ZEOLITE/CELLULOSE ACETATE MIXED MATRIX MEMBRANES FOR OLEFIN/PARAFFIN SEPARATIONS

Ms. Worrarat Rattanawong

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
2001

ISBN 974-13-0693-8

I 19744420

Thesis Title:	Zeolite/Cellulose Acetate Mixed Matrix Membranes for Olefin/Paraffin Separations
By:	Ms. Worrarat Rattanawong
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisor:	Dr. Santi Kulprathipanja
	Prof. Somchai Osuwan
	Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon

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

K. Bunyakiat .... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Santi Kulprathipanja ....

(Dr. Santi Kulprathipanja)

....

(Prof. Somchai Osuwan)

....

(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Pramoch ....

(Dr. Pramoch Rangsunvigit)

บทคัดย่อ

นางสาว วรรัตน์ รัตนวงษ์ : การศึกษาการแยกก๊าซโอเลฟินออกจากพาราฟินโดยใช้เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม (Zeolite/Cellulose Acetate Mixed Matrix Membranes for Olefin/Paraffin Separations) อ.ที่ปรึกษา: ดร. สันติ กุลประทีปัญญา, ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ผศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 50 หน้า ISBN 974-13-0693-8

ในปัจจุบันนี้การใช้เยื่อเลือกผ่านในการแยกก๊าซโอเลฟินออกจากพาราฟินมีความสำคัญอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมี เนื่องจากประหยัดและสิ้นเปลืองพลังงานน้อยกว่าวิธีอื่น ดังนั้น การใช้เยื่อเลือกผ่านแบบเนื้อผสมระหว่างตัวดูดซับและโพลิเมอร์จึงถูกพัฒนาขึ้น โดยซีโอไลท์ชนิด โซเดียมเอ็กซ์, ซิลเวอร์เอ็กซ์ และ สิลิคาไลท์ ถูกเลือกเป็นสารผสมในเซลลูโลสอะซีเตทสำหรับการทำเยื่อเลือกผ่านแบบเนื้อผสม โดยเยื่อเลือกผ่านเหล่านี้ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธี สารละลาย-การรีดและถูกทดสอบดูคุณลักษณะของตัวดูดซับที่ผสมกับเซลลูโลสอะซีเตทในเนื้อเยื่อผสม จากนั้นนำมาทดสอบสำหรับการแยกก๊าซเอทิลีนออกจากอีเทน และ ก๊าซโพรพิลีนออกจากโพรเพน โดยเยื่อเลือกผ่านเหล่านี้ถูกพิจารณาเปรียบเทียบกับเยื่อเลือกผ่านเนื้อเดียว ชนิด เซลลูโลสอะซีเตทซึ่งถูกเตรียมขึ้นและทดสอบด้วยวิธีเดียวกัน ซึ่งจากการศึกษาค้นพบว่า เยื่อเลือกผ่านเนื้อเดียวชนิดเซลลูโลสอะซีเตท ให้ค่าการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนมากกว่าก๊าซอีเทน และก๊าซโพรพิลีนมากกว่าก๊าซโพรเพน สำหรับเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมถูกค้นพบว่า ที่ร้อยละ 20 ของซิลิคาไลท์ในเซลลูโลสอะซีเตทเท่านั้นที่ให้ค่าการซึมผ่านของก๊าซโพรพิลีนมากกว่าก๊าซโพรเพน ในขณะที่ เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมชนิดระหว่างโซเดียมเอ็กซ์กับเซลลูโลสอะซีเตท และชนิดระหว่าง ซิลเวอร์เอ็กซ์กับเซลลูโลสอะซีเตท ให้ค่าการซึมผ่านของก๊าซอีเทนมากกว่าก๊าซเอทิลีน และก๊าซโพรเพนมากกว่าก๊าซโพรพิลีน

ABSTRACT

4271029063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Worrarat Rattanawong: Zeolite/Cellulose Acetate Mixed Matrix Membranes for Olefin/Paraffin Separations. Thesis Advisors: Dr. Santi Kulprathipanja, Prof. Somchai Osuwan, and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon, 50 pp ISBN 974-13-0693-8
Keywords: Zeolite/Cellulose Acetate/Membrane/Olefin/Paraffin/Separation

Membranes for olefin/paraffin separations are important in today's chemical and petrochemical industry due to lower capital cost and lower energy consumption. Hence, a new type of mixed matrix membrane (MMM) has been developed for these separations. NaX-zeolite, AgX-zeolite and silicalite were used as adsorbent incorporated into cellulose acetate (CA) polymer for making MMMs. They were prepared by solution-casting method and characterized for the morphologies of MMMs by scanning electron microscopy. Then, they were tested for ethylene/ethane and propylene/propane separations by using the membrane-testing unit. For a comparison purpose, CA membrane was also prepared and tested for the above separations. It was found that CA membrane was selective for ethylene over ethane and propylene over propane. For the MMMs, 20% silicalite/CA MMM was selective for propylene over propane. However, NaX-zeolite/CA and AgX-zeolite/CA MMMs were reverse selective for olefins over paraffins.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express the deepest gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, her US advisor, who originated this thesis and provided useful recommendation, invaluable knowledge, vital opportunities, encouragement throughout this research work and well-being to do her experimental in UOP LLC for 2 months. She is privileged and will always be proud of being his student. Also, she would like to thank his wife for abundant kindness throughout her research work there.

She would like to especially thank Prof. Somchai Osuwan and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon, her Thai advisors, who have tendered invaluable guidance, constructive advice and intensive attention throughout this research work.

She greatly appreciates the National Petrochemical Public Company (NPC) for giving her a scholarship to continue her study at the Petroleum and Petrochemical Collage (PPC), monthly salary, hydrocarbon gases to do her experimental and plentiful supports throughout this thesis. She would like to give special thank to Dr. Pramoth Chaiyavech who provided vital opportunities and encouragement, Mr. Wiboon Chuchepchunkamon, her director, for giving encouragement and invaluable suggestions from beginning to end and all staff for their work to support her.

She would like to thank UOP LLC for funding support and a lot of facilities throughout this research work at that in 2 months. She would like to express her thanks to all staff for helping and suggestion throughout this research work. Furthermore, she would like to express her thanks to all advisors, staff and her friends at the PPC who gave her warm supports.

Finally, sincerest appreciation is to her family for their love, understanding and partially financial support.

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 SURVEY**	3
	2.1 Background	3
	2.2 Theory	4
	2.3 Literature Review	7
	2.3.1 Polymeric Membranes	8
	2.3.2 Mixed Matrix Membranes	9
	2.3.3 Facilitated Transport or Reactive Membranes	12
III	**EXPERIMENTAL**	15
	3.1 Materials	15
	3.2 Membrane Preparation	15
	3.3 Design and Experimental Setup	19

CHAPTER		PAGE

IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	21
	4.1 Base Material Property Studies	21
	4.1.1 Cellulose Acetate	23
	4.1.2 Adsorptive Fillers	23
	4.2 Material Characterization	24
	4.2.1 Zeolite/Cellulose Acetate Mixed Matrix Membrane	24
	4.2.2 Cellulose Acetate Membrane	25
	4.3 The Permeabiltiy and Selectivity of Gases on Mixed Matrix Membranes	26
	4.3.1 NaX-Zeolite/Cellulose Acetate Mixed Matrix Membranes	26
	4.3.1.1 Transport Gases of Ethylene, Ethane and Nitrogen	26
	4.3.1.2 Transport Gases of Propylene, Propane and Nitrogen	29
	4.3.2 AgX-Zeolite/Cellulose Acetate Mixed Matrix Membranes	32
	4.3.3 Silicalite/Cellulose Acetate Mixed Matrix Membranes	35
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	39
	REFERENCES	40
	APPENDIX	44

CHAPTER	PAGE
CURRICULUM VITAE	50

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

4.1 Base material properties 22

4.2 The permeability and selectivity of gases on cellulose acetate membrane and NaX at 10 and 20 wt% /cellulose acetate mixed matrix membrane for C_2H_4/C_2H_6 separation 27

4.3 The permeability and selectivity of gases on cellulose acetate membrane and NaX at 5, 10 and 20 wt% /cellulose acetate mixed matrix membrane for C_3H_6/C_3H_8 separation 30

4.4 The permeability and selectivity of gases on cellulose acetate membrane and AgX at 5, 10 and 20 wt% /cellulose acetate mixed matrix membrane for C_3H_6/C_3H_8 separation 33

4.5 The permeability and selectivity of gases on cellulose acetate membrane and silicalite at 5, 10 and 20 wt% /cellulose acetate mixed matrix membrane for C_3H_6/C_3H_8 separation 36

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE		PAGE
2.1	Mechanism for facilitated transport of component A by carrier B	7
3.1	Mixed Matrix Membrane preparation procedure	18
3.2	Schematic diagram of the experimental setup	20
3.3	The cross section of the membrane testing unit	20
4.1	The morphology of AgX/cellulose acetate mixed matrix membrane	24
4.2	The morphology of fine pores in asymmetric cellelose acetate membrane	25
4.3	Selectivity of ethylene to ethane vs % loaded NaX of NaX-zeolite/cellulose acetate mixed matrix membrane	29
4.4	Selectivity of propylene to propane vs % loaded NaX of NaX-zeolite/cellulose acetate mixed matrix membrane	32
4.5	Selectivity of propylene to propane vs % loaded AgX of AgX-zeolite/cellulose acetate mixed matrix membrane	35
4.6	Selectivity of propylene to propane vs % loaded silicalite of silicalite/cellulose acetate mixed matrix membrane	37