

**SURFACE ACTIVITY OF Rh/KL CATALYST  
IN WASTE TIRE PYROLYSIS**

Sakollapath Pithakratanayothin

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

I 28370211

570055

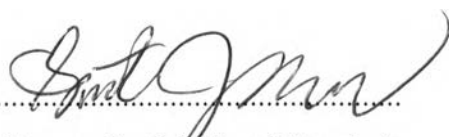
**Thesis Title:** Surface Activity of Rh/KL Catalyst in Waste Tire Pyrolysis  
**By:** Sakollapath Pithakratanayothin  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Sirirat Jitkarnka

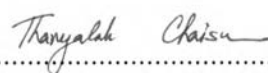
---

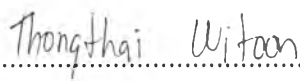
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

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

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)

  
.....  
(Asst. Prof. Thongthai Witoon)

## ABSTRACT

5571024063: Petrochemical Technology Program

Sakollapath Pithakratanayothin: Surface Acitivity of Rh/KL Catalyst  
in Waste Tire Pyrolysis

Thesis Advisor: Assoc. Prof. SiriratJitkarnka109 pp.

Keywords: Tire/ Pyrolysis/ Rhodium/ KL/ GC x GC / TOF-MS/ HSQC-NMR

This research work elucidated the surface activity of KL and Rh/KL through the changes of hydrocarbon compounds in tire-derived oil (TDO). Maltenes, TDOs after separation of asphaltene, were analyzed by using a comprehensive 2D gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry (GC × GC- TOF/MS). The hydrocarbon compounds in TDOs were categorized into seven groups; that are, saturated hydrocarbons (SATs), olefins (OLEs), terpenes (TERs), mono-aromatics (MAHs), di-aromatics (DAHs), poly-aromatics (PAHs), and polar-aromatics (PPAHs). Moreover, mono-aromatics were classified into those with saturated and unsaturated substituents. The changes in molecular structures of hydrocarbon compounds with the uses of catalysts were confirmed by using two-dimension Heteronuclear Single-Quantum Correlation-Nuclear Magnetic Resonance (2D-HSQC-NMR). As a result, the KL catalyst can provide hydrogenation of C11- and C12-alkylbenzenes; moreover, the KL can enhance the cracking of C13- and C14-indenes, whereas the Rh/KL catalyst can provide dehydrogenation of C12-teralins (mostly, 2-ethyltetralin) to C12-DAHs (mostly, 2-ethlynaphthalene), and C11-alkylbenzenes (mostly, cyclopentylbenzene) to C11-alkenylbenzenes (mostly, cyclopentenylbenzene). Furthermore, the Rh/KL can crack C12-alkylbenzenes via multiplet mechanism.

## บทคัดย่อ

สกลพัฒน์ พิทักษ์รัตนโยธิน : ปฏิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิริยาโรเดียมที่บรรจุบนซีโอไลท์ชนิดเคเอลในกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ (Surface Activity of Rh/KL Catalyst in Waste Tire Pyrolysis) อ. ที่ปริกษา: รศ.ดร ศิริรัตน์ จิตการคำ 109 หน้า

งานวิจัยฉบับนี้เป็นการศึกษาปฏิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิริยาของซีโอไลท์ชนิดเคเอลและโลหะโรเดียมบนตัวรองรับซีโอไลท์ชนิดเคเอล โดยศึกษาจากการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่พบในน้ำมันที่ได้จากกระบวนการไพโรไลซิสยางรถยนต์หมดสภาพ ในการวัดการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ในน้ำมันจะต้องผ่านกระบวนการแยกแอสฟัลทีนออกแล้วจะได้น้ำมันที่เรียกว่ามัลทินซึ่งถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง แก๊สโครมาโทกราฟีสองมิติ (GC × GC- TOF/MS) สารประกอบไฮโดรคาร์บอนถูกจัดเป็น 7 กลุ่ม ดังต่อไปนี้ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว (SATs) โอลิฟินส์ (OLEs) เทอร์ปีนส์ (TERs) โมโนอะโรมาติกส์ (MAHs) ไดอะโรมาติกส์ (DAHs) โพลีอะโรมาติกส์ (PAHs) และ โพลีอะโรมาติกส์ที่มีขั้ว (PPAHs) ไฮโดรคาร์บอนในกลุ่มของโมโนอะโรมาติกส์นั้นถูกแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มตามหมู่แทนซึ่งประกอบไปด้วย หมู่แทนที่อิ่มตัว และหมู่แทนที่ไม่อิ่มตัว โครงสร้างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิริยาชนิดต่างๆ นั้นถูกยืนยัน โดยใช้เครื่องมือ นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโตรสโกปี (NMR) ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สองมิติ เอสเอสคิวซี (2D-HSQC) จากผลการทดลองพบว่า ซีโอไลท์ชนิดเคเอล สามารถทำให้เกิดปฏิริยาไฮโดรจิเนชัน ของ แอลคิลเบนซีน 11 อะตอม และ 12 อะตอมและไดอะโรมาติกส์ 12 อะตอม นอกจากนี้ ซีโอไลท์ชนิดเคเอลสามารถเพิ่มการแตกสลายพันธะของสารประกอบอินดีน 13 อะตอม และ 14 อะตอม เมื่อโลหะโรเดียมถูกบรรจุบนซีโอไลท์ชนิดเคเอล ผลปรากฏว่า เตระตระริน 12 อะตอม (ส่วนมากคือ 2-ethyltetralin) จะถูกดีไฮโดรจิเนตเป็น ไดอะโรมาติกส์ 12 อะตอม (2-ethylnaphthalene เป็นส่วนใหญ่) และแอลคิลเบนซีน 11 อะตอม จะถูกดีไฮโดรจิเนตเป็นแอลคีนิลเบนซีน 11 อะตอม นอกจากนี้สามารถเสริมแรงในการสลายพันธะของแอลคิลเบนซีน 12 อะตอม (ซึ่งส่วนใหญ่คือ ไซโคลเฮกซิลเบนซีน) จะถูก เปิดวงโดยกลไกมัลติเฟลตเป็น เฮกซิลเบนซีน และเพิ่มปริมาณแอลคีนิลเบนซีน 11 อะตอม

## 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 give a chance for doing this research and provide me an international experience, 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. Thanyalak Chaisuwan and Asst. Prof. Thongthai Witoon 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 Center of Excellence on Petrochemicals and Materials Technology.

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

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	vi
Table of Contents	vii
List of Tables	x
List of Figures	xi
List of Schemes	xv
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>8</b>
3.1 Materials	8
3.2 Equipment	8
3.3 Chemicals	8
3.4 Experiment	8
3.4.1 Catalyst Preparation	8
3.4.2 Pyrolysis of Waste Tire	9
3.4.3 Product Analysis	9
 <b>IV ANALYSIS OF A TIRE-DERIVED OIL USING GC×GC / TOF-MS FOR BETTER IDENTIFICATION AND GROUPING OF HYDROCARBON COMPOUNDS</b>	   <b>12</b>
4.1 Abstract	12
4.2 Introduction	13

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
<b>IV</b>	4.3 Experimental	15
	4.4 Results and Discussion	17
	4.5 Conclusions	32
	4.6 Acknowledgements	32
	4.7 References	32
<b>V</b>	<b>ANALYSIS OF A TIRE-DERIVED OIL USING GC×GC / TOF-MS FOR BETTER IDENTIFICATION AND GROUPING OF SULPHUR COMPOUNDS</b>	35
	5.1 Abstract	35
	5.2 Introduction	35
	5.3 Experimental	37
	5.4 Results and Discussion	39
	5.5 Conclusions	41
	5.6 Acknowledgements	42
	5.7 References	43
<b>VI</b>	<b>COMPARISON OF COMPONENTS IN OIL DERIVED FROM TYRE PYROLYSIS WITH AND WITHOUT KL CATALYST USING GC×GC / TOF-MS</b>	45
	6.1 Abstract	45
	6.2 Introduction	46
	6.3 Experimental	48
	6.4 Results and Discussion	50
	6.5 Conclusions	54
	6.6 Acknowledgements	54
	6.7 References	54

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>VII SURFACE ACTIVITY OF KL AND Rh/KL CATALYSTS IN WASTE TIRE PYROLYSIS</b>	<b>57</b>
7.1 Abstract	57
7.2 Introduction	58
7.3 Experimental	60
7.4 Results and Discussion	63
7.5 Conclusions	84
7.6 Acknowledgements	84
7.7 References	84
<b>VIII CONCLUSIONS AND RECCOMEMDATIONS</b>	<b>88</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>90</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>93</b>
<b>Appendix A</b> Temperature Profiles	93
<b>Appendix B</b> Yields of Pyrolysis Products	96
<b>Appendix C</b> Gas Yields (%)	97
<b>Appendix D</b> Hydrocarbon Species in Maltenes	98
<b>Appendix E</b> Asphaltene	108
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>109</b>



## LIST OF TABLES

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV</b>		
<b>4.1</b>	Abundantly-found hydrocarbons in tire-derived oils	30
<b>4.2</b>	Examples of MAHs found in each carbon number	23
<b>4.3</b>	Examples of SATs found in each carbon number	24
<b>4.4</b>	Examples of OLEs found in each carbon number	25
<b>4.5</b>	Examples of TERs found in each carbon number	26
<b>4.6</b>	Examples of majority of DAHs found in each carbon number	27
<b>4.7</b>	Examples of PAHs found in each carbon number	29
<b>4.8</b>	Examples of PPAHs found in each carbon number	33
<b>CHAPTER V</b>		
<b>5.1</b>	S-compounds in tire-derived oil	41
<b>CHAPTER VII</b>		
<b>7.1</b>	<sup>1</sup> H and <sup>13</sup> C NMR chemical shift of components in TDOs	70
<b>APPENDICES</b>		
A1	Pyrolysis conditions: Non-catalytic pyrolysis	93
A2	Pyrolysis conditions: KL catalyst	94
A3	Pyrolysis conditions: 1% Rh/KL catalyst	95
B1	Yield of products obtained from using KL and 1% Rh/KL catalysts	96
C1	Yield of gases obtained from pyrolysis with 1%Rh/KL	97
D1	Hydrocarbon species in maltene from using the non-catalyst batch	98
D2	Hydrocarbon species in maltene from using KL batch	102
D3	Hydrocarbon species in maltene from using Rh/KL batch	105
E1	Effect of monometallic catalysts	108

## LIST OF FIGURES

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Schematic of pyrolysis experiment.	18
4.2	Total ion chromatogram of the maltene:(a) contour plot and (b) surface plot.	20
4.3	Total ion chromatogram with peak markers of MAHs classified based on carbon number.	23
4.4	Total ion chromatogram with peak markers of SATs classified based on carbon number.	24
4.5	Total ion chromatogram with peak markers of OLEs classified based on carbon number.	25
4.6	Total ion chromatogram with peak markers of TERs classified based on carbon number.	26
4.7	Total ion chromatogram with peak markers of DAHs classified based on carbon number.	27
4.8	Total ion chromatogram with peak markers of PAHs classified based on carbon number.	28
4.9	Total ion chromatogram with peak markers of PPAHs classified based on carbon number.	29
<b>CHAPTER V</b>		
5.1	a) grouping of S-compounds based on carbon number and b) classification of S-compounds in a tire-derived oil obtained from the non-catalyst batch.	39
<b>CHAPTER VI</b>		
6.1	2D-Total ion chromatogram (contour plot) of the maltenes from (a) non-catalyst and (b) KI. batches.	50

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
<b>CHAPTER VI</b>		
6.2	3D-Total ion chromatogram (surface plot) of the maltenes from: a) non-catalyst b) KL.	51
6.3	Yield of hydrocarbon species in tyre-derived oils from non-catalyst and KL batches.	51
6.4	Changes of hydrocarbon species in the MAHs groups with using KL catalyst.	52
6.5	Changes of hydrocarbon species in (a) TERs (C10) and (b) PAHs with using KL catalyst.	52
6.6	Changes of hydrocarbon species in (a) SATs and (b) PPAHs with using KL catalyst.	53
<b>CHAPTER VII</b>		
7.1	Yield of hydrocarbon species in tire-derive oils from non-catalyst and KL batches.	63
7.2	Yield of hydrocarbon species in TERs.	64
7.3	Yield of hydrocarbon species in DAHs.	64
7.4	Yield of hydrocarbon species in MAHs.	65
7.5	Yields of (a) alkylbenzenes, (b) tetralins, (c) alkenylbenzenes, and (d) indenes in each carbon number.	65
7.6	Possible reaction pathways on KL catalyst.	67
7.7	Chemical structures of (a) a C14-terpene, (b) a C13-indene, and (c) a C14-indene.	68
7.8	Yields of members in (a)C11-alkenylbenzenes. and (b) C11-alkylbenzenes with using KL catalyst.	69
7.9	HSQC-NMR spectra of assigned compounds: (a) cyclopentenylbenzene, and (b) cyclopentylbenzene in oils from non-catalyst (left) and KL (right) batches.	69

## LIST OF FIGURES

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER VII</b>		
7.10	(a) Yield of members in C12-alkenylbenzenes, and (b) Yields of members in C12-alkylbenzenes with using KL catalyst.	72
7.11	HSQC-NMR spectra of assigned compounds: (a) cyclohexenylbenzene, and (b) cyclohexylbenzene in oil from non-catalyst (left) and KL (right) batches.	72
7.12	Decreases in 2-methylnaphthalene and 2-ethylnaphthalene in conjunction with increase in 2-ethyltetralin.	74
7.13	Yield of gases obtained from used of KL catalyst.	74
7.14	HSQC-NMR spectra of assigned compounds: (a) 2-methylnaphthalene, (b) 2-ethylnaphthalene, and (c) 2-ethyltetralin in oils from non-catalyst (left) and KL (right) batches.	75
7.15	Yield of hydrocarbon species in tire-derive oils from non-catalyst, KL, and Rh/KL batches.	76
7.16	Possible reaction pathways on Rh/KL.	76
7.17	Yields of C11-alkylbenzenes and C11-alkenylbenzenes with using non-catalyst, KL, and Rh/KL batches.	75
7.18	(a) Yield of members in C11-alkylbenzenes, and (b) Yields of members in C11-alkenylbenzenes with using KL and Rh/KL catalysts.	77
7.19	HSQC-NMR spectra of assigned compounds: (a) cyclopentylbenzene, and (b) cyclopentenylbenzene in oils from KL (left) and Rh/KL (right) batches.	78
7.20	Yields of alkylbenzenes (C12) and alkenylbenzenes (C12).	80

## LIST OF FIGURES

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER VII</b>		
7.21	Yields of members in (a) C12-alkylbenzenes, and (b) C12-alkenylbenzenes with using KL and Rh/KL catalysts.	80
7.22	HSQC-NMR spectra of assigned compounds: (a) cyclohexylbenzene, and (b) hexylbenzene in oils from KL (left) and Rh/KL (right) batches.	81
7.23	Yields of members in (a) Tetralins, and (b) DAHs with using KL and Rh/KL catalysts.	82
7.24	Yield of gases obtained from used of KL and Rh/KL catalysts.	82
7.25	HSQC-NMR spectra of assigned compounds: (a) 2-ethyltetralin, (b) 2-ethylnaphthalene, and (c) 2-methylnaphthalene in oils from KL (left) and Rh/KL (right) batches.	83
7.26	Summary of reaction pathways on KL and Rh/KL.	84
<b>APPENDICES</b>		
A1	Temperature profiles of non-catalytic pyrolysis.	93
A2	Temperature profiles of KL pyrolysis.	94
A3	Temperature profiles of 1% Rh/KL pyrolysis.	95
C1	Distribution of gases obtained from pyrolysis with 1% Rh/KL catalyst.	97

**LIST OF SCHEMES**

<b>SCHEMES</b>	<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV</b>	
<b>4.1</b> Classification of hydrocarbons in TDO.	21
<b>4.2</b> Classification of mono-aromatic group.	22