

**DEVELOPMENT OF POLYBENZOXAZINE MEMBRANES FOR
ETHANOL/WATER SEPARATION**



Ardia Boonmalert


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
2009

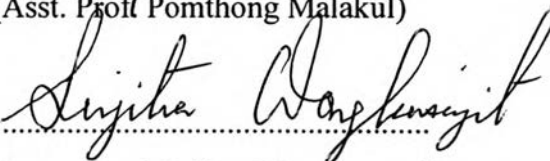
522057

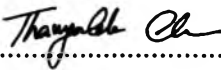
Thesis Title: Development of Polybenzoxazine Membranes for
Ethanol/Water Separation
By: Ms. Ardia Boonmalert
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Dr. Thanyalak Chaisuwan

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

Thesis Committee:


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


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


.....
(Dr. Thanyalak Chaisuwan)


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

Neeranut K.
.....
(Dr. Neeranut Kuanchertchoo)

ABSTRACT

5072001063 Polymer Science Program

Ardia Boonmalert: Development of Polybenzoxazine (PBZ)
Membranes for Ethanol/Water Separation.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Dr.

Thanyalak Chaisuwan 44 pp.

Keywords: Biomass/ Pervaporation / Azeotropic/ Polybenzoxazine

Fermentation is an attractive process for producing feedstock chemicals from renewable biomass. However, the low concentration of the fermentative products creates cost-intensive product separation. The separation of the alcohol from dilute aqueous solutions by distillation is unfavorable since the energy consumption required for purification exceeds the energy content of the alcohol recovered. In order to make the fermentation process economically attractive, a more efficient alcohol recovery process is preferred. The pervaporation (PV) technique is, especially, attractive for applications such as separation of close-boiling-point liquids or azeotropes, e.g. ethanol/water mixture, which cannot be separated by the standard distillation process; and dense membranes are usually used for the PV. In this study, polybenzoxazine (PBZ) membranes, are successfully synthesized from bisphenol-A, formaldehyde, and diamine, are effectively used in the PV system for the ethanol/water (88:12 wt%) separation. Poly(BA-hda) membrane shows the best service time. The average of the permeate flux is found around 0.008-0.01 kg/m²hr and the separation factor is increased to higher than 10,000 with the separation time. The PBZ membranes are characterized by ATR-IR and ¹H-NMR to confirm the chemical composition.

บทคัดย่อ

อาเคีย บุญมาเลิศ : การพัฒนาพอลิเบนซอกซาซีนเมมเบรนสำหรับการแยกสารละลายผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำ (Development of Polybenzoxazine (PBZ) Membranes for Ethanol/Water Separation) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ดร. รัชฎญ์ดิษณ์ ฉายสุวรรณ 44 หน้า

เนื่องจากในปัจจุบันนี้มีความต้องการพลังงานสูงขึ้นทำให้มีการพัฒนานำพลังงานทดแทนมาใช้ โดยการนำเอทานอลที่ได้จากการหมักของเสียทางเกษตรกรรมมาผสมกับน้ำมันเบนซินเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งการหมักเป็นกระบวนการที่ได้รับความสนใจในการผลิตพลังงานทดแทน แต่เอทานอลที่ได้จากการหมักนั้นมีปริมาณน้อย จึงต้องมีกระบวนการแยกเอทานอลออกจากสารละลายผสม กระบวนการแยกที่ใช้กันในปัจจุบัน คือ การกลั่น หากแต่วิธีดังกล่าวต้องใช้พลังงานสูงในการทำให้เอทานอลบริสุทธิ์ เพื่อที่จะลดค่าใช้จ่าย กระบวนการเพอเวปพอเรชันโดยใช้เมมเบรนเป็นกระบวนการที่กำลังได้รับความสนใจกันอย่างกว้างขวางในการแยกสารที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน เช่น สารละลายผสมเอทานอลกับน้ำ ซึ่งไม่สามารถแยกออกจากกันโดยวิธีการกลั่นแบบทั่วไป งานวิจัยนี้เสนอการใช้พอลิเบนซอกซาซีนเมมเบรนในการแยกสารละลายผสมเอทานอลกับน้ำในอัตราส่วน 88:12 % โดยปริมาตร ซึ่งเมมเบรนดังกล่าวสังเคราะห์มาจาก บิสฟีนอลเอ พอร์มัลดีไฮด์ และ ไดเอมีน ซึ่งจากการทดลองพบว่า พอลิเบนซอกซาซีนเมมเบรนที่สังเคราะห์มาจากเฮกซะเมทิลีน ไดเอมีนสามารถใช้ในกระบวนการเพอเวปพอเรชันได้นานที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

She is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand Fund and the Ratchadapisek Sompote Fund, Chulalongkorn University.

The author wishes to express special thanks to her advisor and co-advisors, Associate Professor Sujitra Wongkasemjit and Dr. Thanyalak Chaisuwan for her valuable suggestions, encouragement, intensive recommendation, and vital help throughout this research work. Furthermore, She would like to thank you all of the members in my research group for their kindness, cheerfulness, suggestions, encouragement and friendly assistance. She had the most enjoyable time working with all of them. Finally, she is deeply grateful to her committees for their kind suggestions, discussion and recommendations.

She appreciates all Professors for their valuable knowledge and all staffs for their assistances at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

Her thanks are also to all Sujitra'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 who gave their love, understanding, encouragement, and financial support during her studies.

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	4
III EXPERIMENTAL	15
3.1 Materials	15
3.2 Instruments	
3.3 Methodology	15
3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Precursors	15
3.3.2 Preparation of Polybenzoxazine Membranes	16
3.3.3 Characterization of Polybenzoxazine Precursors	17
3.3.3.1 Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹ H-NMR)	17
3.3.4 Polybenzoxazine Membrane Characterizations	17
3.3.4.1 Differential Scanning Calorimeter (DSC)	17
3.3.4.2 Attenuated Total Reflectance Infrared Spectrometer (ATR-IR)	17
3.3.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)	18
3.3.4.4 Thermogravimetric Analyzer (TGA)	18

CHAPTER	PAGE
3.3.5 Pervaporation System	18
3.3.6 Pervaporation Analysis	19
IV RESULTS AND DISCUSSION	21
4.1 Abstract	21
4.2 Introduction	22
4.3 Experimental	23
4.3.1 Materials	23
4.3.2 Measurements	23
4.3.3 Methodology	23
4.3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Precursors	23
4.3.3.2 Preparation of Polybenzoxazine Membranes	24
4.3.3.3 Pervaporation System	24
4.3.3.4 Pervaporation Analysis	26
4.3.3.4.1 Permeate Water Flux (J , $\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}$)	26
4.3.3.4.2 Separation Factor ($\alpha_{\text{water/ethanol}}$)	27
4.4 Results and Discussion	27
4.4.1 Characterization of Polybenzoxazine Precursors	27
4.4.2 Polybenzoxazine Membrane Characterizations	30
4.4.3 Pervaporation Analysis	33
4.4.3.1 Permeate Water Flux using Poly(BA-hda) Membrane	34
4.4.3.2 Separation Factor using Poly(BA-hda) Membrane	35
4.5 Conclusions	36
4.6 Acknowledgements	37
4.7 References	37

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	40
	REFERENCES	41
	CURRICULUM VITAE	44

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	The chemical structures of diamines	16
CHAPTER IV		
4.1	The chemical structures of diamines.	24
4.2	Heat resistance of polybenzoxazine membranes.	33

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER I		
1.1	Preparation of polybenzoxazine precursors.	2
CHAPTER II		
2.1	Synthesis of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines.	5
2.2	Synthesis of bisphenol-A and aniline based benzoxazine (B-a) monomer.	7
2.3	Synthesis of polybenzoxazine precursors.	8
2.4	Schematic diagram of the pervaporation set-up.	13
CHAPTER III		
3.1	The structure of polybenzoxazine membranes.	17
3.2	Experimental set up for the pervaporation apparatus.	19
CHAPTER IV		
4.1	The synthesis of polybenzoxazine.	25
4.2	Experimental set up for the pervaporation apparatus.	26
4.3	¹ H-NMR spectra of polybenzoxazine precursors: poly(BA-hda) (a), poly(BA-TETA) (b), and poly(BA-TEPA) (c).	29
4.4	DSC thermograms of polybenzoxazine membranes: poly(BA-hda) (a), poly(BA-TETA) (b), and poly(BA-TEPA) (c).	30
4.5	ATR-IR spectra of polybenzoxazine membranes: poly(BA-hda) (a), poly(BA-TETA) (b), and poly(BA-TEPA) (c).	31

FIGURE		PAGE
4.6	SEM micrographs of poly(BA-had), poly(BA-TETA) and poly(BA-TEPA).	31
4.7	TGA thermograms of polybenzoxazine membranes: poly(BA-hda) (a), poly(BA-TETA) (b), and poly(BA-TEPA) (c).	32
4.8	% Ethanol in retentate side of pervaporation process as a function of the operating time of poly(BA-hda) (a), poly(BA-TETA) (b), and poly(BA-TEPA) (c) membranes.	33
4.9	Permeate water flux of pervaporation process using poly(BA-hda) membrane as a function of the operating time.	35
4.10	Separation factor of the pervaporation process using poly(BA-hda) membrane as a function of the operating time.	36

ABBREVIATIONS

PBZ	Polybenzoxazine
hda	Hexamethylenediamine
TETA	Triethylenetetramine
TEPA	Tetraethylenepentamine
PV	Pervaporation
Poly(BA-hda)	Polybenzoxazine based on bisphenol-A and hexamethylenediamine
Poly(BA-TETA)	Polybenzoxazine based on bisphenol-A and triethylenetetramine
Poly(BA-TEPA)	Polybenzoxazine based on bisphenol-A and tetraethylenepentamine