

**ACTIVITY STUDY OF CARBON XEROGEL DERIVED FROM
POLYBENZOXAZINE AS A CATALYST SUPPORT**

Nuttatape Jumpanoi

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

2011

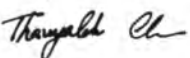
I 2837 4678

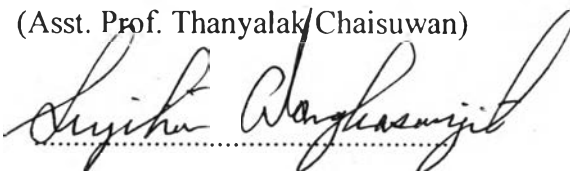
Thesis Title: Activity Study of Carbon Xerogel Derived from Polybenzoxazine as a Catalyst Support
By: Nuttatape Jumpanoi
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

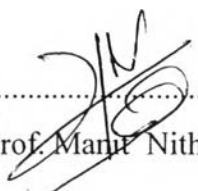
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



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

Thesis Committee:


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


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


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


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

บทคัดย่อ

ณัฐเทพ จำปาน้อย : การศึกษาความสามารถของคาร์บอนซีโรเจลที่เตรียมจากพอลิเบนซอกซาซีนเพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา (Activity Study of Carbon Xerogel Derived from Polybenzoxazine as a Catalyst Support) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ และ รศ. ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 76 หน้า

ปัจจุบันคาร์บอนที่มีรูพรุนที่เตรียมจากพอลิเบนซอกซาซีนโดยผ่านกระบวนการโซลเจลได้จัดทำขึ้นเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ศึกษาความสามารถของคาร์บอนที่มีรูพรุนที่เตรียมจากพอลิเบนซอกซาซีนเพื่อใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาในการพัฒนาของไบโอดีเซลและในการย่อยสลายความเข้มข้นของ 4 – nitrophenol ในปฏิกิริยาที่ใช้แสงเป็นตัวก่อให้เกิดปฏิกิริยา ในส่วนของไบโอดีเซลได้เตรียมขึ้นผ่านปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนบางส่วนของกรดไขมันเมทิลเอสเตอร์ (FAMES) โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของพลาตินัมในเตรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลกระทบของโครงสร้างจุลภาคของคาร์บอนซีโรเจลทั้งที่มีรูพรุนระดับจุลภาคและรูพรุนระดับเมโสจะถูกเปรียบเทียบกับคาร์บอนที่ใช้ในเชิงพาณิชย์เป็นส่วนใหญ่ จากผลการเปรียบเทียบสามารถสรุปได้ว่าการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนซีโรเจลที่มีการเติมพลาตินัม ช่วยลดการใช้พลังงานและลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาหลง นอกจากนี้ในกรณีของการศึกษาการย่อยสลายของ 4 – nitrophenol โดยการเตรียมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุนจากการใช้คาร์บอนซีโรเจลเป็นแม่แบบ และเปรียบเทียบการย่อยสลายด้วยกระบวนการเร่งปฏิกิริยาโดยการฉายแสงระหว่างการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุนกับการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงบนผิวของคาร์บอนซีโรเจล สามารถสรุปได้ว่าการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงบนผิวของคาร์บอนซีโรเจลมีประสิทธิภาพการย่อยสลายดีขึ้นกว่าการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีรูพรุน เพราะว่าคาร์บอนสามารถช่วยในการดูดซับ 4 – nitrophenol แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น

ABSTRACT

5272015063: Polymer Science Program

Nuttatape Jumpanoi: Activity study of carbon xerogel derived from polybenzoxazine as a catalyst support.

Thesis Advisor: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, and Assoc. Sujitra Wongkasemjit 76 pp.

Keywords: Carbon Xerogel/ Polybenzoxazine/ Catalyst support

Recently, a novel nanoporous carbon derived from polybenzoxazine through a sol-gel process has been prepared as a catalyst support. In this work, the activity study of polybenzoxazine derived nanoporous carbon in biodiesel upgrading and photoelectrocatalytic of 4-nitrophenol has also been investigated. Biodiesel has been prepared through partial-hydrogenation of free fatty acid methyl ester (FAMES) by using $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst. The effects of microstructure of carbon xerogel including micro- and meso- porous will be compared with a commercially activated carbon. It can be concluded that the Pd/carbon xerogel used less energy and amount of catalyst for biodiesel upgrading. In case of 4-nitrophenol degradation study, porous TiO_2 was prepared by using carbon xerogel as a template. The photocatalytic degradation by using the resulting porous TiO_2 was compared with the degradation obtained from using TiO_2 loaded on carbon xerogel. It can be concluded that TiO_2 loaded on carbon showed better degradation performance than that of porous TiO_2 since carbon can help adsorb 4-nitrophenol.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

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

Furthermore, A great appreciation is also extended to Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai for her guidance and instrumental facility on biodiesel upgrading.

In addition, the author wishes to thank Ms. Noomwong and Mr. Nattapong for some data and preliminary results.

Moreover, the author gratefully acknowledge the help of Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit for suggestion of the experiment.

Finally, the author would like to thank my friends and my family for helpfulness, cheerfulness, suggestions, and encouragements.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
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
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 35
3.1 Materials	35
3.2 Measurements	35
3.3 Methodology	36
3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Precursors	36
3.3.2 Preparation of Polybenzoxazine Carbon Xerogel	36
3.3.3 Preparation of Activated Carbon from Benzoxazone-Derived Carbon Xerogel	37
3.3.4 Catalyst Preparation for Activity Measurement	37
3.3.5 Characterization of Catalysts	40

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	41
4.1 Abstract	41
4.2 Introduction	42
4.3 Experimental	43
4.3.1 Materials	43
4.3.2 Measurements	43
4.3.3 Methodology	44
4.3.3.1 Synthesis of polybenzoxazine-based carbon xerogels	44
4.3.3.2 Catalyst Preparation for activity measurement	45
4.4 Results and Discussion	48
4.4.1 Characterization of BA-teta derived Polybenzoxazine and Carbon Xerogel	48
4.4.1.1 Proton Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$)	48
4.4.1.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	49
4.4.1.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	50
4.4.1.4 Surface and pore characteristics of carbon xerogel (SAA)	51
4.4.1.5 Morphology of carbon xerogel	52
4.4.2 Catalytic Activity Testing	55
4.4.2.1 Biodiesel upgrading by partial-hydrogenation	55
4.4.2.2 Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol	63
4.5 Conclusions	67
4.6 Acknowledgements	68
4.7 References	68

V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	71
	REFERENCES	72
	CURRICULUM VITAE	76

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	surface areas, pore volume and pore diameter of carbon aerogels prepared from benzoxazine precursor	8
2.2	Chemical structure of common fatty acid	10
2.3	Fatty acid composition in different types of vegetable oils	11
2.4	Properties of the vegetable oils	12
2.5	Comparison between properties of biodiesel and petroleum-based diesel fuels	16
2.6	structural parameters of TiO ₂ polymorphs	26
2.7	The band gap positions of some common semiconductor photocatalysts	29
2.8	Data obtained of UV-visible spectra for SrZrO ₃ obtained by different methods reported in literature	32
CHAPTER IV		
4.1	Surface characteristics of carbon xerogel and activated carbon xerogel	51
4.2	A comparison of surface characteristics of carbon supports	53
4.3	The Pd particle size of 2 wt. % Pd/carbon xerogel and granule activated carbon calcined under N ₂ at 500°C obtained from XRD technique by applying Scherrer's equation	54
4.4	The Surface characteristics of different types of titania used	65
4.5	The concentration of 4-Nitrophenol (ppm) at a given UV irradiation each time when carbon xerogel was used as a support, compared with a blank (TiO ₂ was not loaded on a carbon xerogel support)	67

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Activated carbon, as viewed by an electron microscope	3
2.2	Schematic diagram of the reaction of resorcinol with formaldehyde	5
2.3	Schematic Precursors and the polybenzoxazine synthetic reaction	7
2.4	General formation of triglyceride	9
2.5	General equation of transesterification reaction	13
2.6	Methanolysis of triglyceride	14
2.7	Overall transesterification reaction	18
2.8	The step of transesterification reaction of vegetable oil	19
2.9	Partial hydrogenation of polyunsaturated FAME	20
2.10	Crystalline structures phase of titania	27
2.11	The structure of band gap energy	28
CHAPTER III		
3.1	Schematic of a step of curing	37
3.2	Schematic of the partial hydrogenation reaction	38
3.3	The illustration of as studied photocatalst system	39
CHAPTER IV		
4.1	Preparation of benzoxazine precursor	45
4.2	Schematic of the partial hydrogenation reaction	46
4.3	The illustration of as studied photocatalst system	47
4.4	¹ H-NMR spectrum of benzoxazine precursor	48
4.5	FT-IR spectra of benzoxazine precursor	49
4.6	The structures of benzoxazine precursor	50

4.7	DSC thermograms of partially-cured benzoxazine and fully-cured polybenzoxazine	50
4.8	FE-SEM micrographs of synthesized carbon xerogels	52
4.9	FE-SEM micrograph of commercial granule activated carbon	52
4.10	XRD patterns of fresh 2wt.% Pd supported on carbon xerogel, activated carbon, spent 2wt.% Pd supported on carbon xerogel, and activated carbon	54
4.11	Effect of types of carbon support	56
4.12	Effect of pressure	58
4.13	Effect of temperature	60
4.14	Effect of amount of catalyst compared with starting oil	61
4.15	Effect of carbon xerogel only	62
4.16	X-ray diffraction spectra of titania	63
4.17	FE-SEM micrographs of titania study type	64
4.18	The adsorption of 4-NP vs. the reaction time of Titania	66