

**SOLID-POLYMER MIXED MATRIX MEMBRANES FOR  
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> SEPARATION: METAL ORGANIC FRAMEWORKS AND  
POLYETHERIMIDE**

Tharinee Ketsuwan

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  
2014

L 28378280

570058

**Thesis Title:** Solid-Polymer Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
Separation: Metal Organic Frameworks and Polyetherimide  
**By:** Tharinee Ketsuwan  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon  
Dr. Santi Kulprathipanja  
Dr. Travis C. Bowen


---


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

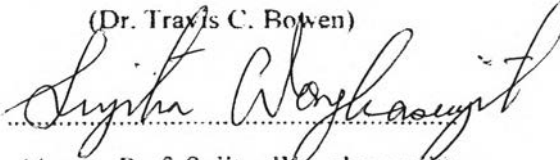
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

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

  
.....  
(Dr. Santi Kulprathipanja)

  
.....  
(Dr. Travis C. Bowen)

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

Neeranut K.  
.....  
(Dr. Neeranut Kuanchertchoo)

## ABSTRACT

5571034063: Petrochemical Technology Program

Tharinee Ketsuwan: Solid-Polymer Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: Metal Organic Frameworks and Polyetherimide.

Thesis advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Dr. Santi Kulprathipanja, and Dr. Travis C. Bowen 61 pp.

Keywords: Mixed matrix membranes/ Metal-organic frameworks/ CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation/ Polyetherimide

A mixed matrix membrane (MMM) consisting of a solid material dispersed in a polymer phase is considered a promising component in membrane-based technology for gas separation. In this work, a metal organic framework (i.e. MOF-199 and ZIF-8) and polyetherimide (Ultem) were employed as solid materials and polymer phase, respectively. The MMMs are fabricated via the solution casting technique by mixing 13 wt% Ultem in N-methyl-2-pyrrolidone solvent with MOF loadings from 10 wt% to 30 wt% on a solvent free basis. The resulting MMM thickness was determined between 18  $\mu\text{m}$  and 25  $\mu\text{m}$  proportional to the MOF loading. The single gas permeability measurements of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were conducted at 50 psi and 100 psi using a membrane testing unit at room temperature. The incorporation of MOF-199 could improve the CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity significantly as compared to the Ultem membrane because of the molecular sieving effect of MOF particles. In case of ZIF-8 MMMs, CO<sub>2</sub> permeance was significantly higher than the Ultem membrane without a significant improvement in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity due to the sieve in a cage morphology between ZIF-8 particles and Ultem polymer. Nevertheless, an increase in differential pressure across a membrane resulted in an insignificant decrease in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity under the studied pressure range due to the dual-mode behavior of glassy polymers. The experimental gas permeances of both MOF-199 and ZIF-8 MMMs were in good agreement with those of predicted by the Maxwell model at their low loadings.

## บทคัดย่อ

ธาริณี เกตุสุวรรณ : การศึกษาเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมของแข็งและพอลิเมอร์ สำหรับการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน: วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์และพอลิอีเธอร์อิมิท (Solid-Polymer Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation: Metal Organic Frameworks and Polyetherimide) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา, และ ดร. ทราวิส ซี. โบเวน 61 หน้า

เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมของแข็งกับพอลิเมอร์ประกอบไปด้วยวัสดุชนิดของแข็งกระจายตัวในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ ซึ่งถือเป็นองค์ประกอบที่สำคัญสำหรับเทคโนโลยีการแยกก๊าซ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้วัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ (MOF-199 และ ZIF-8) กับพอลิอีเธอร์อิมิทเป็นของแข็งและพอลิเมอร์ ตามลำดับ โดยเตรียมเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมจากการผสมวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์เข้ากับตัวทำละลายสารอินทรีย์นอร์มัล-เมทิลไพโรรีโดน จากนั้นนำพอลิอีเธอร์อิมิทปริมาณร้อยละ 13 โดยน้ำหนัก ผสมกับตัวทำละลายที่มีวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ละลายอยู่ตั้งแต่ร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนัก ความหนาของเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่เตรียมได้มีค่าอยู่ในช่วง 18-25 ไมโครเมตร ซึ่งขึ้นอยู่กับสัดส่วนปริมาณของวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ที่เติมลงไป ทำการหาค่าสัมประสิทธิ์ค่าให้ซึมผ่านได้ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทนจากวิธีการวัดอัตราการไหลของก๊าซผ่านเยื่อเลือกผ่านโดยใช้ก๊าซชนิดเดียวที่ความดัน 50 และ 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จากผลการทดลองพบว่าเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่มีการเติม MOF-199 ลงไป ให้ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านได้ของก๊าซและค่าการเลือกของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเยื่อเลือกผ่านที่ไม่ผสมวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ ทั้งนี้เนื่องจากคุณสมบัติการเลือกผ่านก๊าซของอนุภาควัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ สำหรับเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่ประกอบไปด้วย ZIF-8 พบว่าให้ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านได้ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สูงกว่าเยื่อเลือกผ่านที่ไม่ผสมวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ แต่ไม่ปรากฏค่าการเลือกของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อก๊าซมีเทนที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้เนื่องจากเกิดช่องว่างระหว่างอนุภาค ZIF-8 กับพอลิอีเธอร์อิมิท นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มความดันไม่มีผลทำให้ค่าการเลือกของก๊าซดังกล่าวของเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมลดลงอย่างมีนัยสำคัญภายใต้ช่วงความดันที่ทำการศึกษานี้ เนื่องจากพฤติกรรมแบบคู่ (dual mode) ของพอลิเมอร์ชนิดไม่เป็นผลึก สำหรับค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านได้ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้จากการทดลอง พบว่ามีค่าสอดคล้องเป็นอย่างดีกับค่าที่คำนวณได้จากสมการของแม็กเวลล์ที่โดยเฉพาะเมื่อเติมวัสดุโครงข่ายโลหะอินทรีย์ในปริมาณน้อย

## ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to thank many people and organization who have contributed to my thesis work.

First of all, I would like to give a million thanks to my advisor, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, for his kindness, support, and commitment towards my development as a researcher. He always has time for the students to ask for some advices. Without his helpful suggestions, I cannot get through and achieve the goal of this work.

I would also like to thank my co-advisors, Dr. Santi Kulprathipanja and Dr. Travis C. Bowen from UOP A Honeywell Company, for their supports, suggestions, and discussion through this research work.

I would like to thank Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Dr. Neeranut Kuanchertchoo for kindly serving as my thesis committee. Their suggestions are certainly important and helpful for completion of this thesis.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College; and The National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Furthermore, I would like to thank the entire faculty members, staff, and my friends at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their kind assistance and cooperation. Finally, I would like to thank my family for their understanding, encouragement, and support me all the time.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	
2.1 Theoretical Background	3
2.1.1 Theory of Gas Transport in Membranes	3
2.1.2 Polymeric Membranes	4
2.1.3 Mixed Matrix Membranes	7
2.1.4 Effects of Environmental Conditions	12
2.1.5 Ultem Polymer and MOFs Properties	15
2.2 Literature Review	17
2.2.1 Inorganic Membranes	17
2.2.2 Polymeric Membranes	18
2.2.3 Mixed Matrix Membranes	19
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materials	27
3.2 Methodology	27
3.2.1 Membrane Preparation	27
3.2.2 Membrane Characterization	28
3.2.3 Gas Permeability Measurements	28

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>31</b>
4.1 Membrane Characterization	31
4.2 Single Gas Permeability Measurements	33
4.2.1 Pure Ultem Dense Membrane	33
4.2.2 Metal Organic Frameworks-Mixed Matrix Membranes	35
4.4 Effect of Pressure	39
4.5 The Maxwell Model	40
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>46</b>
5.1 Conclusions	46
5.2 Recommendations	47
<b>REFERENCES</b>	<b>48</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>53</b>
<b>Appendix A</b> The Experimental Flow Rate of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen of Dense Membrane and Mixed Matrix Membranes in Performance at at 50 psi and 100 psi	53
<b>Appendix B</b> The Experimental Gas Selectivity of Dense Membrane and Mixed Matrix Membranes in Performance at 50 psi and 100 psi	59
<b>Appendix C</b> The Gas Permeance Predicted by Maxwell Model for MOF-MMMs at Pressure of 50 psi	60
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>61</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Chemical structure and physical properties of Ultem <sup>®</sup> 1000	15
2.2	Physical properties of MOF-199 and ZIF-8	16
4.1	Kinetic diameters of tested gases	35



## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The molecular sieving mechanism for porous membrane.	4
2.2	The solution-diffusion mechanism for nonporous membrane.	5
2.3	Typical forms of permeability dependence on gas-concentration during gas transport through polymer membranes.	14
2.4	The chemical crystal structures of MOF-199 and ZIF-8.	16
2.5	SEM images of metal organic frameworks; (a) MOF-199 and (b) ZIF-8.	16
2.6	Robeson plot for the separation of CO <sub>2</sub> from CH <sub>4</sub> .	19
2.7	Effect of CMS on the performance of polymeric Matrimide and Ultem membranes.	22
3.1	Schematic of the experimental setup for determining a gas permeability.	30
3.2	Schematic of the membrane testing unit.	30
4.1	SEM cross-section images of (a) UTM, (b) 10 M199-U MMM (c) 20 M199-U MMM, (d) 30 M199-U MMM, (e) 10 ZIF8-U MMM, and (f) 20 ZIF8-U MMM.	32
4.2	Gas permeance of UTM at pressures of 50 psi and 100 psi.	34
4.3	Gas selectivity of UTM at pressures of 50 psi and 100 psi.	35
4.4	Permeances of the tested gases for the fabricated membranes at the pressure of 50 psi.	36
4.5	Permeances of the tested gases for the fabricated membranes at the pressure of 100 psi.	36
4.6	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ideal selectivities of the fabricated membranes at the pressure of 50 psi.	37
4.7	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> and CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ideal selectivities of the fabricated membranes at the pressure of 100 psi.	37

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.8	Comparison of CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> selectivity between M199-U MMMs and ZIF8-U MMMs at pressure of 50 psi.	39
4.9	Comparison of CO <sub>2</sub> permeances of M199-U MMMs based on Maxwell model and experimental data at 50 psi.	41
4.10	Comparison of CH <sub>4</sub> permeance for M199-U MMMs based on Maxwell model and experimental data at 50 psi.	42
4.11	Comparison of N <sub>2</sub> permeance for M199-U MMMs based on Maxwell model and experimental data at 50 psi.	42
4.12	Comparison of CO <sub>2</sub> permeance for ZIF8-U MMMs based on Maxwell model and experimental data at 50 psi.	43
4.13	Comparison of CH <sub>4</sub> permeance for ZIF8-U MMMs based on Maxwell model and experimental data at 50 psi.	44
4.14	Comparison of N <sub>2</sub> permeance for ZIF8-U MMMs based on Maxwell model and experimental data at 50 psi.	44