

**POLYBENZOXAZINE-BASED MEMBRANE FOR ETHANOL–WATER  
SEPERATION VIA PERVAPORATION**



Patcharee Homyen

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

2012

I 28374204

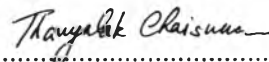
**Thesis Title:** Polybenzoxazine-based Membrane for Ethanol–Water  
Seperation via Pervaporation  
**By:** Patcharee Homyen  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan  
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

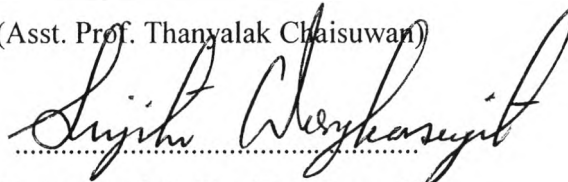
---

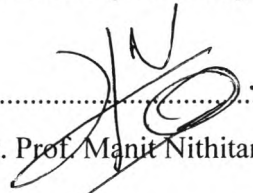
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

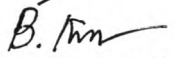
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

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

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

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

  
.....  
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

## ABSTRACT

5372017063 Polymer Science Program  
Patcharee Homyen: Polybenzoxazine-based Membrane for  
Ethanol–Water Separation via Pervaporation  
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof.  
Sujitra Wongkasemjit 68 pp.  
Keywords: Cardanol/ Polybenzoxazine/ NaA zeolite/ Ethanol-Water separation/  
Pervaporation

Nowadays, alternative renewable energy has become an attractive choice of fuel due to increasing in price of fuel, serious shortage of fossil resources and environmental concern. One of the most common renewable biofuels today is bioethanol (gasohol). Generally, ethanol used in gasohol is derived from the distillation process that requires high energy consumption and high operating cost. Therefore, other techniques are preferred in order to reduce the gasohol production cost. Pervaporation (PV) is especially attractive technique due to its higher separation efficiency and potential savings in capital and energy consumption. In this work, cardanol-modified polybenzoxazine (PBZ) membrane has been successfully prepared by mixing cardanol into benzoxazine prepolymer to prevent membrane swelling during ethanol-water separation. The maximum cardanol content was 5 wt% because at higher concentrations, cardanol could not mix homogeneously with the benzoxazine precursor. The total permeation flux of this membrane with a 200  $\mu\text{m}$  thickness was 0.33  $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$  and the separation factor was higher than 10,000 when 50 wt% of ethanol was used as a feed. Additionally, an increase in permeation flux was achieved by adding NaA into the system since more water could pass through the membrane due to the porosity of the membranes increased as increasing NaA contents. However, the separation factor was not affected. When NaA was incorporated (up to 5 wt%), the total permeation flux was increased to 0.98  $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ , while the separation factor was still higher than 10,000.

## บทคัดย่อ

พัชรี หอมเย็น : เยื่อเลือกผ่านคอมพอลิโทลิเบนซอกซาซีนเพื่อใช้ในกระบวนการแยกเอทานอล-น้ำผ่านเทคนิคเพอเวปเพอเรชัน (Polybenzoxazine-based Membrane for Ethanol-Water Separation via Pervaporation) อ.ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธัญญลักษณ์ นายสุวรรณ และ รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 68 หน้า

ในปัจจุบันพลังงานทดแทนได้รับความสนใจมากขึ้นเนื่องจากราคาที่แพงขึ้นของเชื้อเพลิงและการลดลงของทรัพยากรธรรมชาติ ก๊าซโซฮออลล์ถือเป็นพลังงานทดแทนที่ได้รับความสนใจมากที่สุด โดยทั่วไปเอทานอลที่ใช้ในกระบวนการผลิตก๊าซโซฮออลล์ได้มาจากกระบวนการกลั่นแต่กระบวนการดังกล่าวใช้ต้นทุนในการดำเนินการสูง ดังนั้นเทคนิคใหม่จึงถูกนำมาใช้เพื่อลดต้นทุนในการผลิตก๊าซโซฮออลล์ ซึ่งเทคนิคใหม่ที่ถูกนำมาใช้คือเพอเวปเพอเรชัน โดยเทคนิคนี้ควรใช้เยื่อเลือกผ่านที่มีความจำเพาะในการเลือกผ่านและความสามารถในการแพร่ผ่านสูง ในงานวิจัยนี้ โพลีเบนซอกซาซีนเป็นโพลิเมอร์ที่ถูกนำมาใช้เป็นเยื่อเลือกผ่าน แต่เยื่อเลือกผ่านดังกล่าวมีข้อจำกัดในการใช้งานที่ความเข้มข้นของเอทานอลสูงเนื่องจากการบวมตัวของเยื่อเลือกผ่าน การแก้ไขปัญหาดังกล่าวในงานวิจัยนี้ทำโดยการผสมคาร์บอนอลลงในเบนซอกซาซีน จากการทดลองพบว่าปริมาณคาร์บอนอลที่สามารถผสมลงในเบนซอกซาซีนมากที่สุดคือ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงจะเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างคาร์บอนอลและเบนซอกซาซีน เมื่อทำการทดสอบประสิทธิภาพในการแยกระหว่างเอทานอลกับน้ำด้วยเยื่อเลือกผ่านดังกล่าวที่ความเข้มข้นของเอทานอลขาเข้าเท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์พบว่ามีความฟลักซ์เท่ากับ 0.33 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง และค่าการแยกสูงกว่า 10,000 นอกจากนี้การปรับปรุงค่าฟลักซ์สามารถทำได้โดยการผสมซีโอไลต์ลงในระบบเพื่อเพิ่มพื้นที่ในการผ่านของน้ำโดยไม่รบกวนค่าการแยกเพราะรูพรุนของซีโอไลต์มีขนาดมากกว่าน้ำแต่น้อยกว่าเอทานอลจึงยอมให้เฉพาะน้ำผ่านเท่านั้น โดยเมื่อใช้เยื่อเลือกผ่าน โพลีเบนซอกซาซีนที่ปรับปรุงด้วยคาร์บอนอลและเติมด้วยซีโอไลต์พบว่าค่าฟลักซ์มีค่าเท่ากับ 0.98 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมงและค่าการแยกเท่ากับ 10,000

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express special thanks to my advisor and co-advisor, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, who gave the continuous support, suggestion, recommendation, and encouragement throughout the course of this research. In addition, I wish to thank Asst. Prof. Manit Nithitanakul and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr for kindly serving on my thesis committee. Furthermore, I would like to thank you all of Thanyalak's and Sujitra's group members for their kindness, cheerfulness, suggestions, encouragement, friendship and all the good memories. I had the most enjoyable time working with all of them. And, I would like to thank all Professors for their invaluable knowledge and all staffs for their assistances at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical, and Materials Technology, Thailand.

Finally, I would like to give a special thanks to my family, who gave their true love, encouragement, financial support during my study and understanding through my whole life

## 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	viii
List of Figures	x
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>20</b>
3.1 Materials	20
3.2 Equipment	20
3.3 Methodology	22
3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Precursors	22
3.3.2 Preparation of Cardanol-modified Polybenzoxazine Membrane	22
3.3.3 Preparation of Zeolite-filled Cardanol-modified Polybenzoxazine Membrane	23
3.3.4 Characteristics of Prepared Membranes	23
3.3.5 Swelling and Sorption Behavios Study	24
3.3.6 Pervaporation System	24

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV POLYBENZOXAZINE BASED MEMBRANE FOR ETHANOL—WATER SEPERATION VIA PERVAPORATION</b>	<b>27</b>
4.1 Abstract	27
4.2 Introduction	28
4.3 Experimental	29
4.3.1 Materials	29
4.3.2 Equipment	29
4.3.3 Methodology	30
4.4 Results and Discussion	33
4.4.1 Polybenzoxazine Membrane Characterizations	33
4.4.2 Characterization of Cardanol-modified Polybenzoxazine Membrane	36
4.4.3 Characterization of Zeolite-filled Cardanol-modified Polybenzoxazine Membrane	46
4.4.4 Ethanol-Water Separation via Pervaporation	51
4.5 Conclusions	54
4.6 Acknowledgements	54
4.7 References	54
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>57</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>58</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>62</b>
<b>Appendix A</b> Degree of Swelling of Membranes	62
<b>Appendix B</b> Pervaporation Study	66
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>68</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
4.1	Tensile modulus, tensile strength, and elongation at break values of polybenzoxazine and cardanol-modified polybenzoxazine	46
A1	Degree of swelling of cardanol modified polybenzoxazine membrane with five different cardanol contents in water at 25 °C	62
A2	Degree of swelling of cardanol modified polybenzoxazine membrane with five different cardanol contents in ethanol at 25 °C	63
A3	Degree of swelling of cardanol modified polybenzoxazine membrane with five different cardanol contents in ethanol:water (10:90) at 25 °C	63
A4	Degree of swelling of zeolite-filled cardanol-modified polybenzoxazine membrane with three different zeolite contents in water at 25 °C	64
A5	Degree of swelling of zeolite-filled cardanol-modified polybenzoxazine membrane with three different zeolite contents in ethanol at 25 °C	64
A6	Degree of swelling of zeolite-filled cardanol-modified polybenzoxazine membrane with three different zeolite contents in ethanol:water (50:50) at 25 °C	65
B1	Effect of ethanol concentrations on permeation flux and separation factor of 5 wt% cardanol-modified PBZ membrane	66



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
B2	Effect of zeolite contents incorporate to cardanol modified PBZ membrane on permeation flux and separation factor of 5 wt% cardanol-modified PBZ membrane	67

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The production concepts for bioethanol from different feedstock benzoxazine monomer.	4
2.2 Curing reaction of benzoxazine monomer to polybenzoxazine.	7
2.3 Synthesis of 3, 4-dihydro-2H-1, 3-benzoxazines.	8
2.4 Structure of Tri-unsaturated cardanol.	9
2.5 Synthesis of cardanol based benzoxazine monomer and its conversion to polybenzoxazine.	10
2.6 Structure of co-cured resins between Bz-A and Bz-C.	11
2.7 A possible reaction between BA-a and CNSL.	12
2.8 Structure of NaA zeolite.	13
2.9 Simplified Pervaporation Process.	17
3.1 The synthesis of polybenzoxazine precursor.	22
3.2 Experimental set up for pervaporation apparatus.	25
4.1 Experimental set up for pervaporation apparatus.	32
4.2 <sup>1</sup> H NMR spectra of polybenzoxazine precursors.	34
4.3 Appearance of polybenzoxazine membrane.	35
4.4 SEM micrograph of polybenzoxazine membrane.	35
4.5 FTIR spectra of polybenzoxazine membrane.	36
4.6 Appearance of cardanol-modified polybenzoxazine membrane.	37
4.7 Swelling degrees of cardanol-modified polybenzoxazine with (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, and 10 wt% of cardanol in water.	38

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.8	Swelling degrees of cardanol-modified polybenzoxazine with (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, and 10 wt% of cardanol in ethanol.	38
4.9	Swelling degrees of cardanol-modified polybenzoxazine with (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, and 10 wt% of cardanol in ethanol-water mixture.	39
4.10	ATR-IR spectra of the cardanol-modified polybenzoxazine membrane immersed in the ethanol – water mixtures and the characteristic peaks of ethanol.	40
4.11	ATR-IR spectra of the cardanol-modified polybenzoxazine membrane immersed in the ethanol – water mixtures and the characteristic peaks of water.	41
4.12	SEM surface image of cardanol-modified polybenzoxazine membrane with (a) 5, and (b) 10 wt% of cardanol.	42
4.13	DSC Thermogram of fully-cured of polybenzoxazine membrane (a) and cardanol-modified polybenzoxazine membrane (b).	43
4.14	DSC Thermogram of partially-cured of polybenzoxazine membrane (a) and cardanol-modified polybenzoxazine membrane (b).	43
4.15	TGA Thermogram of fully-cured polybenzoxazine membrane (a) and fully-cured cardanol-modified polybenzoxazine membrane (b).	45
4.16	Appearance of zeolite-filled cardanol-modified polybenzoxazine membrane.	47
4.17	XRD crystallogram of NaA zeolite.	47

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.18	Swelling degrees of cardanol-modified polybenzoxazine membranes with and without zeolite: (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5, and (e) 10 wt% in water.	49
4.19	Swelling degrees of cardanol-modified polybenzoxazine membranes with and without zeolite: (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5, and (e) 10 wt% in ethanol.	49
4.20	Swelling degrees of cardanol-modified polybenzoxazine membranes with and without zeolite: (a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5, and (e) 10 wt% in ethanol-water mixture.	50
4.21	Cross-section SEM image of zeolite filled cardanol-modified polybenzoxazine with (a) 1, (b) 3, (c) 5, and (d) 10 wt% of NaA zeolite loading.	51
4.22	Permeation flux and separation factor of the cardanol-modified polybenzoxazine membrane as a function of ethanol in feed (wt%).	52
4.23	Permeation flux and separation factor of the zeolite-filled cardanol-modified polybenzoxazine membrane as a function of zeolite content (wt%).	53