบกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงอีกด้วย เมื่อนำโลหะทั้งสองชนิดนี้มาใช้ในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์หมดสภาพ อาจจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพที่ดีขึ้นในเชิงการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมัน และ/หรือเพิ่มผลผลิตของสารไฮโดรคาร์บอนที่สำคัญในเชิงปิโตรเคมี ในการศึกษาพบว่าโลหะทองแดงช่วยเพิ่มปริมาณ การแทรกซึม ไฮโดรจีเนชัน และการเปิดวงของตัวรองรับ แต่องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เกิดการเปลี่ยนแปลงต่างกันบนตัวรองรับต่างชนิดกัน เนื่องจากผลของอันตรกิริยาของทองแดงและตัวรองรับแต่ละชนิดมีสูงมาก ในขณะที่สังกะสีช่วยเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาแทรกซึม ไฮโดรจีเนชัน การเปิดวง และการผลิตอโรมาติกของตัวรองรับเช่นกัน อีกทั้งยังทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์เป็นไปในทิศทางเดียวกัน น้ำมันที่ถูกผลิตได้นั้นมีส่วนของสารประกอบจำพวกโมโนอโรมาติกที่สูงขึ้น เมื่อเทียบกับน้ำมันที่ได้จากการใช้ตัวรองรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การเติมทองแดงหรือสังกะสีลงบนตัวรองรับสามารถช่วยลดสัดส่วนการกระจายตัวของกำมะถันในน้ำมันได้ จากร้อยละ 17.8 ถึง 21.2 โดยน้ำหนัก (กรณีตัวรองรับ) ลดลงเป็นร้อยละ 12.2 ถึง 18.8 โดยน้ำหนัก (สำหรับตัวรองรับที่เติมทองแดงหรือสังกะสี) กระบวนการไพโรไลซิสของยางทั้งที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะผลิตน้ำมันที่มีองค์ประกอบหลักเป็นโมโนอโรมาติก (ร้อยละ 39.3-58.2 โดยน้ำหนักในน้ำมัน) โดยที่สารบางประเภทนั้นสามารถถูกใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญทางปิโตรเคมีได้อีกด้วย โดยสารที่ถูกผลิตในปริมาณสูงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบคือ เบนซีน(ยกเว้น ตัวเร่งทองแดงบนตัวรองรับเอซเบต้า) ในขณะที่ควิมีนและเอธิลเบนซีนถูกผลิตในปริมาณสูงโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สังกะสีเป็นองค์ประกอบตามลำดับ

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work can be accomplished with the assistance, facilities and supports from all nice following people and organization as follows;

First of all, I would like to take this opportunity to give a special acknowledgement to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, who is the most responsible for helping me complete the work, intensive attention, valuable recommendation, important supports, and encouragement throughout this work.

Unforgettably, I am grateful for valuable guidance and comments by the thesis committee, Assoc. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr.

I would like to thank for the scholarship and the mutual financial supports of this thesis work by The Petroleum and Petrochemical College, the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, and Thailand Research Fund.

My gratitude is extended to all staff of The Petroleum and Petrochemical College for kind helps, valuable suggestions and other important supports throughout the study period at PPC.

Moreover, I would like to give appreciation to all my friends who shared their friendly cheerful, valuable suggestions and useful assistance.

Finally, I am deeply grateful to my family for their love, encouragement, understanding and all supports.

## 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 Tables	x
List of Figures	xii
Abbreviations	xiv
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE</b>	
<b>REVIEW</b>	<b>4</b>
2.1 Waste Tire Pyrolysis Products	4
2.2 Sulfur Species in Tire-derived Products and Sulfur Distribution	6
2.3 Effects of Zeolite Catalysts	8
2.4 Copper	11
2.5 Zinc	14
2.6 Research Motivation	17
2.7 Objectives	18
2.8 Scope of Research	18
 <b>III METHODOLOGY</b>	
3.1 Materials	20
3.2 Equipment	20

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.3 Chemicals and Solvents	21
3.4 Experiment Procedures	21
<b>IV EFFECT ACIDITY, PORE STRUCTURE, AND BASICITY OF ZEOLITES ON WASTE TIRE PYROLYSIS PRODUCTS</b>	<b>27</b>
4.1 Abstract	27
4.2 Introduction	27
4.3 Methodology	29
4.4 Results and Discussion	31
4.5 Conclusions	41
4.6 Acknowledgements	42
4.7 References	42
<b>V EXISTENCE OF Cu-SUPPORT INTERACTION AND ITS IMPACTS ON TIRE-DERIVED OIL, PETROCHEMICALS, AND SULFUR REMOVAL</b>	<b>45</b>
5.1 Abstract	45
5.2 Introduction	46
5.3 Methodology	48
5.4 Results and Discussion	50
5.5 Conclusions	62
5.6 Acknowledgements	62
5.7 References	62
<b>VI EXISTENCE OF ACID DENSITY AND ITS IMPACT ON Zn-SUPPORT INTERACTION, TIRE-DERIVED OIL, PETROCHEMICALS, AND SUFUR REMOVAL</b>	<b>66</b>
6.1 Abstract	66
6.2 Introduction	67

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
6.3 Experimental	68
6.4 Results and Discussion	71
6.5 Conclusions	79
6.6 Acknowledgements	80
6.7 References	80
<b>VII COMPOSITION BETWEEN Cu/KL AND Zn/KL ON SULFUR REMOVAL FROM TIRE-DERIVED OIL, AND PRODUCTION OF PETROCHEMICALS</b>	<b>83</b>
6.1 Abstract	83
6.2 Introduction	83
6.3 Experiment	85
6.4 Results and Discussion	87
6.5 Conclusions	92
6.6 Acknowledgements	93
6.7 References	93
<b>VIII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>95</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>98</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>106</b>
<b>Appendix A</b> Product Distribution	106
<b>Appendix B</b> Maltene Compositions	110
<b>Appendix C</b> Yields of Sulfur-containing Compounds Species in Oils	111
<b>Appendix D</b> Sulfur Analysis by Using S-Analyzer	113
<b>Appendix E</b> Specific BET Surface Area and Specific Pore Volume	114
<b>Appendix F</b> XRD Patterns of Cu- and Zn-loaded Catalysts	115



<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>Appendix G</b> Zinc Contents and Species	117
<b>CURRICULUM VITAE</b>	119

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE	
2.1	Structure and physical properties of zeolites (Tosoh Company, Singapore)	9
4.1	Calcination conditions of fresh zeolites before using as catalysts	29
4.2	BET specific surface area and pore volume of catalysts	31
4.3	Average carbon numbers of each group in maltenes in HBETA and HY cases	34
4.4	Average carbon number of major sulfur-containing compounds in maltenes in HBETA and HY cases	35
4.5	Average carbon number of each chemical group in maltenes in HY and HMOR cases	37
4.6	Average carbon number of major sulfur-containing compounds in maltenes in HY and HMOR cases	38
4.7	Average carbon numbers of each chemical group in maltenes in HMOR and KL cases	40
4.8	Average carbon numbers of major sulfur-containing compounds in maltenes in HMOR and KL cases	41
5.1	Calcination conditions of fresh zeolites before using as supports	48
5.2	BET specific surface area and pore volume of catalysts	51
5.3	Composition of each petroleum-cuts	55
5.4	Petrochemicals productivity from waste tire pyrolysis	55
5.5	Sulfur content in oil (wt%)	61
6.1	Physical properties of zeolites and calcination condition of commercial zeolites before using as supports	70
6.2	BET surface area and pore volume of catalysts	72
6.3	Zinc content and species in catalysts	73
6.4	Sulfur content in oil (wt%)	76

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
6.5 Chemical composition in each petroleum cuts	77
6.6 Petrochemicals productivity from waste tire pyrolysis	79
7.1 Sulfur content in oil (wt%)	88
7.2 Standard molar heat of formation at 298.15 K in kJ/mol	89
7.3 Compositions (wt%) of paraffins, olēfins, naphthenes, and aromatics in each petroleum cuts in all cases	91
7.4 Petrochemical productivity from waste tire pyrolysis	92

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
3.1	Schematic of the pyrolysis process.	30
4.1	XRD patterns of zeolites.	31
4.2	Product distribution in the HBETA and HY cases.	32
4.3	Gas compositions in the HBETA and HY cases.	33
4.4	Oil analysis in the HBETA and HY cases.	33
4.5	Sulfur analysis in the HBETA and HY cases.	34
4.6	Product distribution in the HY and HMOR cases.	35
4.7	Gas compositions in the HY and HMOR cases.	36
4.8	Oil analysis in the HY and HMOR cases.	36
4.9	Sulfur analysis in the HY and HMOR cases.	37
4.10	Product distribution in the HMOR and KL cases.	39
4.11	Gas compositions in the HMOR and KL cases.	39
4.12	Oil analysis in the HMOR and KL cases.	40
4.13	Sulfur analysis in the HY and HMOR cases.	41
5.1	XRD patterns of Cu-loaded catalysts.	50
5.2	TPR profiles of Cu-loaded catalysts.	51
5.3	Product distribution in the copper-loaded catalyst cases.	52
5.4	Gas compositions in the copper-loaded catalyst cases.	52
5.5	Maltene compositions.	53
5.6	Petroleum cuts of maltene in Cu-loaded catalysts.	54
5.7	Selectivity of petrochemicals in gasoline range products.	56
5.8	An example of sulfur-containing compounds formation via a reaction of hydrogen sulfide and olefins.	57
5.9	Benzothiophene production from thiophene.	57
5.10	Sulfur removal pathway of benzothiophene.	58
5.11	Effect of metal-support interaction on desulfurization activity.	59
5.12	Overall sulfur distribution of Cu-loaded catalysts.	60
5.13	Major sulfur-containing compounds in tire-derived oils.	60

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
5.14	Sulfur-containing species in maltenes.	61
6.1	XRD patterns of Zn-loaded catalysts.	71
6.2	XPS spectra of zinc-loaded catalysts	73
6.3	TPR profiles of zinc-loaded catalysts.	74
6.4	Product distribution in Zn-loaded catalyst cases	74
6.5	Overall sulfur distribution in Zn-loaded catalyst cases.	75
6.6	Major sulfur-containing compounds in tire-derived oils.	76
6.7	Yield of sulfur-containing species.	76
6.8	Petroleum cuts of maltene in zinc-loaded catalyst cases.	77
6.9	Selectivity of petrochemicals in gasoline range products.	78
7.1	CO <sub>2</sub> -TPD profiles of Cu/KL and Zn/KL catalysts	88
7.2	TPR profiles of Cu/KL and Zn/KL catalysts.	88
7.3	Overall sulfur distribution (wt% S in tire).	89
7.4	Yields of sulfur-containing compound species.	89
7.5	Petroleum fraction in maltenes.	90
7.6	Petrochemicals in gasoline (wt%).	91

**ABBREVIATIONS**

1D	One-Dimension
3D	Three-Dimension
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Benzene
BT	Benzothiophenes
BTX	Benzene, Toluene, and Xylenes
BTz	Benzothiazoles
C	Cumene
DBT	Dibenzothiophenes
di	Di-aromatics
DMM	Dimethyl Maleate
DP	Deposition Precipitation
E	Ethylbenzene
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Chromatography
H	Cyclohexane
HDP	Homogeneous Deposition Precipitation
HP	High Purity
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HVGO	Heavy Vacuum Gas Oil
ID	Internal Diameter
ITC	Isothiocyanates
IWI	Incipient Wetness Impregnation
LVGO	Light Vacuum Gas Oil
mono	Mono-aromatics
MS	Mass Spectrometry
nap	Naphthenes
NT	Naphthothiophenes

ole	Olefins
p	Paraffins
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PASH	Sulfur-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
polar	Polar-aromatics
poly	Poly-aromatics
S	Styrene
SIMDIST	Simulated Distillation
T	Toluene
TCD	Thermal Conductivity Detector
TG/DTA	Thermogravimetric/Differential Thermal Analysis
Th	Thiophenes
TOF	Time of Flight
TPDRO	Temperature-programmed Desorption/Reduction/Oxidation
TPR	Temperature-programmed Reduction
UHP	Ultra High Purity
WDX	Wavelength Dispersive X-Ray Technique
X	Xylenes
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction