การแปรสภาพทางความร้อนเหนี่ยวนำด้วยไมโครเวฟของวัสดุเชิงประกอบเอทิลีนไวนิลแอซีเตตโคพอลิเมอร์และยางธรรมชาติจากเศษยางพื้นรองเท้า

นายคณิต สูงประสิทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MICROWAVE-INDUCED THERMAL CONVERSION OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER/NATURAL RUBBER COMPOSITE FROM SHOE SOLE SCRAP

Mr.Kanit Soongprasit

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 2006

Copyright of Chulalongkorn University

492103

Thesis Title	MICROWAVE-INDUCED THERMAL CONVERSION OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER/NATURAL RUBBER COMPOSITE FROM SHOE SOLE SCRAP
By	Mr. Kanit Soongprasit
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 Onusa Saravari)

..... Member

(Associate Professor Pranut Potiyaraj, Ph.D)

นายคณิต สูงประสิทธิ์ : การแปรสภาพทางความร้อนเหนี่ยวนำด้วยไมโครเวฟของวัสดุเชิงประกอบเอทิลีนไวนิลแอซีเตตโคพอลิเมอร์และยางธรรมชาติจากเศษยางพื้นรองเท้า (MICROWAVE-INDUCED THERMAL CONVERSION OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER/NATURAL RUBBER COMPOSITE FROM SHOE SOLE SCRAP) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.ดวงดาว อาจองค์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : อ.ดร.วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล จำนวนหน้า 68 หน้า.

การไพโรไลซิสและแก๊สซิฟิเคชั่นของพอลิเมอร์เชิงประกอบเอทิลีนไวนิลแอซีเตตโคพอลิเมอร์และยางธรรมชาติจากเศษยางพื้นรองเท้าได้รับการแปรสภาพให้กลายเป็นเชื้อเพลิงโดยอาศัยความร้อนที่ได้จากการเหนี่ยวนำไมโครเวฟโดยใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นตัวช่วยในการดูดซับคลื่นไมโครเวฟให้เป็นพลังงานความร้อนโดยทำการเปรียบเทียบกับการใช้เตาปฏิกรณ์แบบพลังงานไฟฟ้าเป็นแหล่งให้พลังงานความร้อน อุณหภูมิที่ใช้ในการแปรสภาพอยู่ในช่วง 250-1,000 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าระบบที่ใช้นั้นใช้เวลาเพียง เล็กน้อยในการทำให้อุณภูมิสูงถึงอุณหภูมิที่ต้องการซึ่งอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมินี้ขึ้นอยู่กับกำลังของคลื่นไมโครเวฟ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการแปรสภาพภายใต้สภาวะของบรรยากาศที่แตกต่างกัน 2 บรรยากาศคือที่ 100% แก๊สอาร์กอน และ 99% แก๊สอาร์กอน/1% แก๊สออกซิเจน นอกจากนี้จะทำการศึกษาผลของพลังงานของคลื่นไมโครเวฟและปริมาณของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีต่อชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์เชื่อเพลิงที่เตรียมได้

จากการศึกษาพบว่าการแปนสภาพทางความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจนนั้นจะสามารผลิตแก๊สไฮโดรเจน (H_2) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และ ไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำได้มากกว่า การให้ความร้อนโดยการใช้ไมโครเวฟนั้นจะให้ผลิตภัณฑ์ในส่วนที่เป็นแก๊สสูงกว่าแต่ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งนั้นจะพบได้สูงกว่าในระบบการการให้ความร้อนโดยใช้เตาไฟฟ้า ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สนั้นจะมีปริมาณที่สูงขึ้นเมื่อกำลังของคลื่นไมโครเวฟมีค่ามากขึ้นโดยผลิตภัณฑ์หลักคือ H_2, CO_2 และไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ผลของซิลิกอนคาร์ไบด์นั้นยังไม่เป็นที่แน่ชัดอันเนื่องมาจากข้อจำกัดในการให้ความร้อนของไมโครเวฟ เมื่อเปรียบเทียบกับการให้ความร้อนโดยใช้เตาไฟฟ้าพบว่าใช้เวลาที่น้อยกว่า มีประสิทธิภาพมากกว่าซึ่งมีความเหมาะสมในการแปรสภาพทางความร้อนขยะที่เป็นวัสดุพอลิเมอร์ให้กลายเป็นพลังงานทดแทน

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต.....คณิต สูงประสิทธิ์.....

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2549 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

487 22313 23 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: MICROWAVE / ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER / THERMAL CONVERSION

KANIT SOONGPRASIT : MICROWAVE-INDUCED THERMAL CONVERSION OF ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER/NATURAL RUBBER COMPOSITE FROM SHOE SOLE SCRAP. THESIS ADVISOR : ASSIST PROF DUANGDAO AHT-ONG,Ph.D THESIS COADVISOR: VIBOON SRICHAROENCHAIKUL, Ph.D 68 pp.

Pyrolysis and gasification processes were utilized in order to evaluate the feasibility on production of value added fuels from ethylene-vinyl acetate copolymer/natural rubber composite (EVA/NR) which is in form of shoe sole scrap. The heat for thermal conversion was supplied via novel microwave induced heating using silicon carbide (SiC) as microwave absorber. Similar experiments were also performed using conventional furnace to compare the effect of heating method. The pyrolysis/gasification temperature ranged from 250-1,000°C which could be reached within a few minutes for microwave. The reaction took place in 100%Ar and 99% Ar/1%O_2 atmosphere for pyrolysis and gasification, respectively. The influence of microwave power, reacting atmosphere and amount of SiC on the characteristic of products was evaluated. Favorable conditions for producing high gas fraction with greater proportion of energy rich hydrocarbon and hydrogen were determined.

From the results, it was shown that thermal conversion under atmosphere that has oxygen can be generating higher content of H_2, CO_2, and light hydrocarbon than in 100% Ar atmosphere. More gas fraction was obtained from microwave heating than that of conventional furnace while solid product from the later technique was higher. Gas product from microwave heating increase with higher microwave power and contained mainly H_2, CO_2, and light hydrocarbon. The effect of silicon carbide ratio is not clearly because of limitation of microwave heating in this experiment. Compared with convention heating, microwave induced heating required significantly shorter times which resulted in superior overall efficiency of the process, suitable for thermochemical conversion of this polymerics waste to more valuable fuels.

Department of Materials Science Student's signature Kanit Soongprasit
Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature Duangdao Aht-ong
Academic year 2006 Co-advisor's signature

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis could not have possible to successful and complete without the invaluable helps of the following individuals and organization.

First of all, I would like to express my sincere thank to the thesis advisor Asst. Prof. Dr. Duangdao Aht-Ong and the thesis co-advisor 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. Onusa Saravari, and Assoc. Prof. Dr. Pranut Potiyaraj for their kind advice and for being on the thesis committee.

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 staff at the Department of Materials Science, Faculty of Science and Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering Chulalongkorn University for their kind assistance and cooperation.

Finally, my deepest appreciation is dedicated to my beloved family whose endless support and understanding is the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

PAGE

TITLE PAGE i

ABSTRACT (IN THAI) iv

ABSTRACT (IN ENGLISH) v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

TABLE OF CONTENTS vii

LIST OF TABLES ix

LIST OF FIGURES xi

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

II LITERATURE SURVEY 3

2.1 Ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) 3

2.1.1 Physical properties 4

2.1.2 Chemical properties 6

2.1.3 Electrical properties 8

2.2 Natural Rubber 9

2.3 Thermochemical process 11

2.3.1 Combustion 11

2.3.2 Gasification 12

2.3.3 Pyrolysis 12

2.4 Microwave 13

2.4.1 Basics 13

2.4.2 Microwave heating 14

2.4.3 Microwave pyrolysis 18

2.5 Characterization of pyrolysis products 22

2.5.1 Gas Chromatography-Flame Ionized Detector 22

2.5.2 Elemental analysis 24

CHAPTER PAGE

III EXPERIMENTALS 25
3.1 Materials 25
3.2 Equipments 25
3.3 Instruments 27
3.3.1 Thermal properties 27
3.3.2 Gas verification 28
3.4 Methodology 29
3.4.1 EVA/NR investigation 30
3.4.2 Thermal conversion studied 31
3.4.3 Characterization of Gas products from thermal conversion 34
IV RESULT AND DISCUSSION 36
4.1 Preliminary Tests 36
4.1.1 Elemental Analysis of EVA/NR 36
4.1.2 Thermal degradation of raw materials 37
4.2 Thermal conversion products interpretation 38
4.2.1 Product distribution 38
4.2.2 Effect of microwave power 52
4.2.3 Effect of reacting gas 55
4.2.4 Effect of silicon carbide ratio 57
V CONCLUSION AND RECOMMENDATION 60
REFERENCE 63
APPENDIX 66
CURRICULUM VITAE 68

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2.1 Variation of softening and melting point of EVA copolymers with molecular weight, VA content and chain branching 5

2.2 Flexural modulus of several EVA copolymers 5

2.3 Gas and Moisture Permeability of Films Produced from EVA Copolymer 7

2.4 Typical Electrical properties of EVA copolymers 9

3.1 Show the composition of standard mixed gas that used in this experiment 26

4.1 Elemental composition of EVA/NR 36

4.2 Yield of the different fractions (wt%) obtained in thermal conversion under 100% Ar atmosphere with microwave heating and electrical furnace (700°C) 39

4.3 Yield of the different fraction (wt%) obtained in thermal conversion under 99% Ar / 1% O_2 with microwave heating and electrical furnace (700°C). 40

4.4 Pyrolyzed products yield of sewage sludge under inert atmosphere from A. Domínguez *et al.* 40

4.5 Product yield from the pyrolysis of leather wastes obtained by O. Yılmaz *et al* 40

4.6 Effect of temperarure on the product yields from electrical furnace and microwave heating of sewage sludge. 41

4.7 Show weight ($\times 10^{-4}$ g) of H_2 from the operation at silicon carbide ratio 1:1. 50

4.8 Composition of H_2, CO_2, and CH_4 of sewage sludge at different temperature from microwave heating obtained by A. Domínguez *et al* 50

4.9 Comparison of H_2, CO_2, and CH_4 (%vol) from electrical furnace of sewage sludge obtained by A. Domínguez *et al.* 50

TABLE PAGE

4.10 Show weight ($\times 10^{-4}$) of CO_2 from the operation at silicon carbide ratio 1:1. 51

4.11 Show weight ($\times 10^{-4}$) of CH_4 from the operation at silicon carbide ratio 1:1. 51

4.12 Comparison of H_2, CO_2, and CH_4 (% vol) from pyrolysis of sewage sludge at same temperature obtained by A. Domínguez *et al.* 52

4.13 Yield of different fraction obtained in thermal conversion with electrical furnace at 700°C. 56

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Ethylene vinyl acetate copolymer structure 3

2.2 Stress-strain curves for ethylene-vinyl acetate copolymers of various composition. 6

2.3 Weight loss curve of EVA/LDPE blend 8

2.4 Natural rubber chemical structure poly(*cis*-1,4-isoprene) 10

2.5 Vulcanization process of natural rubber by sulfur 10

2.6 Electromagnetic spectrum in the range of microwave 14

2.7 Uniform heating through microwave radiation and oil bath 14

2.8 Method of heating by microwave radiation 16

2.9 Gas chromatography components 23

2.10 Elemental analyzer component 24

3.1 METTLER TOLEDO TGA 27

3.2 Elemental analyzer 27

3.3 Gas Chromatrography / Flame Ionized Detector / Thermal Conductivity Detector (GC/FID/TCD) 28

3.4 Flow chart of experimental procedure 29

3.5 MING LEE SRONG CRUSHER 31

3.6 Sandwiching EVA/NR layer 31

3.7 Operation of thermal conversion by microwave heating 32

3.8 Operation of thermal conversion by electrical furnace 34

4.1 TGA thermogram of EVA/NR composite 37

4.2 Elimination of acetic acid and formation of double bond 38

4.3 Distribution of products at silicon carbide ratio 1:1 under 100% Ar atmosphere. 42

4.4 Distribution of products at silicon carbide ratio 1:1 under 100% Ar atmosphere. 42

FIGURE PAGE

4.5 Hydrocarbon respond compare between 100% Ar and 99% Ar/1% O_2. 44

4.6 Chromatogram from the operation under 100% Ar atmosphere at different microwave power. 45

4.7 Chromatogram from the operation under 99% Ar/1% O_2 at different microwave power. 45

4.8 Carbon input as indicated gaseous species from C_1 to C_5 at 100% Ar atmosphere.4.8 46

4.9 Carbon input as indicated gaseous species from C_1 to C_5 at 99% Ar/1% O_2 atmosphere.4.9 47

4.10 Hydrocarbon responds ($\times 10^4$) under 100% Ar atmosphere 48

4.11 Hydrocarbon responds ($\times 10^4$) under 99% Ar/ 1% O_2 atmosphere 48

4.12 Weight of H_2 ($\times 10^{-6}$) at different microwave power compare between 100% Ar and 99% Ar/1%O_2. 49

4.13 Weight of CO_2 ($\times 10^{-6}$) at different microwave power compare between 100% Ar and 99% Ar/1%O_2. 49

4.14 Weight of CH_4 ($\times 10^{-6}$) at different microwave power compare between 100% Ar and 99% Ar/1%O_2. 49

4.15 Temperature profile at different microwave power 52

4.16 Products distributions in each fraction from microwave heating and electrical furnace obtained by A. Domínguez *et al* 53

4.17 Product distributions between microwave heating and electrical furnace under 100% Ar atmosphere. 54

4.18 Product distributions between microwave heating and electrical furnace under 99% Ar/1% O_2 atmosphere. 54

4.19 Distributions of product at silicon carbide ratio 2:1 under 100% Ar/1% O_2 atmosphere. 56

FIGURE PAGE

4.20 Distributions of product at silicon carbide ratio 2:1 under 100% Ar/1% O_2 atmosphere. 56

4.21 Distributions of product from electrical furnace compare between 100% Ar and 99% Ar/1% O_2 atmosphere. 57

4.22 Product distribution compare between 1:1 and 2:1 silicon carbide ration at 100% Ar atmosphere. 58

4.23 Product distribution compare between 1:1 and 2:1 silicon carbide ration at 99% Ar/1% O_2 atmosphere 58

A Actual operation of thermal conversion by microwave heating (a) equipments setup (b) inside the microwave chamber. 67

B Actual operation of thermal conversion by electrical furnace heating (a) equipments setup (b) side view of the operation. 67

C Show the equipment that use in the operation (a) mass flow controller (b) carrier gas. 68