

การเตรียมเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากพอลิโพรพิลีนย่อยสลายทางชีวภาพด้วย
กระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน



นายเอกพล อร่ามรัศมีวานิชย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2548
ISBN 974-14-1848-5
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 25197812

PREPARATION OF SYNTHETIC FUELS FROM BIODEGRADABLE POLYPROPYLENE
BY PYROLYSIS PROCESS

Mr. Eakkapon Aramrusmevanich

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2005

ISBN 974-14-1848-5

481983

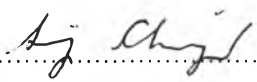
Thesis Title Preparation of Synthetic Fuels from Biodegradable Polypropylene
by Pyrolysis Process
By Mr. Eakkapon Aramrusmevanich
Field of Study Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor Assistant Professor Duangdao Aht-ong, Ph.D.
Thesis Co-advisor Viboon Sricharoenchaikul, Ph.D.

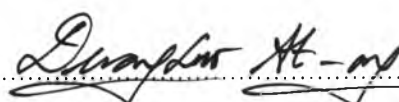
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree




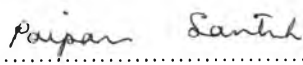
.....Dean of The Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Duangdao Aht-ong, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Viboon Sricharoenchaikul, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Paiparn Santisuk)

..... Member
(Associate Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

เอกพล อร่ามรัศมีวานิชย์: การเตรียมเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากพอลิโพรพิลีนย่อยสลายทางชีวภาพด้วยกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน. (PREPARATION OF SYNTHETIC FUELS FROM BIODEGRADABLE POLYPROPYLENE BY PYROLYSIS PROCESS)
 อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ดวงดาว อัจจงค์, อ. ที่ปรึกษาร่วม: ดร. วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล. 70 หน้า ISBN 974-14-1848-5.

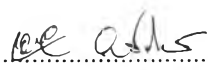
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการแยกสลายด้วยความร้อนและพฤติกรรมทางความร้อนของพลาสติกพอลิโพรพิลีนย่อยสลายทางชีวภาพโดยใช้สารตัวเติมที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คือ แป้งมันสำปะหลัง และไมโครคริสตัลเซลลูโลส ในปริมาณ 5 10 15 และ 20% เพื่อศึกษาผลของชนิดและปริมาณของสารตัวเติมต่อค่าทางจลนศาสตร์และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน โดยการเตรียมพอลิโพรพิลีนย่อยสลายได้ทางชีวภาพด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ จากนั้นจึงทำการแยกสลายด้วยความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกที่อุณหภูมิ 30 ถึง 600 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อน 10 20 และ 30 องศาเซลเซียสต่อนาที ผลิตภัณฑ์ประเภทแก๊สและของเหลวจะถูกดักเก็บแล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรเมตรี และศึกษาค่าทางจลนศาสตร์โดยใช้เทคนิคของ Friedman และ Ozawa

ผลการศึกษาพบว่าการใช้สารตัวเติมที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพทำให้เกิดเถ้าหลงเหลืออยู่ และเมื่อเพิ่มปริมาณของสารตัวเติมประเภทแป้งและเซลลูโลสจาก 0 ถึง 20% ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเพิ่มขึ้นจาก 34 เป็น 39 และ 36% ตามลำดับ อีกทั้งสารตัวเติมประเภทแป้งและเซลลูโลสยังส่งผลให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของพอลิโพรพิลีนลดลงจาก 296 เหลือเพียง 242 และ 260 kJ/mol ตามลำดับ เป็นไปได้ว่าเถ้าที่เกิดขึ้นจากสารตัวเติมเหล่านี้จึงทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการแตกสลายทางความร้อนของพอลิโพรพิลีน ผลของการเร่งปฏิกิริยานี้พบในสารตัวเติมประเภทแป้งมากกว่าเซลลูโลสอันเนื่องมาจากปริมาณเถ้าของแป้งที่มากกว่า และในช่วงปริมาณสารเติมที่ใช้ในงานวิจัยนี้ พบว่าการใช้สารตัวเติมประเภทแป้งที่ 20% จะให้ผลิตภัณฑ์ประเภทแก๊สเชื้อเพลิงมากที่สุด

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2548

ลายมือชื่อนิสิต 

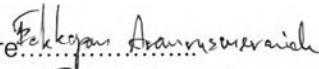


ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม 

4772579723 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
 KEYWORD: BIODEGRADABLE POLYPROPYLENE / MICROCRYSTALLINE CELLULOSE / CASSAVA
 STARCH / PYROLYSIS / SYNTHETIC FUELS
 EAKKAPON ARAMRUSMEVANICH: PREPARATION OF SYNTHETIC FUELS FROM
 BIODEGRADABLE POLYPROPYLENE BY PYROLYSIS PROCESS. THESIS ADVISOR:
 ASST. PROF. DUANGDAO AHT-ONG, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: VIBOON
 SRICHAROENCHAIKUL, Ph.D. 70 pp. ISBN 974-14-1848-5.

This research are the studied of pyrolysis process and thermal behavior of biodegradable polypropylene. Biodegradable additive used in this study is cassava starch and microcrystalline cellulose in 5, 10, 15, and 20% to determine the effect of type and amount of additive on kinetic parameter and pyrolysis product yield. The biodegradable polypropylene was prepared by twin screw extruder and pyrolysis process was performed using thermogravimetric analysis with temperature profile from 30 to 600°C at a heating rate of 10, 20, and 30°C/min with flash pyrolysis in some runs. Pyrolysis gas and liquid yield were trapped and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry technique. The kinetic parameters were determined by Friedman's and Ozawa's technique.

The result shows that the presence of biodegradable additive produced the char residue. As the amount of starch and cellulose increased from 0 to 20%, the gas yield was increased form 34 to 39 and 36%, respectively. In contrary, the activation energy was decreased from 296 to 242 and 260 kJ/mol, respectively. The char residue occurred in the presence of additive might act as a catalyst to accelerated the thermal decomposition of polypropylene. This effect is more apparent on starch additive compare with cellulose because of more char remained from starch than cellulose. Within the percentage range of additives studied, the pyrolysis product of PP/starch composites at 20% starch content is more satisfied for fuel gas production.

Department	Materials Science	Student's signature	
Field of study	Applied Polymer Science and Textile Technology	Advisor's signature	
Academic year	2005	Co-advisor's signature	

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have successfully been possible and complete without the invaluable helps of the following individuals and organizations.

First of all, I would like to express my sincere gratitude to Asst. Prof. Dr. Duangdao Aht-Ong and Dr. Viboon Sricharoenchaikul for their invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research. Their positive attitude significantly contributed to inspiring and maintaining my enthusiasm in the field.

I would like to express my sincere gratitude to Assoc. Prof. Saowaroj Chuayjuljit, Assoc. Prof. Paiparn Santisuk, Assoc. Prof. Dr. Khemchai Hemachandra for their kind advice and for being on the thesis committee. And thank to Asst. Prof. Dr. Usa Sangwatanaroj for providing bleached cotton fabric for microcrystalline cellulose preparation.

I am also grateful to the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Graduate School, Chulalongkorn University. I wish to thank all the staffs at the department of material science and department of environmental engineering, Chulalongkorn University for their kind assistance and cooperation. Furthermore, I would also thank all of my friends for their unforgettable friendship.

Finally, my deepest appreciations are dedicated to my beloved family whose endless support and understanding play the greatest role in my success.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY.....	3
2.1 Biodegradable composites of polypropylene.....	3
2.1.1 Starch.....	4
2.1.2 Microcrystalline cellulose.....	5
2.2 Pyrolysis process.....	6
2.3 Apparent kinetic parameters determination.....	11
2.4 Characterizations of pyrolysis products.....	13
2.4.1 Gas chromatography.....	13
2.4.2 Gas chromatography-mass spectrometry.....	15
2.4.3 Elemental analysis.....	15
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Materials.....	17
3.2 Instrument and apparatus.....	18
3.2.1 Biodegradable additive characterization.....	18
3.2.2 Biodegradable composites processing.....	19
3.2.3 Pyrolysis experiments.....	19
3.2.4 Pyrolysis products verification.....	20

	Page
3.3 Methodology.....	22
3.3.1 Microcrystalline cellulose preparation.....	22
3.3.2 Preparation of biodegradable composites.....	23
3.3.3 Pyrolysis studies.....	24
3.4 Characterization and testing.....	25
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	27
4.1 biodegradable additive determinations.....	27
4.1.1 Yield of microcrystalline cellulose.....	27
4.1.2 Morphology of biodegradable additives.....	28
4.1.3 Elemental composition of biodegradable additives.....	29
4.1.4 Physical appearance of biodegradable composites.....	29
4.2 thermal degradation studies by pyrolysis process.....	32
4.2.1 Decomposition profiles of PP and its composites.....	32
4.2.2 Pyrolysis products determination.....	38
4.2.3 Thermal degradation kinetic studies.....	50
4.2.3.1 Determination of activation energy.....	50
4.2.3.2 Determination of other kinetic parameters.....	56
CHAPTER V CONCLUSIONS.....	59
REFERENCES.....	61
APPENDICES.....	63
CURRICULUM VITAE.....	70

LIST OF TABLES

Table	Page
3.1 Biodegradable composites tested in pyrolysis process	19
4.1 Weight of bleached cotton fabric before and after hydrolysis.....	27
4.2 Elemental compositions of tapioca starch and microcrystalline cellulose.....	29
4.3 Physical appearance of biodegradable composites.....	31
4.4 Major constituents of PP and PP composites (5% additives).....	44
4.5 Major constituents of pyrolysis product of PP and PP composites (10% additives).....	45
4.6 Major constituents of pyrolysis product of PP and PP composites (15% additives).....	46
4.7 Major constituents of pyrolysis product of PP and PP composites (20% additives).....	47
4.8 Comparison of elemental composition of starch and cellulose before and after pyrolysis experiment.....	49
4.9 Activation energy calculation from slope of Friedman's technique.....	51
4.10 Activation energy calculation from slope of Ozawa's technique.....	52
4.11 The activation energy of PP in PP/STR and PP/MCC composites	53
4.12 The activation energy of starch and cellulose at various content.....	56
4.13 Kinetic parameter for the thermal decomposition of PP.....	58

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Polymerization of propylene into polypropylene.....	3
2.2 α -(1,4)-linkage of amylose.....	4
2.3 α -(1,6)-linkage forming branch-points of amylopectin.....	4
2.4 β -(1,4)-D-glucopyranose linkage of cellulose.....	5
2.5 Intramolecular radical transfer via six-membered ring intermediates.....	7
2.6 Saturated and terminal alkene products from free radical mechanisms.....	8
2.7 Diene and α,ω -dialkenes formation from terminal alkene products.....	8
2.8 TGA-GC-MS systems.....	10
2.9 Gas chromatograph compartments.....	13
3.1 FISOONS elemental analyzer.....	18
3.2 THERMOPRISM Twin Screw Extruder.....	19
3.3 METTLER TOLEDO TGA equipped with gas sampling bag.....	19
3.4 Agilent Technologies 6890N gas chromatograph.....	20
3.5 Varian CP-3800 gas chromatograph coupled to Varian Saturn 2200 mass spectrometer.....	21
3.6 JSM-5800LV scanning electron microscope.....	21
3.7 Flow chart of experiment proceder.....	22
3.8 Scheme of MCC preparation.....	23
3.9 Scheme of the biodegradable composites preparation.....	24
4.1 Scanning electron micrograph of cassava starch (a) and microcrystalline cellulose (b) with the detailed morphology in (c) and (d), respectively.....	28
4.2 Reproducibility of the TGA (a) and DTG (b) curves of PP decomposition.....	32
4.3 TGA (a) and DTG (b) curves of PP , STR and MCC.....	33
4.4 Comparison of TGA (a) and DTG (b) curves of PP and PP/STR.....	36
4.5 Comparison of TGA (a) and DTG (b) curves of PP and PP/MCC.....	36
4.6 Product yields of PP composites in various composition.....	39

Figure	Page
4.7 Gas chromatograms of PP liquid yield (a) compared with gas yield (b).....	41
4.8 Comparison of gas yield from PP composites at 5 (a) and 20% (b) starch contents.....	42
4.9 Comparison of gas yield from PP composites at 5 (a) and 20% (b) cellulose contents.....	42
4.10 Products identification by matched with mass spectrum from library.....	43
4.11 Scanning electron micrograph of char residue from PP/STR (a) and PP/MCC (b) composites with a detailed morphology in (c) and (d), respectively.....	44
4.12. Friedman's plot of pure PP at varying heating rates to determine the activation energy.....	51
4.13 Ozawa's plot of pure PP at varying %conversion to determine the activation energy.....	52
4.14 Friedman's plot of cellulose component in PP/STR composites to determine the activation energy at a heating rate of 10°C/min.....	54
4.15. Friedman's plot of PP component in PP/MCC composites to determine the activation energy at a heating rate of 10°C/min.....	54
4.16. Friedman's plot of starch component in PP/STR composites to determine the activation energy at a heating rate of 10°C/min.....	55
4.17. Friedman's plot of cellulose component in PP/MCC composites to determine the activation energy at a heating rate of 10°C/min.....	55
4.18 Reaction order (n) and pre-exponential factor (k_0) determination of PP component in PP/STR composites.....	57
4.19 Reaction order (n) and pre-exponential factor (k_0) determination of PP component in PP/MCC composites.....	57