

**POLYETHYLENEIMINE LOADING INTO HIGH INTERNAL PHASE
EMULSION POLYMER FOR CO₂ ADSORPTION**


Pacharakhorn Dejbukum

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

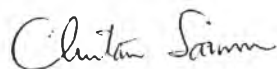
I28373935

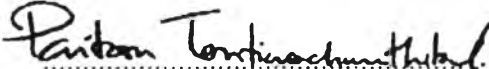
Thesis Title: Polyethyleneimine Loading into High Internal Phase Emulsion Polymer for CO₂ Adsorption: Synthesis and Characterization of the PolyHIPE
By: Pacharakhorn Dejburum
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul

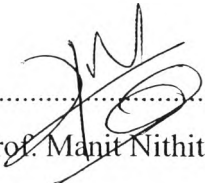
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

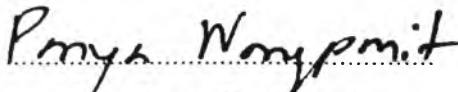

.....College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


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


.....
(Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul)


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


.....
(Dr. Panya Wongpanit)

ABSTRACT

5373011063: Petroleum Technology Program

Pacharakhorn Dejburum: Polyethyleneimine Loading into High Internal Phase Emulsion Polymer for CO₂ Adsorption

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan and Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul, 64 pp.

Keywords: PolyHIPE/ Polyethyleneimine/ Divinylbenzene/ Vinyl benzyl chloride

The research aim was to synthesis new type of adsorbent for CO₂ adsorption. Polymer obtained from high internal phase emulsion or “polyHIPE” is focused because it contains many advantages i.e. very high surface area and flexible facilitating a design needed. The polyHIPE was synthesis from divinylbenzene (DVB) and vinyl benzyl chloride (VBC). Polyethyleneimine (PEI) is one of the polymers containing amine functional group in the structure that can be used to capture CO₂. However, most PEI adsorbents have been prepared by impregnation into porous material, which PEI can plug the pore. Furthermore, interaction between PEI and the adsorbent surface is low, so PEI can be loss during being regenerated. In this study, PEI was added directly into polyHIPE during polymerization reaction to gain advantages, such as maintain high surface area and effective amine functional group of PEI. For the effects of monomer ratio, the appearance of each ratio is the same which are white porous solid, brittle and chalky. The surface area of the polyHIPE will be increased when the amount of DVB was increased. The monomer ratio providing the highest surface area was 100% DVB which was 303.0 m²/g. When 10 wt% PEI was loaded into the polyHIPE the color of polyHIPE was pale yellow. At monomer ratio 100/0, there was only 0.11 wt% of PEI. When the ratios of VBC were increased from 10% to 50%, percent of PEI loading in the polyHIPE was increased up to 1.7 wt% but the percent of PEI in polyHIPE almost constant probably because 10 wt% PEI reacted completely with 1.26% VBC. In addition, when percent of PEI in prepared solution was increased, percent of PEI in polyHIPE (monomer ratio 60/40) was increased, the highest percent of PEI in polyHIPE was 2.57 wt%.

บทคัดย่อ

พชรกร เชนบูรณย์ : การเติมพอลิเอทีลีนอิมินลงในพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างรูพรุนสูงสำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Polyethyleneimine Loading into High Internal Phase Emulsion Polymer for CO₂ Adsorption) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร. จินตนา สายวรรณ และ ศ.ดร.ไพฑูรย์ ตันติเวชวุฒิกุล, 64 หน้า

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์วัสดุชนิดใหม่สำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างรูพรุนสูง (polyHIPE) โดยใช้ มอนอเมอร์คือ divinylbenzene (DVB) และ vinyl benzyl chloride (VBC) ถูกเลือกมาใช้ในงานวิจัยนี้ เนื่องจากวัสดุนี้มีข้อดีหลายด้าน เช่น มีพื้นที่ผิวสูงมาก พอลิเอทีลีนอิมิน (PEI) เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอมีนอยู่ในโครงสร้างที่สามารถนำไปใช้สำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ ในงานวิจัยนี้ PEI ถูกเติมเข้าไปใน polyHIPE โดยตรง ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน เพื่อจะได้ใช้ข้อดีทั้งสองอย่างคือ พื้นที่ผิวที่สูง และหมู่เอมีนใน PEI สำหรับผลของอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ ลักษณะภายนอกของ polyHIPE ในแต่ละอัตราส่วนจะคล้ายกันคือ เป็นของแข็งสีขาว เปราะ และมีลักษณะคล้ายซอล์ก พื้นที่ผิวของ polyHIPE จะเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนของ DVB มีมากขึ้น และอัตราส่วนที่มีพื้นที่ผิวสูงที่สุดก็คือ 100% DVB โดยมีพื้นที่ผิว 303.0 ตารางเมตร/กรัม เมื่อ PEI ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ถูกเติมเข้าไปใน polyHIPE สีของ polyHIPE จะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน ที่อัตราส่วนมอนอเมอร์ 100% DVB จะมี PEI ติดอยู่ใน polyHIPE แค่ 0.11 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่เมื่ออัตราส่วนของ VBC เพิ่มขึ้นจาก 10 เปอร์เซ็นต์เป็น 50 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณของ PEI ที่เติมเข้าไปได้ก็จะเพิ่มขึ้นมาเป็น 1.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ประมาณที่เติมเข้าไปได้ก็แทบจะคงที่แม้ว่า VBC จะเพิ่มขึ้นเพราะว่า PEI ปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะทำปฏิกิริยาพอดีกับ VBC 1.26 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PEI เพิ่มมากขึ้น ปริมาณ PEI ที่สามารถเติมเข้าไปใน polyHIPE ได้ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย โดยที่อัตราส่วนของ DVB/VBC เป็น 60/40 ความเข้มข้นของสารละลาย PEI ที่ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณ PEI ติดอยู่ใน polyHIPE สูงสุดคือ 2.57 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

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, my advisor, for providing invaluable knowledge, creative comments, untouchable experience in guiding research, and kind support throughout this research work.

I would like to thank Asst. Prof. Manit Nithitanakul and Dr. Panya Wongpanit for serving my thesis committees. Their suggestions and comments are very beneficial for me and this work.

This thesis work was funded 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	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND	2
2.1 A Review of Carbon Dioxide Emission	2
2.1.1 Post-Combustion Capture	2
2.1.2 Oxy-Fuel Combustion	3
2.1.3 Pre-Combustion Capture	3
2.2 Post-Combustion Capture	6
2.2.1 Absorption	7
2.2.2 Adsorption	8
2.2.3 Cryogenic	8
2.2.4 Membrane	9
2.3 Adsorption Process	12
2.3.1 Adsorbent	12
2.3.2 Types of Desorption	13
2.4 Literature Review	17
2.4.1 Polymer from High Internal Phase Emulsion (HIPE)	17
2.4.1.1 Polymerization	18

CHAPTER	PAGE
2.4.1.2 Factors Affecting PolyHIPE Formation	20
2.4.1.3 Applications of PolyHIPEs	23
2.4.2 Polyethyleneimine (PEI)	24
III METHODOLOGY	29
3.1 Materials and Equipment	29
3.1.1 Equipments	29
3.1.2 Chemicals	29
3.2 Preparation of PolyHIPEs	29
3.2.1 Effect of Monomer Ratio on PolyHIPEs	30
3.2.2 Effect of PEI Loading on PolyHIPEs	31
3.3 Characterization	31
3.3.1 Surface Morphology of PolyHIPEs	31
3.3.2 Measurement of Surface Area of PolyHIPEs	32
3.3.3 Analysis of Functional Groups of PolyHIPEs	32
3.3.4 Analysis of PEI Loading	32
IV RESULTS AND DISCUSSION	33
4.1 Preparation of PolyHIPEs	33
4.1.1 Effect of Monomer Ratio on PolyHIPEs Properties	33
4.1.2 Effect of PEI Loading on PolyHIPEs Properties	41
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	43
5.1 Conclusions	43
5.2 Recommendations	44
5.2.1 Suggestions for CO ₂ Adsorption	44
5.2.2 Suggestions for the PolyHIPE Preparation	44

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	45
APPENDICES	50
Appendix A Chemical Properties	50
Appendix B PolyHIPEs Preparation	51
Appendix C Example of Calculation	53
Appendix D FTIR Wavenumber	59
CURRICULUM VITAE	60

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Compare the advantages and disadvantages of each capturing	5
2.2	Compare the advantages and disadvantages of each post combustion process	11
2.3	Typical applications of commercial adsorbents	14
2.4	Compare the advantages and disadvantages of each regeneration methods	16
2.5	Summary some of porous materials loaded with PEI	27
4.1	Surface area of polyHIPEs at different monomer ratio	34
4.2	UV- VIS results of PEI in polyHIPEs	40
4.3	UV-VIS results	41
4.4	BET results	42

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Post-combustion capture.	2
2.2	Oxy-fuel combustion.	2
2.3	Pre-combustion capture.	3
2.4	Technology options for CO ₂ separation.	6
2.5	Schematic diagram of the cryogenic carbon capture (CCC) process.	9
2.6	Schematic of membrane gas separation.	10
2.7	Scanning electron micrograph (SEM) of poly(styrene/DVB) polyHIPE.	17
2.8	Schematic representation of the micelle nucleation model.	19
2.9	Structures of the surfactants used.	21
2.10	Structures of the porogen.	22
2.11	PEI structure.	25
3.1	Methodology flow diagram.	30
4.1	SEMs of polyHIPE without PEI loading and different DVB/CBV ratio.	33
4.2	SEMs with 3k magnification of polyHIPE with 10 wt% PEI.	36
4.3	SEMs with 10k magnification of polyHIPE with 10 wt% PEI.	37
4.4	FTIR spectra of solid samples prepared by KBr pellets.	38
4.5	FTIR spectra of solid samples in KBr pellets	39
4.6	UV-VIS spectra.	39
4.7	Calibration curve of salicylaldehyde concentration measured by UV-VIS spectrophotometer at wavelength 255 nm.	40
4.8	SEMs with 3k magnification of polyHIPE with DVB/VBC ratio 60/40 and with different percent of PEI loading.	42