DEVELOPMENT OF POLYBENZOXAZINE MEMBRANES FOR ETHANOL/WATER SEPARATION

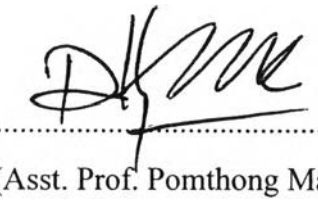
Jiranun Tungsattabud

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
2010

I28375452

Thesis Title:	Development of Polybenzoxazine Membranes for Ethanol/water Separation
By:	Jiranun Tungsattabud
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Dr. Thanyalak Chaisuwan
	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

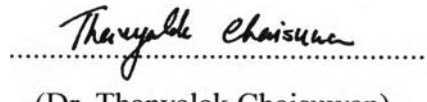
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



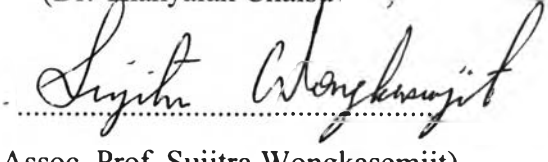
..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

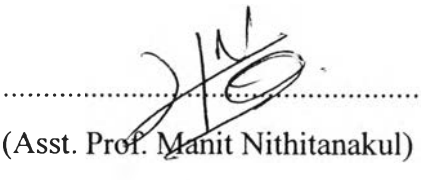
Thesis Committee:



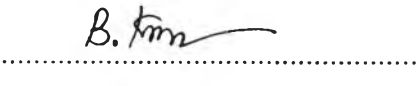
(Dr. Thanyalak Chaisuwan)



(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)



(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)



(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)

ABSTRACT

5172008063 Polymer Science Program
Jiranun Tungsattabud: Development of Poybenzoxazine (PBZ) Membranes for Ethanol/Water Separation
Thesis Advisors: Dr. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit 52 pp.
Keywords: Gasohol/ Azeotropic/ Pervaporation/ Polybenzoxazine

Pervaporation is a new method for ethanol and water separation using lower energy and investment. This technique is considerd as a better candidate for separation of close boiling point azeotropic or isomeric mixtures. Moreover, the membrane selectivity is very important for this technique. The membrane in this study is made from bisphenol-A, formaldehyde and two different type of diamines, 1,6-hexanediamine (hda) and ethylenediamine (eda). The objective of this work is to study ethanol/water separation efficiency by varying testing temperature, membrane thickness and ethanol concentration.

บทคัดย่อ

นางสาวจิรนันท์ ตั้งสัตตบุตร : การพัฒนาโพลีเบนซอกซาซีนเมมเบรนสำหรับการแยกสารผสมระหว่างเอทานอลและน้ำ (Development of Polybenzoxazine (PBZ) Membranes for Ethanol/Water Separation) อ. ที่ปรึกษา : ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ์ และ รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์

ก๊าซโซฮอลล์ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบันเพราะมีข้อดีหลายอย่างเมื่อเปรียบเทียบกับก๊าซโซลีน แต่อย่างไรก็ตามการแยกให้ได้เอทานอลบริสุทธิ์เพื่อนำมาผสมกับก๊าซโซลีนนั้นเป็นสิ่งสำคัญ ดังนั้นวิธีเพอร์แวบโพเรชั่นซึ่งเป็นเทคนิคใหม่สำหรับแยกสารละลายที่เกิดจากการผสมของสารที่มีจุดเดือดใกล้กันจึงเป็นอีกเทคนิคที่น่าสนใจ โดยเทคนิคนี้ควรใช้เมมเบรนที่มีความจำเพาะในการเลือกผ่านและความสามารถในการแพร่ผ่านสูง

โพลีเบนซอกซาซีนเป็นโพลิเมอร์ที่ถูกนำมาใช้เป็นเมมเบรนในงานวิจัยนี้ โดยสามารถสังเคราะห์ได้จากบิสฟีนอลเอ, ฟอร์มาลดีไฮด์และไดเอมีน 2 ชนิด ได้แก่ 1,6-เฮกสะเมทิลีนไดเอมีน และเอทิลีนไดเอมีน หลังจากนำมาทดลองแยกสารผสมระหว่างเอทธานอลและน้ำด้วยวิธีการแบบเพอร์แวบเรชั่นพบว่า เมมเบรนทั้งสองแสดงประสิทธิภาพที่ดีในการแยกสารละลายเอทานอลที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และความหนาของเมมเบรนที่ 200 ไมครอน นอกจากนี้ยังพบว่า โพลีเบนซอกซาซีนมเมมเบรนที่ได้จาก 1,6-เฮกสะเมทิลีนไดเอมีน แสดงค่าเพอร์มีเอชั่นฟลักและค่าเซพพาเรชั่นแฟกเตอร์สูงเมื่อเพิ่มความข้มข้นของเอทานอลในสารละลาย ขณะที่โพลีเบนซอกซาซีนมเมมเบรนที่ได้จาก เมทิลีนไดเอมีนแสดงค่าเพอร์มีเอชั่นฟลักและค่าเซพพาเรชั่นแฟกเตอร์ใกล้เคียงกันในแต่ละความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลาย แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลมากขึ้นเรื่อยๆจะไม่มีผลต่อค่าเพอร์มีเอชั่นฟลักและค่าเซพพาเรชั่นแฟกเตอร์ของเมมเบรนทั้งสองชนิด

ดังนั้นเพื่อแยกเอทานอลจากกระบวนการหมักซึ่งมีอยู่ประมาณ 12 เปอร์เซนต์ โพลีเบนซอกซาซีนมเมมเบรนที่ได้จาก 1,6-เฮกสะเมทิลีนไดเอมีนจึงเป็นเมมเบรนที่มีความเหมาะสมที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to thank Dr.Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Ph. D. Students, all of my friends and staffs for their kind assistance, creative suggestion, and encouragement. I had enjoyable time working with all of them. The acknowledgments would not be complete without saying how much I appreciate the warm support I have received from my family. My special thanks go to them for their love, care, and understanding.

Finally, the author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials.

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**	3
III	**EXPERIMENTAL**	14
IV	**DEVELOPMENT OF POLYBENZOXAZINE (PBZ) MEMBRANES FOR ETHANOL/WATER SEPARATION**	
	4.1 Abstract	20
	4.2 Introduction	21
	4.3 Experimental	
	4.3.1 Materials	22
	4.3.2 Measurements	23
	4.3.3 Methodology	23
	4.4 Results and Discussion	26
	4.4.1 Characterizations of Polybenzoxazine Precursors	26
	4.4.2 Polybenzoxazine Membrane Characterizations	29
	4.4.3 Pervaporation Analysis	31

CHAPTER		PAGE
	4.5 Conclusions	39
	4.6 Acknowledgements	39
	4.7 References	39
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	43
	REFERENCES	44
	APPENDIX	50
	CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The chemical structure of diamines	24
4.1	Heat resistance of both polybenzoxazine membranes	31
4.2	Comparison of the separation factor of the pervaporation process between poly(BA-hda) and poly(BA-eda) membrane as a function of feeding temperature	32
4.3	Comparison of the separation factor of the pervaporation process between poly(BA-hda) and poly(BA-eda) membrane as a function of membrane thickness	35
4.4	Comparison of the separation factor of the pervaporation process between poly(BA-hda) and poly(BA-eda) membrane as a function of ethanol content	38

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Ring opening of benzoxazine in acidic medium.	4
2.2	Synthesis of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines.	4
2.3	Appearance of polybenzoxazine films.	6
2.4	Scheme of the pervaporation apparatus (Chen et al.,2009).	8
2.5	Flow scheme of a GFT plant for ethanol recovery (Baker.,2009).	9
3.1	The chemical structure of 1,6-hexznediamine (hda) and Ethylenediamine.	15
3.2	Experimental set up for the pervaporation apparatus.	18
4.1	The chemical structure of polybenzoxazine membranes.	25
4.2	Experimental set up for the pervaporation apparatus.	26
4.3	^{1}H NMR specta of polybenzoxazine precursors: Poly(BA-hda) (a) and poly(BA-eda) (b).	28
4.4	ATR-IR spectra of polybenzoxazine membranes: Poly(BA-hda) (a) and Poly(BA-eda) (b).	29
4.5	The SEM micrographs of polybenzoxazine membranes: Poly(BA-had) (a) and Poly(BA-eda) (b).	30
4.6	The thermal stability of poly(BA-hda) and Poly(BA-eda) membranes.	31
4.7	Comparison of the permeation flux between poly(BA-hda) and poly(BA-eda) membrane as a function of feeding temperature.	32
4.8	Comparison of the permeation flux between poly(BA-hda) and poly(BA-eda) membrane as a function of membrane thickness.	35
4.9	Comparison of the permeation flux between poly(BA-hda) and poly(BA-eda) membrane as a function of ethanol content.	37