DEVELOPMENT OF POLYBENZOXAZINE MEMBRANES ON α-Al_2O_3 SUPPORT FOR ETHANOL-WATER SEPARATION VIA PERVAPORATION TECHNIQUE

Chonlada Choedchun

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

I28370 34X

Thesis Title:	Development of Polybenzoxazine Membranes on α-Al_2O_3 Support for Ethanol-Water Separation via Pervaporation Technique
By:	Chonlada Choedchun
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
	Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan

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. Sujitra Wongkasemjit)

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

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

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

370023

ABSTRACT

5572002063: Polymer Science Program

Chonlada Choedchun: Development of Polybenzoxazine Membranes on α-Al_2O_3 Support for Ethanol-Water Separation via Pervaporation Technique

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Assist. Prof. Thanyalak Chaisuwan 49 pp.

Keywords: Polybenzoxazine/ Ethanol-Water separation/ Pervaporation

Bioethanol is one of the candidates to replace fossil fuels. Currently, one way to reduce the use of fossil fuels is to utilize a mixture of gasoline with ethanol (gasohol). Bioethanol is an alcohol produced from agricultural feedstocks by fermentation process. Traditionally, distillation was used to increase the purity of bioethanol. However, distillation presents some concerns in regards to environment, health, cost, and azeotropic mixture. Membrane technique is one of the attractive processes for separation. Polybenzoxazine (PBZ) membrane was evaluated for ethanol-water separation. Highly crosslink α-Al_2O_3 supporting PBZ membranes were successfully synthesized from bisphenol-A (BPA), formaldehyde, and two different types of multifunctionalamines: diethylenetriamine (deta), and tetraethylenepentamine (tepa). The developed membranes have a thin crosslinked polymeric selective layer over a porous ceramic support to increase mechanical strength of the membrane. Pervaporation technique was done to find separation performance under recycle-continuous mode of ethanol-water separation. It was found that the optimum poly(BA-deta) and poly(BA-tepa) concentration for the preparation of the the α-Al_2O_3 supporting PBZ membranes was 40 wt% and 25 wt%, respectively. The dipping cycles of poly(BA-deta) and poly(BA-tepa) was found to be 2, the membranes thickness was 12.40 and 12.34 μm, giving the total permeation flux of 17.77 and 25.90 g/m^2h, respectively. The separation factor of both membranes was higher than 10,000. The synthesized membranes had excellent separation ability at both low and high ethanol concentration (10–90%) in pervaporation process.

บทคัดย่อ

ชลดา เชิดฉันท์ : การปรับปรุงเยื่อเลือกผ่านโพลีเบนซอกซาซีนบนตัวรองรับแอลฟ่า-อะลูมินา เพื่อใช้ในกระบวนการแยกสารผสม เอทานอล-น้ำ โดยใช้เทคนิคเพอเวปพอเรชัน (Development of Polybenzoxazine Membranes on α-Al_2O_3 Support for Ethanol-Water Separation via Pervaporation Technique) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์-เกษมจิตต์ และ ผศ.ดร. ธัญลักษณ์ ฉายสุวรรณ์ 49 หน้า

ปัจจุบันนี้แหล่งพลังงานธรรมชาติจากเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์มีปริมาณลดลงมากอีกทั้งมีราคาที่สูงขึ้น จึงมีการมองหาแหล่งพลังงานทดแทน ไบโอเอทานอลเป็นพลังงานทดแทนที่ได้รับความสนใจมาก เพราะมีการนำไปผสมกับแก๊สโซลีนเพื่อผลิตเป็นแก๊สโซฮอลล์ ไบโอเอทานอลคือแอลกอฮอล์ที่ผลิตได้จากกระบวนการหมักพืชต่างๆ เช่น มัน, ข้าวโพด, หญ้า เป็นต้น หลังจากนั้นจะต้องนำมาทำให้มีความบริสุทธิ์สูงก่อนนำไปใช้งาน ซึ่งโดยทั่วไปใช้กระบวนการกลั่น แต่กระบวนการกลั่นดังกล่าวมีข้อจำกัดในด้านของสิ่งแวดล้อม,ราคา และเกิดปัญหาของสภาวะอะซีโอโทรปิค ทำให้ไม่สามารถได้ไบโอเอทานอลที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.5% ได้ เทคนิคการใช้เยื่อเลือกผ่าน โดยกระบวนการเพอเวปเพอเรชันเป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับความสนใจ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้โพลีเบนซอกซาซีนเป็นเยื่อเลือกผ่านสำหรับการแยกน้ำออกจากเอทานอล โดยมีการปรับปรุงสมบัติด้วยการเคลือบฟิล์มบางโพลีเบนซอกซาซีนที่มีโครงสร้างเป็นร่างแหบนตัวรองรับอลูมินาแบบแท่ง เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ฟิล์มบางโพลีเบนซอกซาซีนที่สังเคราะห์มาจากสารมัลติฟังชันนอลเอมีน 2 ชนิด ได้แก่ ไดเอททิลลีน, ไตรเอมีน และเตตระเอลทิลลีน-เพนตะเอมีน จากการทดลองพบว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมของของสารละลายโพลีเบนซอกซาลีนที่เตรียมจาก เอมีนทั้งสองชนิดคือ 40 และ 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้วิธีการจุ่มเคลือบ 2 รอบ ทำให้ได้เยื่อเลือกผ่านที่ได้มีความหนา 12.40 และ 12.34 ไมโครเมตรตามลำดับ จากการทดสอบประสิทธิภาพการแยกสารผสม ระหว่างเอทานอลกับน้ำในอัตราส่วนเท่ากับ 50:50 พบว่าเอมีนทั้ง สองมีค่าการแยกสูงกว่า 10,000 มีค่าฟลักซ์เท่ากับ 17.77 และ 25.90 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง ตามลำดับ นอกจากนี้เยื่อเลือกผ่านยังมีประสิทธิภาพที่สูงมากในการแยกสารผสมที่มีความเข้มข้น ของเอทานอลตั้งแต่ 10 ถึง 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ค่าการแยกสูงกว่า 10,000 ตลอดทุกช่วงความเข้มข้น

ACKNOWLEDGMENTS

This work would not have been successful without the assistance of the following fundings for financial support.

- Ratchadapisek Sompote Fund, Chulalongkorn University
- The Petroleum and Petrochemical College
- The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

Finally, I would like to take this opportunity to thank my advisors, PPC, Ph.D. students, and all my PPC friends for their helpful assistance, cheerfulness, good suggestions, and encouragement. I had the most enjoyable time working with all of them.

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
List of Schematics		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Bioethanol (Gasohol)	3
	2.2 Benzoxazine	4
	2.3 Membrane pervaporation	9
	2.4 Pervaporation of ethanol-water	12
	2.5 Modified PBZ membrane for ethanol/water separation	13
III	**EXPERIMENTAL**	16
	3.1 Materials	16
	3.2 Characterizations	16
	3.3 Methodology	
	3.3.1 Synthesis of the PBZ Precursors	16
	3.3.2 Preparation of the PBZ Membranes	17
	3.3.3 Swelling Study	17
	3.3.4 Pervaporation Study	18

CHAPTER		PAGE
IV	**Development of Polybenzoxazine Membranes on α-Al_2O_3 Support for Ethanol-Water Separation via Pervaporation Technique**	20
	4.1 Abstract	20
	4.2 Introduction	21
	4.3 Experimental	22
	4.4 Results and Discussions	25
	4.5 Conclusions	29
	4.6 Acknowledgements	30
	4.7 References	30
V	**CONCLUSIONS**	42
	REFERENCES	43
	APPENDICES	46
	Appendix A Degree of swelling of membranes	46
	Appendix B Pervaporation study	47
	CURRICULUM VITAE	48

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER IV	
4.1	Separation factor and total permeation flux of α-Al_2O_3 supporting poly(BA-deta) membranes from various conditions	39
4.2	Separation factor and total permeation flux of α-Al_2O_3 supporting poly(BA-tepa) membranes from various conditions	39
	APPENDICES	
A1	Degree of swelling of the poly(BA-deta) membranes in ethanol, water , and 50:50 ethanol-water mixtures	46
A2	Degree of swelling of the poly(BA-tepa) membranes in ethanol, water , and 50:50 ethanol-water mixtures	46
B1	Effect of feed temperatures on permeation flux of the poly(BA-deta) and poly(BA-tepa) membranes	47
B2	Effect of ethanol concentrations on permeation flux of the poly(BA-deta) membranes	47
B3	Effect of ethanol concentrations on permeation flux of the poly(BA-tepa) membranes	47

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER II

4.1 DSC thermograms of poly(BA-deta), and poly(BA-tepa) before and after curing. 33

4.2 Swelling degrees of the poly(BA-deta) and poly(BA-tepa) membranes in ethanol, water, and 50:50 ethanol-water mixtures with time. 34

4.3 Physical appearances of α-Al_2O_3 support tube, after dipping into the PBZ solution, completely coated PBZ before curing , and the cured PBZ membrane. 35

4.4 SEM images of α-Al_2O_3 support tube, and the α-Al_2O_3 supporting poly(BA-deta) membrane with 1 dipping cycle, 2 dipping cycles, and fully crosslinking. 36

4.5 Total permeation flux (a), and Arrhenius plot (b) of the α-Al_2O_3 supporting poly(BA-deta) and poly(BA-tepa) membranes in the pervaporation process as a function of the feed solution temperature. 37

4.6 Pervaporation performance of the membranes using various ethanol concentrations in the feed ethanol-water mixtures: poly(BA-deta) and poly(BA-tepa) membranes. 38

LIST OF SCHEMES

SCHEMATIC		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Acid catalyzed ring opening polymerization of 3,4-dihydro-2*H*-1,3-benzoxazine	5
2.2	Synthesis of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines	6
2.3	Synthesis of DDM-based benzoxazine monomer	7
2.4	A typical benzoxazine monomer prepared from bisphenol-A, aniline and formaldehyde	8
2.5	The network structure of the cured PBZ obtained from the thermal cure of the AB-type benzoxazine precursors	9
2.6	Schematic diagram of the pervaporation process; (a) vacuum and (b) purge gas pervaporations.	10
2.7	Schematic representation of the pervaporation transport mechanism; (a) solution-diffusion and (b) pore flow models.	12
	CHAPTER III	
3.1	Pervaporation apparatus	19
	CHAPTER IV	
4.1	Pervaporation apparatus	40
4.2	Possible structures of the poly(BA-deta) and poly(BA-tepa) precursors and the cure membranes	41