

**SILVER-IMPREGNATED POLYBENZOXAZINE MEMBRANES
FOR CO₂/CH₄ GAS SEPARATION**

Bongkod Tudsaneewan


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

128310338

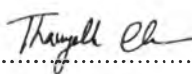
Thesis Title: Silver-impregnated Polybenzoxazine Membranes for
CO₂/CH₄ Gas Separation
By: Bongkod Tudsaneewan
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

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

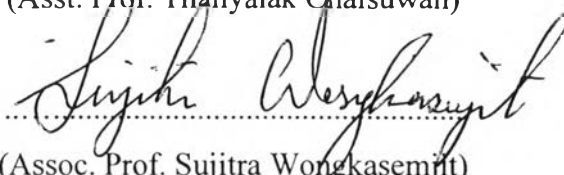


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

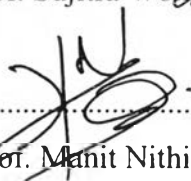
Thesis Committee:



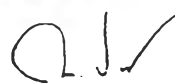
.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



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



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



.....
(Assoc. Prof. Manop Panapoy)

ABSTRACT

5572001063 : Polymer Science Program

Bongkod Tudsaneewan : Silver-Impregnated Polybenzoxazine Membranes for CO₂/CH₄ Gas Separation

Thesis Advisors : Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit 41 pp.

Keywords : Polybenzoxazine, Gas separation membrane, Silver

Carbon dioxide and methane are the major components in flue gas which generally comes from industrial processes. Carbon dioxide is the main gas that causes global warming. This work investigated the effect of silver-impregnated polybenzoxazine membrane on CO₂/CH₄ separation. Silver ions were impregnated into fully-cured polybenzoxazine to enhance the separation efficiency, since silver ions can react reversibly and selectively with CO₂ by π -complexation formation mechanism. DSC was used to observe the thermal behavior of polybenzoxazine. The silver-impregnated polybenzoxazine was characterized by FT-IR. The elemental composition on the surface was analyzed by energy dispersion of X-ray (EDX). The single gas experiments were conducted at room temperature under an absolute pressure of 24.59 psia, using the membranes with the thickness of 2 mm. The results showed that CO₂ permeability decreased when silver ions increased.

บทคัดย่อ

บงกช ทศณีนวรัตน์ : การแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้เมมเบรนที่เตรียมจากพอลิเบนซอกซาซีน (Silver-Impregnated Polybenzoxazine membranes for CO₂/CH₄ Gas Separation) อ. ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ และ รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 41 หน้า

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของซิลเวอร์ที่มีต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และมีเทน โดยใช้เมมเบรนที่เตรียมจากพอลิเบนซอกซาซีน โดยนำพอลิเบนซอกซาซีนที่ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันอย่างสมบูรณ์ แช่ลงในสารละลายซิลเวอร์ในเดรท โดยซิลเวอร์ไอออนสามารถสร้างพันธะแบบชั่วคราวกับพันธะคู่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพในการแยกแก๊สดีขึ้น คุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนทำการวิเคราะห์โดยใช้ DSC และได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเบนซอกซาซีนที่ใส่ซิลเวอร์โดยใช้เทคนิค FT-IR การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและปริมาณซิลเวอร์โดยใช้ SEM โหมด EDX การศึกษาการแพร่ผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และมีเทน แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนที่เตรียมจากพอลิเบนซอกซาซีนสามารถแยกก๊าซได้ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ในเดรทเพิ่มขึ้น ทำให้การแพร่ผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงอย่างชัดเจน ซึ่งสามารถอธิบายได้จากกลไกการทำพันธะแบบ π -complex ระหว่างซิลเวอร์ไอออนกับพันธะคู่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ACKNOWLEDGEMENTS

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

Foremost, I would like to express my sincere gratitude to my advisor Assistant Professor Thanyalak Chaisuwan and my co-advisor Associate Professor Sujitra Wongkasemjit for the continuous support of my M.S. study and research, for their patience, motivation, good suggestions and immense knowledge. Their guidance helped me in all the time of research and writing of this thesis. I could not have imagined having a better advisor and mentor for my M.S. study.

Besides my advisors, I would like to thank the rest of my thesis committee Assistant Professor Manit Nithitanakul and Associate Professor Manop Panapoy, for their encouragement, suggestions and insightful comments.

I would like to thank all of the Petroleum and Petrochemical college's professors for valuable knowledge and also to the college staff for their support.

My thanks are also to all my seniors and my friends for their helps, good suggestions, friendship and having good memories together.

Last but not least, I would like to thank my parents for giving birth to me, for educating me and supporting all of my interests and especially for their love.

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
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 2
 III EXPERIMENTAL	 14
3.1 Materials	14
3.2 Measurements	14
3.2.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	14
3.2.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	14
3.2.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	15
3.2.4 Scanning Electron Microscope (SEM)	15
3.3 Methodology	15
3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine	15
3.3.2 Silver ions impregnation	16
3.3.3 Membranes preparation	16
3.4 Gas permeability experiment	16

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	18
4.1 Abstract	18
4.2 Introduction	19
4.3 Experimental	20
4.3.1 Materials	20
4.3.2 Measurements	20
4.3.3 Methodology	22
4.4 Results and Discussion	23
4.4.1 Thermal behavior of polybenzoxazine	23
4.4.2 Chemical structure of polybenzoxazine	26
4.4.3 Silver-impregnated polybenzoxazine characterization	27
4.4.4 Morphology of polybenzoxazine	28
4.4.5 Gas permeability	29
4.4.6 Gas selectivity	30
V CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	36
REFERENCES	37
CURRICULUM VITAE	41

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Element composition of silver-impregnated polybenzoxazine	27
4.2	Amount of impregnated Ag ions in polybenzoxazine	28

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Various structures of benzoxazine molecules. (a) 3-methyl-2H, 4H-benzo[e]1,3-oxazine; (b) 1-methyl-2H,4H-benzo[d]1,3-oxazine; (c) 4-methyl-2H,3H-benzo[e]1,4-oxazine; and (d) 2H-benzo[e]1,3-oxazine.	7
2.2 Synthesis of monofunctional benzoxazine.	8
2.3 Synthesis of bisphenol A- and methylamine-based benzoxazine.	9
2.4 Synthesis of methylenedianiline (DDM)-based benzoxazine monomer (P-ddm).	9
2.5 Structures of B-a and PB-a.	10
2.6 Preparation of polybenzoxazine precursors.	11
3.1 Preparation of polybenzoxazine precursor.	15
3.2 Schematic diagram of gas permeability experiments.	16
4.1 Schematic diagram of gas permeability experiments.	21
4.2 DSC thermograms of (a) the benzoxazine precursor after drying at 80 °C (pre-cured) and (b) after heat treatment at 220 °C (fully-cured).	24
4.3 TGA thermogram of PBZ (—), 0.5M Ag-PBZ (---), 1.0M Ag-PBZ (.....).	25
4.4 FT-IR spectra of benzoxazine precursor (a) and fully-cured polybenzoxazine (b).	25
4.5 FT-IR spectra of PBZ (a), 0.5M Ag-PBZ (b) and 1.0M Ag-PBZ (c).	26
4.6 EDX spectrum of 0.5M Ag-PBZ (a), 1.0M Ag-PBZ (b).	28
4.7 SEM micrographs of PBZ with 2,000X (a) and 10,000X (b), 0.5M Ag-PBZ with 2,000X (c) and 10,000X (d), 1.0M Ag-PBZ with 2,000X (e) and 10,000X (f).	29
4.8 Effect of silver nitrate concentrations on CH ₄ and CO ₂ on permeability.	30
4.9 Effect of silver nitrate concentrations on CH ₄ and CO ₂ on selectivity.	31