

**SOLID-POLYMER MIXED MATRIX MEMBRANES FOR GAS
SEPARATION: POLYIMIDE AND INORGANIC SOLID MATERIALS**

Kyu Kyu Myint

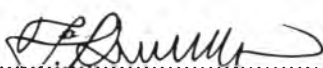
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2015

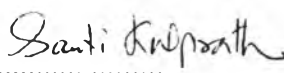
Thesis Title: Solid-Polymer Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Polyimide and Inorganic Solid Materials
By: Kyu Kyu Myint
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Dr. Santi Kulprathipanja
Dr. Chunqing Liu

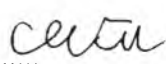
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

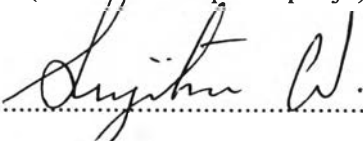

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)


Thesis Committee:


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


.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)


.....
(Dr. Chunqing Liu)


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


.....
(Dr. Tanate Danuthai)

ABSTRACT

5671038063: Petrochemical Technology Program

Kyu Kyu Myint: Solid-Polymer Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Polyimide and Inorganic Solid Materials.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Dr. Santi Kulprathipanja, and Dr. Chunqing Liu 66 pp.

Keywords: Mixed matrix membranes/ CO₂/CH₄ separation/ Inorganic fillers/ Matrimid 5218

Mixed matrix membranes have presented an interesting approach to improve both selectivity and permeability which are the basic separation properties of the membrane. In this study, MMMs were fabricated to investigate the formation and the gas separation performance using three different inorganic fillers as the dispersed phase in Matrimid 5218 polymer matrix for CO₂/CH₄ separation. Matrimid dense membrane and MMMs incorporating activated carbon, γ -Al₂O₃ and 4A zeolite for gas separation were successfully fabricated using solution-casting method in UOP lab. Single gas permeation measurements were carried out to measure permeabilities by a time-lag method at 50 °C and an upstream pressure of 100 psig. The obtained results showed that the incorporation of inorganic fillers into Matrimid polymer resulted in increasing permeability and decreasing selectivity as the increasing inorganic loading. Nevertheless, 15 wt.% activated carbon loading showed the improved CO₂ separation performance of activated carbon-Matrimid MMMs by which both CO₂ permeability and CO₂/CH₄ selectivity increased significantly compared to those of pure Matrimid membrane. The alteration of fabrication method in PPC lab was made use of incorporating γ -Al₂O₃ into Matrimid polymer in order to improve the CO₂/CH₄ separation properties. Single gas permeation measurements of the tested gases were also carried out at room temperature and 100 psi using a different set up of membrane testing unit. γ -Al₂O₃-Matrimid MMMs were effectively fabricated in PPC lab, resulting in an increase of gas permeances in combination with an increase in CO₂/CH₄ selectivity at a higher γ -Al₂O₃ loading.

บทคัดย่อ

จุมิน : การศึกษาเชื้อเลือกผ่านผสมชนิดพอลิเมอร์-ของแข็งสำหรับการแยกก๊าซ : ผลของวัสดุของแข็งพอลิโไมด์และสารประกอบอนินทรีย์ (Solid-Polymer Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Polyimide and Inorganic Solid Materials) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ดร. สันติ กุลประทีปปัญญา และ Dr. Chunqing Liu 66 หน้า

เชื้อเลือกผ่านผสมสังเคราะห์ขึ้นเพื่อพัฒนาค่าการเลือกและความสามารถในการซึมผ่าน ซึ่งเป็นคุณสมบัติการแยกพื้นฐานของเชื้อเลือกผ่าน ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์เชื้อเลือกผ่านขึ้นเพื่อทดสอบสมรรถภาพในการแยกก๊าซชนิดต่างๆ โดยใช้ของแข็งอนินทรีย์ที่แตกต่างกันสามชนิดเป็นวัสดุการกระจายตัวในพอลิเมอร์ผสมชนิด Matrimid 5218 สำหรับการแยก CO_2/CH_4 โดยสังเคราะห์เชื้อเลือกผ่านชนิด Matrimid เชื้อเลือกผ่านผสมถ่านกัมมันต์ ผสมอะลูมินาในรูปแบบแกมมา และ ผสม 4A ซีโอไลต์ด้วยวิธีการขึ้นรูปด้วยสารละลาย ณ ห้องปฏิบัติการของ UOP การวัดอัตราการไหลของก๊าซผ่านเชื้อเลือกผ่านแบบก๊าซเดี่ยว โดยวิธีการวัดแบบหน่วงเวลาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมของแข็งอนินทรีย์กับพอลิเมอร์ชนิด Matrimid ส่งผลให้ความสามารถในการซึมผ่านเพิ่มขึ้นแต่ทำให้ค่าการเลือกลดน้อยลง ผลการทดลองพบว่าส่วนผสมของถ่านกัมมันต์ร้อยละ 5 ในเชื้อเลือกผ่านจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ ในการแยก CO_2 ทั้งความสามารถในการซึมผ่านของ CO_2 และค่าการเลือกของ CO_2/CH_4 เมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเลือกผ่านบริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์เชื้อเลือกผ่าน ณ ห้องปฏิบัติการของวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ได้ใช้อะลูมินาในรูปแบบแกมมาผสมกับพอลิเมอร์ชนิด Matrimid เพื่อทดสอบคุณสมบัติการแยกระหว่าง CO_2 กับ CH_4 โดยวัดอัตราการไหลของก๊าซผ่านเชื้อเลือกผ่านที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และใช้ชุดทดสอบเชื้อเลือกผ่านที่แตกต่างกัน โดยสามารถสังเคราะห์เชื้อเลือกผ่านผสมอะลูมินาในรูปแบบแกมมา กับพอลิเมอร์ชนิด Matrimid ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของอะลูมินาในรูปแบบแกมมาในเชื้อเลือกผ่านผสมส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านและค่าการเลือกของ CO_2/CH_4 เพิ่มขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This work provided me not only a lot of knowledge but also a precious experience. I would like to express eagerly my gratitude to the following individuals and organizations.

Firstly, I would like to gracefully acknowledge my advisor, Assoc. Prof. Thirasak Rirksoomboon, for his considerable advice, keen attention and great support throughout this research work. I could not accomplish my research work without his kind ~~suggestion~~ and contribution.

I would like to sincerely appreciate my co-advisor, Dr. Santi Kulprathipanja, for providing invaluable knowledge, encouragement, suggestion, and kind support throughout this research work. With the help of his kind contribution and effort, I have got a great opportunity to conduct my research work at UOP Company, USA for 2 months.

I would like to thank UOP, A Honeywell Company, Des Plaines, USA, for the research work carried out at UOP, especially Dr. Chunqing Liu, my co-advisor, and her team. With the help of her kind suggestion, inspiration and kind support, I could conquer some tricky work and achieve the destination.

I would like to thank Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Dr. Tanate Danuthai being as my thesis committee. Their kind suggestions are very imperative and attentive for the achievement of my thesis work.

I also would like to significantly appreciate PTT Public Company Limited, Thailand for the Master's Degree Scholarship and the funds.

I would like to be grateful all PPC staff, my friends and faculty members at the Petroleum and Petrochemical College for their support and encouragement.

Finally, I would like to deeply express my gratitude to my family for their love, understanding, encouragement, and support for me at all 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	ix
List of Figures	x
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
2.1 Theoretical Background	3
2.1.1 Theoretical of Gas Transport in Membranes	3
2.1.2 Polymeric Membranes	4
2.1.3 Mixed Matrix Membranes (MMMs)	8
2.1.4 Effects of Environmental Conditions on Polymer Permeability	 12
2.2 Literature Review	15
2.2.1 Polymeric Membranes	15
2.2.2 Inorganic Membranes	16
2.2.3 Mixed Matrix Membranes (MMMs)	20
 III EXPERIMENTAL	 28
3.1 Materials	28
3.2 Methodology	28
3.2.1 Methodology at UOP	28
3.2.2 Methodology at PPC	29

CHAPTER	PAGE
3.2.3 Differences in Membrane Preparation at UOP and PPC	30
3.2.4 Membrane Characterization	30
3.2.5 Gas Permeability Measurements	31
IV RESULTS AND DISCUSSION	35
4.1 Gas Separation Performance in UOP Lab	35
4.1.1 Gas Permeability and CO ₂ /CH ₄ Selectivity in Matrimid Dense Membrane and MMMs	36
4.1.2 Comparisons of Separation Performance	40
4.2 Differences in Fabrication Aspects at UOP and PPC	42
4.3 Membrane Characterization at PPC	45
4.4 Gas Separation Performance in PPC Lab	46
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
5.1 Conclusions	50
5.2 Recommendations	50
REFERENCES	52
APPENDICES	58
Appendix A The Relationship between Gas Permeance and Gas Permeability	58
Appendix B The Experimental Gas Performance of Methane (CH ₄), Carbon Dioxide (CO ₂) and Hydrogen (H ₂) of Matrimid Membrane and Mixed Matrix Membranes at 50 °C and 100 psig	59

CHAPTER	PAGE
Appendix C The Experimental Flow Rate of Methane (CH ₄), Carbon Dioxide(CO ₂) and Nitrogen (N ₂) of Matrimid Membrane and Mixed Matrix Membranes in Performance at Room Temperature and 100 psi	62
Appendix D The Experimental Gas Selectivity of Matrimid Membrane and Mixed Matrix Membranes in Performance at Room Temperature and 100 psi	65
CURRICULUM VITAE	66

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The different fabrication features in UOP lab and PPC lab	30
4.1	Separation performances of Matrimid dense membrane and MMMs	35
4.2	The properties of gamma-alumina	43
B1	Pure Matrimid membrane and activated carbon-Matrimid MMMs	59
B2	Pure Matrimid membrane and γ -Al ₂ O ₃ -Matrimid MMMs	60
B3	Pure Matrimid membrane and 4A zeolite-Matrimid MMMs	61
C1	Pure Matrimid membrane	62
C2	15 wt.% γ -Al ₂ O ₃ -Matrimid	63
C3	25 wt.% γ -Al ₂ O ₃ -Matrimid	64
D1	Gas selectivity determined from gas permeance of Matrimid membrane and γ -Al ₂ O ₃ -Matrimid MMMs at room temperature and 100 psi	65

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	The molecular sieving mechanism for a porous membrane. 5
2.2	The solution-diffusion mechanism for a nonporous membrane. 6
2.3	Asymmetric membrane. 6
2.4	Typical forms of permeability dependence on gas concentration during gas transport through polymer membranes. 14
2.5	Schematic presentation of the trade-off between permeability and selectivity with the 1991 and 2008 Robeson upper bounds. 16
3.1	Schematic diagram of the dense film permeation unit and dense film test cell. 32
3.2	Schematic diagram of the experimental setup for determining a gas permeability. 33
3.3	Schematic of the membrane testing unit. 34
4.1	Gas permeability and CO ₂ /CH ₄ selectivity of 4A zeolite-Matrimid MMMs. 37
4.2	Gas permeability and CO ₂ /CH ₄ selectivity of γ -Al ₂ O ₃ -Matrimid MMMs. 38
4.3	Gas permeability and CO ₂ /CH ₄ selectivity of activated carbon-Matrimid MMMs. 39
4.4	CO ₂ /CH ₄ selectivity among 4A zeolite-Matrimid, γ -Al ₂ O ₃ -Matrimid and activated carbon-Matrimid MMMs. 40
4.5	The gas permeabilities of pure Matrimid membrane and 15 wt.% inorganic filler-Matrimid MMMs. 41
4.6	The gas permeabilities of pure Matrimid membrane and 25 wt.% inorganic filler-Matrimid MMMs. 41
4.7	SEM images of cross sectional 45
4.8	Gas permeance of the tested gases for pure Matrimid and γ -Al ₂ O ₃ -Matrimid MMMs at room temperature and 100 psi. 47

FIGURE	PAGE
4.9 Gas selectivity of pure Matrimid and γ -Al ₂ O ₃ -Matrimid MMMs at room temperature and 100 psi.	47