

**ADSORPTION OF TOXIC GASES  
FROM GASIFICATION PROCESS BY POLY(HIPEs)**



Piyada Pannak

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

2009

522044

**Thesis Title:** Adsorption of Toxic Gases from Gasification Process by PolyHIPEs  
**By:** Piyada Pannak  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Manit Nithitanakul  
Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan  
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)

  
.....  
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

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

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

  
.....  
(Dr. Harittapak Kiratisaevae)

## ABSTRACT

5072013063: Polymer Science Program

Piyada Pannak: Adsorption of Toxic Gases from Gasification  
Process by polyHIPEs.

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

Rathanawan Magaraphan, and Asst. Prof. Pomthong Malakul 75 pp.

Keywords: Poly(DVB)HIPEs/ Mixed surfactants/ Acid-treated clay/  
Poly(DVB)HIPE nanocomposites/ CO<sub>2</sub> gas adsorption

Poly(DVB)HIPEs prepared with a porogenic solvent (toluene) and 2 types of mixed surfactants (SPAN80, DDBSS, and CTAB; 6.3, 0.4, and 0.3 wt% (S80DCI) and 9.5, 0.3, and 0.2 wt% (S80DCII)). The producing poly(DVB)HIPEs exhibit surface areas up to 550 m<sup>2</sup>/g. Due to their poor mechanical properties, 1, 3, 5, 10 and 15 wt% of acid-treated clay were added into the monomer phase of poly(DVB)HIPE to improve the mechanical properties and increase the adsorptive capacity of resulting materials. The resulting materials were characterized by SEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, TG/DTA, and compression test.

Surface areas of S80DCI decreased from 550 to 251 m<sup>2</sup>/g. The compressive modulus of the obtained poly(DVB)HIPEs increased from 2.59 to 3.50 MPa with 0 to 5 wt% acid-treated clay content, and decreased to 2.07 MPa when the acid-treated clay content was 15 wt%.

Surface areas of S80DCII with 0 to 10 wt% added acid-treated clay increased from 198 to 523 m<sup>2</sup>/g. The compressive modulus increased from 2.61 to 3.00 MPa with 0 to 5 wt% acid-treated clay content. The surface area and compressive modulus were decreased to 346 m<sup>2</sup>/g and 1.99 MPa, respectively, when the amount of added acid-treated clay content was 15 wt%.

CO<sub>2</sub> adsorption tests were carried out on the obtained poly(DVB)HIPE and it was found that CO<sub>2</sub> adsorption was between 2.43 and 18.2 mmol/g. The highest adsorption was obtained from S80DCI with 1 wt% acid-treated clay.

## บทคัดย่อ

ปิยะดา ปานนาค : การดูดซับก๊าซพิษจากเตาเผาขยะด้วยวัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูง (Adsorption of Toxic Gases from Gasification Process by polyHIPES) อ. ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มานิตย์ นิธิชนากุล รองศาสตราจารย์ ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปมทอง มาลากุล 75 หน้า

วัสดุพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างพรุนสูง เตรียมจากสารละลายพอลิเอทิลีน (โพลีเอทิลีน) และสารลดแรงตึงผิวหลายชนิดสองสูตรผสม (สูตรผสมแรก ประกอบด้วยสเปน 80, คีดีบีเอสเอส และซีแทบ ในอัตราส่วน 6.3, 0.4 และ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ สูตรผสมสอง ประกอบด้วยสเปน 80, คีดีบีเอสเอส และซีแทบ ในอัตราส่วน 9.5, 0.3 และ 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) พอลิ(ไดไวนิลเบนซิล)อีพทีที่มีพื้นที่ผิวมากถึง 550 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เนื่องจากโครงสร้างที่ไม่แข็งแรงจึงผสมพอลิ(ไดไวนิลเบนซิล)อีพทีกับอนุภาคแร่ดินเหนียวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพโดยนำไปต้มด้วยกรด โดยเพิ่มแร่ดินเหนียวในอัตราส่วน 1, 3, 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อปรับปรุงความแข็งแรงของโครงสร้างและเพิ่มความสามารถในการดูดซับก๊าซพิษ

จากการศึกษาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของสูตรผสมแรกพบว่าพอลิ(ไดไวนิลเบนซิล)อีพทีที่มีพื้นที่ผิวลดลงจาก 550 ถึง 251 เมตร<sup>2</sup>/กรัม และจากการศึกษาความแข็งแรงของโครงสร้างโดยการทดสอบความสามารถในการทนต่อแรงกดพบว่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นจาก 2.59 ถึง 3.50 เมกะปาสคาลเมื่อเพิ่มแร่ดินเหนียวจนถึงอัตราส่วน 5 เปอร์เซ็นต์ และลดลงถึง 2.07 เมกะปาสคาลเมื่อเพิ่มแร่ดินเหนียวจนถึงอัตราส่วน 15 เปอร์เซ็นต์

จากการศึกษาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิคการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของสูตรผสมสองพบว่าพอลิ(ไดไวนิลเบนซิล)อีพทีที่มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก 198 ถึง 523 เมตร<sup>2</sup>/กรัม เมื่อเพิ่มแร่ดินเหนียวจนถึงอัตราส่วน 10 เปอร์เซ็นต์ และจากการศึกษาความแข็งแรงของโครงสร้างโดยการทดสอบความสามารถในการทนต่อแรงกดพบว่าโมดูลัสเพิ่มขึ้นจาก 2.61 ถึง 3.00 เมกะปาสคาล เมื่อเพิ่มแร่ดินเหนียวจนถึงอัตราส่วน 5 เปอร์เซ็นต์ พื้นที่ผิวและโมดูลัสลดลงถึง 346 เมตร<sup>2</sup>/กรัม และ 1.99 เมกะปาสคาลเมื่อเพิ่มแร่ดินเหนียวจนถึงอัตราส่วน 15 เปอร์เซ็นต์

จากการทดสอบการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยพอลิ(ไดไวนิลเบนซิล)อีพทีพบว่าอยู่ระหว่าง 2.43 ถึง 18.2 มิลลิโมลต่อกรัม โดยที่สูตรผสมแรกกับอนุภาคแร่ดินเหนียวในอัตราส่วน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีความสามารถในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มากที่สุด

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

She wishes to thank her thesis committee Assistant Professor Hathaikarn Manuspiya and Dr. Harittapak Kiratisaevee 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 her at PPC, the college staff who willingly gave support and encouragement

She is grateful for the scholarship from the Petroleum and Petrochemical College; Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit; the Center for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials; and Ratchadapisake Sompote, Chulalongkorn University.

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, and special thank to METTLER-TOLEDO (Thailand) Co., Ltd for providing TGA/SDTA 851e instrument.

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

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

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
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

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>11</b>
3.1 Materials	11
3.1.1 Monomer	11
3.1.2 Solvents	11
3.1.3 Surfactants	11
3.1.4 Clay Minerals	11
3.1.5 Initiator	11
3.1.6 Stabilizer	11
3.2 Equipment	11
3.2.1 X-ray Diffractometer (XRD)	11
3.2.2 Surface Area Analyzer (SAA)	12
3.2.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	12
3.2.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)	12

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.5 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	12
3.2.6 Scanning Electron Microscope (SEM)	12
3.2.7 X-ray Fluorescence (XRF)	13
3.2.8 Transmission Electron Microscope (TEM)	13
3.2.9 Universal Testing Machine (LLOYD)	13
3.2.10 CO <sub>2</sub> Gas Adsorption	13
3.3 Methodology	14
3.3.1 Preparation of acid-treated clay	14
3.3.2 Preparation of poly(DVB)HIPEs filled with acid-treated clay	14
3.3.3 Characteristics of acid-treated clay and poly(DVB)HIPEs filled with acid-treated clay	14
 <b>IV ADSORPTION OF TOXIC GASES FROM GASIFICATION PROCESS BY POLY(HIPEs)</b>	
4.1 Abstract	16
4.2 Introduction	17
4.3 Experimental	18
4.4 Results and Discussion	22
4.5 Conclusions	41
4.6 References	42
 <b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	 44
 <b>REFERENCES</b>	 45

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	49
<b>Appendix A</b> Types of Adsorption Isotherm and Hysteresis Loop	49
<b>Appendix B</b> Supplementary Results	50
<b>CURRICULUM VITAE</b>	75



## LIST OF TABLES

<b>TABLES</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Surface areas of BTN before and after treated with HCl solutions	22
4.2	Chemical compositions of BTN, 3N HCl treated BTN, organo BTN, and organo 3N HCl treated BTN. (oct: cations in octahedral position: Al, Mg, Fe and Ti)	23
4.3	Surface areas, cumulative pore volumes, and average pore diameters of S80DCI filled with different amount of acid-treated clay content (wt%)	26
4.4	Surface areas, cumulative pore volumes, and average pore diameters of S80DCII filled with different acid-treated clay content (wt%)	28
4.5	Thermal decomposition temperature ( $T_d$ ) and residue yield (%) of S80DCI and S80DCII filled with different amount of acid-treated clay content (wt%)	33
4.6	Compressive modulus (MPa) and Compressive strength of S80DCI and S80DCII filled with different amount of acid-treated clay content (wt%)	36
4.7	CO <sub>2</sub> gas adsorption capacity (mmol/g) of S80DCI and S80DCII filled with different amount of acid-treated clay content (wt%)	39
4.8	CO <sub>2</sub> gas adsorption capacity (mmol/g) of S80DCI filled with organo clay and acid-treated clay (wt%)	40

## LIST OF FIGURES

FIGURES		PAGE
<b>CHAPTER II</b>		
2.1	SEM of PolyHIPE	3
2.2	SEM of polyHIPE prepared with porogens	4
2.3	Structure of montmorillonite	7
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	FTIR spectra of (a) BTN, (b) organo BTN, and (c) organo acid-treated BTN	23
4.2	XRD pattern of (a) BTN, (b) organo BTN, and (c) organo acid-treated BTN	24
4.3	SEM micrographs of S80DCI filled with different acid-treated clay content (wt%); (a) 0; (b) 1; (c) 3; (d) 5; (e) 10; and (f) 15	25
4.4	Volume adsorbed for S80DCI filled with different acid-treated clay content (wt%)	26
4.5	SEM micrographs of S80DCII filled with different acid-treated clay content (wt%); (a) 0; (b) 1; (c) 3; (d) 5; (e) 10; and (f) 15	27
4.6	Volume adsorbed for S80DCII filled with different acid-treated clay content (wt%)	29
4.7	SEM-EDX(Si) micrographs of S80DCII filled with different acid-treated clay content (wt%): (a) 1%; (b) 3%; (c) 5%; (d) 10%; (e) 15%.	29
4.8	Typical example of N <sub>2</sub> sorption isotherm for poly(DVB)HIPE samples in Table 4.3 and Table 4.4	30

<b>FIGURES</b>		<b>PAGE</b>
4.9	TGA thermograms of (a) S80DCI, and (b) S80DCII	31
4.10	DTG curves of (a) S80DCI, and (b) S80DCII	32
4.11	DSC thermograms of a) neat poly(DVB)HIPE b) poly(DVB)HIPE nanocomposite	34
4.12	Compressive stress–Extension curves of (a) S80DCI, and (b) S80DCII	35
4.13	High-resolution TEM images of poly(DVB)HIPE nanocomposite	38
4.14	CO <sub>2</sub> gas adsorption capacity with the surface area of S80DCI	41