MIXED MATRIX MEMBRANES FOR CO_2/N_2 SEPARATION

สำนักงานวิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Ms. Jutima Charoenphol

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
2002

ISBN 974-03-1566-6

Thesis Title : Mixed Matrix Membranes for CO_2/N_2 Separation

By : Jutima Charoenphol

Program : Petrochemical Technology

Thesis Advisors : 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.

.... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

....

(Dr. Santi Kulprathipanja)

....

(Prof. Somchai Osuwan)

....

(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

....

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

....

(Dr. Boonyarach Kitiyanan)

ABSTRACT

4371007063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Jutima Charoenphol: Mixed Matrix Membranes for CO_2/N_2 Separation. Thesis Advisors: Dr. Santi Kulprathipanja, Prof. Somchai Osuwan, and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon, 41 pp. ISBN 974-03-1566-6

Keywords: Membrane/CO_2/N_2/Separation/Silicone rubber/Polyethylene glycol/ Activated carbon/K_2CO_3/Facilitated transport

Membrane separations have been considered as an alternative to conventional separation techniques due to their low capital cost and high-energy efficiency. To further enhance the commercial applicability of membrane technology, mixed matrix membranes (MMM) were developed. The goal in developing the MMM is to enhance the membrane selectivity through gas solubility optimization. In this study, all MMM were prepared by a solution-casting method and then tested for CO_2/N_2 separation using a membrane testing unit at room temperature. The liquid polyethylene glycol (PEG) emulsified silicone rubber MMM enhanced the selectivity of CO_2/N_2. However, the MMM possess limited stability resulting from the undesirable PEG leakage. To stabilize the MMM, activated carbon was incorporated into PEG. Apparently, the MMM composed of K_2CO_3 showed higher selectivity to CO_2 since the carbonate ions could react reversibly with CO_2 in the presence of water. Such ions could selectively carry CO_2 across the membrane via the facilitated transport mechanism.

บทคัดย่อ

จุติมา เจริญผล : การศึกษาการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากไนโตรเจนโดยใช้เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม (Mixed Matrix Membranes for CO_2/N_2 Separation) อ. ที่ปรึกษา : ดร. สันติ กุลประทีปัญญา, ศ.ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ผศ.ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 41 หน้า ISBN 974-03-1566-6

การใช้เยื่อเลือกผ่านได้รับการยอมรับว่าเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับกระบวนการแยก เนื่องจากต้นทุนการผลิตต่ำและสิ้นเปลืองพลังงานน้อยกว่าวิธีอื่น เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมจึงถูกพัฒนาขึ้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไปใช้งานทางด้านเทคโนโลยีเยื่อเลือกผ่าน ซึ่งจุดประสงค์ของการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมเพื่อเพิ่มความสามารถในการแยกโดยการเพิ่มค่าการละลายของก๊าซ เยื่อเลือกผ่านถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีสารละลาย-การรีด จากนั้นถูกนำมาทดสอบสำหรับการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากไนโตรเจนที่อุณหภูมิห้อง เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่ยางซิลิโคนถูกอิมัลชันด้วยโพลีเอธีลีนไกลคอนสามารถเพิ่มค่าการแยกของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากไนโตรเจน อย่างไรก็ตามเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่มีโพลีเอธีลีนไกลคอนยังมีความคงทนที่จำกัดเนื่องจากการรั่วออกของโพลีเอธีลีนไกลคอน เพื่อเพิ่มความคงทนใช้กับเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมโพลีเอธีลีนไกลคอนจึงถูกรวมเข้าด้วยกันกับถ่านกัมมันต์ เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมซึ่งประกอบด้วยโพแทสเซียมคาร์บอเนต ยังให้ค่าการแยกที่มากขึ้นเนื่องมาจากคาร์บอเนตอิออนทำปฏิกริยาแบบผันกลับได้กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสภาวะที่มีน้ำ ซึ่งคาร์บอเนตอิออนมีความสามารถในการเลือกพาเฉพาะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านเยื่อเลือกผ่านโดยกระบวนการฟาสิลิเตดทรานสปอร์ต

ACKNOWLEDGEMENTS

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

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

I would like to thank UOP LLC for funding support and a lot of facilities throughout this research work at that in 2 months. I would like to express my thanks to all staff for helping and suggestion throughout this research work. Furthermore, I would like to express my thanks to all advisors, staff and my friends at PPC, especially Ms. Rattiya Suntornpun and Mr. Visava Rertrojanapanya, who gave me warm supports.

Finally, sincerest appreciation is to my 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		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 Literature Review	7
	2.2.1 Polymeric Membranes	7
	2.2.2 Mixed Matrix Membranes	8
	2.2.3 Facilitated Transport Membranes	10
III	**EXPERIMENTAL**	14
	3.1 Materials	14
	3.2 Membrane Preparation	14
	3.2.1 Preparation of K_2CO_3 Impregnated Activated Carbon	14
	3.2.2 Mixed Matrix Membrane Preparation	14
	3.2.2.1 Solid-Polymer MMM and Liquid-Polymer MMM	14
	3.2.2.2 Liquid-Solid-Polymer MMM	15
	3.3 Gas Permeability Measurements	15

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	17
	4.1 Mixed Matrix Membrane of Silicone Rubber and Polyethylene Glycol	17
	4.2 Mixed Matrix Membrane of Silicone Rubber, Activated Carbon with/without Polyethylene Glycol	19
	4.3 Mixed Matrix Membrane of Silicone Rubber, K_2CO_3 Impregnated Activated Carbon with/without Polyethylene Glycol	21
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	24
	5.1 Conclusions	24
	5.2 Recommendations	24
	REFERENCES	25
	APPENDIX	28
	CURRICURUM VITAE	41

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Permeabilities and selectivities of gases through MMM prepared from silicone rubber and PEG	17
4.2	Permeabilities and selectivities of gases through MMM prepared from silicone rubber, activated carbon with/without PEG	19
4.3	Permeabilities and selectivities of gases through MMM prepared from silicone rubber, K_2CO_3 impregnated activated carbon with/without PEG	21
A1	Silicone rubber coated on polysulfone (SIL-PS)	28
A2	10 wt% Polyethylene glycol/silicone rubber coated on polysulfone (10 wt% PEG/SIL MMM)	29
A3	20 wt% Polyethylene glycol/silicone rubber coated on polysulfone (20 wt% PEG/SIL MMM)	30
A4	30 wt% Polyethylene glycol/silicone rubber coated on polysulfone (30 wt% PEG/SIL MMM)	31
A5	20 wt% Polyethylene glycol/silicone rubber coated on glycerol treated polysulfone (20 wt% PEG/SIL gly-P MMM)	32
A6	20 wt% Activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (20 wt% Act.C/SIL MMM)	33
A7	10 wt% Polyethylene glycol/20 wt% activated carbon/ silicone rubber coated on polysulfone (10 wt% PEG/20 wt% Act.C/SIL MMM)	34
A8	5 wt% K_2CO_3/15 wt% activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt% K_2CO_3/15 wt% Act.C/SIL MMM) at 30%RH	35
A9	5 wt% K_2CO_3/15 wt% activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt% K_2CO_3/15 wt% Act.C/SIL MMM) at 60%RH	36

TABLE **PAGE**

A10 5 wt% K_2CO_3/15 wt% activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt% K_2CO_3/15 wt% Act.C/SIL MMM) at 70%RH 37

A11 10 wt% Polyethylene glycol/5bwt% K_2CO_3/ 15 wt% activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt% K_2CO_3/15 wt% Act.C/SIL MMM) at 30%RH 38

A12 10 wt% Polyethylene glycol/5 wt% K_2CO_3/ 15 wt% activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt% K_2CO_3/15 wt% Act.C/SIL MMM) at 50%RH 39

A13 10 wt% Polyethylene glycol/5 wt% K_2CO_3/ 15 wt% activated carbon/silicone rubber coated on polysulfone (5 wt% K_2CO_3/15 wt% Act.C/SIL MMM) at 70%RH 40

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

2.1	Gradients in a dense polymer membrane	3
2.2	Diffusion and reaction of CO_2 across a membrane	6
3.1	Solid-polymer or liquid-polymer MMM preparation procedure	15
3.2	Experimental setup for measuring gas permeability	16
3.3	Membrane testing unit	16