

MECHANISTIC STUDY OF ZEOLITE MEMBRANE FORMATION

Rachaneewan Suwanpredee

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

2007

502003

Thesis Title: Mechanistic Study of Zeolite Membrane Formation
By: Rachaneewan Suwanpreedee
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Dr. Santi Kulprathipanja

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

..... *Nantaya Yanumet* College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

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

..... *Santi Kulprathipanja*
(Dr. Santi Kulprathipanja)

..... *Anuvat Sirivat*
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

..... *Pavadee Aungkavattana*
(Dr. Pavadee Aungkavattana)

ABSTRACT

4872017063: Polymer Science Program

Rachaneewan Suwanpredee: Mechanistic Study of zeolite Membrane formation

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Dr. Santi Kulprathipanja , 63 pp.

Keywords: NaA Zeolite Membrane/ Microwave hydrothermal treatment/ Electrophoresis and Morphology

Recently, zeolite membranes have widely been used for the ethanol-water separation process, being developed in the form of thin films, deposited on porous supports. This work focused on the comparison of a NaA membrane synthesized on an α - Al_2O_3 support using different techniques; conventional hydrothermal treatment, microwave hydrothermal treatment and electrophoresis. The microwave technique can be used to synthesize membrane in much shorter time than with other techniques. A comparison of circulated and static methods of microwave hydrothermal treatment effects on the morphology of the membrane was also investigated. The results showed that there is no difference in effects on morphology between the two methods. The effects of synthesis time, synthesis temperature, seeding time and seed suspension concentration on the layer growth development of the membrane in these cases were also considered. It was found that the zeolite membrane can be synthesized in a shorter time at higher temperature. Seeding time and seed suspension concentration have the same effect on the seeding layer. The layer growth started from the semicrystalline formation, followed by the formation of hemisphere-shaped grains, and finally the growth process of cubic morphology, which is a fully crystalline layer. The formation of as-synthesized membranes is discussed according to observations by SEM and XRD.

บทคัดย่อ

รัชนิวรรณ สุวรรณปริดี : การศึกษากลไกการสร้างตัวของเยื่อแผ่นบางซีโอไลต์
(Mechanistic study of zeolite membrane formation) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษม
จิตต์ และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 63 หน้า

ไม่นานมานี้ เยื่อแผ่นบางซีโอไลต์ได้ถูกนำไปใช้กันอย่างกว้างขวางสำหรับกระบวนการแยกน้ำออกจากเอทานอล โดยถูกพัฒนาขึ้นมาอยู่ในรูปของแผ่นฟิล์มบางๆ บนตัวรองรับที่มีรูพรุน งานวิจัยนี้ ได้มุ่งไปที่การเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์เยื่อแผ่นบางซีโอไลต์ชนิดโซเดียมเมบนตัวรองรับชนิดอัลฟาอะลูมินา โดยใช้เทคนิคต่างกันไปได้แก่ การให้ความร้อนด้วยวิธีสากล, เทคนิคไมโครเวฟ และ เทคนิคอิเล็กโตรโพเรซิส เทคนิคไมโครเวฟใช้เวลาในการสังเคราะห์เยื่อแผ่นบางซีโอไลต์น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับ 2 เทคนิคที่เหลือ นอกจากนี้ ยังได้มีการศึกษาการเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างของเยื่อแผ่นบางซีโอไลต์ชนิดเอด้วยเทคนิคไมโครเวฟ โดยเปรียบเทียบระหว่างระบบที่ไม่มีการกวน หรือระบบนิ่งและระบบที่ถูกกวนและมีการหมุนตลอดเวลา จากการทดลองพบว่า ไม่มีความแตกต่างทางด้านพื้นผิวและโครงสร้างของเยื่อแผ่นบางซีโอไลต์จากทั้งสองระบบ นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อการเกิดซีโอไลต์ชนิดเอ ได้แก่ ระยะเวลาของการสังเคราะห์, อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์, ระยะเวลาในการล่อให้เกิดซีโอไลต์ และความเข้มข้นของซีโอไลต์ที่แขวนลอยในสารละลายที่ใช้สำหรับล่อ จากผลการศึกษาพบว่า เยื่อแผ่นบางซีโอไลต์สามารถถูกสังเคราะห์ได้ในเวลาที่สั้นมากเมื่อใช้อุณหภูมิที่สูง สำหรับระยะเวลาในการล่อ การเกิดซีโอไลต์ และความเข้มข้นของซีโอไลต์ที่ใช้สำหรับล่อ ให้ผลต่อพื้นผิวและโครงสร้างของซีโอไลต์เหมือนกัน การก่อรูปขึ้นของเยื่อแผ่นบางซีโอไลต์เริ่มจากการก่อตัวอยู่ในรูปกิ่งผลึกก่อน จากนั้นจึงจะเริ่มก่อตัวมีขอบเขตและมีรูปทรงอยู่ในรูปกิ่งวงกลม ตามด้วยกระบวนการเจริญเติบโตเต็มที่อยู่ชั้นสุดท้ายที่เป็นผลึกสมบูรณ์ ในโครงสร้างที่เป็นรูปทรงลูกบาศก์ ในงานวิจัยนี้ การตรวจสอบและการวิเคราะห์เยื่อแผ่นบางซีโอไลต์ได้ใช้เครื่องมือสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป และเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis can not be succeeded without the help and encouragement of many people. The author greatly appreciates her advisors, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Dr. Santi Kulprathipanja for their useful suggestions and recommendations including problems solving which made this thesis successfully.

The author would like to gratefully thank all professors who have given her valuable knowledge in the Petroleum and Petrochemical College, and especially, the researcher at National Metal and Materials Technology Center (MTEC), Dr. Pavadee Aungkavattana , who has supported the needed equipment and all of the Petroleum and Petrochemical College's staffs.

This thesis work is partially funded by the Petroleum and Petrochemical college, and the National Excellence center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Thailand. She also thanks Ratchadapisake Sompote Fund, Chulalongkorn University.

Finally, the author would like to thank this opportunity to senior students, especially, Ms. Neeranut Kuanchertchoo and all her PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions and encouragement. The author had the most enjoyable time working with all of them. Lastly, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

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 REVIEW	3
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Materials	14
3.2 Equipment	14
3.3 Methodology	15
IV RESULTS AND DISCUSSION	18
4.1 NaA Zeolite Crystal Synthesis	18
4.2 NaA Zeolite Membrane Synthesis by Static Method of Microwave Technique	19
4.2.1 Effect of Synthesis Time	19
4.2.2 Effect of Synthesis Temperature	25
4.2.3 Effect of Seeding Suspension Concentration	26
4.2.4 Effect of Seeding Time	34
4.3 NaA Zeolite Membrane Synthesis by Dynamic Method of Microwave Technique	38

4.4 NaA Zeolite Membrane Synthesis by Conventional Hydrothermal and Electrophoresis Techniques	45
4.4.1 NaA Zeolite Membrane Synthesis by Conventional Hydrothermal Technique	45
4.4.2 NaA Zeolite Membrane Synthesis by Electrophoresis Technique	47
4.5 Comparison of NaA Zeolite Membranes Synthesized by Conventional Hydrothermal, Electrophoresis and Microwave Techniques	49
V CONCLUSIONS	51
REFERENCES	52
APPENDICES	56
Appendix A Preparation of Precursor Solution for NaA Membrane Synthesis	56
Appendix B Preparation of Precursor Solution for NaA Seed Synthesis	57
Appendix C SEM Micrographs of the Seed Suspension Solution taken from the Top Part after settled down for a certain time and removed out	58
Appendix D SEM Micrographs of NaA Seed on Support after Varying Seeding Time and Using 1 g/l Seed Suspension Concentration	60
Appendix E SEM Micrographs of NaA Seed on Support after Varying Seeding Time and Using 2 g/l Seed Suspension Concentration	61

Appendix F	SEM Micrographs of NaA Seed on Support after Varying Seeding Time and Using 3 g/l Seed Suspension Concentration	62
CURRICULUM VITAE		63

LIST OF TABLES

TABLES		PAGE
1	The thickness of as-synthesized membrane with different seed suspension concentration	34
2	The thickness of as-synthesized membrane with different condition	38
3	Effect of agitation on the average crystal size of as-synthesized NaA zeolite membrane at 30 minutes synthesis time	44

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Repeating units of zeolite NaA	6
2.2 Comparative synthesis model of zeolite membrane by microwave hydrothermal and conventional hydrothermal methods	9
2.3 Film thickness, averaged from 10 scattered measurements each, as a function of crystallisation time, t_c .	11
2.4 EPD setup; 1: container, 2: anode, 3: cathode, 4: wires, 5: power supply	12
2.5 Scheme of the set-up used for the EPD of seed crystals on the carbon support.	13
4.1a SEM micrograph of the synthesized NaA crystal having 0.3 - 0.6 μm particle size	18
4.1b XRD pattern of the synthesized NaA crystal	18
4.1c XRD pattern of the LTA database	18
4.2 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 1g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by static method at 60° C for a)30, b)60, c)90 and d)120 min and the layer thickness of these membranes e)0 (only substrate) , f)0.81 , g)1.20 , h)3.78 μm , respectively.	21
4.3 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 1g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by static method at 75° C for a)15, b)30, c)45 and d)60 min	22
4.4 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 1g/1000ml	

- and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by static method at 90° C for a)5, b)10, c)15 , d)20, e)25, and f)30 min 23
- 4.5 SEM micrographs of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration of 1g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by static method at 105°C for a) 5, b) 10, c) 15, d) 20, e) 25, f) 30 min and g) XRD pattern of hydroxyl-sodalite phase 25
- 4.6 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration a)1g/1000ml, b) 2g/1000ml and c) 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by static method at 60° C for 90min and d)1g/1000ml, e) 2g/1000ml and f) 3g/1000ml under microwave radiation by static method at 75° C for 45 min 27
- 4.7 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration a)1g/1000ml, b) 2g/1000ml and c) 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by static method at 90° C for 25 min 28
- 4.8 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration a)1g/1000ml, b) 2g/1000ml and c) 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by static method at 105° C for 25 min. 29
- 4.9 SEM micrographs of thickness of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using vacuum seeding time 3 min and seed suspension concentration of a)1g/1000ml, b)2/1000ml and c)3/1000ml under microwave radiation by static method at 60°C for 150 min with the membrane layer

- thickness of a)3.9-4.2, b)7.8-8.4 and c) 9.6-9.7 μm . 30
- 4.10 SEM micrographs of thickness of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using vacuum seeding time 3 min and seed suspension concentration of a)1g/1000ml, b)2/1000ml and c)3/1000ml under microwave radiation by static method at 75°C for 60 with the membrane layer thickness of a)3.0-3.2, b)4.7-5.3 and c) 6.1-7.7 μm . 31
- 4.11 SEM micrographs of thickness of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using vacuum seeding time 3 min and seed suspension concentration of a)1g/1000ml, b)2/1000ml and c)3/1000ml under microwave radiation by static method at 90°C for 15 min with the membrane layer thickness of a)2.70, b)5.9 and c) 6.6-6.8 μm . 32
- 4.12 SEM micrographs of thickness of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using vacuum seeding time 3 min and seed suspension concentration of a)1g/1000ml, b)2/1000ml and c)3/1000ml under microwave radiation by static method at 105°C for 15 min with the membrane layer thickness of a)4.5, b)6.1 and c) 7.7 μm . 33
- 4.13 SEM micrographs of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration of 1g/1000ml and vacuum seeding for a) 3, c) 4, e) 5 min under microwave radiation by static method at 60°C for 60 min with the membrane layer thickness of b) 0-1.3 , d) 3.3-4.1 and f) 5.3-5.8 μm . 35
- 4.14 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 1g/1000ml and vacuum seeding for a) 3 min, c) 4 min, e) 5 min under microwave radiation by static method at 75° C for 60 min and the layer thickness of these membranes b)2.5-3.2 , d)3.6-

- 4.0 , f)3.8-5.1 μm , respectively.
 and using seed suspension concentration 1g/1000ml and vacuum seeding for g) 3 min, i) 4 min, k) 5 min under microwave radiation by static method at 90° C for 30 min and the layer thickness of these membranes h)1.6-2.3 , j)4.5-5.3 , l)5.7-6.6 μm , respectively. 37
- 4.15 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration a)1g/1000ml, b) 2g/1000ml and c) 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by static method at 90° C for 25 min 40
- 4.16 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by dynamic method (30% stirring) at 90° C for a)5, b)10, c)15 , d)20, e)25, and f)30 min 41
- 4.17 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by dynamic method (60% stirring) at 90° C for a)5, b)10, c)15 , d)20, e)25, and f)30 min 42
- 4.18 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under microwave radiation by dynamic method (90% stirring) at 90° C for a)5, b)10, c)15 , d)20, e)25, and f)30 min 44
- 4.19 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under conventional hydrothermal technique at 60° C for a)1, b)2, c)3 , d)4, e)5,

- f)6, g)9, h)12, i)15, j)18, k)21 and l)24 h 47
- 4.20 SEM micrograph of NaA zeolite membrane synthesized on substrate using seed suspension concentration 3g/1000ml and vacuum seeding for 3 min under electrophoresis technique at 60° C for a)1, b)3, c)6 , d)9, e)12, f)15, g)18, h)21, and i)24 h 49