

**CO₂ GAS RETENTION BY POLY(DVB)HIPE POROUS FOAM
FILLED WITH ACID-TREATED ORGANO-MODIFIED BENTONITE**

Veerachai Sritaveesinsub

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
2010

128375701

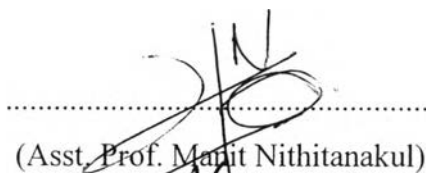
Thesis Title: CO₂ Gas Retention by Poly(DVB)HIPE Porous Foam
Filled with Acid-treated Organo-modified Bentonite
By: Veerachai Sritaveesinsub
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul
Asst. Prof. Pomthong Malakul

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

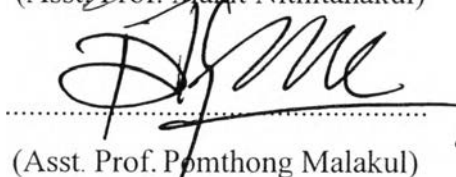


..... College Dean
(Asst./Prof. Pomthong Malakul)

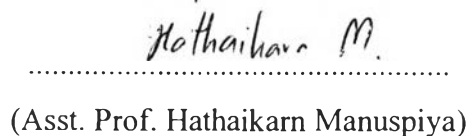
Thesis Committee:



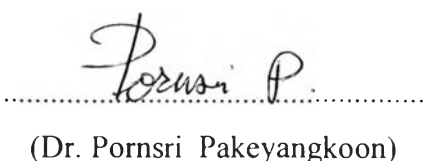
.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)



.....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



.....
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)



.....
(Dr. Pornsri Pakeyangkoon)

ABSTRACT

5172040063: Polymer Science Program

Veerachai Sritaveesinsub : CO₂ Gas Retention by Poly(DVB)HIPE

Porous Foam Filled with Acid-treated Organo-modified Bentonite.

Thesis Advisors : Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Asst. Prof.

Pomthong Malakul 48 pp.

Keywords: Poly(Divinybenzene)HIPE/ Mixed surfactants/ Acid-treated organo-modified bentonite/ Inorganic reinforcement/ Gas retention

Poly(Divinybenzene)HIPE was successfully prepared by varying the composition of three surfactants —SPAN80, DDBSS, and CTAB— in a series of five mixed ratios —4.3:0.4:0.3, 6.3:0.4:0.3, 7.8:0.4:0.3, 9.3:0.4:0.3, and 11.3:0.4:0.3, respectively— using acid-treated organo-modified bentonite (0 and 10 %wt) as inorganic reinforcement to elevate the surface area and mechanical properties of the poly(DVB)HIPE for use as an adsorbent for CO₂ gas adsorption. The obtained polyHIPEs were characterized for phase morphology, surface area, thermal properties, and mechanical properties by using SEM, BET, TG/DTA, and a LLOYD universal testing machine, respectively. The surface area and mechanical properties of the resulting materials were found to be dependedent on the composition of the mixed surfactant and the acid- treated organo-modified bentonite. The CO₂ gas retention of both polyHIPE filled with acid-treated organo-modified clay and pure polyHIPE foam were also studied using GC. It was found that the suitable amount of % total surfactant for CO₂ gas retention was 7% for pure polyHIPE and 10% for polyHIPE filled with acid-treated organo-modified clay, respectively. With this two mixed surfactants, surface areas of 541 m²/g (for the pure PolyHIPE) and 638 m²/g (for the filled PolyHIPE) were obtained, along with CO₂ retentions of 13.98 mmol/g and 13.89 mmol/g, respectively.

บทคัดย่อ

วีรชัย ศรีทวีสินทรัพย์ : การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยวัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูง โดยมีแร่ดินเหนียวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยนำไปดัดด้วยกรดเป็นสารตัวเติม (CO₂ Gas Retention by Poly(DVB)HIPE Porous Foam Filled with Acid-treated Organo-modified Bentonite) อ. ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มานิตย์ นิธิธนากุล และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปมทอง มาลากุล 48 หน้า

วัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูง เตรียมจากสารลดแรงตึงผิวสามชนิด ประกอบด้วยสเปน 80, ดีดีบีเอสเอส และซีแทบ โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของสเปน 80 จำนวน 5 อัตราส่วน และเติมแร่ดินเหนียวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยนำไปดัดด้วยกรด 0 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อปรับปรุงความแข็งแรงของโครงสร้างและเพิ่มความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ วัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูงที่ได้ต้องนำไปทดสอบลักษณะ เช่น ลักษณะพื้นผิวภายใน, พื้นที่ผิว, สมบัติการทนความร้อน และสมบัติความแข็งแรงของวัสดุ โดยใช้ SEM, BET, TG/DTA, and a LLOYD ตามลำดับ จากการศึกษาพบว่าพื้นที่ผิวและความแข็งแรงของวัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูงขึ้นกับอัตราส่วนของสารลดแรงตึงผิวทั้งสามชนิด และปริมาณของแร่ดินเหนียวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยนำไปดัดด้วยกรด จากนั้นนำวัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูงที่ได้ไปทดสอบการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี จากการศึกษาพบว่าปริมาณที่เหมาะสมของสเปน 80 สำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูง คือ 7 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีพื้นที่ผิว 541 ตารางเมตรต่อกรัม และการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 13.98 มิลลิโมลต่อกรัม ส่วนปริมาณที่เหมาะสมของสเปน 80 สำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของวัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูงที่เติมแร่ดินเหนียวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยนำไปดัดด้วยกรด คือ 10 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีพื้นที่ผิว 638 ตารางเมตรต่อกรัม และการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 13.89 มิลลิโมลต่อกรัม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Assistant Professor Manit Nithitanakul, his advisor, and Assistant Professor Pomthong Malakul, his co-advisors, who not only originated this work, but also gave his continuous supports, good suggestions, intensive recommendations and for the help, patience, encouragement they have shown during his one year in their research group.

He wishes to thank his thesis committee Assistant Professor Hathaikarn Manuspiya and Dr. Pornsri Pakeyangkoon for their suggestions and invaluable guidances.

Special thanks are to all of the Petroleum and Petrochemical College's professors who have given valuable knowledge to his at PPC, the college staff who willingly gave support and encouragement

He is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand.

The author would like to give a special thank to department of Chemical Technology, faculty of Science, Chulalongkorn University for providing a pilot gasification unit.

His thanks are also to all Manit's group members both his seniors and his friends for their helps, good suggestions, friendship and all the good memories.

Last, but not least, He thanks his family for giving his life, for educating his and unconditional support to pursue his interests and also for their love and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	10
3.1 Materials	10
3.1.1 Monomer	10
3.1.2 Solvents	10
3.1.3 Surfactants	10
3.1.4 Clay Minerals	10
3.1.5 Initiator	10
3.1.6 Stabilizer	10
3.2 Equipment	10
3.2.1 Surface Area Analyzer (SAA)	10
3.2.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	11
3.2.3 Scanning Electron Microscope (SEM)	11
3.2.4 Universal Testing Machine (LLOYD)	11
3.2.5 CO ₂ Gas Adsorption	11

CHAPTER	PAGE
3.3 Methodology	12
3.3.1 Preparation of Poly(DVB)HIPE Filled with Acid-treated Clay	12
3.3.2 Characteristics of Poly(DVB)HIPE Filled with Acid-treated Clay	13
IV CO₂ GAS RETENTION BY POLY(DVB)HIPE POROUS FOAM FILLED WITH ACID-TREATED ORGANO-MODIFIED BENTONITE	
4.1 Abstract	14
4.2 Introduction	15
4.3 Experimental	16
4.4 Results and Discussion	18
4.5 Conclusions	29
4.6 References	30
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	31
REFERENCES	32
APPENDICES	35
Appendix A Types of Adsorption Isotherm and Hysteresis Loop	35
Appendix B Supplementary Results	36
CURRICULUM VITAE	48

LIST OF TABLES

TABLES		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Neat and Filled Poly(DVB)HIPE Prepared by Varying the Composition of Nonionic Surfactant(SPAN80)	12
3.2	Mol Ratio of Mixed Surfactant Using for Prepare Neat and Filled Poly(DVB)HIPE	13
CHAPTER IV		
4.1	Surface Areas of SDCC0 Filled with Different Composition of Nonionic Surfactant (wt%)	19
4.2	Surface Areas of SDCC10 Filled with Different Composition of Nonionic Surfactant (wt%)	21
4.3	Surface Areas of SDCC5 Filled with Different Composition of Nonionic Surfactant (wt%)	23
4.4	Thermal Decomposition Temperature (T_d) and Residue Yield (%) of SDCC0 and SDCC10 Filled with Different Composition of Nonionic Surfactant	26
4.5	Compressive Modulus (MPa) and Compressive Strength of SDCC0 and SDCC10 Filled with Different Composition of Nonionic Surfactant	27
4.6	CO ₂ Gas Adsorption Capacity (mmol/g) of SDCC0 and SDCC10 Filled with Different Composition of Nonionic Surfactant	28
4.7	CO ₂ Adsorption Capacity (mmol/g) on Different Samples	28

LIST OF FIGURES

FIGURES		PAGE
CHAPTER II		
2.1	SEM of PolyHIPE	3
2.2	SEM of PolyHIPE Prepared with Porogens	4
2.3	Structure of Montmorillonite	8
CHAPTER IV		
4.1	FE-SEM Micrographs of SDCC0 Filled with Different Composition of % Total Surfactant; (a) 5 (4.3 Nonionic Surfactant); (b) 7 (6.3 Nonionic Surfactant); (c) 8.5 (7.8 Nonionic Surfactant); (d) 10 (9.3 Nonionic Surfactant); and (e) 12 (11.3 Nonionic Surfactant).	19
4.2	FE-SEM Micrographs of SDCC10 Filled with Different Composition of % Total Surfactant; (a) 5 (4.3 Nonionic Surfactant); (b) 7 (6.3 Nonionic Surfactant); (c) 8.5 (7.8 Nonionic Surfactant); (d) 10 (9.3 Nonionic Surfactant); and (e) 12 (11.3 Nonionic Surfactant).	20
4.3	Relation between Surface Area and % Total Surfactant of SDCC0, and SDCC10.	22
4.4	Relation between Surface Area and % Total Surfactant of SDCC0,SDCC5, and SDCC10.	23
4.5	TGA Thermograms of (a) SDCC0, and (b) SDCC10	25