SEPARATION OF C_8 AROMATICS AND PARAFFINS USING A ZEOLITE MIXED MATRIX MEMBRANE PERVAPORATOR

Mr. Panuwat Wareewanit

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-32-4

I 21616413

Thesis Title:	Separation of C_8 Aromatics and Paraffins Using a Zeolite Mixed Matrix Membrane Pervaporator
By:	Mr. Panuwat Wareewanit
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit 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.

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

Thesis Committee:

Pramoch R. .... (Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

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

Santi Kulprathipanja .... (Dr. Santi Kulprathipanja)

Sumaeth Chavadej .... (Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

.... (Dr. Apanee Luengnaruemitchai)

ABSTRACT

4571011063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

Panuwat Wareewanit: Separation of C_8 Aromatics and Paraffins Using a Zeolite Mixed Matrix Membrane Pervaporator

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, and Dr. Santi Kulprathipanja, 35 pp. ISBN 974-9651-32-4

Keywords: C_8 Aromatics/ Paraffins/ Mixed matrix membrane/ Silicalite-1/ Polyimide/ Pervaporator

Membrane based separation processes have been recognized as an alternative for conventional separation processes. In this work, a polyimide membrane and polyimide-based mixed matrix membranes (MMM's) were prepared by solution casting and solvent evaporation methods. The membranes were used for separation of C_8 aromatics and paraffin mixtures by pervaporation. Three MMM's including polyimide and different loadings of silicalite (10, 20 and 30 wt%) in the polymer were used. The results showed that the permeabilities of *p*-xylene and *o*-xylene increased with the silicalite loading. In contrast, the permeability of n-heptane showed the opposite trend. The *p*-/*o*-xylene selectivity for the polyimide membrane, 10, 20, and 30 wt% silicalite/polyimide MMM's were 1.042, 1.032, 1.288, and 1.858, respectively. High C_8 aromatics and paraffins selectivities were obtained with the silicalite/polyimide MMM's. The results indicated that the polyimide membranes and silicalite/polyimide MMM's enhanced the C_8 aromatics and paraffins separation.

บทคัดย่อ

ภานุวัฒน์ วารีวนิช: การแยกสารประกอบอะโรมาติกส์ที่มีคาร์บอนแปดอะตอมและพาราฟินส์โดยใช้เครื่องแยกไอแบบใช้เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม (Separation of C_8 Aromatics and Paraffins Using a Zeolite Mixed Matrix Membrane Pervaporator) อ.ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร รศ. ดร. ธีระศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา 35 หน้า ISBN 974-9651-32-4

กระบวนการแยกโดยใช้เยื่อเลือกผ่านเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถใช้แทนกระบวนการแยกที่ใช้อยู่ ในการศึกษานี้ได้เตรียมเยื่อเลือกผ่านพอลิอีมิดและเยื่อเลือกผ่านพอลิอีมิดแบบเนื้อผสมโดยใช้การขึ้นรูปเป็นแผ่นบางแล้วระเหยตัวทำละลายออก แผ่นเยื่อเลือกผ่านที่เตรียมได้ถูกใช้ในกระบวนการแยกสารผสมระหว่างสารประกอบอะโรมาติกส์ที่มีคาร์บอนแปดอะตอมและพาราฟินส์โดยใช้เครื่องแยกไอ เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม 3 ชนิดที่เตรียมขึ้นประกอบด้วยเยื่อเลือกผ่านผสมระหว่างพอลิอีมิดและซิลิคาไลท์ ซึ่งเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมแต่ละชนิดมีปริมาณซิลิคาไลท์ที่เติมลงไปต่างกันดังนี้ 10 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าความสามารถในการผ่านเข้าไปในเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมของพาราไซลีนและออโธไซลีนเพิ่มขึ้นตามปริมาณของซิลิคาไลท์ที่เติมลงไป ในทางตรงกันข้ามความสามารถในการผ่านเข้าไปในเยื่อเลือกผ่านแบบผสมของนอร์มอลเฮปเทน (พาราฟินส์) ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิคาไลท์ที่เติมลงไป ค่าสัมประสิทธิ์การแยกระหว่างพาราไซลีนและออโธไซลีนในเยื่อเลือกผ่านพอลิอีมิดและเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมที่มีปริมาณซิลิคาไลท์คิดเป็น 10 20 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นดังนี้ 1.042 1.032 1.288 และ 1.858 ตามลำดับ ในการศึกษานี้ยังพบอีกว่าเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมซิลิคาไลท์ให้ผลดีมากในการแยกสารประกอบอะโรมาติกส์ที่มีคาร์บอนแปดอะตอมออกจากพาราฟินส์ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เยื่อเลือกผ่านพอลิอีมิดและเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมซิลิคาไลท์เพิ่มความสามารถในการแยกสารดังกล่าว

ACKNOWLEDGEMENTS

This research work has been invaluable and rememberable experience. This work cannot be successful without the help of the following individuals and organization.

First of all, I would like to thank and express the deepest feeling of obligation to Dr. Santi Kulprathipanja, my US advisor, for his precious advice, comments and strong encouragement throughout this work. I would also like to thank Mrs. Apinya Kulprathipanja, Dr. Santi's wife, for her kindness.

I would like to thank Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, my Thai advisors, for their guidance, reliable suggestions and making this thesis interesting.

I would also like to special thank to UOP LLC for providing budget and all facilities. Moreover, I would like to forward my appreciation to all UOP staff for their help, suggestions and making me happy during 3 months.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PTT Consortium).

Specially, I would like to thank General Electric International Operations Company Inc. for kindly providing polyimide (Ultem 1000) resin.

Finally, I would like to take this opportunity to thank PPC staff, my friends and my family for their help, cheerfulness and encouragement.

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	**BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Background	3
	2.1.1 Pervaporator	3
	2.1.2 Selectivity	4
	2.1.3 Zeolites	5
	2.1.4 Zeolite Selection	6
	2.1.5 Polymer Selection	7
	2.2 Literature Review	7
III	**EXPERIMENTAL**	11
	3.1 Materials	11
	3.1.1 Chemicals	11
	3.1.2 Other Materials	11
	3.2 Experiments	11
	3.2.1 Mixed Matrix Membrane Preparation	11
	3.2.2 Pervaporation Testing	12
	3.2.3 Single Component Adsorption Experiments	13

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	16
	4.1 Properties of Silicalite-1	16
	4.2 Morphological Change of MMM's	16
	4.3 Pervaporation	17
	4.4 Single Component Adsorption	21
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	23
	REFERENCES	24
	APPENDICES	27
	Appendix A Calculation	27
	Appendix B Membrane pervaporation results	28
	CURRICULUM VITAE	35

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

3.1	Chemicals used in the experiments	11
3.2	Sample preparation for *p*-xylene solution	14
3.3	Sample preparation for *o*-xylene solution	14
3.4	Sample preparation for n-hexane solution	15
4.1	Selectivity of polyimide and polyimide-based MMM's	19
4.2	Adsorption capacities of n-hexane, *p*-xylene and *o*-xylene on silicalite-1	22

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE		PAGE
2.1	A schematic of pervaporation process	4
2.2	Secondary building units and commonly occurring polyhedral units in zeolite framework structures	6
3.1	Schematics of pervaporation process	13
4.1	SEM images showing cross-sectional morphologies of MMM's	17
4.2	Permeability of each component through polyimide and polyimide-based MMM's	20
4.3	Selectivity for *p-/o*-xylene of polyimide and polyimide-based MMM's	21
4.4	Selectivity for C_8 aromatics/paraffins of polyimide and polyimide-based MMM's	21