MIXED MATRIX MEMBRANES FOR GAS SEPARATION

Ms. Saowalak Kalapanulak

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
2003

ISBN 974-17-2302-4

I 21100524

Thesis Title:	Mixed Matrix Membranes for Gas Separation
By:	Saowalak Kalapanulak
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Dr. Santi Kulprathipanja
	Prof. Somchai Osuwan
	Assoc. 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)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Sumaeth Chavadej

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Pramoch R.

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

ABSTRACT

4471027063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Saowalak Kalapanulak: Mixed Matrix Membranes for gas separation. Thesis Advisors: Dr. Santi Kulprathipanja, Prof. Somchai Osuwan, and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, 66 pp. ISBN 974-17-2302-4
Keywords: Membrane/CO_2/N_2/CO_2/H_2/C_3H_6/C_3H_8/Separation/Silicone rubber/Polyethylene glycol/ Activated carbon

The membrane separation process has been considered as an alternative to conventional processes due to its energy savings and low capital costs. Mixed matrix membranes (MMMs) have been developed and tested for both gas and liquid separations over the last few decades. In this work, solid-polymer and solid-liquid-polymer MMMs were developed and investigated for CO_2/N_2, CO_2/H_2 and C_3H_6/C_3H_8 separations using pure gas measurements at room temperature as well as for plasticization phenomenon. Activated carbon (Act.C), polyethylene glycol (PEG), silicone rubber (SIR), and polysulfone (PS) were used as solid, liquid, polymer phases, and a support, respectively. The Act.C/SIR/PS MMM enhanced CO_2/N_2 selectivity significantly but only slightly for CO_2/H_2 and C_3H_6/C_3H_8 selectivities. It was found that PEG could enhance CO_2/N_2 and C_3H_6/C_3H_8 selectivities if the PEG was suspended in the polymer phase; however, this resulted in a decrease in permeability. For the plasticization phenomenon, only 30wt% Act.C/SIR/PS MMM had a strong hydrostatic compression effect at low pressures. Plasticization effect of C_3H_8, C_3H_6 and CO_2 decreased with increasing amount of PEG.

บทคัดย่อ

เสาวลักษณ์ กัลปณุลักษณ์ : การศึกษาการแยกก๊าซโดยใช้เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม (Mixed Matrix Membranes for gas Separation) อ. ที่ปรึกษา : ดร. สันติ กุลประทีปัญญา, ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ รศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 66 หน้า ISBN 974-17-2302-4

เทคโนโลยีการใช้เยื่อเลือกผ่านถูกเสนอให้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับกระบวนการแยก เนื่องจากสิ้นเปลืองพลังงานน้อยและต้นทุนการผลิตต่ำ ประมาณไม่กี่ทศวรรษที่ผ่านมาเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการแยกของเหลวและก๊าซ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่ประกอบด้วยของแข็ง-โพลิเมอร์ และของแข็ง-ของเหลว-โพลิเมอร์ โดยศึกษาค่าการแยกระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจนและโพรพิวลีนกับโพรเพน นอกจากนั้นยังศึกษาผลกระทบของความดันที่มีต่อปริมาณก๊าซที่ผ่านเยื่อเลือกผ่าน (พลาสซิไซเซชัน) การทดลองนี้ทำที่อุณหภูมิห้องและทำการวัดปริมาณก๊าซที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านทีละก๊าซ ของแข็งในเยื่อเลือผ่านคือถ่านกัมมันต์ ของเหลวคือโพลีเอธิลีนไกลคอนและยางซิลิโคนถูกใช้เป็นโพลิเมอร์ ผลการทดลองพบว่าถ่านกัมมันต์ในเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่ประกอบด้วยถ่านกัมมันต์/ยางซิลิโคน/โพลีซัลโฟน มีผลอย่างมากต่อการเพิ่มค่าการแยกระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไนโตรเจนแต่ส่งผลกระทบต่อค่าการแยกระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับไฮโดรเจน และโพรพิวลีนกับโพรเพนไม่มากนัก และจากการทดลองยังพบว่าโพลีเอธิลีนไกลคอนจะแสดงผลในการเพิ่มค่าการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากก๊าซไนโตรเจนและโพรพิวลีนออกจากโพรเพน เมื่อโพลีเอธิลีนไกลคอนแขวนลอยในโพลิเมอร์ของเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม แต่มีผลทำให้ปริมาณก๊าซที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านลดลง สำหรับการศึกษาปรากฏการณ์พลาสซิไซเซชัน มีเพียงเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่ประกอบด้วย 30 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์/ยางซิลิโคน/โพลีซัลโฟนแสดงผลของไฮโดรสแตติกที่ความดันต่ำ และหลังจากที่เพิ่มโพลีเอธิลีนไกลคอนในเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่ประกอบด้วยถ่านกัมมันต์/ยางซิลิโคน/โพลีซัลโฟน การพลาสซิไซเซชันของก๊าซโพรพิวลีน โพรเพน และคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงตามปริมาณโพลีเอธิลีนไกลคอนที่เพิ่มขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to give the deepest gratitude to Dr. Santi Kulprathipanja, my US advisor from UOP LLC company, who created this thesis and provided invaluable recommendation, encouragement throughout this research to do some parts at UOP LLC for 2 months. He took care me not only my work but also my mental state and my living during 2 months at UOP. I am so proud and satisfied of being his student. Moreover, I would like to thank Mrs. Apinya Kulprathipanja, his wife, for endless kindness throughout my research work.

Second, I would like to thank Prof. Somchai Osuwan and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, my Thai advisors, giving a lot of time and the invaluable suggestions for me throughout this research work.

Third, I would like to thank UOP LLC for money support and a lot of facilities during I have worked for 2 months. I would like to express my thanks to all UOP staff such as James Priegnitz, Darryl Johnson, Vasken Abrahamian, David Mackowiak, and Wanda Crocker for helping and kind suggestions throughout 2 months at UOP.

Fourth, 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)

Furthermore, I would like to thank staff and my friends at PPC, especially Ms. Prapaporn Chaikasetpaiboon, who stayed with me overnight at PPC and gave warm supports.

Finally, I would like to give the sincerest appreciation to my family for infinite love 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	viii
	List of Figures	x
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	6
	2.3.1 Mixed Matrix Membranes	6
	2.3.2 Plasticization	10
III	**EXPERIMENTAL**	11
	3.1 Materials	11
	3.2 Membrane Preparation	11
	3.2.1 Polymeric Membrane Preparation	11
	3.2.2 Solid-Liquid-Polymer Mixed Matrix Membrane Preparation	12
	3.2.3 Solid-Polymer Mixed Matrix Membrane Preparation	13
	3.3 Gas Permeability Measurements	13

CHAPTER **PAGE**

IV RESULTS AND DISCUSSION 15

4.1 Mixed Matrix Membrane of Silicone Rubber and Activated Carbon 15

4.1.1 Selectivities of Gases through Silicone Rubber Membrane and Activated Carbon/Silicone Rubber MMM 15

4.1.2 Effect of Pressure to Membrane Permeabilities 19

4.2 Mixed Matrix Membrane of Silicone Rubber, Activated Carbon and Polyethylene glycol (PEG) 24

4.2.1 Selectivities of Gases through Silicone Rubber/ Polysulfone, Activated Carbon/Silicone Rubber/ Polysulfone MMM and PEG+Activated Carbon/ Silicone Rubber/Polysulfone MMM 24

4.2.2 Effect of Pressure to Membrane Permeabilities 27

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 32

5.1 Conclusions 32

5.2 Recommendations 32

REFERENCES 33

APPENDICES 36

Appendix A 36

Appendix B 46

CURRICURUM VITAE 66

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Selectivities of gases through membrane prepared from silicone rubber/polysulfone and various loading activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM (measured the fluxes at 50 psia)	15
4.2	Selectivities of gases through membrane prepared from silicone rubber/polysulfone and various loading of PEG + 20wt%activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM (measured the fluxes at 50 psia)	24
4.3	Permeabilities of gases through membrane prepared from silicone rubber/polysulfone membrane and various loading of PEG + 20wt%activated carbon/silicone rubber/ polysulfone at 50 psia	27
A1	Silicone rubber coated on polysulfone (SIL/PS)	37
A2	10 wt% Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (10 wt% Act.C./SIL MMM)	38
A3	20 wt% Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (20 wt% Act.C./SIL MMM)	40
A4	30 wt% Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (30 wt% Act.C./SIL MMM)	41
A5	5 wt% PEG + 20 wt%Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt%PEG + 20 wt%Act.C./SIL/PS MMM)	43
A6	10 wt% PEG + 20 wt%Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (10 wt%PEG + 20 wt%Act.C./SIL/PS MMM)	44
A7	15 wt% PEG + 20 wt%Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt%PEG + 20 wt%Act.C./SIL/PS MMM)	45
B1	Silicone rubber coated on polysulfone (SIL/PS)	47

TABLE **PAGE**

B2	10 wt% Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (10 wt% Act.C./SIL MMM)	51
B3	20 wt% Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (20 wt% Act.C./SIL MMM)	54
B4	30 wt% Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (30 wt% Act.C./SIL MMM)	57
B5	5 wt% PEG + 20 wt%Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt%PEG + 20 wt%Act.C./SIL/PS MMM)	60
B6	10 wt% PEG + 20 wt%Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (10 wt%PEG + 20 wt%Act.C./SIL/PS MMM)	62
B7	15 wt% PEG + 20 wt%Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt%PEG + 20 wt%Act.C./SIL/PS MMM)	64

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

2.1 Gradients in a dense polymer membrane. 3

3.1 Polymeric membrane preparation procedure. 12

3.2 Solid-liquid-polymer MMM preparation procedure. 13

3.3 Experimental setup for measuring gas permeability. 14

3.4 Membrane testing unit. 14

4.1 Adsorption isotherms of CO2 and N2 on activated carbon at 300 K. 16

4.2(a)Adsorption isotherms of CO2 on activated carbon at 195 K. 17

4.2(b)Adsorption isotherms of H2 on activated carbon at 195 K. 17

4.3 Adsorption isotherms of C3H6 and C3H8 on activated carbon at 298K. 18

4.4 Relation between pressure and permeability of silicone rubber/ polysulfone membrane. 19

4.5 Relation between pressure and permeability of 10 wt% Activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM. 21

4.6 Relation between pressure and permeability of 20 wt% Activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM. 22

4.7 Relation between pressure and permeability of 30 wt% Activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM. 23

4.8 Relation between wt% PEG in 20 wt%Activated carbon/ silicone rubber/polysulfone MMM and selectivities. 25

4.9 Relation between pressure and C_3H_8 permeability in 5, 10, 15 wt% PEG / 20 wt%Activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM. 28

4.10 Relation between pressure and C_3H_6 permeability in 5, 10, 15 wt% PEG / 20 wt%Activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM. 28

4.11 Relation between pressure and CO_2 permeability in 5, 10, 15 wt% PEG / 20 wt%Activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM. 29

4.12 Relation between pressure and N_2 permeability in 5, 10, 15 wt% PEG /20 wt%Activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM. 30

FIGURE **PAGE**

4.13 Relation between pressure and H_2 permeability in 5, 10, 15 wt% PEG / 20 wt%Activated carbon/silicone rubber/polysulfone MMM. 31