# MIXED MATRIX MEMBRANES FOR $CO_2/CH_4$ SEPARATION

Jidapa Soontraratpong

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
2005

ISBN 974-9651-91-X

I22242788

| | |
|---|---|
| **Thesis Title:** | Mixed Matrix Membranes for $CO_2/CH_4$ Separation |
| **By:** | Jidapa Soontraratpong |
| **Program:** | Petrochemical Technology |
| **Thesis Advisors:** | Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon |
| | Prof. Somchai Osuwan |
| | 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) (Prof. Somchai Osuwan)

..... .....

(Dr. Santi Kulprathipanja) (Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

B. Kitiyanan .....

(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)

# บทคัดย่อ

จิดาภา สุนทรารัตน์พงษ์ : การศึกษาการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากก๊าซมีเทนโดยใช้เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม (Mixed Matrix Membranes for $CO_2/CH_4$ Separation) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. ธีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์ ศ. ดร. สมชาย โอสุวรรณ และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา 99 หน้า ISBN 974-9651-91-X

การใช้เยื่อเลือกผ่านได้รับการพิจารณาให้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับกระบวนการแยก เนื่องจากมีต้นทุนการผลิตต่ำและสิ้นเปลืองพลังงานน้อยเมื่อเทียบกับกระบวนการแบบอื่น การแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากก๊าซธรรมชาติเป็นกระบวนการที่จำเป็นเพื่อลดการกัดกร่อนและคงค่าความร้อนของก๊าซไว้ เยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อเพิ่มการซึมผ่านของก๊าซและเพิ่มประสิทธิภาพในการแยก ในงานนี้ได้พัฒนาเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสมซึ่งประกอบด้วยของแข็ง - ของเหลว - พอลิเมอร์ขึ้นและนำไปศึกษาการแยกระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซมีเทน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับก๊าซไนโตรเจน โดยทำการวัดปริมาณก๊าซที่ผ่านเยื่อเลือกผ่านทีละก๊าซที่อุณหภูมิห้อง ได้นำของแข็ง ได้แก่ ถ่านกัมมันต์, ซีโอไลด์ชนิดโซเดียมเอกซ์และลิเธียมเอกซ์ ของเหลว ได้แก่ พอลีเอทธิลีนไกคอลและไดเอธานอลเอมีน พอลิเมอร์ ได้แก่ ยางซิลิโคนและเซลลูโลสอะซีเตทเป็นแผ่นรองรับสำหรับเตรียมเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม ผลการทดลองพบว่า การผสมของแข็งและของเหลวในการเตรียมเยื่อเลือกผ่านมีผลในการปรับปรุงการแยก อย่างไรก็ตามการซึมผ่านของก๊าซทุกตัวลดลงตามปริมาณของสารที่เติมลงไป เนื่องจากสารเหล่านั้นทำให้เนื้อของเยื่อเลือกผ่านหนาแน่นขึ้น พอลีเอทธิลีนไกคอลเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกได้ดีกว่าไดเอธานอลเอมีนตามหลักของกระบวนการละลาย-การแพร่ ในการศึกษาพลาสติไซเซชัน มีเพียงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เท่านั้นที่เกิดการพลาสติไซซ์กับเยื่อเลือกผ่านเนื้อผสม โดยพบว่าอัตราการซึมผ่านเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดันก๊าซขาเข้า ในขณะที่อัตราการซึมผ่านของก๊าซมีเทนและก๊าซไนโตรเจนไม่ขึ้นกับความดันขาเข้า

# ABSTRACT

4671003063: Petrochemical Technology Program
Jidapa Soontraratpong: Mixed Matrix Membranes for $CO_2/CH_4$ Separation
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Somchai Osuwan, and Dr. Santi Kulprathipanja 99 pp. ISBN 974-9651-91-X
Keywords: Mixed matrix membrane/ $CO_2/CH_4$ separation/ Plasticization

Membrane separations have been considered as an alternative to conventional separation methods due to their low capital cost and high energy savings. For natural gas separation, the removal of $CO_2$ is most important in order to minimize corrosion as well as to maintain a high heating value of the gas stream. Mixed matrix membranes (MMMs) have been developed to enhance gas permeability and selectivity. In this work, solid/liquid/polymer MMMs were developed and investigated for $CO_2/CH_4$ and $CO_2/N_2$ separations using pure gas measurements at room temperature. Activated carbon (AC), NaX and LiX zeolites were used as solids, polyethylene glycol (PEG) and diethanolamine (DEA) were used as liquids, and silicone rubber (SR) and cellulose acetate (CA) were utilized as the polymer phase and support. It was found that the incorporation of solid and liquid were effective to improve the separation performance of MMMs. However the gas permeation rates decreased as an increase in component loading since those components densified the intersegmental packing of membrane phase. Based on solution-diffusion mechanism, PEG significantly enhanced the properties over DEA. In this work, plasticization studies showed that only $CO_2$ had a plasticizing effect, in which $CO_2$ permeation rate increased with increasing feed pressure, while the permeation rates of $CH_4$ and $N_2$ were independent of pressure.

# ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been a very invaluable experience. This work would not have been succeeded without assistance of many persons and organizations.

First of all, I would like to express the deepest gratitude to Dr.Santi Kulprathipanja, my US advisor from UOP LLC, for his precious advice, invaluable knowledge, encouragement, and accommodation while I did some parts of thesis experiments at UOP LLC for 2 months. I would like to forward my appreciation to Ms. Apinya Kulprathipanja for her abundant kindness throughout my stay and work there.

Moreover, I greatly appreciate Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, my Thai advisor, not only for his excellent guidance and assistance, but also for his patience in listening. He also made this thesis fascinating.

I would also like to especially thank to Prof. Somchai Osuwan, my co-advisor, for his admirable support. He provided insightful suggestion throughout this work.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

I would like to extend special thanks to UOP LLC for a great support during I worked there and all UOP staff for their help and warm welcome throughout the period at UOP.

Unforgettable, appreciation is forwarded to all staff of The Petroleum and Petrochemical College and my friends for warm support, help and suggestion throughout this research work.

Finally, the sincerest appreciation goes to my parents and family for their love, encouragement and measureless support.

## TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

PAGE

# LIST OF TABLES

# LIST OF FIGURES

**FIGURE** **PAGE**

**FIGURE** **PAGE**