การสังเคราะห์และตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิลิกาไลต์เมมเบรน สำหรับการแยกไซลีนผสม

นายสมบูรณ์ศักดิ์ สุทธิอรุณรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-334-102-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19059828

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICALITE MEMBRANE FOR SEPARATION OF MIXED XYLENES

Mr. Somboonsak Suttiarunrat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 1999

ISBN 974-334-102-2

Thesis Title	Synthesis and characterization of silicalite membrane for separation of mixed xylenes
By	Mr. Somboonsak Suttiarunrat
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Orawon Chailapakul , Ph.D.
Thesis Coadvisor	Assistant Professor Tawan Sooknoi , Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Science

(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr , Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon , Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Orawon Chailapakul , Ph.D.)

.....Thesis Coadvisor

(Assistant Professor Tawan Sooknoi , Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk , Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Anchaleeporn W. Lothongkum , D.Eng.)

สมบูรณ์ศักดิ์ สุทธิอรุณรัตน์ : การสังเคราะห์และตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของซิลิกาไลต์เมมเบรนสำหรับการแยกไซลีนผสม (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICALITE MEMBRANE FOR SEPARATION OF MIXED XYLENES)
อ. ที่ปรึกษา : อ. ดร. อรวรรณ ชัยลภากุล, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ผศ. ดร. ตะวัน สุขน้อย ;
86 หน้า. ISBN 974-334-102-2

งานวิจัยนี้สังเคราะห์ซิลิกาไลต์เมมเบรน เพื่อใช้ในการแยกไซลีนผสม ซิลิกาไลต์เมมเบรนที่ใช้เตรียมขึ้นจากสูตรเจลที่มีองค์ประกอบเป็น $0.1TPABr\text{-}0.05Na_2O\text{-}SiO_2\text{-}80H_2O$ ตัวรองรับที่ใช้ในการทดลอง คือ แผ่นโบโรซิลิเกตและเส้นใยซิลิกา จากการทดลองพบว่าแผ่นโบโรซิลิเกตเป็นตัวรองรับที่ดีกว่าเส้นใยซิลิกา เพราะเกิดผลึกซิลิกาไลต์คลุมพื้นผิวหน้าของตัวรองรับทั้งหมด ซิลิกาไลต์เมมเบรนที่เตรียมได้จะถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เพื่อกำจัดเทมเพลตอินทรีย์ที่อยู่ในโพรงของผลึกซิลิกาไลต์ การวิเคราะห์เมมเบรนจะใช้เทคนิค SEM และ XRD ผลของ SEM แสดงให้เห็นว่าการปรับสภาพพื้นผิวตัวรองรับมีความสำคัญต่อการเกิดซิลิกาไลต์เมมเบรนบนตัวรองรับ และพบว่าขนาดโพรงของตัวรองรับมีผลต่อขนาดของผลึก และความหนาของเมมเบรน นั่นคือ ตัวรองรับที่มีโพรงขนาดใหญ่จะเกิดผลึกซิลิกาไลต์ที่มีขนาดใหญ่และมีความหนาของเมมเบรนหนากว่าตัวรองรับที่มีขนาดโพรงเล็ก ผลของ XRD ของ สารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะตรงกันกับ XRD ของซิลิกาไลต์มาตรฐาน ซิลิกาไลต์เมมเบรนถูกเชื่อมเข้ากับแก้ว 3 ทาง โดยวิธีการเชื่อมด้วยแก๊สหรือการใช้เรซินอีพอกซี ผลการเชื่อมที่ดี คือ การใช้เรซินอีพอกซี การแยกไซลีนผสมด้วยซิลิกาไลต์เมมเบรน จะศึกษาโดยการใช้เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ความดันของแก๊สตัวพาประมาณ 1 บาร์ ผลที่ได้พบว่าพาราไซลีนและเมตาไซลีนในไซลีนผสมจะแยกออกจากออโทไซลีน ค่า separation factor ของพาราไซลีนและเมตาไซลีนต่อไซลีนผสม เท่ากับ 1.47 และของออโทไซลีนต่อไซลีนผสม เท่ากับ 0.04

ภาควิชา ..... ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2542 ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

4073419523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS : SILICALITE / MEMBRANE / SYNTHESIS

SOMBOONSAK SUTTIARUNRAT : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILICALITE MEMBRANE FOR SEPARATION OF MIXED XYLENES. THESIS ADVISOR : ORAWON CHAILAPAKUL, Ph.D. THESIS COADVISOR : ASSIST. PROF. TAWAN SOOKNOI, Ph.D. 86 PP. ISBN 974-334-102-2.

This research is to synthesize the silicalite membrane for the separation of mixed xylenes. The silicalite membrane was prepared by the hydrogel formula. The composition of the gel was $0.1TPABr\text{-}0.05Na_2O\text{-}SiO_2\text{-}80H_2O$. Supports used in this research were borosilicate discs and silica fiber. It was found that the surface area of the borosilicate disc facilitated the crystal growth of silicalite more than that of the silica fiber. The silicalite membrane was calcined at 500 °C for 6 hours to remove organic templates inside the pores of silicalite crystals. SEM and XRD were used to characterize the membranes. The SEM results showed that the treatment of the support affected the coating of the silicalite membrane onto the support. It was also found that the pore size of the support had an effect on the size of the crystal and the thickness of membrane. Silicalite membrane formed on the support with larger pore size had bigger crystal size and more thickness than the one with small pore size. The XRD patterns corresponded to that of the standard silicalite. The silicalite membrane was sealed with 3-way Pyrex glass by gas welding or epoxy resin. The better results were obtained when epoxy resin was used as a binder. The separation of mixed xylenes using this membrane was investigated by gas chromatographic technique. The experiments were carried out at 140 °C with carrier gas pressure of 0.5 bar. The chromatograms showed that p-xylene and m-xylene in mixed xylenes could be separated from o-xylene by using this synthesized silicalite membrane. The separation factor of p-xylene and m-xylene to mixed xylenes was 1.47 and that of o-xylene to mixed xylenes was 0.04.

ภาควิชา ..... ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2542..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his sincere thanks to his advisor, Dr. Orawon Chailapakul and his coadvisor, Assistant Professor Dr. Tawan Sooknoi, for their supervisions, helpful suggestions and encouragments throughout this research. He is also grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Assistant Professor Dr. Anchaleeporn W. Lothongkum, for serving as the chairperson and the committee, and valuable comments.

He would like to thank the Asahi Glass Foundation for the financial support. He is appreciated the supports from the Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for the equipment, chemicals and facilities.

The last but not least, he deeply appreciates and thanks his parents and his family for their consistent supports and encouragements.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI).....iv

ABSTRACT (IN ENGLISH).....v

ACKNOWLEDGEMENTS.....vi

CONTENTS.....vii

LIST OF TABLES.....x

LIST OF FIGURES.....xi

CHAPTER

I INTRODUCTION

Introduction.....1

Objective and scope of the research.....4

II THEORY

2.1 Molecular sieves.....7

2.2 Zeolites.....7

2.2.1 Zeolite structure.....8

2.2.2 Pore size and dimension.....8

2.2.3 Zeolite properties.....12

2.2.4 Applications of zeolites.....16

2.3 Membrane separation.....22

2.3.1 Membrane materials.....24

2.3.2 Transport in membrane.....26

2.3.3 Gas permeation.....27

2.4 silicalite.....28

CONTENTS (continued)

PAGE

III EXPERIMENTAL

3.1 Membrane preparation....32

3.1.1 Chemicals....32

3.1.2 Equipment....33

3.1.3 Procedures....33

3.1.3.1 Support treatment....33

3.1.3.2 Membrane synthesis....34

3.2 Membrane characterization....34

3.2.1 Thermogravimetric Analysis....34

3.2.2 Scanning Electron Microscopy....35

3.2.3 X-ray Diffraction....35

3.3 Separation process....35

IV RESULTS AND DISCUSSIONS

4.1 Silicalite synthesis and characterization....37

4.2 The silicalite membrane on different supports....37

4.3 Silicalite membrane synthesis and characterization....46

4.3.1 The effect of support treatment....46

4.3.2 Calcination....50

4.3.3 The pore size effect of the borosilicate disc support....50

4.4 Gas separation process....55

4.4.1 Sealing precedure....55

4.4.2 GC packed column....57

4.4.3 The separation with silicalite membrane....63

4.5 Crack of membrane....71

CONTENTS (continued)

PAGE

V CONCLUSIONS AND FURTHER WORKS

Conclusions.....75

Suggestions and further works.....76

REFERENCES.....77

APPENDICES.....80

VITA.....86

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Cations that may form molecular sieve framework structures and the metal oxide charge possible	7
2.2	Known zeolite structures listed by pore opening, as defined as the number of T units that shape the channel	10
2.3	Pore structure of zeolite	10
2.4	Some dimensional parameters of common zeolites	11
2.5	Parameters of physical adsorption and chemisorption	14
2.6	Common adsorbents	15
2.7	Commercial molecular sieve products	17
2.8	UOP Sorbex processes for liquid-phase separations	19
2.9	Physical properties for C_8-aromatic compounds	20
2.10	Industrial applications of membrane separation processes	23
2.11	Common polymers used in membranes	25
2.12	XRD pattern of silicalite, calcined in air at 600 ^{o}C for 1 hour	30
3.1	Source of chemicals	32
3.2	Main equipment	33
4.1	The crystal size of silicalites and the thicknesses of silicalite membrane on each support	50
4.2	The comparison of retention times of each isomer	60
4.3	The separation factors and the permeate distributions of p-, m- and o-xylenes	68
4.4	The kinetic diameters of xylenes	70

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Amoco p-xylene crystallization process	1
1.2	UOP Parex simulated moving bed for adsorptive separation	2
2.1	Classification of molecular sieve material	6
2.2	Examples of the three types of pore openings in the zeolite molecular sieves	9
2.3	Projections of ZSM-5, -11, -12, -23 and -44 structures	12
2.4	Molecular dimension and zeolite pore size	13
2.5	Classification of adsorptive separations	18
2.6	Chevron p-xylene crystallization process	21
2.7	Amoco p-xylene crystallization process	21
2.8	Separation of p-xylene by adsorption, UOP Parex process	22
2.9	General membrane process	24
2.10	Mechanisms of transport in membranes	27
2.11	Gas permeation	28
2.12	Framework structure and idealized channel system in ZSM-5 (silicalite)	29
3.1	The support was placed in the middle of the autoclave by hanging on the stand	34
3.2	The cell for gas separation process	35
3.3	Schematic of gas separation process	36
4.1	XRD pattern of the silicalite from Ludox before calcination	38
4.2	XRD pattern of the silicalite from silica fumed before calcination	39
4.3	Standard XRD pattern of the silicalite before calcination	40
4.4	TGA thermogram of the silicalite from Ludox	41
4.5	TGA thermogram of the silicalite from silica fumed	42
4.6	XRD pattern of silicalite membrane on silica fiber support	43
4.7	XRD pattern of silicalite membrane on borosilicate disc support	44
4.8	SEM image of silicalite membrane on silica fiber support	45
4.9	SEM image of silicalite membrane on borosilicate disc support	45

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE		PAGE
4.10	SEM image of silicalite membrane on treated borosilicate disc support	47
4.11	SEM image of silicalite membrane on untreated borosilicate disc support	47
4.12	XRD pattern of silicalite membrane on treated borosilicate disc support	48
4.13	XRD pattern of silicalite membrane on untreated borosilicate disc support	49
4.14	XRD patterns of silicalite membrane; before and after calcination	51
4.15	XRD standard pattern of silicalite after calcination	52
4.16	SEM image of cross section of silicalite membrane on the borosilicate disc support, 4-5.5 μm	53
4.17	SEM image of cross section of silicalite membrane on the borosilicate disc support, 10-16 μm	53
4.18	SEM image of cross section of silicalite membrane on the borosilicate disc support, 16-40 μm	53
4.19	SEM images of cross section of silicalite membrane at high magnification	54
4.20	The gas chromatograms of xylene isomers and mixed xylenes diffusing through silicalite membrane at a temperature of 140 °C. The flow rate of carrier gas was 5 ml/min	56
4.21	The gas chromatograms of mixed xylenes diffusing through silicalite membrane at a temperature of 140 °C, carrier gas pressure of 1 bar	58
4.22	The gas chromatograms of mixed xylenes injected at the injection port	59
4.23	The gas chromatogram of mixed xylenes injected at the injection port (p-xylene : m-xylene :o-xylene =1:1:1)	60
4.24	The gas chromatogram of mixed xylenes injected through the loop of gas sampling valve (p-xylene : m-xylene :o-xylene =1:1:1)	61
4.25	The chromatograms; before and after the installation of the cell	62
4.26	The chromatogram of water injected at injection port	63
4.27	The gas chromatogram of mixed xylenes (1:1:1) diffusing through the silicalite membrane	64

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE **PAGE**

4.28 The gas chromatogram of mixed xylenes (1:2:1) diffusing through the silicalite membrane.....65

4.29 The gas chromatogram of mixed xylenes (1:1:1) diffusing through the silicalite membrane.....66

4.30 The relation between the permeation time and the separation factor.....69

4.31 Effect of pore size on molecular diffusivity in porous solid.....70

4.32 The gas chromatogram of mixed xylenes (1:1:2) diffusing through the silicalite membrane which crack occured.....71

4.33 The gas chromatogram of mixed xylenes (1:1:1) diffusing through the silicalite membrane which crack occurred.....72

4.34 SEM images of crack of silicalite membrane.....73

4.35 The chromatogram intensity of water was changed upon the curing time of resin.....74