

รายงานการวิจัย

เรื่อง

ภาษาไทย: “นวัตกรรมการผลิตเอทานอลบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการแยกด้วยแผ่นเยื่อบาง
พอลิเบนซอกซาซีน”

ภาษาอังกฤษ: “Performance of Polybenzoxazine membrane for water-ethanol separation”

คณะผู้วิจัย

๑. รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์
๒. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีรยุทธฤกษ์ ชาญสุวรรณ์

หน่วยงาน

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณรัฐบาลสำหรับทุนอุดหนุนการวิจัยจากทุนอุดหนุนทั่วไป ประจำปีงบประมาณ ๒๕๕๗-๒๕๕๘ และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้การสนับสนุนโครงการวิจัยนี้ด้วยดีตลอดทั้งโครงการ

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ แผ่นเยื่อบางพอลิเบนซอกซาซีน, แผ่นเยื่อบางโซเดียม-เอและพอลิเบนซอกซาซีนแบบสองชั้น, และ แผ่นเยื่อบางโซเดียม-เอและพอลิเบนซอกซาซีนแบบเมตริกซ์ผสม ถูกเตรียมขึ้นบนตัวรองรับอลูมินาด้วยวิธีการชุบเคลือบเพื่อใช้สำหรับกระบวนการแยกสารผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำโดยวิธีเพอแวนพอเรชัน ผลของตัวแปรในขณะเตรียมแผ่นเยื่อบางและในขณะทดสอบ ซึ่งได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นพอลิเบนซอกซานซีน, ระยะเวลาที่ใช้เคลือบซีโอไลท์โซเดียม-เอ, ปริมาณซีโอไลท์โซเดียม-เอที่เติมเข้าไป, ความเข้มข้นของเอทานอลในสารผสม, และ อุณหภูมิในขณะทดสอบ ที่มีต่อประสิทธิภาพของกระบวนการเพอแวนพอเรชัน ได้ถูกศึกษาและอภิปราย มีการทดสอบการบวมตัวของแผ่นเยื่อเพื่อศึกษากลไกที่เกี่ยวข้องในกระบวนการเพอแวนพอเรชัน ผลลัพธ์ที่ได้แสดงให้เห็นว่า แผ่นเยื่อบางพอลิเบนซอกซาซีนที่สังเคราะห์จาก บิสฟีนอล-เอ, พอร์มาลดีไฮด์, และ เฮกซะเมทิลีนไดเอมีน ให้ประสิทธิภาพของการเพอแวนพอเรชันที่ดีที่สุด ด้วยค่าฟลักซ์ของการซึมผ่านอยู่ในช่วง 23 ถึง 33 กรัม ต่อตารางเมตร เซนติเมตร และค่าการแยกที่มากกว่า 10,000 ซึ่งค่าฟลักซ์ของการซึมผ่านสามารถเพิ่มขึ้นได้ถึง 106 กรัม ต่อตารางเมตร เซนติเมตร เมื่อใช้แผ่นเยื่อบางโซเดียม-เอและพอลิเบนซอกซาซีนแบบสองชั้น

นอกจากนี้ เมื่อใช้แผ่นเยื่อบางโซเดียม-เอและพอลิเบนซอกซาซีนแบบเมตริกซ์ผสม พบว่า ทั้งค่าฟลักซ์ของการซึมผ่านและค่าการแยกมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณซีโอไลท์โซเดียม-เอ ที่ใส่เข้าไป โดยปริมาณการซีโอไลท์โซเดียม-เอที่เหมาะสม (15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ให้แผ่นเยื่อบางที่ให้ค่าฟลักซ์ของการซึมผ่านสูงที่สุดที่ 725 กรัม ต่อตารางเมตร เซนติเมตร ด้วยค่าการแยกที่มากกว่า 100,000

Abstract

In this research, polybenzoxazine (PBZ) membrane, NaA-PBZ double layered membrane, and NaA-PBZ mixed matrix membrane were prepared on tubular α -Al₂O₃ support by dip-coating technique for separating ethanol-water mixture via pervaporation. Effects of preparation parameters and operating parameters, including PBZ precursor concentrations, number of dipping, type of PBZ precursor, NaA zeolite coating time, amount of NaA zeolite loading, feed ethanol concentration, and operating temperature, on the pervaporation performance were studied and discussed. Swelling tests of each prepared membranes were also conducted to determine the mechanisms involved in pervaporation. The results showed that the PBZ membrane synthesized from bisphenol-A, formaldehyde, and hexa-methylenediamine (HDA) provided the best pervaporation performance with total permeation flux in a range of 23–33 g m⁻² h⁻¹ and separation factor more than 10,000. It was also found that the total permeation flux was improved, up to 106 g m⁻² h⁻¹, when the NaA-PBZ double layered membrane was introduced.

Moreover, in the case of NaA-PBZ mixed matrix membrane, both the total permeation flux and the separation factor were increased with increasing amount of NaA zeolite loading. The optimal amount of NaA zeolite loading was to use 15wt% NaA zeolite, providing the highest total permeation flux of 725 g m⁻² h⁻¹ with the separation factor of higher than 100,000.

Table Content

	<i>Page</i>
Title page	i
Acknowledgement	ii
Abstract (Thai)	iii
Abstract (English)	iv
Table Content	v
List of Tables	iX
List of Figures	x
List of Abbreviations	xii
CHAPTER I: INTRODUCTION	1
Objectives	2
CHAPTER II: LITERATURE REVIEW	3
2.1 Bioethanol	3
2.2 Pervaporation	3
References	7
CHAPTER III: EXPERIMENTAL	11
3.1 Materials	11
3.2 Synthesis of PBZ precursors	11
3.3 Synthesis of NaA zeolite particles	12
3.4 Preparation of PBZ membrane	12
3.5 Preparation of NaA-PBZ double layered membrane	13
3.6 Preparation of NaA-PBZ mixed matrix membrane	13
3.7 Characterizations	13
CHAPTER IV: NOVEL POLYMERIC MEMBRANE MATERIALS FOR ETHANOL/WATER SEPARATION VIA PERVAPORATION	15
4.1 Abstract	15
4.2 Introduction	15
4.3 Experimental	16
4.4 Results and discussion	18
4.5 Conclusions	23
References	26
CHAPTER V: PREPARATION OF POLYBENZOXAZINE/NaA ZEOLITE	

DOUBLE LAYERED MEMBRANE FOR ETHANOL/WATER	
PERVAPORATION APPLICATIONS	28
5.1 Abstract	28
5.2 Introduction	28
5.3 Experimental	29
5.4 Results and discussion	32
5.5 Conclusions	39
References	39
CHAPTER VI: PERFORMANCE POLYBENZOXAZINE MEMBRANE AND	
MIXED MATRIX MEMBRANE FOR ETHANOL PURIFICATION VIA	
PERVAPORATION APPLICATIONS	42
6.1 Abstract	42
6.2 Introduction	43
6.3 Experimental	44
6.4 Results and discussion	48
6.5 Conclusions	64
References	64
CHAPTER VII: CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	70
7.1 Conclusions	70
7.2 Recommendations	70
APPENDICES	72
Publications	72
1. P. Chuntanalerg, S. Kulprathippanja, T. Chaisuwan, P. Aungkavattana, K. Hemra, and S. Wongkasemjit, “Performance polybenzoxazine membrane and mixed matrix membrane for ethanol purification via pervaporation applications”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, In press	
2. P. Chuntanalerg, R. Naraprawatphong, S. Kulprathippanja, P. Aungkavattana, K. Hemra, T. Chaisuwan, and S. Wongkasemjit, “Novel polymeric membrane materials for ethanol/water separation via pervaporation”, Materials Research Innovations, In press.	
3. P. Chuntanalerg, T. Chaisuwan, and S. Wongkasemjit, “ Review on Membranes for Ethanol-water Separation ”, Journal of Silapakorn University, Accepted.	

1. Chuntanalerg, P., Saelim, N., Kulprathipanja, S., Chaisuwan, T., and Wongkasemjit, S. (2013, May 12nd-16th) Performance of fully-cured polybenzoxazine membranes for water-ethanol separation via pervaporation. Poster presentation at 2nd International Conference on Materials for Energy EnMat II, Karlsruhe, Germany.
2. Chuntanalerg, P., Saelim, N., Kulprathipanja, S., Chaisuwan, T., and Wongkasemjit, S. (2013, November 25th) Crosslinked polybenzoxazine/ceramic composite membranes – The separation performance in water-ethanol pervaporation. Poster presentation at JSPS Core-to-Core Program Future Vision of Green Mobility and Advanced Technologies for Realizing the Vision - New Science and Technology for Materials, Polymer and Energy-, Hanoi, Vietnam.
3. Chuntanalerg, P., Saelim, N., Kulprathipanja, S., Chaisuwan, T., Aungkavattana, P., Hemra, K., and Wongkasemjit, S. (2014, April 22nd) Mechanistic study of polybenzoxazine membranes formation on tubular α -Al₂O₃ support. Oral presentation at The 5th research symposium on Petrochemical and materials technology and The 20th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals and Polymers, Bangkok, Thailand.
4. Chuntanalerg, P. (2014, August 5th) Depolymerization of Algae using Solution Plasma. Oral presentation at JSPS Core-to-Core Program The Seminar on “Future Vision of Green Mobility and Advanced Technologies for Realizing the Vision” –New Science and Technology for Materials, Polymer and Energy-, Nagoya, Japan.
5. Chuntanalerg, P., Saelim, N., Kulprathipanja, S., Chaisuwan, T., Aungkavattana, P., Hemra, K., and Wongkasemjit, S. (2015, May 6th-9th) Performance of NaA/Polybenzoxazine Mixed Matrix Membrane in Pervaporation Separation of Ethanol/water Mixtures. Oral presentation at The 3rd International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies & The 2nd International Mini-Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-3 & Mini SPM-2), Bangkok, Thailand.
6. Chuntanalerg, P., Kulprathipanja, S., Chaisuwan, T., and Wongkasemjit, S. (2015, August 31th-September 2nd) Use of PBZ for ethanol-water separation application. Oral presentation at The 10th International Symposium in Science and Technology 2015, Bangkok, Thailand.

RESEARCHERS' BIBLIOGRAPHIES	120
1. Associate Professor Sujitra Wongkasemjit	121
2. Assistant Professor Thanyalak Chaisuwan	141

List of Tables

<i>Table</i>	<i>Page</i>
4.1 Effect of PBZ concentration on number of dipping cycle requirement and membrane separation performance	21
6.1 Membrane pervaporation performance and thickness	53

List of Figures

<i>Figure</i>	<i>Page</i>
2.1 Schematic diagram of pervaporation process (Chapman <i>et al.</i> , 2008)	4
2.2 Benzoxazine polymerization (Hacaloğlu <i>et al.</i> , 2011)	5
2.3 Mechanisms of zeolite membrane formation by hydrothermal Synthesis (a) Without vacuum assistance, (b) with vacuum assistance. FC: capillary force, FV: vacuum force, FG: gravitation force, and FR: resultant force (Huang <i>et al.</i> , 2007)	7
4.1 SEM surface images of (a) uncoated α -alumina support; (b) α -alumina supported PBZ membrane; cross-sectional images of poly(BA-tepa) at (c) 10 wt%; (d) 20 wt%; (e) 30 wt% and poly(BA-deta) at (f) 20 wt%; (g) 30 wt %; (h) 40 wt%, respectively	20
4.2 Effect of feed ethanol concentration on membrane separation performance of (a) poly(BA-tepa) and (b) poly(BA-deta)	24
4.3 Swelling behavior of fully crosslinked PBZ thin film in (a) pure water; (b) absolute ethanol and (c) 50:50 water/ethanol mixture	25
5.1 FE-SEM surface images of (a) plain α -Al ₂ O ₃ support; NaA zeolite particles coated support with vacuum coating time of (b) 2 min; (c) 4 min; and (d) 6 min	33
5.2 Pervaporation performance of 50:50 (w/w) ethanol/water mixture using PBZ/NaA zeolite double layered membrane	34
5.3 DSC thermograms of PBZ after crosslinked at various temperatures.	35
5.4 TGA thermogram of PBZ precursor	36
5.5 Physical appearance of the membranes crosslinked at (a) 140°; (b) 160°; (c) 170°; and (d) 180 °C	36
5.6 Total permeation flux and separation factor of PBZ/NaA double layered membrane as a function of crosslinking	

	temperature	37
5.7	Pervaporation performance of PBZ/NaA double layered membrane at various feed ethanol concentrations	38
6.1	Schematic of pervaporation apparatus. (1) Heater; (2) Feed reservoir; (3) Peristaltic pump; (4) Membrane module; (5), (6) and (7) Condenser; and (8) Vacuum pump	47
6.2	Thermal crosslinking of PBZ	49
6.3	DSC thermograms of PBZ membrane. (a) Before and (b) After thermally crosslinked at 170 °C for 30 min	50
6.4	(a) XRD pattern and (b) SEM image of synthesized NaA zeolite particles	51
6.5	Effect of number of dipping cycle on membrane separation factor	53
6.6	Membrane separation performance from various NaA zeolite Loadings	55
6.7	SEM surface images of (a) PBZ membrane; MMM with (b) 5; (c) 10; (d) 15; (e) 20; (f) 25 wt% NaA zeolite loadings; and cross-sectional images of (g) PBZ membrane and (h) 15 wt%NaA-PBZ MMM.	56
6.8	Physical appearances of (a) α -Al ₂ O ₃ support; (b) PBZ membrane; (c) 5; (d) 15; and (e) 25 wt% NaA-PBZ MMM	58
6.9	Effect of feed ethanol concentration on (a) total permeation flux and (b) separation factor at 70 °C	60
6.10	Swelling testing of membranes in various ethanol concentrations	61
6.11	Effect of temperature on membrane separation performance (a) total permeation flux; (b) separation factor; and (c) Arrhenius plot	62

List of Abbreviations

ABE	Acetone–Butanol–Ethanol
ADF	Acid Detergent Fiber
ADL	Acid Detergent Lignin
AFEX	Ammonia Fiber Explosion
ANOVA	Analysis of Variance
CCD	Central Composite Design
CMM	Cooked Meat Medium
¹³ C-NMR	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
CrI	Crystallinity Index
DP	Degree of Polymerization
EBI	Electron Beam Irradiation
GC	Gas Chromatography
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometer
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrared Spectrometer
LHW	Liquid Hot Water
LSR	Liquid-to-solid Ratios
NDF	Neutral Detergent Fiber
RF	Radio Wave Frequencies
RSM	Response Surface Methodology
SEM	Scanning Electron Microscope
SSF	Simultaneous Saccharification and Fermentation
UV-Vis	Ultraviolet-visible Spectrometer
XRD	X-Ray Diffraction