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

I28368782 580059

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/ CO_2/CH_4 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 CO_2/CH_4 separation. Matrimid dense membrane and MMMs incorporating activated carbon, γ-Al_2O_3 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 CO_2 separation performance of activated carbon-Matrimid MMMs by which both CO_2 permeability and CO_2/CH_4 selectivity increased significantly compared to those of pure Matrimid membrane. The alteration of fabrication method in PPC lab was made use of incorporating γ-Al_2O_3 into Matrimid polymer in order to improve the CO_2/CH_4 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-Al_2O_3-Matrimid MMMs were effectively fabricated in PPC lab, resulting in an increase of gas permeances in combination with an increase in CO_2/CH_4 selectivity at a higher γ-Al_2O_3 loading.

บทคัดย่อ

จู จู มิน : การศึกษาเยื่อเลือกผ่านผสมชนิดพอลิเมอร์-ของแข็งสำหรับการแยกก๊าซ : ผลของวัสดุของแข็งพอลิอิไมด์และสารประกอบอนินทรีย์ (Solid-Polymer Mixed Matrix Membranes for Gas Separation: Polyimide and Inorganic Solid Materials) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ดร. สันติ กุลประทีปัญญา และ Dr. Chunqing Liu 66 หน้า

เยื่อเลือกผ่านผสมสังเคราะห์ขึ้นเพื่อพัฒนาค่าการเลือกและความสามารถในการซึมผ่าน ซึ่งเป็นคุณสมบัติการแยกพื้นฐานของเยื่อเลือกผ่าน ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านขึ้นเพื่อทดสอบสมรรถภาพในการแยกก๊าซชนิดต่างๆ โดยใช้ของแข็งอนินทรีย์ที่แตกต่างกันสามชนิดเป็นวัฏภาคการกระจายตัวในพอลิเมอร์ผสมชนิด Matrimid 5218 สำหรับการแยก CO_2/CH_4 โดยสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านชนิด Matrimid เยื่อเลือกผ่านผสมถ่านกัมมันต์ ผสมอะลูมินาในรูปแกมมา และ ผสม 4A ซีโอไลท์ด้วยวิธีการขึ้นรูปด้วยสารละลาย ณ ห้องปฏิบัติการของ UOP การวัดอัตราการไหลของก๊าซผ่านเยื่อเลือกผ่านแบบก๊าซเดี่ยว โดยวิธีการวัดแบบหน่วงเวลาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมของแข็งอนินทรีย์กับพอลิเมอร์ชนิด Matrimid ส่งผลให้ความสามารถในการซึมผ่านเพิ่มขึ้นแต่ทำให้ค่าการเลือกลดน้อยลง ผลการทดลองพบว่าส่วนผสมของถ่านกัมมันต์ร้อยละ15ในเยื่อเลือกผ่านจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ ในการแยก CO_2 ทั้งความสามารถในการซึมผ่านของ CO_2 และค่าการเลือกของ CO_2/CH_4 เมื่อเปรียบเทียบกับเยื่อเลือกผ่านบริสุทธ์ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่าน ณ ห้องปฏิบัติการของวิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี ได้ใช้อะลูมินาในรูปแกมมาผสมกับพอลิเมอร์ชนิด Matrimid เพื่อทดสอบคุณสมบัติการแยกระหว่าง CO_2 กับ CH_4 โดยวัดอัตราการไหลของก๊าซผ่านเยื่อเลือกผ่านที่อุณหภูมิห้องกายใต้ความดัน 100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และใช้ชุดทดสอบเยื่อเลือกผ่านที่แตกต่างกัน โดยสามารถสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านผสมอะลูมินาในรูปแกมมากับพอลิเมอร์ชนิด Matrimid ได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนของอะลูมินาในรูปแกมมาในเยื่อเลือกผ่านผสมส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านและค่าการเลือกของ CO_2/CH_4 เพิ่มสูงขึ้น

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-Al2O3-Matrimid MMMs	60
B3	Pure Matrimid membrane and 4A zeolite-Matrimid MMMs	61
C1	Pure Matrimid membrane	62
C2	15 wt.% γ-Al_2O_3-Matrimid	63
C3	25 wt.% γ-Al_2O_3-Matrimid	64
D1	Gas selectivity determined from gas permeance of Matrimid membrane and γ-Al_2O_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_2O_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_2O_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 permeamce of the tested gases for pure Matrimid and γ-Al_2O_3-Matrimid MMMs at room temperature and 100 psi.	47

FIGURE **PAGE**

4.9 Gas selectivity of pure Matrimid and γ-Al_2O_3-Matrimid MMMs at room temperature and 100 psi. 47