DISPERSED LIQUID-POLYMER MIXED MATRIX MEMBRANE FOR OLEFIN/PARAFFIN SEPARATION

Ms. Passawadee Vijitjunya

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
2001

ISBN 974-13-0694-6

I 19689512

Thesis Title	:	Dispersed Liquid-Polymer Mixed Matrix Membrane for Olefin/Paraffin Separation
By	:	Ms. Passawadee Vijitjunya
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Dr. Santi Kulpratipanja
		Prof. Somchai Osuwan
		Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon

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

K. Bunyakiat
.....College Director
(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Santi Kulpratipanja
.....
(Dr. Santi Kulpratipanja)

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

.....
(Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon)

.....
(Dr. Pomthong Malakul)

4/11862

ABSTRACT

4071013063 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Passawadee Vijitjunya: Dispersed Liquid-Polymer Mixed Matrix Membrane for Olefin/Paraffin Separation. Thesis Advisors : Dr. Santi Kulpratipanja, Prof. Somchai Osuwan, and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon 41 pp ISBN 974-13-0694-6
Keywords : Membrane/ Separation/ Zeolite/ Olefin/ Paraffin

Mixed matrix membranes (MMM) have been considered as an alternative to high energy consumption process for olefin/paraffin separation. In a previous study, it was found that MMM of polyethylene glycol (PEG) incorporated in silicone rubber/ polysulfone altered the selectivity of the MMM in the absence of PEG. However, the MMM with emulsified liquid PEG have limited stability resulted from the possible PEG leakage. In the present study, NaX zeolite was selected for stabilizing PEG by the adsorption of PEG into its pores. The effect of the adsorbed PEG still on olefin separation was examined. In addition, some diol isomers such as 1,4-butanediol, 1,2-butanediol, and 2,3-butanediol have been studied in place of PEG. It is postulated that the hydroxyl group position on the carbon chain of diols could play a significant role in olefin selectivity enhancement.

บทคัดย่อ

นางสาวภัสวดี วิจิตรจรรยา : การแยกก๊าซโอเลฟินและพาราฟินโดยใช้เนื้อเยื่อผสมที่ประกอบด้วยของเหลวกระจายตัวในพอลิเมอร์ (Dispersed Liquid-Polymer Mixed Matrix Membrane for Olefin/Paraffin Separation) อ.ที่ปรึกษา : ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา , ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ผศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ 41 หน้า ISBN974-13-6094-6

เนื้อเยื่อผสมได้รับการยอมรับว่าเป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับการแยกก๊าซโอเลฟินและพาราฟินจากกระบวนการแยกที่สิ้นเปลืองพลังงานสูง ในการศึกษาก่อนหน้านี้พบว่าเนื้อเยื่อผสมที่ประกอบด้วยโพลีเอธิลีนไกลคอลรวมตัวกับยางซิลิโคนบนโพลีซัลโฟนสามารถเปลี่ยนแปลงค่าการเลือกของเนื้อเยื่อผสมที่ไม่มีโพลีเอธิลีนไกลคอลได้ อย่างไรก็ดี เนื้อเยื่อผสมที่มีโพลีเอธิลีนไกลคอลยังมีความคงทนที่จำกัดสืบเนื่องจากการรั่วออกของโพลีเอธิลีนไกลคอล ในงานวิจัยนี้ซีโอไลท์โซเดียมเอ็กซ์ถูกเลือกมาเพื่อป้องกันการรั่วออกของโพลีเอธิลีนไกลคอล โดยให้โพลีเอธิลีนไกลคอลถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนของโซเดียมเอ็กซ์ ผลของโพลีเอธิลีนไกลคอลที่ถูกดูดซับในรูพรุนของโซเดียมเอ็กซ์ต่อการแยกโอเลฟินได้ถูกทำการตรวจสอบ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของการใช้ไอโซเมอร์ของไดออล เช่น 1,2-บิวเทนไดออล และ 2,3-บิวเทนไดออลในการแยกโอเลฟินโดยเทียบกับโพลีเอธิลีนไกลคอล จากผลการทดลองคาดว่าตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลบนโซ่คาร์บอนของโพลีเอธิลีนไกลคอลมีบทบาทสำคัญในการแยกโอเลฟิน

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis research could not have been accomplished without the support from the following people and organizations.

First of all, I would like to express my deep gratitude to Dr. Santi Kulpratipanja who is my US advisor. He not only kindly gives me knowledge, recommendation, and encouragement, but he is an inspiration to me. If I had not attended his seminar in 1997, I would not have had my life better as I have in the present day.

My thankfulness is also dedicated to Prof. Somchai Osuwan and Asst. Prof. Thirasak Rirksomboon, my Thai advisors, for their support throughout this work. Besides their academic advice, their suggestion for the real life is very useful and valuable for the rest of my life. From my heart, they are adoring teachers who guide the inexperienced students to the right and good way.

I would like to thank UOP, LLC for material and chemicals donation. The special thank is expressed to gas donation from NPC, Thailand as well.

Furthermore, I wish to thank all PPC friends. Especially, Mr. Siriphong Roatluechai, Ms. Punjaporn Trakultamupatam, and Mr. Prapas Lohateeraprap who always provides recommendation, suggestion, friendship, care, and the greatest love from the first day we met.

Finally, I greatly appreciate love, care and everything my family give me.

TABLE OF CONTENT

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		ii
Abstract (in Thai)		iii
Acknowledgements		iv
Table of Contents		v
List of Tables		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUD AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Background	3
	2.2 Theory	5
	2.3 Literature Review	8
	2.3.1 Polymeric Gas Separation Membranes	8
	2.3.2 Facilitated Transport Membranes	10
	2.3.3 Mixed Matrix Membranes	12
III	**EXPERIMENTAL**	15
	3.1 Materials	15
	3.2 Membrane Preparation	15
	3.2.1 Preparation of PEG Adsorbed NaX	15
	3.2.2 Mixed Matrix Membrane Preparation	16
	3.3 Permeability Measurement	16

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSIONS**	19
	4.1 Dispersed Butanediol-Silicone Rubber on Porous Polysulfone	19
	4.2 PEG adsorbed NaX and Silicone Rubber on Porous Polysulfone	24
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	27
	REFERRENCES	28
	APPENDIX	32
	CIRRICULUM VITAE	41

LIST OF TABLE

TABLE		PAGE
4.1	Permeabilities of gases through mixed matrix membranes prepared from silicone rubber and added glycols on polysulfone	19
4.2	Permeabilities of gases through mixed matrix membranes prepared from silicone rubber and NaX and PEG-adsorbed NaX on polysulfone	24
A1	Silicone rubber on polysulfone (SR/PS)	33
A2	Polyethylene glycol and silicone rubber on polysulfone (SR+PEG/PS)	34
A3	1,2-Butanediol and silicone rubber on polysulfone (12BD+SR/PS)	35
A4	1,3-Butanediol and silicone rubber on polysulfone (13BD+SR/PS)	36
A5	1,4-Butanediol and silicone rubber on polysulfone (14BD+SR/PS)	37
A6	2,3-Butanediol and silicone rubber on polysulfone (23BD+SR/PS)	38
A7	NaX and silicone rubber on polysulfone (NaX+SR/PS)	39
A8	PEG-adsorbed NaX and silicone rubber on polysulfone ([PEG-NaX]+SR/PS)	40

LIST OF FIGURES

FIGURES **PAGE**

3.1 Schematic diagram of the experimental setup 17
3.2 Membrane permeability test cell 18
4.1 Gas diffusion through transient gap formed between polymer chain 20
4.2 Propylene to propane selectivities of mixed matrix membrane prepared from silicone rubber incorporated with PEG and butanediols on polysulfone on polysulfone 21
4.3 Diagram of molecular structure of PEG and four isomers of butanediol 22
4.4 Propylene to propane selectivities of mixed matrix membrane prepared from silicone rubber and NaX and PEG-adsorbed NaX on polysulfone 25