

**MIXED MATRIX MEMBRANES FOR CO₂/CH₄ SEPARATION:
PLASTICIZATION STUDY**

Kitchana Sriwasut

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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9937-65-1

Thesis Title: Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄
Separation:Plasticization Study
By: Kitchana Sriwasut
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon
Dr. Santi Kulprathipanja

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

..... *Nantaya Yanumet* College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

..... *Thirasak Rirksomboon*
(Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon)

..... *Santi Kulprathipanja*
(Dr. Santi Kulprathipanja)

..... *Sumaeth Chavadej*
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

..... *Pramoch Rangsunvigit*
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4771010063: Petrochemical Technology Program
Kitchana Sriwasut: Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄
Separation: Plasticization Study
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Santi
Kulprathipanja 96 pp. ISBN 974-9937-65-1

Keywords: Plasticization suppression/thermal treatment/NaX/ CO₂/CH₄
separation

Membrane separation is nowadays considered a proven technology used in a wide spectrum of applications due to its low capital investment and low energy consumption. In a natural gas separation process, CO₂ content needs to be reduced to minimize corrosion as well as to maintain a higher heating value of the gas stream. Currently, a cellulose acetate membrane is commercially used to remove CO₂ from natural gas. However, due to its limitations such as the plasticizing effect, this in turn results in decreasing CO₂/CH₄ selectivity. In this work, mixed matrix membranes (MMMs) developed from cellulose acetate (CA) supporting membrane and cellulose acetate powder were used to investigate the plasticization phenomenon. Thermal treatment and NaX-zeolite were used to possibly overcome such a phenomenon. MMMs were thermally treated at temperatures of 170°C and 190°C. The CO₂-induced plasticization can be significantly suppressed when treated at 190°C. For CA supporting MMMs, the incorporation of NaX-zeolite resulted in an improvement in the stability of the MMMs by which CO₂-induced plasticization was decreased with increasing amount of NaX-zeolite loading. The combination of thermal treatment and NaX-zeolite further improved the ability in plasticization suppression. For CA powder MMMs, 10% NaX was the optimum amount to reduce the plasticization.

บทคัดย่อ

กิจชนะ ศรีวสุทธิ์ : การศึกษาการเกิดพลาสติกไซเซชันในเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม โนการ แยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากก๊าซมีเทน (Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Separation: Plasticization Study) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 96 หน้า ISBN 974-9937-65-1

ในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้เยื่อเลือกผ่านอย่างกว้างขวางในหลาย ๆ ด้าน เนื่องจากต้นทุนการผลิตต่ำและสิ้นเปลืองพลังงานน้อย ในกระบวนการแยกก๊าซธรรมชาติ จำเป็นต้องแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากก๊าซธรรมชาติเพื่อลดการกัดกร่อนและเพื่อคงค่าความร้อนให้สูง การแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากก๊าซธรรมชาติในอุตสาหกรรมนิยมใช้เยื่อเลือกผ่านที่ผลิตจากเซลลูโลสอะซิเตท แต่ก็มีข้อจำกัดแยกเนื่องจากเยื่อเลือกผ่านเกิดพลาสติกไซเซชันจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีผลทำให้ความสามารถในการแยกลดลง งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเกิดพลาสติกไซเซชันในเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมชนิดที่ใช้แผ่นรองรับซึ่งผลิตจากเซลลูโลสอะซิเตทและชนิดที่ขึ้นรูปจากผงเซลลูโลสอะซิเตท โดยอาศัยกระบวนการบำบัดด้วยความร้อน และ เติมซีโอไลต์ชนิดโซเดียมเอ็กซ์เพื่อลดการเกิดพลาสติกไซเซชันในเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม โดยเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมได้รับการบำบัดด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 170 °ซ และ 190 °ซ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อบำบัดเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมด้วยความร้อนที่ 190 °ซ สามารถลดการเกิดพลาสติกไซเซชันได้อย่างดี การเติมซีโอไลต์ชนิดโซเดียมเอ็กซ์ลงในเยื่อเลือกผ่านแบบแผ่นรองรับสามารถลดการเกิดพลาสติกไซเซชันได้เช่นกัน โดยเมื่อเพิ่มปริมาณซีโอไลต์ชนิดโซเดียมเอ็กซ์มากขึ้นช่วยลดการเกิดพลาสติกไซเซชันได้ดีขึ้น เมื่อทำการบำบัดเยื่อเลือกผ่านโดยใช้ทั้งความร้อนและการเติมซีโอไลต์ชนิดเอ็กซ์ร่วมกันพบว่าสามารถลดการเกิดพลาสติกไซเซชันได้เป็นอย่างดี สำหรับการเติมซีโอไลต์ชนิดโซเดียมเอ็กซ์ในเยื่อเลือกผ่านชนิดที่ขึ้นรูปจากผงเซลลูโลสอะซิเตทพบว่าสามารถลดการเกิดพลาสติกไซเซชันได้ดีที่สุดเมื่อเติมซีโอไลต์ชนิดโซเดียมเอ็กซ์ที่ร้อยละ 10

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to give the deepest appreciation to Dr.Santi Kulprathipanja who is my US advisor from UOP LLC company for providing invaluable recommendation, knowledge, encouragement throughout this research work and well-being to do some parts of my experiments at UOP LLC for 2 months. Moreover, I would like to thank Mrs. Apinya Kulprathipanja for endless kindness throughout my work.

Furthermore, my great appreciation also goes to Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, my Thai advisor, for his invaluable advice,*intensive attention and support throughout this work.

I would like to express my special thanks to UOP LLC for funding support during I worked there and all UOP staff for their help and suggestion throughout 2 months at UOP.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to extend my thanks to all staff and my friends at The Petroleum and Petrochemical College for their support, help and encouragement.

Finally, I would like to express the sincerest gratitude to my parents, sister and family for endless love, understanding and infinite encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Figures	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Theory of Gas Transport in Membranes	3
2.2 Plasticization	5
2.3 Literature Review	8
2.3.1 Polymeric Membranes	8
2.3.2 Mixed Matrix Membranes	11
2.3.3 Plasticization	14
III EXPERIMENTAL	19
3.1 Materials	19
3.2 Membrane Preparation	19
3.2.1 Mixed Matrix Membranes from Cellulose Acetate Supporting Membrane	19
3.2.2 Mixed Matrix Membranes from Cellulose Acetate Powder	22
3.3 Gas Permeability Measurements	24

CHAPTER	PAGE
IV RESULTS AND DISCUSSION	26
4.1 Plasticization Phenomenon in Membranes	26
4.1.1 Membranes from Cellulose Acetate Supporting Membrane	26
4.1.2 Membranes from Cellulose Acetate Powder	28
4.2 Effect of Thermal Treatment on CO ₂ Permeation Rate	28
4.2.1 Membranes from Cellulose Acetate Supporting Membrane	29
4.2.2 Membranes from Cellulose Acetate Powder	31
4.3 Effect of NaX-zeolite on CO ₂ Permeation Rate	32
4.3.1 Membranes from Cellulose Acetate Supporting Membrane	32
4.3.2 Membranes from Cellulose Acetate Powder	34
4.4 Combined effect of Thermal Treatment and NaX-zeolite on CO ₂ Permeation Rate	35
4.4.1 Membranes from Cellulose Acetate Supporting Membrane	35
4.4.2 Membranes from Cellulose Acetate Powder	39
4.5 Combined Effect of the PEG Treated NaX and Thermal Treatment on the CO ₂ Permeation Rate	40
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	42
5.1 Conclusions	42
5.2 Recommendations	42
REFERENCES	43
APPENDICES	47
Appendix A The Calculation of Gas Permeation Rate	47

CHAPTER	PAGE
Appendix B The Experimental Flow Rate of Carbon Dioxide (CO ₂), Methane (CH ₄) and Nitrogen (N ₂) of Mixed Matrix Membranes in Plasticization Study at Room Temperature and Pressure Between 25-250 psia	48
CURRICULUM VITAE	96

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic representation of the possible shapes of the permeability (P) versus pressure curves	6
3.1 Liquid adsorbed into solid preparation procedure	20
3.2 Fabrication procedure for cellulose acetate supporting MMM	21
3.3 Fabrication procedure for cellulose acetate powder MMM	23
3.4 Schematic of the experimental setup for measuring gas permeability	24
3.5 Schematic of the membrane testing unit	25
4.1 Relations between pressure and gas permeation rate for SR/porous supporting CA	27
4.2 Relations between pressure and gas permeation rate for SR/dense supporting CA	27
4.3 Relations between pressure and gas permeation rate for CA powder membrane	28
4.4 Relations between pressure and CO ₂ permeation rate for an untreated and heat-treated SR/ porous supporting CA	30
4.5 Relations between pressure and CO ₂ permeation rate for an untreated and heat-treated SR/ dense supporting CA	30
4.6 Relations between pressure and CO ₂ permeation rate for an untreated and heat-treated CA powder	31
4.7 Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in 10, 20, 30, 40%NaX/ SR/ porous supporting CA	33
4.8 Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in 10, 20, 30, 40%NaX/ SR/ dense supporting CA	34
4.9 Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in 10, 20, 30, 40%NaX/CA powder	35

FIGURE		PAGE
4.10	Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in treated 10, 20, 30, 40%NaX/ SR/ porous supporting CA at 170 °C	37
4.11	Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in treated 10, 20, 30, 40%NaX/ SR/ porous supporting CA at 190 °C	37
4.12	Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in treated 10, 20, 30, 40%NaX/ SR/ dense supporting CA at 170 °C	38
4.13	Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in treated 10, 20, 30, 40%NaX/ SR/ dense supporting CA at 190 °C	38
4.14	Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in treated 10, 20, 30, 40%NaX/CA powder at 170 °C	39
4.15	Relations between pressure and CO ₂ permeation rate in treated 10, 20, 30, 40%NaX/CA powder at 190 °C	40
4.16	Relations between pressure and CO ₂ permeation rate of 30%PEG/15%NaX/ SR/ porous supporting CA	41
4.17	Relations between pressure and CO ₂ permeation rate of 30%PEG/15%NaX/ SR/ dense supporting CA	41