

**ORGANIC-INORGANIC GREEN POROUS HYBRID COMPOSITE FOR
GAS SEPARATION**

Khemrada Chaiwichian

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,
and Case Western Reserve University

2014

I28370405

Thesis Title: Organic-Inorganic Green Porous Hybrid Composite for Gas Separation
By: Khemrada Chaiwichian
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

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

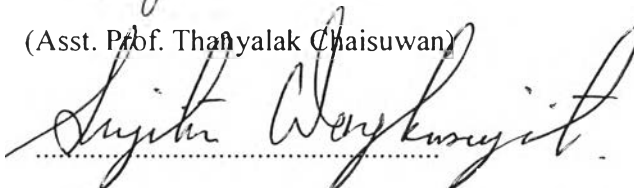


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

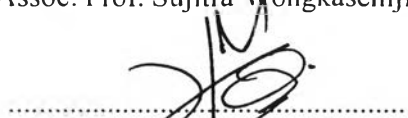
Thesis Committee:



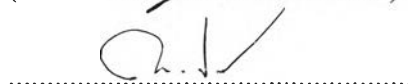
.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)



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



.....
(Assoc. Prof. Manop Panapoy)

ABSTRACT

5572007063: Polymer Science Program

Khemrada Chaiwichian: Organic-Inorganic Green Porous Hybrid Composite for Gas Separation.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit 50 pp.

Keywords: Organic-inorganic composite/ Porous composite/ Gas separation

The increasing of Earth's average temperature is one of the major problems that are caused by the emission of greenhouse gases (CO_2 , CH_4). CO_2 is also considered as impurity gas in the natural gas, which mostly containing methane (CH_4). In this work, green porous hybrid composites were investigated for membrane separation application. The composites were prepared from non-toxic materials—polyvinyl alcohols (PVA) as a matrix, calcium carbonate (CaCO_3) was incorporated as a filler, and boric acid as a cross-linking agent—by using the freeze-drying method. The amounts of PVA and CaCO_3 were varied in order to obtain synergistic properties. Moreover, the densities of the composites were characterized by helium pycnometer. In addition, the N_2 adsorption/desorption isotherm (BET) and scanning electron microscopy (SEM) were used for the morphological study. The CO_2 and CH_4 permeability were determined by completing a single gas permeation experiment under room temperature and the pressure difference across samples of 10 psi. The composite showed better CH_4 permeability than that of CO_2 due to smaller molecular kinetic diameter travelling in the 3-D network pathways.

บทคัดย่อ

เขมรรดา ชัยวิเชียร : วัสดุเชิงประกอบจากสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมเพื่อใช้ในการแยกแก๊ส (Organic-inorganic Green Porous Hybrid Composite for Gas Separation) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ และ รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 50 หน้า

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากมีเทนเพราะเป็นส่วนหนึ่งของปัญหาโลกร้อนในปัจจุบัน โดยการสังเคราะห์วัสดุเชิงประกอบที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมโดยใช้วัสดุที่ไม่เป็นอันตรายคือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์บนเนื้อเมทริกซ์ และแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีไม่เป็นพิษ ราคาถูก และพบได้ในธรรมชาติใช้เป็นฟิลเลอร์ และมีการใช้บอริคแอซิดเป็นสารประสานเพื่อทำให้เกิดเป็นโครงร่างตาข่าย โดยการสังเคราะห์นี้ผ่านกระบวนการขึ้นรูปด้วยวิธีการทำให้คงรูปด้วยความเย็นแล้วระเหิดน้ำออก ทำให้วัสดุที่ได้มีความเป็นรูพรุนสูงได้ทำการวิเคราะห์วัสดุเชิงประกอบนี้ด้วยเครื่องพิสูจน์เอกลักษณ์ (FT-IR) เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) นอกจากนี้การแตกต่างของสัดส่วนพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และแคลเซียมคาร์บอเนต มีผลต่อโครงสร้างจากการพิสูจน์โดยการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดย SEM และการวัดพื้นที่ผิวรูพรุนจากการใช้วิธี BET และเครื่องฮีเลียมพิกโนมิเตอร์ แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างดังกล่าวมีผลต่อการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน ด้วยการแพร่ผ่านของก๊าซมีเทนที่มากกว่า คาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องมาจากขนาดโมเลกุลของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่า สามารถแพร่ผ่านได้นานกว่าและ เกิดพันธะกายภาพกับความมีขั้วของพอลิเมอร์เมทริกซ์

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and the Center of excellent on petrochemicals and materials technology, Thailand.

First of all, I wish to express the special thanks to my advisor and co-advisors, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit for suggestions, guidance and encouragement. Secondly, I would like to thank all of our research group and college and seniors who have friendly assistance, cheerfulness and shared their precious time during this master's degree. Moreover, to thank all of PPC's research affair staffs for instrument training. Finally, I am particularly to thank, my family for worthy support and understanding in every part of my whole life.

Last but not least, I would like to thank my beloved family who always support all of Master Degree study.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
Abbreviations	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 Organic-inorganic Hybrid Materials	3
2.2 Polyvinyl Alcohol (PVA)	3
2.2.1. Introduction of Polyvinyl Alcohol	3
2.2.2 Properties of Polyvinyl Alcohol	4
2.2.3 Application of Polyvinyl Alcohol	5
2.3 Calcium Carbonate (CaCO ₃)	6
2.4 Drying Method for Porous Materials	7
2.5 Boric Acid as A Crosslinking Agent	9
2.6 Gas Separation	11
2.6.1 Gas Emission and Membrane Separation Technology	11
2.6.2 Membrane Separation Materials	12
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Materials	14
3.2 Equipments	14

CHAPTER	PAGE
3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	14
3.2.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	14
3.2.3 Scanning Electron Microscope (SEM)	14
3.2.4 LSILyophilization/ Freeze Dryer	14
3.2.5 Ultracycnometer1000 (He- Pycnometer)	15
3.2.6 Surface Area Analyzer (Autosorp-1MP)	15
3.2.7 Gas Separation Unit	15
3.3 Experimental Procedures	15
3.3.1 Preparation of Polyvinyl Alcohol/Calcium Carbonate Porous Hybrid Composite	15
3.3.2 Characterization Hybrid Porous PVA/CaCO ₃ Composite	17
3.3.3 Gas Separation Experiment	17
IV ORGANIC-INORGANIC GREEN POROUS HYBRID COMPOSITE FOR GAS SEPARATION	19
4.1 Abstract	19
4.2 Introduction	20
4.3 Experimental	21
4.3.1 Materials	21
4.3.2 Measurements -	21
4.3.3 Methodology -	21
4.4 Results and Discussion	23
4.4.1 Preparation of Green Porous Hybrid Composite	23
4.4.2 The Chemical Structure of PVA/CaCO ₃ Composite	25
4.4.3 Thermal Behaviors of PVA/CaCO ₃ Composite	26
4.4.4 Morphology of PVA/CaCO ₃ Porous Hybrid Composite	28
4.4.5 Microstructure of Porous Hybrid Composite	30
4.4.6 Gas Permeability	33
4.5 Conclusions	36
4.6 Acknowledgements	37

CHAPTER	PAGE
4.7 References	37
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	41
REFERENCES -	42
CURRICULUM VITAE	49

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	PVA Concentration in Water and Weight Ratio of PVA:CaCO ₃	16
CHAPTER IV		
4.1	The Summarization of Surface Analysis with Increasing of PVA Content	32
4.2	The Summarization of Surface Analysis with Increasing of CaCO ₃ Content	32

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	The Polymerization of Polyvinyl Alcohol from Polyvinyl Acetate	4
2.2 -	The Properties of Polyvinyl Alcohol depend on the Molecular Weight and Hydrolysis Level	5
2.3	The Temperature Influence on The Solubility of PVA in Water	5
2.4	Scheme of Different Methods Removal of Solvent	8
2.5	SEM Images of (a) Clay and (b) Clay Aerogel	9
2.6	FE-SEM Image of Porous PVA/BCP Scaffold, PVA 30% and PVA 40%	9
2.7	Boric Acid in Water and The Crosslinked Polyvinyl Alcohol	10
CHAPTER III		
3.1	Flow Chart of Preparation PVA/CaCO ₃ Composite	17
3.2	A Schematic Diagram of Gas Separation Unit	18
CHAPTER IV		
4.1	A Schematic Diagram of Gas Separation Unit	23
4.2	Porous Composite (a) 3% PVA, (b) 5% PVA and (c) 7% PVA after Freeze-drying	24
4.3	SEM Images of (a) 5% PVA and (b) 7% PVA with The Same Weight Ratio 1:1 (PVA: CaCO ₃)	25
4.4	The FTIR Spectra of (a), Pure PVA, (b) Porous PVA/CaCO ₃ Hybrid Composite, (c) Calcium Carbonate	

FIGURE	PAGE
(CaCO ₃)	26
4.5 TGA Thermograms of PVA with Weight Ratio of CaCO ₃ Increase	27
4.6 TGA Thermograms of PVA with WEIGHT RATIO of PVA Increase	27
4.7 Schematic Diagram of (a) Elimination Reaction of Hydroxyl Group from PVA, (b) Chain Scission Reaction of Polyenes	28
4.8 SEM Images at Different Magnification (Left=3500 Times, Right=7500 Times) of 7%PVA in Water with Weight Ratio of PVA: CaCO ₃ : (a, b) 7%PVA (1:1), (c, d) 7%PVA (2:1) and (e, f) 7%PVA (3:1)	29
4.9 SEM Images at Different Magnification (Left=3500 Times, Right=7500 Times) of 7%PVA in Water with Weight Ratio of PVA: CaCO ₃ : (a, b) 7%PVA (1:2) and (c, d) 7%PVA (1:3)	30
4.10 Permeability of CO ₂ and CH ₄ through 7%PVA with Different PVA Content	34
4.11 Complex Pathway of Gases Molecules Penetrate Depending on Their Molecular Kinetic Diameter	34
4.12 Permeability of CO ₂ and CH ₄ Through 7%PVA with Different CaCO ₃ Content	35
4.13 Effect of Different Weight Ratio of PVA and CaCO ₃ on CH ₄ /CO ₂ Selectivity	36

ABBREVIATIONS

BET	Brunauer Emmitt Teller
CaCO ₃	Calcium carbonate
CH ₄	Methane gas
CO ₂	Carbon dioxide gas
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
PVA	Poly vinyl alcohol
PVA/CaCO ₃	Polyvinyl alcohol/Calcium carbonate porous hybrid material
SEM	Scanning electron microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis