

NANOPOROUS CARBON MEMBRANE FOR CO₂ SEPARATION



Apirak Treeratdilokkul

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

† 28374174

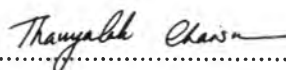
Thesis Title: Nanoporous Carbon Membrane for CO₂ Separation
By: Apirak Treeratdilokkul
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

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

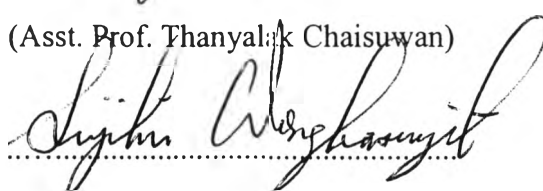


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

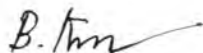
Thesis Committee:



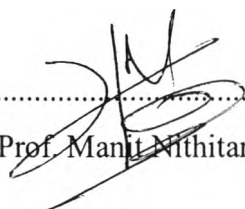
.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



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



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



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

ABSTRACT

5372002063: Polymer Science Program
Apirak Treeratdilokkul: Nanoporous Carbon Membrane for CO₂
Separation
Thesis Advisors: Asst. Prof.. Thanyalak Chaisuwan, and Assoc. Prof.
Sujitra Wongkasemjit 36 pp.
Keywords: Polybenzoxazine, Gas separation membrane, Xerogel

Polybenzoxazine xerogel membrane for gas separation was prepared via sol-gel synthesis and cost-effective ambient drying. After pyrolysis at 800 °C under nitrogen atmosphere, carbon xerogel was obtained. The Brunauer, Emmett, Teller (BET) surface area of the carbon xerogel membrane was approximately 360 m²/g. Activation of the carbon xerogels under CO₂ atmosphere and thermal treatment at 900 °C was also investigated in order to compare gas separation performance. The BET surface area of the CO₂ activated carbon xerogels increased approximately 2 times in comparison to the unactivated porous carbon film. On the other hand, the BET surface area of the heat treated carbon xerogel film decreased to 110 m²/g due to the re-alignment of the pore structure of carbon. The gas separation measurement showed that polybenzoxazine-derived carbon xerogel exhibited good gas separation performance. It was also found that the gas separation selectivity could be modified by varying the surface treatment of the resulting porous carbon.

บทคัดย่อ

อภิรักษ์ ศรีรัตนดีลกุล : เยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่มีขนาดรูพรุนระดับนาโน เพื่อใช้สำหรับการคัดแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Nanoporous Carbon Membrane for CO₂ Separation) อ.ที่ปรึกษา :ผ.ศ. ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ และ รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 36 หน้า

เยื่อเลือกผ่านที่ทำจากพอลิเบนซอกซาซีนซีโรเจลสำหรับการแยกแก๊สได้ถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการโซ-เจล และกำจัดตัวทำละลายในบรรยากาศปกติ จากนั้นทำการเผาเยื่อเลือกผ่านพอลิเบนซอกซาซีนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อให้ได้เยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่มีความเป็นรูพรุนสูง โดยมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 360 ตารางเมตรต่อกรัม และทำการพัฒนาลักษณะทางกายภาพ โดยใช้ความร้อนและใช้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เพื่อเปรียบเทียบความสามารถ ในการแยกแก๊ส พบว่าพื้นที่ผิวของเยื่อเลือกผ่านที่ทำการพัฒนาลักษณะทางกายภาพด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ เพิ่มขึ้นถึงสองเท่า ในขณะที่พื้นที่ผิวของเยื่อเลือกผ่านที่ทำการพัฒนาลักษณะทางกายภาพโดยใช้ความร้อน ลดลงเหลือเพียง 110 ตารางเมตรต่อกรัมเนื่องมาจากเกิดการจัดเรียงตัวทางโครงสร้างชั้นใหม่ของเยื่อเลือกผ่านคาร์บอน โดยมีลักษณะคล้ายคลาไฟต์ สำหรับความสามารถในการแยกแก๊สนั้นเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่สังเคราะห์จากพอลิเบนซอกซาซีนมีความสามารถในการแยกแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี และเราพบว่าความสามารถในการเลือกผ่านของเยื่อเลือกผ่าน สามารถปรับปรุง ได้โดยการพัฒนาลักษณะทางกายภาพของเยื่อเลือกผ่านคาร์บอน

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I wish to express special thanks to my advisor and co advisors, Asst prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc Prof. Sujitra Wongkasemjit. Furthermore, I would like to thank you all of the members in my research group for their kindness, cheerfulness, suggestions, encouragement and friendly assistance. I had the most enjoyable time working with all of them. Finally, I am deeply indebted to my parents for their true love, support and understanding through my whole life

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

Last I but not least, I would like to thank my family who gave their love, understanding, encouragement, and financial support during my study.

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
Abbreviations	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 2
 III EXPERIMENTAL	 11
3.1 Materials	11
3.2 Measurements	11
3.3 Methodology	12
3.3.1 Preparation of Benzoxazine Monomer	12
3.3.2 Preparation of Polybenzoxazine Xerogel Membrane	12
3.3.3 Preparation of Polybenzoxazine Xerogel-based Carbon Membrane 800°C	13
3.3.4 Preparation of Activated Polybenzoxazine Xerogel based Carbon Membrane	13
3.3.5 Preparation of Polybenzoxazine Xerogel-based Carbon Membrane 900°C	14

CHAPTER	PAGE	
IV	NANOPOROUS CARBON MEMBRANE FOR CO₂ SEPARATION	15
	4.1 Abstract	15
	4.2 Introduction	16
	4.3 Experimental	17
	4.3.1 Materials	17
	4.3.2 Measurements	17
	4.3.3 Methodology	17
	4.4 Results and Discussion	20
	4.4.1 Characterization of Polybenzoxazine-based Carbon Xerogel	22
	4.4.2 Gas Permeation	26
	4.5 Conclusions	29
	4.6 Acknowledgements	29
	4.7 References	29
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	31
	REFERENCES	32
	CURRICULUM VITAE	36

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Thermal stability of the polybenzoxazine membranes	23
4.2	The physical characteristics of polybenzoxazine base carbon xerogel	25
4.3	Permeability and selectivity values for carbon membranes using a driving pressure of 20 psi.	27
4.4	Performance of the polymer membranes in CO ₂ /CH ₄ separation	28

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Schematic drawing of first synthesize of benzoxazine	4
2.2	Schematic drawing of ring-opening of cyclic monomers	5
2.3	Schematic drawing of oxazine ring formation	5
2.4	Schematic drawing of high molecular weight benzoxazine	6
2.5	Schematic drawing of difunctional benzoxazine monomer	7
2.6	Experimental set up for the gas separation apparatus	9
3.1	Schematic of a step of curing.	13
3.2	Schematic of a step of pyrolysis (a) carbon xerogel membrane 800 °C, (b) activated carbon xerogel membrane.	14
3.3	Schematic of a step of pyrolysis carbon xerogel membrane 900 °C	14
4.1	Synthesis of benzoxazine monomer	18
4.2	The scheme of the gas separation measurement	20
4.3	FT-IR spectrum of (a) benzoxazine monomer and (b) polybenzoxazine	21
4.4	DSC thermograms of (a) benzoxazine monomer,(b) polybenzoxazine xerogel before and (c) after step cured.	21
4.5	TGA thermogram of polybenzoxazine xerogel under nitrogen atmosphere	22
4.6	SEM micrographs of (a) Polybenzoxazine (b) carbon xerogel 800°C (c) carbon xerogel 900°C (d) activated carbon xerogel	24
4.7	X-ray diffraction (XRD) pattern of polybenzoxazine-base carbon xerogel (a) 900 °C (b) 800 °C and (c) activated carbon xerogel activated CA c) graphite.	25

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.8	CO ₂ and CH ₄ permeability of materials.	26

ABBREVIATIONS

CX	Carbon xerogel
CX-A	Activated carbon xerogel