

**POLYMER FROM HIGH INTERNAL PHASE EMULSION FOR
CO₂ ADSORPTION - EFFECT OF BIOPOLYMER LOADING**

Supparoeck Jaroensin

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
2012


I 28374083

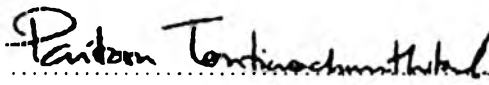
Thesis Title: Polymer from High Internal Phase Emulsion for CO₂
Adsorption: Effect of Biopolymer Loading
By: Supparoeck Jaroensin
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul

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

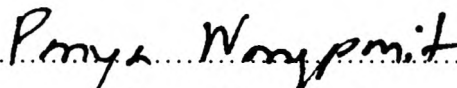

..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)


.....
(Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul)


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


.....
(Dr. Panya Wongpanit)

ABSTRACT

5373025063 : Petroleum Technology Program

Supparoeek Jaroensin: Polymer from High Internal Phase Emulsion
for CO₂ Adsorption - Effect of Biopolymer Loading

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Chintana Saiwan and

Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul. 58 pp.

Keywords: Biopolymer/PolyHIPE/CO₂ adsorption

Effect of biopolymer on polymer obtained from high internal phase emulsion (HIPE) polymerization was studied for CO₂ adsorption. Divinylbenzene monomer and 20 %wt of mixed surfactants composed of sorbitan monolaurate (Span 80), dodecylbenzenesulfonic acid (DDBSS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were used to in the emulsion preparation. The amount of biopolymer was varied 0, 7, 11, 16 and 23 wt%. The results showed that firstly when the addition of biopolymer was more than 23 wt%, the phase separation occurred. Secondly, the surface morphology of polyHIPE after loading biopolymer showed a highly interconnected pore network structure and biopolymer dispersed around the polyHIPE even some pieces of them agglomerated in the same pore. Thirdly, the decomposition temperature of polyHIPE increased slightly when increased wt% of biopolymer. When the amount of mixed surfactant was increased to 20 wt%, 23 wt% and 25 wt%, more biopolymer can be added into the polyHIPE. Furthermore, biopolymer in a solution form (dissolved biopolymer in acetic acid) was also used to improve amount of loading in polyHIPE. The amount of biopolymer solution was varied 30, 50, 70, 100, 120 and 150 wt% respective to weight of monomer. The result of FTIR showed the important peak of amines and the SEM results showed that the size of secondary pore became smaller and increase the amount of polyHIPE texture. Finally, the decomposition temperature was increased slightly when increased wt% of biopolymer solution.

บทคัดย่อ

ศุภฤกษ์ เจริญศิลป์ : พอลิเมอร์ที่ได้จากวิธีการเตรียมแบบโครงสร้างรูพรุนสูงเพื่อใช้ในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ ผลของการเติมไบโอพอลิเมอร์ (Polymer from High Internal Phase Emulsion for CO₂ Adsorption - Effect of Biopolymer Loading) อ.ที่ปรึกษา: รศ. ดร. จินตนา สายวรรณ และ ดร. ไพฑูรย์ ตันติเวชวุฒิกุล 58 หน้า

การศึกษาผลกระทบของไบโอพอลิเมอร์ที่มีผลต่อพอลิเมอร์ที่เตรียมจากการทำพอลิเมอร์ไลเซชันในอิมัลชันที่มีเฟสภายในสูงสำหรับดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สารไดไวนิลเบนซีนเป็นโมโนเมอร์ ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของสารลดแรงตึงผิวผสม ซึ่งได้แก่ ซอร์บิแทนโมโนลอลेट (สแปน 80), โคเคทซิลเบนซีนซัลโฟนิคแอซิด (ดีดีบีเอสเอส) และ ซีติลไตรเมทิลแลมโมเนียมโบรมาต (ซีแทบ) เพื่อเตรียมอิมัลชันร้อยละของไบโอพอลิเมอร์ที่ศึกษา 0, 7, 11, 16 และ 23 พบว่า อันดับแรกเมื่อเพิ่มปริมาณไบโอพอลิเมอร์เกินร้อยละ 23 โดยน้ำหนัก จะเกิดการแยกชั้นของอิมัลชัน ลักษณะอันดับสอง พื้นผิวของพอลิเมอร์หลังการเติมไบโอพอลิเมอร์ แสดงโครงข่ายเชื่อมโยงภายในพอลิเมอร์และมีการกระจายไบโอพอลิเมอร์แต่มีบางส่วนที่ไม่กระจายตัวและจับตัวเป็นกลุ่มอยู่ในรูพรุนเดียวกัน อันดับสาม พอลิเมอร์สลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณไบโอพอลิเมอร์ลงไป เมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิวผสมจากร้อยละ 20 เป็น 23 และ 25 โดยน้ำหนัก ทำให้สามารถเติมไบโอพอลิเมอร์ได้มากขึ้น นอกจากนี้ได้มีการศึกษาการเติมไบโอพอลิเมอร์ในรูปของสารละลาย (ละลายในกรดอะซิติก) เพื่อเพิ่มปริมาณการเติมไบโอพอลิเมอร์ร้อยละ โดยน้ำหนักของไบโอพอลิเมอร์ที่ใช้ คือร้อยละ 30, 50, 70, 100, 120 และ 150 ผลที่ได้จากเอฟทีไออาร์แสดงพีคที่สำคัญของเอมีนและผลที่ได้จากเอสอีเอ็มแสดงให้เห็นถึงขนาดของรูพรุนในโครงสร้างที่เล็กลงและขนาดของเนื้อสารพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ในท้ายที่สุดอุณหภูมิการสลายตัวจะเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณของไบโอพอลิเมอร์ในรูปสารละลายลงไป

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals:

First and foremost, I sincerely appreciate Assoc. Prof. Chintana Saiwan and Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul, my advisors, for providing valuable knowledge, creative comments, suggestions, and kind support throughout this research work. I would like to thank Asst. Prof. Manit Nithitanakul and Dr. Panya Wongpanit for being my thesis committees. Their suggestions and comments are very beneficial for me and this work.

I would also like to express my appreciation for the research support for the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I greatly appreciate all PPC staffs and my friends who gave me support and encouragement.

Finally, I am deeply indebted to my family for their love, understanding, encouragement, and support for me at all time.

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	2
2.1 CO ₂ Capture	2
2.1.1 CO ₂ Capture Technologies	5
2.2 Improvement Opportunities in Chemical Adsorption	8
2.2.1 High Internal Phase Emulsion (PolyHIPEs)	8
2.2.2 Biopolymer	12
2.3 Literature Review	15
III EXPERIMENTAL	21
3.1 Materials	21
3.2 Methodology	21
3.2.1 Purification of Biopolymer	21
3.2.2 Preparation of PolyHIPE	22
3.2.3 Characterizations	24

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	26
4.1 Purification of Biopolymer	26
4.1.1 Determination of Degree of Purification of Purified Biopolymer by Titration	26
4.1.2 Determination of Degree of Purification of Purified Biopolymer by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	27
4.2 Synthesis of the PolyHIPE	28
4.2.1 Effect of Biopolymer	28
4.2.2 Effect of Mixed Surfactant	34
4.2.3 Effect of Biopolymer Solution	35
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	45
REFERENCES	46
APPENDICES	50
Appendix A Calculation Degree of Purification of Purified Biopolymer by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	50
Appendix B Calculation Degree of Purification of Purified Biopolymer by Titration Method	54
Appendix C Calculation the Amount of Biopolymer in PolyHIPE	56
CURRICULUM VITAE	58

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Current status of CO ₂ capture technologies	4
2.2	Applications of biopolymer	14
2.3	Kinetic adsorption models	19
3.1	The amount of each surfactant at each condition	23
4.1	Surface area of original polyHIPE and polyHIPE contained biopolymer	31
4.2	Thermal decomposition temperature (T _d) of biopolymer, original polyHIPE, polyHIPE contained biopolymer	33
4.3	The amount of mixed surfactant on addition of biopolymer in the emulsion	34
4.4	Amount of biopolymer and volume of acetic acid for adding in the emulsion	36
4.5	Amount of nitrogen in polyHIPE at various biopolymer addition	38
4.6	Surface area of polyHIPE contained biopolymer solution	41
4.7	Thermal decomposition temperature (T _d) of polyHIPE at different wt% of biopolymer solution	44

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Emissions of CO ₂ .	2
2.2	Three different pathway of the CO ₂ separation processes.	3
2.3	Schematic of CO ₂ separation using a solvent/membrane system.	7
2.4	SEM and TEM of DVB polyHIPE prepared with CEB in the organic phase.	10
2.5	Structure of biopolymer.	13
2.6	SEM photographs of macroporous chitosan membrane at surface.	14
2.7	Adsorption isotherms of CO ₂ via CNTs and CNT(APTS) at multiple temperatures.	17
2.8	The activity of sorbent in carbonation/calcinations cycles of CO ₂ capture.	19
4.1	Titration curve for determining degree of purity of purified biopolymer.	26
4.2	The IR spectra of original biopolymer and purified biopolymer.	27
4.3	SEM micrographs of polyHIPE filled with different biopolymer contents.	29
4.4	TGA thermograms of biopolymer, original polyHIPE and polyHIPE- biopolymer.	32
4.5	Derivative thermograms of biopolymer, original polyHIPE and polyHIPE- biopolymer.	32
4.6	SEM micrograph shows the structure of polyHIPE after biopolymer extraction.	34

FIGURE		PAGE
4.7	SEM micrograph (10000x) of polyHIPE (38 wt% of biopolymer) at 25 %wt of mixed surfactant.	35
4.8	IR spectra of original polyHIPE and polyHIPE containing biopolymer prepared by adding biopolymer solution.	37
4.9	SEM micrographs of polyHIPE filled with different amount of biopolymer solution content at 3000x.	39
4.10	SEM micrographs (10000x) of polyHIPE that showed diameter of primary, secondary pore and size of polyHIPE texture	40
4.11	TGA thermograms of polyHIPE prepared by adding biopolymer solution at different wt% of biopolymer.	42
4.12	Derivative thermograms of polyHIPE prepared by adding biopolymer solution at different wt% of biopolymer.	43
4.13	SEM micrograph (5000x) of polyHIPE that contained a few of biopolymer that was not dissolve in the structure.	43