

**CATALYTIC PYROLYSIS OF WASTE TIRE OVER Rh, Ni AND Co  
SUPPORTED ON KL ZEOLITE AND THEIR BIMETALLIC CATALYSTS**



Waleerat Pinket

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

I28375038


**Thesis Title:** Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over Rh, Ni and Co  
Supported on KL Zeolite and Their Bimetallic Catalysts  
**By:** Waleerat Pinket  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

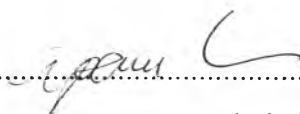
---

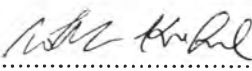
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

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

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

  
.....  
(Dr. Natthakorn Kraikul)

## ABSTRACT

5271044063: Petrochemical Technology Program

Waleerat Pinket: Catalytic Pyrolysis of Waste Tire over Rh, Ni And Co Supported on KL Zeolite And Their Bimetallic Catalysts

Thesis Advisor : Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka 129 pp.

Keywords: Tire/ Pyrolysis/ Rhodium/ Cobalt/ Nickel/ KL /Bimetallic Catalyst

Taking advantages of bifunctional catalysts, the catalytic pyrolysis of waste tire has been investigated aiming to improve the quality and quantity of products. The combination of basic property in KL zeolite with the ring-opening and hydrogenation properties of rhodium was investigated for its influence. Furthermore, two non-noble metals, Ni and Co, supported on KL zeolite and the effect of bimetallic NiRh and CoRh catalysts with varying the metal ratio were investigated in this process as alternative choices in the view of cost reduction and metal availability. The amount of Rh was fixed at 1%wt whereas the amount of Ni and Co were varied from 1 to 20%wt. It was clear from the results that the presence of KL containing Rh resulted in an increase in the gas yield at the expense of liquid yield with a high concentration of mono-aromatics. Meanwhile, 1% Co loading produced the highest gas yield among all monometallic catalysts. Moreover, the addition of greater amount of Co content from 5% to 20% provided a significantly higher amount of mono-aromatics in the liquid fraction, and gave a comparable concentration of single-ring aromatics with that obtained from 1%Rh/KL. For the case of Ni catalysts, increasing Ni loading resulted in an increment of gas yield with a significant high amount of mono-aromatics content, and using 20%Ni/KL can also be comparable with using 1%Rh/KL. Furthermore, the combination of Rh and Co as bimetallic catalysts caused a significantly increasing concentration of saturated hydrocarbons in the liquid fraction. Especially, the small amount of 0.05%Rh modified with 0.95%Co exhibited the maximum concentration of saturated hydrocarbons. Meanwhile, the highest content of single-ring aromatics was found in the use of 0.25% Rh modified with 0.75% Ni among all bimetallic catalysts.

## บทคัดย่อ

วสิริรัตน์ ปิ่นเกตุ : กระบวนการไพโรไลซิสของยางรถยนต์หมดสภาพด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียม นิกเกิล และโคบอลต์ที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดเคแอล และผลของการใช้โรเดียมร่วมกับนิกเกิลและโรเดียมร่วมกับโคบอลต์ (Catalytic pyrolysis of waste tire over Rh, Ni and Co supported on KL zeolite and their bimetallic catalysts) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ศิริรัตน์ จิตการคำ 129 หน้า

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาที่หลากหลาย จึงถูกนำมาใช้ศึกษาในกระบวนการไพโรไลซิสของยาง โดยมีจุดมุ่งหมายเพื่อพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการทำงานร่วมกันระหว่างความเป็นเบสของซีโอไลท์ชนิดเคแอลกับความสามารถในการเกิดไฮโดรจิเนชันและปฏิกิริยาเปิดวงของโลหะโรเดียม นอกจากนี้นิกเกิลและโคบอลต์ รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างโรเดียมกับนิกเกิล และโรเดียมกับโคบอลต์ ได้ถูกนำมาศึกษาเพื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทดแทนตัวโลหะโรเดียมเนื่องจากราคาถูกและหาได้ง่ายกว่า โดยกำหนดการบรรจุปริมาณของตัวโลหะโรเดียมไว้คงที่ที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ปริมาณของนิกเกิลและโคบอลต์ที่ศึกษานั้นมีตั้งแต่ร้อยละ 1, 5, 10, 15 และ 20 โดยน้ำหนัก จากผลการศึกษาพบว่าโลหะโรเดียมบนซีโอไลท์ชนิดเคแอลให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการไพโรไลซิสของยางโดยปราศจากตัวเร่ง นอกจากนี้ตัวเร่งชนิดนี้ยังส่งผลให้เกิดสารประกอบอะโรมาติกสว่างเดี่ยวซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีค่าในปริมาณที่สูง ในขณะที่เดียวกันใช้โคบอลต์ในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก สามารถผลิตก๊าซในปริมาณที่สูงสุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดที่มีโลหะอย่างเดียวยังอยู่บนซีโอไลท์ชนิดเคแอล นอกจากนี้เมื่อเพิ่มปริมาณของโคบอลต์จากร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นอะโรมาติกสว่างเดี่ยวในปริมาณที่สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในปริมาณที่ใกล้เคียงกับการใช้โลหะโรเดียม ในขณะที่การเพิ่มปริมาณของตัวเร่งชนิดโลหะนิกเกิลบนซีโอไลท์ชนิดเคแอลนั้น ส่งผลให้เกิดการผลิตผลิตภัณฑ์ก๊าซมากขึ้น พร้อมกับการเพิ่มขึ้นของสารประกอบอะโรมาติกสว่างเดี่ยวในน้ำมันเมื่อใช้ปริมาณนิกเกิลร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ในปริมาณที่สูงเทียบเท่ากับการใช้โลหะโรเดียม นอกจากนี้การผสมกันของโลหะโรเดียมในปริมาณร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก กับโคบอลต์ในปริมาณร้อยละ 0.95 โดยน้ำหนักบนซีโอไลท์ชนิดเคแอลนั้น สามารถผลิตสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มในน้ำมันได้สูงที่สุด ในขณะที่ตัวเร่งผสมของโรเดียมในปริมาณร้อยละ 0.25

โดยนำหนักกับนิกเกิลในปริมาณ 0.75 โดยนำหนัก สามารถผลิตอะโรมาติกส์วงเดี่ยวในน้ำมันได้  
สูงสุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด โลหะผสม

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work could not be accomplished without the facilities and supports from the following people

First of all, I am deeply grateful to my advisor, Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka, who gave me a great experience and always encouraged me. It was so kind of her to help me everything and provide me a valuable suggestion, beneficial recommendations and intensive attention in my thesis especially her patience for proofread my thesis.

My gratitude is extended to the thesis committees, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Dr. Natthakorn Kraikul for their important comments.

I would like to thank for the scholarship and funding supported by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand Research Fund, and the Commission on Higher Education, and the National Center of Excellent for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I would like to take this opportunity to give appreciation to all entire PPC friends and staffs for their support and help.

Finally, I am deeply grateful to my family for their invaluable support and encouragement.

ต้นฉบับ หน้าขาดหาย

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
4.1.3 Mono-aromatics from Using Noble and Non-noble Metals	38
4.2 Effect of Bimetallic Catalysts	44
4.2.1 Effect of RhNi/KL	44
4.2.2 Effect of RhCo/KL	49
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>54</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>56</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>64</b>
<b>Appendix A</b> Temperature Profiles	64
<b>Appendix B</b> Yields of Pyrolysis Products	85
<b>Appendix C</b> Gas Yields (%)	86
<b>Appendix D</b> Chemical Compositions of Maltenes	91
<b>Appendix E</b> Petroleum Fractions of Derived Oil	93
<b>Appendix F</b> Asphaltene	95
<b>Appendix G</b> Sulfur and Coke Deposition on Spent Catalysts	96
<b>Appendix H</b> Sulfur in Derived Oil	97
<b>Appendix I</b> True Boiling Point Distillation	98
<b>Appendix J</b> Carbon Number Distribution of Maltenes	118
<b>Appendix K</b> Carbon Number Distribution of Mono-aromatics	124
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>129</b>



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE	
2.1	The amount of metal loading on the bimetallic catalysts	15
3.1	The compositions and volumes of mobile phase used for separation of maltenes fraction by liquid chromatography	21
4.1	Concentration of light mono-aromatics (%wt)	42
A1	Pyrolysis conditions: non-catalytic pyrolysis	64
A2	Pyrolysis conditions: KL catalyst	65
A3	Pyrolysis conditions: 1% Rh/KL catalyst	66
A4	Pyrolysis conditions: 1% Ni/KL catalyst	67
A5	Pyrolysis conditions: 5% Ni/KL catalyst	68
A6	Pyrolysis conditions: 10% Ni/KL catalyst	69
A7	Pyrolysis Conditions: 15% Ni/KL catalyst	70
A8	Pyrolysis conditions: 20% Ni/KL catalyst	71
A9	Pyrolysis conditions: 1% Co/KL catalyst	72
A10	Pyrolysis conditions: 5% Co/KL catalyst	73
A11	Pyrolysis conditions: 10% Co/KL catalyst	74
A12	Pyrolysis conditions: 15% Co/KL catalyst	75
A13	Pyrolysis conditions: 20% Co/KL catalyst	76
A14	Pyrolysis conditions: 0.05Rh0.95Ni catalyst	77
A15	Pyrolysis conditions: 0.25Rh0.75Ni catalyst	78
A16	Pyrolysis conditions: 0.50Rh0.50Ni catalyst	79
A17	Pyrolysis Conditions: 0.75Rh0.25Ni catalyst	80
A18	Pyrolysis conditions: 0.05Rh0.95Co catalyst	81
A19	Pyrolysis conditions: 0.25Rh0.75Co catalyst	82
A20	Pyrolysis conditions: 0.50Rh0.50Co catalyst	83
A21	Pyrolysis conditions: 0.75Rh0.25Co catalyst	84
B1	Yield of product obtained from using monometallic catalysts	85

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
B2 Yield of product obtained from using bimetallic catalysts	85
C1 Yield of gas composition obtained from pyrolysis with 1%Rh/KL	86
C2 Yield of gas composition obtained from pyrolysis with varied %Ni/KL	87
C3 Yield of gas composition obtained from pyrolysis with varied %Co/KL	88
C4 Yield of gas composition obtained from pyrolysis with varied composition of bimetallic catalysts (RhNi/KL)	89
C5 Yield of gas composition obtained from pyrolysis with varied composition of bimetallic catalysts (RhCo/KL)	90
D1 Effect of 1%Rh/KL	91
D2 Effect of varied Ni loading	91
D3 Effect of varied Co loading	91
D4 Effect of RhNi/KL	92
D5 Effect of RhCo/KL	92
E1 Effect of 1%Rh/KL	93
E2 Effect of varied Ni/KL	93
E3 Effect of varied Co/KL	93
E4 Effect of RhNi/KL	93
E5 Effect of RhCo/KL	94
F1 Effect of monometallic catalysts	95
F2 Effect of bimetallic catalysts	95
G1 Effect of monometallic catalysts	96
G2 Effect of bimetallic catalysts	96
H1 Effect of monometallic catalysts	97
H2 Effect of bimetallic catalysts	97
I1 Non-catalytic	98
I2 KL	99

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
I3 1% Rh/KL	100
I4 1% Ni/KL	101
I5 5% Ni/KL	102
I6 10% Ni/KL	103
I7 15% Ni/KL	104
I8 20% Ni/KL	105
I9 1% Co/KL	106
I10 5% Co/KL	107
I11 10% Co/KL	108
I12 15% Co/KL	109
I13 20% Co/KL	110
I14 0.05Rh 0.95Ni /KL	111
I15 0.25Rh0.75Ni /KL	112
I16 0.50Rh0.50Ni /KL	113
I17 0.75Rh0.25Ni /KL	114
I18 0.05Rh 0.95Co /KL	115
I19 0.75Co 0.25Rh/KL	116
I20 0.50Rh0.50Co /KL	117
I21 0.75Rh0.25Co /KL	118
J1 Influences of 1%Rh/KL	119
J2 Influences of varied Ni loading on KL catalysts	120
J3 Influences of varied Co loading on KL catalysts	121
J4 Influences of bimetallic catalysts (RhNi/KL)	122
J5 Influences of bimetallic catalysts (RhCo/KL)	123
K1 Influences of 1%Rh/KL	124
K2 Influences of varied Ni loading on KL catalysts	125
K3 Influences of varied Co loading on KL catalysts	126
K4 Influences of bimetallic catalysts (RhNi/KL)	127
K5 Influences of bimetallic catalysts (RhCo/KL)	128

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 (a) Tire structure, (b) rubber composition and (c) vulcanition	5
2.2 Structure of KL	10
3.1 An autoclave reactor used in the experiment	18
3.2 Schematic of the pyrolysis process	19
3.3 Block diagram of the product analysis	20
4.1 Product distribution obtained from pyrolysis using 1%Rh/KL	24
4.2 Gas composition obtained from pyrolysis using 1%Rh/KL	25
4.3 Effect of 1%Rh/KL on petroleum fractions	26
4.4 Chemical composition in maltene obtained from using 1%Rh/KL	27
4.5 L/G ratio obtained from pyrolysis with using various %Ni loading on KL zeolite	29
4.6 L/G ratio obtained from pyrolysis with using various %Co loading on KL Zeolite	30
4.7 Yield of light olefins obtained from pyrolysis with using various metal loading	31
4.8 Yield of cooking gas obtained from pyrolysis with using various metal loading	32
4.9 Chemical composition in maltene obtained from using varied %Ni loading on KL	34
4.10 Chemical composition in maltene obtained from using varied %Co loading on KL	35
4.11 Effect of varied %Ni/KL on petroleum fractions	36
4.12 Effect of varied %Co/KL on petroleum fractions	37
4.13 (a) Carbon number distribution of mono-aromatics using 1%Rh/KL	39

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
(b) Carbon number distribution of mono-aromatics using varied %Ni/KL	40
(c) Carbon number distribution of mono-aromatics using varied %Co/KL	41
(d) Carbon number distribution of mono-aromatics using 1%Rh, 20%Ni and 5%Co	42
4.14 Gas and liquid yields obtained from pyrolysis using RhNi/KL	44
4.15 Yields of light olefins obtained from pyrolysis with using RhNi/KL	45
4.16 Yield of cooking gas obtained from pyrolysis with using RhNi/KL	45
4.17 Chemical composition in maltenes obtained from using RhNi/KL	46
4.18 Saturated hydrocarbons/total aromatics ratio from using RhNi/KL	47
4.19 Carbon number distribution of mono-aromatics from using RhNi/KL	48
4.20 Naphtha and gas oil fractions from using RhNi/KL	49
4.21 Gas and liquid yield obtained from pyrolysis using RhCo/KL	50
4.22 Chemical composition in maltenes obtained from using RhCo/KL	51
4.23 Saturated hydrocarbons/total aromatics ratio from using RhNi/KL	51
4.24 Naphtha and gas oil fraction from using RhCo/KL	52