

**SILVER INCLUSION POLYBENZOXAZINE XEROGEL MEMBRANE  
FOR CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> SEPARATION**



Apiradee Nicharat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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

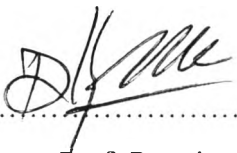
2012

I26074307


**Thesis Title:** Silver Inclusion Polybenzoxazine Xerogel Membrane for  
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation  
**By:** Apiradee Nicharat  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan  
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

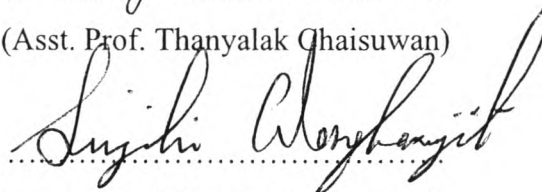
---

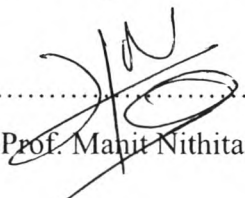
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

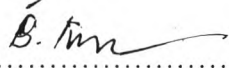
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

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

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

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

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

## ABSTRACT

5372001063: Polymer Science Program

Apiradee Nicharat : Silver Inclusion Polybenzoxazine Xerogel Membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit 52 pp.

Keywords: Carbon membrane/ Polybenzoxazine/ Flue gas separation/ Silver inclusion

The effect of silver ion incorporated with a novel organic polybenzoxazine xerogel (PBZ) was investigated as a membrane for flue gas separation. The fully cured interconnected polybenzoxazine xerogel was impregnated with silver nitrate solution. The exothermic peak of polybenzoxazine disappeared after being fully polymerized as observed by DSC. FT-IR results indicated the chemical reaction between the N-Ag. The char yield of Ag<sup>+</sup>-included in the polybenzoxazine membrane increased rapidly with the increasing of the metal salt concentrations which might be due to the complex formation between metal ions and polybenzoxazine, resulting in more stable cyclic compounds that could form char during the heat treatment. However, the BET results and SEM micrographs showed no change in physical properties of PBZ after Ag<sup>+</sup> inclusion. (The ideal separation of flue gas (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) has been investigated). Interestingly, the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity was also increased with the incorporation of Ag<sup>+</sup> ion since CO<sub>2</sub> molecules containing double bonds could react reversibly with these noble metal ions to form the  $\pi$ -bonded complex, thus obtaining good separation performance.

## บทคัดย่อ

อภิรดี นิษรัตน์ : การแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้คาร์บอนแมมเบรนที่เตรียมจาก  
 พอลิเบนซอกซาซีน (Silver Inclusion Polybenzoxazine Xerogel Membrane for  
 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation) อ.ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ และ  
 รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 52 หน้า

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน และไนโตรเจน  
 โดยการใช้คาร์บอนซีโรเจลที่เตรียมจากพอลิเบนซอกซาซีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง นอก  
 จากนี้ยังมีการเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกแก๊ส โดยทำแซพอลิเบนซอกซาซีนที่ fully-  
 cured ลงในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรท โดย lone pair electrons ของไนโตรเจนสามารถสร้างพันธะกับ  
 Ag<sup>+</sup> ได้ พันธะระหว่าง Ag-N ได้ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ FT-IR จากนั้นนำไปเผา  
 ภายใต้อากาศไนโตรเจนจนได้คาร์บอนซีโรเจล ซิลเวอร์ที่ใส่เข้าไปยังสามารถสร้างพันธะโคออดิเนชันกับ  
 พันธะคู่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะช่วยให้ประสิทธิภาพในการแยกแก๊สซิลเวอร์ยังช่วย  
 เพิ่มค่า char yield การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดย SEM และ การวัดพื้นที่ผิวของคาร์บอน  
 ซีโรเจลโดยใช้ BET แสดงให้เห็นว่าการมีซิลเวอร์ในโครงสร้างไม่ได้ส่งผลกระทบต่อค่าดังกล่าว  
 การศึกษาการแพร่ผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์, มีเทน และ ไนโตรเจนแสดงให้เห็นว่าคาร์บอน  
 ซีโรเจลที่ทำจากพอลิเบนซอกซาซีนสามารถแยกแก๊สดังกล่าวได้ โดยการแพร่ผ่านของก๊าซคาร์-  
 บอนไดออกไซด์ลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายซิลเวอร์ไนเตรทเพิ่มขึ้น ตรงกันข้ามกับการ  
 เลือกผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทนซึ่งเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการสร้าง  
 $\pi$ -bonded complex ระหว่างซิลเวอร์กับพันธะคู่ของก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์

## ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical, and Materials Technology, Thailand.

The author would like to thank Assistant Professor Thanyalak Chaisuwan, her advisor and Associate Professor Sujitra Wongkasemjit, her co-advisor, who do not only originated this work, but also gave her continuous support, good suggestion, intensive recommendation and for the help, patience, encouragement they have shown during her one year in their research group.

She wishes to thank her thesis committee Assistant Professor Manit Nithitanakul and Assistant Professor Bussarin Ksapabutr for their suggestions and invaluable guidance.

Special thanks are to all of the Petroleum and Petrochemical College's professors who have given valuable knowledge to her at PPC and to the college staff who willingly gave support and encouragement.

Her thanks are also to all her seniors and her friends for their helps, good suggestion, friendship and all the good memories.

Last, but not least, she thanks her family for giving her life, for educating her and unconditional support to pursue her interests and also for their love and encouragement.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
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
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>17</b>
3.1 Materials	17
3.2 Measurements	17
3.3 Gas Permeability Apparatus	18
3.4 Experimental	
3.4.1 Synthesis of Polybenzoxazine Precursor	19
3.4.2 Preparation of Polybenzoxazine Xerogel	19
3.4.3 Preparation of Polybenzoxazine Xerogel Membrane	20
3.4.4 Characteristics of the Polybenzoxazine Xerogel	20
3.4.5 Preparation of Silver-Polybenzoxazine based Xerogel	20
3.4.6 Preparation of Polybenzoxazine and	21
Silver-Polybenzoxazine based Xerogel Carbon	
3.4.7 Gas Permeation Measurement	21

CHAPTER	PAGE
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	23
4.1 Abstract	23
4.2 Introduction	24
4.3 Experimental	25
4.3.1 Materials	25
4.3.2 Measurements	25
4.3.3 Methodology	27
4.4 Results and Discussion	30
4.4.1 Thermal Behaviors of Polybenzoxazine Precursors	30
4.4.2 The Chemical Structure of Polybenzoxazine Precursors	32
4.4.3 Polybenzoxazine Xerogel Impregnated with AgNO <sub>3</sub> Characterizations	33
4.4.4 Morphology of Carbon- and Activated Carbon Aerogels	35
4.4.5 Microstructure of Polybenzoxazine-based Carbon Xerogel	37
4.4.6 Gas Permeability	39
4.4.6.1 The Effect of Silver Inclusion on the CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> Permeability	39
4.4.6.2 The Effect of Silver Inclusion on the Selectivity	42
4.4.5.3 Electrochemical Impedance Characteristics	
4.5 Conclusions	43
4.6 Acknowledgements	43
4.7 References	43

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>47</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>48</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>52</b>



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Definition about porous solids	11
4.1	EDX measurements of the surface of 0.5PBZX-Ag and 1.0PBZX-Ag	36
4.2	Pore structure of PBZX and PBZ-based carbon xerogels	40

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The schematic diagram of various nanoscale morphology of the mixed matrix structure.	7
2.2 Schematic diagram for the preparation of carbon membranes derived from a polymer blend.	8
2.3 Chemical structure of polybenzoxazine derived from bisphenol-A, aniline, and formaldehyde.	13
2.4 Synthesis of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines prepolymer.	14
2.5 Chemical structure of benzoxazine (B-m) monomer.	15
2.6 Preparation of AB- <i>p</i> -aminophenol (AB-PAP) as a benzoxazine prepolymer.	16
3.1 Experimental set up for the gas permeability.	19
3.2 Preparation of polybenzoxazine precursor.	20
3.3 Schematic of a step of curing	21
4.1 Experimental set up for the gas permeability.	24
4.2 Preparation of polybenzoxazine precursor.	29
4.3 Silver inclusion polybenzoxazine structure.	30
4.4 The formation of carbon-silver membrane.	31
4.5 DSC thermograms of (a) the polybenzoxazine precursor after drying at 80°C (pre-cured) and (b) after heat treatment at 200 °C (fully-cured).	32
4.6 TGA thermogram of PBZ xerogels (—), PBZ xerogels impregnated with 0.5M AgNO <sub>3</sub> (—) and PBZ xerogels impregnated with 1.0 M AgNO <sub>3</sub> ( ).	32
4.7 FTIR spectra of (a) polybenzoxazine precursors and (b) fully-cured polybenzoxazine.	34

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.8 FTIR spectra of (a) polybenzoxazine, 0.5PBZX-Ag and (c) 1.0PBZ-Ag.	35
4.9 EDX spectrum of 1.0PBZX-Ag	36
4.10 SEM micrographs of synthesized PBZ xerogel with a magnification of 5.0 k (a) and 100.0 k (b), PBZ xerogel impregnated with 1.0M AgNO <sub>3</sub> with a magnification 5.0 k (c) and 100.0 k (d), carbon xerogel with a magnification of 5.0 k (e) and 100.0 k (f) and carbon based silver impregnated with a magnification of 5.0 k (g) and 100.0 k (h).	38
4.11 Adsorption isotherms of PBZ xerogels (●) and PBZ xerogels impregnated with 1.0M AgNO <sub>3</sub> (■) prepared from benzoxazine precursor.	39
4.12 Adsorption isotherms of CX (●) and 1.0CX-Ag(■) prepared from benzoxazine precursor.	39
4.13 Effects of Silver Nitrate concentration on CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> and N <sub>2</sub> permeability.	41
4.14 Pathway of gases depending on molecular kinetic diameter (a), complex formation between CO <sub>2</sub> and silver (b) and formation of $\pi$ -bonded between CO <sub>2</sub> and double bond (c)	42
4.15 Effects of silver inclusion on CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> and N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> selectivity.	43