# MIXED MATRIX MEMBRANES FOR $CO_2/CH_4$ SEPARATION: EFFECTS OF VARIOUS ZEOLITES INCORPORATED INTO CELLULOSE ACETATE

Pipat Singha-in

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

2008

511999

| | |
|---|---|
| **Thesis Title:** | Mixed Matrix Membranes for $CO_2/CH_4$ Separation: Effects of Various Zeolites Incorporated into Cellulose Acetate. |
| **By:** | Pipat Singha-in |
| **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.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

**Thesis Committee:**

..... .....

(Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon) (Dr. Santi Kulprathipanja)

..... .....

(Assoc.Prof. Pramoch Rangsunvigit) (Assoc.Prof. Khantong Soontarapa )

.....

(Assoc.Prof. Vissanu Meeyoo)

# บทคัดย่อ

พิพัฒน์ สิงห์อินทร์ : การศึกษาเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมสำหรับการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์/ก๊าซมีเทน: ผลของซีโอไลต์ชนิดต่างๆในที่ผสมลงในเซลลูโลสอะซีเตต (Mixed Matrix Membranes for $CO_2/CH_4$ separation: Effects of Various Zeolite Incorporated into Cellulose Acetate) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา 80 หน้า

เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมคือเยื่อเลือกผ่านที่สังเคราะห์ขึ้นจากการนำตัวกรองระดับโมเลกุลมากระจายตัวในเมทริกซ์ของโพลิเมอร์ เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมเหมาะสำหรับการแยกก๊าซเพราะมีศักยภาพในการแยกก๊าซที่สูงและยังมีต้นทุนต่ำ เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมได้นำข้อดีของวัสดุโพลิเมอร์และวัสดุตัวกรองระดับโมเลกุลเข้าไว้ด้วยกัน กล่าวคือเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมได้รวมคุณสมบัติการขึ้นรูปได้ง่ายของวัสดุโพลิเมอร์และคุณสมบัติการแยกก๊าซที่ดีของวัสดุตัวกรองระดับโมเลกุลเอาไว้ในวัสดุชนิดเดียว เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมได้ถูกเตรียมขึ้นในการทดลองนี้โดยการนำซีโอไลต์โซเดียมเอ็กซ์, โซเดียมวาย, ซิลิคาไลท์, โซเดียมเอ, ซิลเวอร์เอ, แคลเซียมเอ, โมเดไนต์, และบีต้า ผสมกันกับโพลิเมอร์เซลลูโลสอะซีเตต แล้วจึงนำสารละลายผสมที่ได้ไปขึ้นรูป สัมประสิทธิ์ค่าให้ซึมผ่านได้ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซมีเทน วัดโดยวิธีการวัดโดยใช้ก๊าซเดี่ยว จากผลการทดลองพบว่า สำหรับซีโอไลต์ ซิลเวอร์เอ, โซเดียมเอ, แคลเซียมเอ, และโมเดไนท์ สัมประสิทธิ์ค่าให้ซึมผ่านได้ของก๊าซและสมรรถนะการเลือกของ $CH_4/CO_2$ ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณบรรจุของซีโอไลต์ ขณะที่ซีโอไลต์ชนิดอื่นจะพบปรากฏการณ์ที่ตรงข้ามกัน อย่างไรก็ดี สมรรถนะการเลือกของ $CO_2/CH_4$ ของเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่สังเคราะห์ขึ้นจากซีโอไลต์โซเดียมเอ็กซ์และโพลิเมอร์เซลลูโลสอะซีเตต มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีความจุของการดูดซับที่สูง เมื่อเปรียบเทียบสมรรถนะการเลือกของ $CO_2/CH_4$ ของเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมโซเดียมเอ-เซลลูโลสอะซีเตตกับแคลเซียมเอ-เซลลูโลสอะซีเตต ผลการทดลองช่วยยืนยันว่าการปิดกั้นรูบางส่วนของซีโอไลต์โดยสายโซ่ของโพลิเมอร์และการแข็งเกร็งของสายโซ่ของโพลิเมอร์มีบทบาทสำคัญต่อประสิทธิภาพของการแยกก๊าซของเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม

## ABSTRACT

4971012063: Petrochemical Technology Program
Pipat Singha-in: Mixed Matrix Membranes for $CO_2/CH_4$ Separation: Effects of Various Zeolites Incorporated into Cellulose Acetate
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Dr. Santi Kulprathipanja, 80 pp.
Keywords: Mixed matrix membrane, zeolite, Partial pore blockage, $CO_2/CH_4$ separation

Mixed matrix membranes (MMMs) comprised of molecular sieves in a polymer matrix have the potential to provide economical as well as high-performance gas separation. They combine the advantages of both materials: the processability of polymers and the superior gas transport properties of molecular sieves. MMMs have been successfully fabricated in this study by individually incorporating NaX, NaY, Silicalite, NaA, AgA, CaA, and Beta zeolites into cellulose acetate (CA) polymers following the solution-casting method. $CO_2$ and $CH_4$ permeances were determined using single gas measurements. The results showed that the gas permeance and $CH_4/CO_2$ selectivity were decreased as zeolite loading was increased for the MMMs incorporated with AgA, NaA, and CaA, while such phenomena were insignificantly observed for the other types of zeolite used. However, the enhancement of $CO_2/CH_4$ selectivity for NaX-CA MMMs was attributed to the high $CO_2$ sorption capacity of NaX. In comparison of $CO_2/CH_4$ separation performance of NaA-CA and CaA-CA MMMs, it can confirm that the partial pore blockage of zeolites by the polymer chains and polymer chain rigidification play significant roles in the gas separation performance of MMMs.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author is 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 Advance Materials, Thailand.

I would like to thank Dr. Santi Kulprathipanja for his keenness, support, and commitment towards my development as a researcher. He puts a great amount of effort in providing opportunities for students to visit UOP Company. Even his timetable is usually booked with activities; he always finds time for me to discuss ideas, troubleshoot problems, and to evaluate my results and presentations. I have better understanding the value of "telling a story" when presenting research results, due to his suggestion.

I also appreciate Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon, my Thai advisor for his advice, attention and support throughout this work. His attention to detail and coherent approach towards problem solving has a significant impact on my work.

I would like to thank my friends, staffs, and faculty members at The Petroleum and Petrochemical College for their kindness and help. Finally, I would like to thank my family for their understanding, encouragement, and support throughout my life.

# 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 |
| | 2.1.1 Theory of Gas Transport in Membranes | 3 |
| | 2.1.2 Effect of carbon dioxide on polymer Plasticization | 6 |
| | 2.1.3 Plasticization in asymmetric membranes | 7 |
| | 2.1.4 Permeation model of MMMs | 9 |
| | 2.2 Literature review | 17 |
| | 2.2.1 Polymeric Membranes | 17 |
| | 2.2.2 Mixed Matrix Membranes | 21 |
| **III** | **EXPERIMENTAL** | 27 |
| | 3.1 Materials | 27 |
| | 3.2 Methodology | 27 |
| | 3.2.1 Preparation of Mixed Matrix Membrane | 27 |
| | 3.2.2 Gas Permeability Measurements | 28 |

CHAPTER PAGE


| | | |
|---|---|---|
| **IV** | **RESULTS AND DISCUSSION** | 30 |
| | 4.1 Zeolite properties | 30 |
| | 4.2 $CO_2$ and $CO_2/CH_4$ separation performances of pure CA membranes | 30 |
| | 4.3 Effect of Si/Al ratio on $CO_2/CH_4$ separation performances | 31 |
| | 4.4 Effect of cation ratio on $CO_2/CH_4$ separation performances | 35 |
| | 4.5 Effect of pore size on $CO_2/CH_4$ separation performances | 37 |
| | 4.6 Mordenite-CA MMMs | 40 |
| | 4.7 Modified Maxwell model | 42 |
| **V** | **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** | 46 |
| | 5.1 Conclusions | 46 |
| | 5.2 Recommendations | 46 |
| **REFERENCES** | | 47 |
| **APPENDICES** | | 56 |
| **Appendix A** | Calculation of Gas Permeation Rate | 56 |
| **Appendix B** | Experimental Data | 57 |
| **Appendix C** | The modified Maxwell model | 78 |
| **CURRICULUM VITAE** | | 80 |

# LIST OF TABLES


| TABLE | | PAGE |
|---|---|---|
| 2.1 | Summary of existing permeation model | 16 |
| 3.1 | Selected physical properties of zeolites used in this work | 27 |

# LIST OF FIGURES


| FIGURE | | PAGE |
|---|---|---|
| 2.1 | Solution-diffusion mechanism | 3 |
| 2.2 | Asymmetric membrane | 4 |
| 2.3 | Representation of the possible shapes of the permeability of several glassy polymers to $CO_2$ | 6 |
| 2.4 | Hypothetical explanation of $CO_2$ conditioning effects on dense skin morphology of symmetric hollow fiber membrane | 8 |
| 3.1 | Schematic of the experimental setup for measuring gas permeability | 29 |
| 3.2 | Schematic of the membrane testing unit | 29 |
| 4.1 | Effects of NaY and NaX loadings on $CO_2$ permeance at 50 and 100 psi feed | 31 |
| 4.2 | Effects of NaY and NaX loadings on $CO_2/CH_4$ selectivity at 50 and 100 psi feed | 33 |
| 4.3 | Effects of silicalite and beta loadings on $CO_2$ permeance at 50 and 100 psi feed | 34 |
| 4.4 | Effects of silicalite and beta loadings on $CO_2/CH_4$ selectivity at 50 and 100 psi feed | 35 |
| 4.5 | Effects of NaA and AgA loadings on $CO_2$ permeance at 50 and 100 psi feed | 36 |
| 4.6 | Effects of NaA and AgA loadings on $CO_2/CH_4$ selectivity at 50 and 100 psi feed | 37 |
| 4.7 | Effects of NaA and CaA loadings on $CO_2$ permeance at 50 and 100 psi feed | 39 |
| 4.8 | Effects of NaA and CaA loadings on $CO_2/CH_4$ selectivity at 50 and 100 psi feed | 39 |
| 4.9 | Effect of mordenite loading on $CO_2$ permeances at 50 and 100 psi feed | 40 |

**FIGURE** **PAGE**


| | | |
|---|---|---|
| 4.10 | Effect of mordenite loading on $CO_2/CH_4$ selectivity at 50 and 100 psi feed feed | 41 |
| 4.11 | Schematic diagram of new modified Maxwell model | 42 |
| 4.12 | Comparison of $O_2$ permeances of NaA-CA MMMs between experimental data and predictions from the new modified Maxwell model | 44 |
| 4.13 | Comparison of $N_2$ permeances of NaA-CA MMMs between experimental data and predictions from the new modified Maxwell model | 44 |
| 4.14 | Comparison of $O_2/N_2$ selectivity of NaA-CA MMMs between experimental data and predictions from the new modified Maxwell model | 45 |