

**MIXED MATRIX MEMBRANES FOR GAS SEPARATION:
EFFECTS OF VARIOUS GLYCOLS INCORPORATED INTO ACTIVATED
CARBON AND ULTEM**



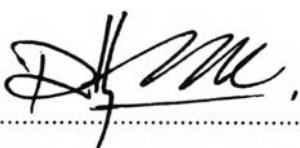
Thanakorn Suntiworawut

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
2009

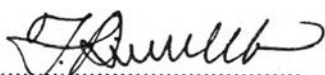
522081

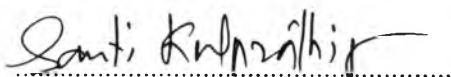
Thesis Title: Mixed Matrix Membranes for Gas Sseparation:
Effects of Various Glycols Incorporated into Activated
Carbon and Ultem.
By: Thanakorn Suntiworawut
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Dr. Santi Kulprathipanja

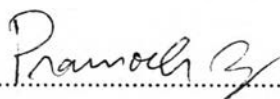
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

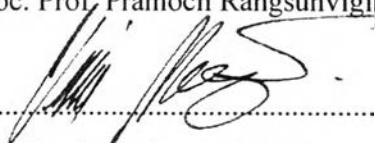

..... College Director
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


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


.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

5071032063: Petrochemical Technology Program

Thanakorn Suntiworawut: Mixed Matrix Membranes for gas Separation: Effects of Various Glycol Incorporated into Activated carbon and Ultem

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Santi Kulprathipanja, 58 pp.

Keywords: Mixed matrix membrane, Activated carbon, Glycol isomers, Gas separation

Solid-liquid mixed matrix membranes (MMMs) composed of molecular sieves and liquid additives in a polymer matrix have the potential to provide economical as well as high-performance gas separation. MMMs are conceptually designed based on the advantages of three materials; the processability of polymers, the superior gas transport properties of molecular sieves, and the higher gas solubility in liquid additives. MMMs have been successfully fabricated in this study by individually incorporating polyethylene glycol (PEG) and butanediol isomers (1,2-, 1,3-, 1,4-, and 2,3-butanediols) into pores of activated carbon and Ultem polymers, followed by the solution-casting. N₂, H₂, CO₂, and CH₄ permeances were determined using single gas measurements. The selectivity for CO₂/CH₄ for MMMs incorporated with only activated carbon (AC), and activated carbon with liquid additives (PEGAC; 1,2AC; 1,3AC; 1,4AC; and 2,3AC) was enhanced. The enhancement of CO₂/CH₄ selectivity was attributed to an increase to CO₂ solubility into liquid additives or glycol isomers. The results from 1,2AC and 2,3AC MMMs demonstrate that the position of hydroxyl groups attached to carbon atoms on the carbon backbones plays an important role in the permeance of and selectivity to the polar gas molecule (CO₂).

บทคัดย่อ

ธนากร สันติวรวุฒิ : การศึกษาเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมสำหรับการแยกก๊าซ: ผลของไกลคอลชนิดต่างๆในที่ผสมลงในแอคทีเวททีดคาร์บอนและอัลเทมพอลิเมอร์ (Mixed Matrix Membranes for gas Separation: Effects of Various Glycol Incorporated into Activated carbon and Ultem) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา 58 หน้า

เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมชนิดของแข็ง-ของเหลวสังเคราะห์ขึ้นโดยนำตัวกรองระดับโมเลกุลและของเหลวเติมแต่งมากระจายตัวในเมทริกซ์ของโพลิเมอร์ เยื่อเลือกผ่านชนิดนี้เหมาะสำหรับการแยกก๊าซเนื่องจากมีศักยภาพในการแยกก๊าซที่ดีและยังมีต้นทุนต่ำ ได้ออกแบบเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม โดยนำข้อดีของวัสดุประกอบสามชนิด ได้แก่ โพลิเมอร์ ตัวกรองระดับโมเลกุล และของเหลวเติมแต่งประกอบเข้าไว้ด้วยกัน กล่าวคือ เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมได้รวมคุณสมบัติการขึ้นรูปได้ง่ายของโพลิเมอร์ คุณสมบัติการแยกก๊าซที่ดีของตัวกรองระดับโมเลกุล และความสามารถในการละลายของก๊าซในของเหลวเติมแต่งรวมเอาไว้ในวัสดุเดียว เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่เตรียมขึ้นในการทดลองนี้ ได้จากการนำอนุพันธ์ไอโซเมอร์ของบิวเทนไดออล 4 ชนิด ได้แก่ 1,2-, 1,3-, 1,4- และ 2,3-butanediol โดยใช้แต่ละชนิดผสมกับโพลีเอทีลีนไกลคอล แล้วจึงเติมลงในถ่านกัมมันต์ จากนั้นผสมกับโพลีอิมิด ได้สารละลายผสมที่นำไปขึ้นรูปเป็นเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม สัมประสิทธิ์ค่าให้ซึมผ่านได้ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซไนโตรเจน ก๊าซไฮโดรเจน และก๊าซมีเทนคำนวณได้จากวิธีการวัดอัตราการไหลของก๊าซผ่านเยื่อเลือกผ่านโดยใช้ก๊าซเดี่ยวแต่ละชนิด จากการทดลองพบว่า เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่มีการเติมถ่านกัมมันต์และของเหลวเติมแต่งลงไป ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซึมผ่านได้ของก๊าซและค่าการเลือกของ CO_2/CH_4 เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ตำแหน่งของไอโซเมอร์ของบิวเทนไดออลยังให้ผลที่แตกต่างกัน อาจเนื่องมาจากแรงเหนี่ยวนำระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลทำให้เกิดสภาพความมีขั้วชั่วคราวขึ้น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีคุณสมบัติความมีขั้วมากที่สุด จึงสามารถละลายลงในของเหลวเติมแต่งได้มากขึ้น ส่งผลให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซึมผ่านได้และค่าการเลือกสูงขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to give million thanks to Dr. Santi Kulprathipanja for his kindness, support, and commitment towards my development as a researcher. He brings the students an opportunity to visit UOP. A Honeywell Company. Despite his schedule generally unavailable, he always has time for the students to ask for some advices. Also this year he provides them including me the rooms and foods in his house in Philadelphia, which we really appreciate about it.

The other person that I would like to thank is Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon, my Thai thesis advisor. Without his advices, attentions and supports, I cannot get through and achieve the goal of this work.

I have furthermore to thank Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit for being my thesis committees.

I would like to thank my friends, staff, and faculty members at The Petroleum and Petrochemical College and Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand for their kindness and help. Finally, I would like to thank my family for their understanding, encouragement, and support me all the time.

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	ix
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Theoretical Background	3
2.2 Literature review	7
2.2.1 Mixed Matrix Membranes	7
2.2.2 Glassy polymer Mixed Matrix Membranes	9
2.2.3 Glassy polymer MMMs with Plasticization Effect	12
III EXPERIMENTAL	14
3.1 Materials	14
3.2 Methodology	14
3.2.1 Preparation of Liquid Additive Adsorbed Activated Carbon	14
3.2.2 Preparation of Dense Membrane	14
3.2.3 Preparation of Dense MMMs	14
3.2.3.1 Solid Mixed Matrix Membrane	14
3.2.3.2 Solid-Liquid MMMs	15

CHAPTER	PAGE
3.2.4 Preparation of Asymmetric Membrane	15
3.2.5 Preparation of Asymmetric MMMs	15
3.2.5.1 Solid Mixed Matrix Membrane	15
3.2.5.2 Solid-Liquid MMMs	15
3.2.6 Gas Permeability Measurements	15
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 18
4.1 Effect of Liquid Loading into Activated Carbon	18
4.2 Gas Permeances	20
4.2.1 Dense Membranes and Dense MMMs	20
4.2.2 Asymmetric Membranes and Asymmetric MMMs	22
4.3 Gas Selectivities	23
4.2.1 Dense Membranes and Dense MMMs	23
4.2.2 Asymmetric Membranes and Asymmetric MMMs	27
4.4 Effect of Pressure	28
 V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	 30
5.1 Conclusions	30
5.2 Recommendations	30
 REFERENCES	 32
 APPENDICES	 34
Appendix A Calculation of Gas Permeation Rate	34
Appendix B Experimental Data for Dense Membrane at 100 psi	35
Appendix C Experimental Data for Asymmetric Membrane at 50 and 100 psi, 10% loading liquid	39
Appendix D Experimental Data for Dense Membrane at 50 and 100 psi	47
Appendix E Experimental Data for Dense Membrane at 50 and 100 psi	52

CHAPTER	PAGE
Appendix F Other Summary Tables	57
CURRICULUM VITAE	58

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Effect of liquid loading into activated carbon	18
4.2	Kinetic diameters of tested gases	21
4.3	CO ₂ permeance, CO ₂ /CH ₄ selectivity, and effective factor of butane- diol isomers MMMs at different pressures	29

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The molecular sieving mechanism for porous membrane	3
2.2	The solution-diffusion mechanism for dense membrane	4
2.3	Structure of asymmetric membrane cross section	5
2.4	Relationship between the O ₂ /N ₂ selectivity and O ₂ permeability for polymeric membranes and inorganic membranes	7
3.1	Schematic of the experimental setup for measuring gas permeability	16
3.2	Schematic of the membrane testing unit	17
4.1	Effect of liquid loading on MMMs	19
4.2	Permeances of the tested gases for the pure dense membrane and dense MMMs at 100 psi	20
4.3	Permeances of the tested gases for the pure dense membrane and dense MMMs at 50 psi	22
4.4	Permeances of the tested gases for the pure dense membrane and dense MMMs at 100 psi	23
4.5	Selectivities of the tested gases for the pure dense membrane and dense MMMs at 100 psi	24
4.6	Molecular structure diagram of glycol isomers	25
4.7	Diol-diol interaction energy of glycol isomers	26
4.8	CO ₂ permeances of diol isomer MMMs at 30 % loading	27
4.9	CO ₂ /CH ₄ selectivities of diol isomer MMMs at 30 % loading	27
4.10	Selectivities of the tested gases for the pure asymmetric membrane and asymmetric MMMs at 50 psi.	27
4.11	Selectivities of the tested gases for the pure asymmetric membrane and asymmetric MMMs at 100 psi.	28