# MODIFICATION OF COMMERCIALLY AVAILABLE ADSORBENTS FOR CO<sub>2</sub> SELECTIVE ADSORPTION



Tawpath Pichaichanlert

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
2011

Thesis Title:

Modification of Commercially Available Adsorbents for

CO<sub>2</sub> Selective Adsorption

By:

Tawpath Pichaichanlert

Program:

Petrochemical Technology

**Thesis Advisors:** 

Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit

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.

. Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:** 

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

Santi Rufmallin

Framoch 3

(Dr. Santi Kulprathipanja)

(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

(Dr. Natthakorn Kraikul)

#### ABSTRACT

5271036063: Petrochemical Technology Program

Tawpath Pichaichanlert: Modification of Commercially Available

for CO<sub>2</sub> Selective Adsorption

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Santi

Kulprathipanja 47 pp.

Keywords: Adsorption/CO<sub>2</sub>/Activated Carbon/Separation

To reduce the carbon dioxide emission into the atmosphere, adsorption is believed to be one of the most attractive methods for post-combustion treatment of flue gas. In this work, activated carbon was modified by monoisopropanolamine (MIPA), a primary amine, N-methyethanolamine (NMEA), a secondary amine, piperazin, and  $K_2CO_3$  via impregnation in order to enhance  $CO_2$  adsorption capacity. The amounts of each amine loading were varied from 10 to 30 wt% in methanol and in water for  $K_2CO_3$ . The adsorption was carried out at a temperature ranging from 30 to 75 °C and four different gas pressures up to 1 atm. The adsorbents were characterized by TGA and BET to study their characteristics. The introduction of amine has a significant effect on the surface area and pore volume. The surface area and pore volume decreased with the increased in the amount of the amine loading. Effectiveness of the adsorbents on the  $CO_2$  adsorption including  $CO_2$  adsorption capacity and adsorption temperature was also investigated. At 50°C and 1 atm, the modified adsorbents showed higher adsorption capacity than the unmodified carbon. The carbon loaded with piperazine gave the highest  $CO_2$  adsorption capacity.

## บทคัดย่อ

ตาวพัฒน์ พิชัยชาญเลิส : การปรับปรุงพื้นผิวของสารคูคซับเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพใน การคูคซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซค์ (Modification of Commercially Available Adsorbents for CO<sub>2</sub> Selective Adsorption) อ. ที่ปรึกษา : รศ. คร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ คร. สันติ กุลประทีปัญญา 47 หน้า

ในปัจจุบันการดูคซับเป็นวิธีที่ได้รับการขอมรับอย่างกว้างขวางในการกำจัดก๊าซ การ์บอนไดออกไซด์จากไอก๊าซเสียที่ปล่อยออกมาจากโรงงานอุตสาหกรรม งานวิจัยนี้ ใช้โมโนไอ โซโพรพานอลเอมีน เมทธิลเอธทาโนเอมีน ไพเพอราซีน และ โพแทสเซียมการ์บอเนต เคลือบบน ผิวของถ่านกัมมันต์ โดยวิธีอิมเพกเนชั่น เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูคซับก๊าซ การ์บอนไดออกไซด์ ปริมาณของเอมีนที่ใช้อยู่ระหว่าง 10 ถึง 30 เปอร์เซ็นต์ ในเมททานอล และ ในน้ำสำหรับโพแทสเซียมการ์บอเนต อุณหภูมิที่ใช้ในการดูคซับอยู่ในช่วง 30 ถึง 75 องสา เซลเซียส และ ปรับความดันสี่ช่วงจนถึง 1 บรรยากาศ นอกจากนั้นได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลง น้ำหนักของสารและวิเคราะห์พื้นที่ผิว จากการศึกษาพบว่าการใส่เอมีนทำให้พื้นผิวและปริมาตรรู พรุนของสารดูคซับลดลงอย่างมาก และยิ่งลดลงมากขึ้นเมื่อปริมาณเอมีนเพิ่มขึ้น ผลการศึกษา ประสิทธิภาพของสารดูคซับ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และ 1 บรรยากาศ พบว่าสารดูคซับที่ ผ่านการปรับปรุงแล้วให้ผลในการดูคซับที่ดีกว่าถ่านกัมมันต์ และสารดูคซับที่ได้รับการปรับปรุง โดยไพเพอราซีนให้ค่าประสิทธิภาพการดูคซับที่ดีกว่าถ่านกัมมันต์ และสารดูคซับที่ได้รับการปรับปรุง โดยไพเพอราซีนให้ค่าประสิทธิภาพการดูคซับที่ที่สุด

#### **ACKNOWELEDGEMENTS**

I would like to take this chance to sincerely thank my advisor, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, for his helpful suggestions, discussions, supervision from the very early stage of this research. He also provided me unflinching encouragement, patience and support in various ways throughout my graduate thesis.

I would also like to thank my co-advisor, Dr. Santi Kulprathipanja, for his advice, guidance, and his willingness to share his bright thoughts with me, which was very helpful for shaping up my ideas and research.

I would like to thank Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong and Dr. Natthakorn Kraikul for kindly serving on my thesis committee. Their suggestions are certainly important and helpful for completion of this thesis.

I would like to thank the entire faculty and staff at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand for their kind assistance and cooperation.

Finally, I would like to express my sincere gratitude to thank my whole family for showing me the joy of intellectual pursuit ever since I was a child, for standing by me and for understanding every single part of my mind.

## **TABLE OF CONTENTS**

			PAGE
Title	e Page		i
Abst	tract (in English)		iii
Abst	tract (in Thai)		iv
Ack	nowledgement		v
Tabl	e of Contents		vi
List	of Tables		ix
List	of Figures	3.	xi
CHAPTE	R	* 1	
I	INTRODUCTION	* :	1
II	LITERATURE REVIEW		
	2.1 Carbon Dioxide	-	3
	2.2 Carbon Dioxide Capture and Separation	17	5
	2.2.1 Absorption		7
	2.2.2 Membrane Separation		8
	2.3 Adsorption		8
	2.4 Adsorbent		11
	2.4.1 Activated Carbon		12
	2.4.2 Silica Gel		14
	2.4.3 Zeolites		15
	2.4.3 Mesoporous Silicates		17
III	EXPERIMENTAL		
	3.1 Materials and Chemicals		21
	3.2 Experimental Procedures		21
	3.2.1 Impregnation		21
	3.2.2 Characteristics of Adsorbent		21
	3.2.3 Adsorption Measurement		22

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	24
	4.1 Characterization	24
	4.2 CO <sub>2</sub> Adsorption	
	4.2.1 Effect of Temperature	30
	4.2.2 Effect of Loading	36
	4.2.3 Regeneration	41
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	42
	REFERENCES	43
	CIRRICULUM VITAE	47

### LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Properties of carbon dioxide	3
2.2	Flue gas composition	4
2.3	Fuels-exhaust temperature	5
2.4	Differences between chemisorption and physisorption	9
2.5	Summary of factors governing choice of regeneration method	11
2.6	Pore sizes in typical activated carbon	13
2.7	Properties of commercial silica gel	15
4.1	Surface area and pore volume analysis of adsorbents	24

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Post-combustion process	6
2.2	Pre-combustion process	6
2.3	Oxy-fuel combustion process	7
2.4	Activated carbon adsorbs gases and chemicals	13
2.5	Structure of zeolite	15
2.6	Carbon dioxide reaction pathway with monoamine-grafted on	
	mesoporous silica	19
2.7	Carbon dioxide reaction pathway with di-amine-grafted on	
	mesoporous silica	19
2.8	Carbon dioxide reaction pathway with tri-amine-grafted on	
	mesoporous Silica	20
3.1	Schematic of the experiment	22
4.1	TGA profiles of activated carbon	25
4.2	TGA profiles of activated carbon and modified	
	activated carbon with MIPA	26
4.3	TGA profiles of activated carbon and modified	
	activated carbon with NMEA	27
4.4	TGA profiles of activated carbon and modified	
	activated carbon with piperazine	28
4.5	TGA profile of activated carbon and modified	
	activated carbon with K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29
4.6	CO2 adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
	and activated carbon modified with 10% piperazine, MIPA,	
	NMEA, and K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> at 30°C	31
4.7	CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
	and activated carbon modified with 30% piperazine, MIPA,	
	NMEA. and K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> at 30°C	31

FIGURE	PAGE
4.8 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
and activated carbon modified with 10% piperazine, MIPA.	
NMEA, and K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> at 50°C	32
4.9 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
and activated carbon modified with 10% piperazine, MIPA.	
NMEA, and K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> at 75°C	33
4.10 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
at 30, 50, and 75°C	34
4.11 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of modified activated carbon	
with 10% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> at 30, 50, and 75°C	34
4.12 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of modified activated carbon	
with 10% piperazine at 30, 50, and 75°C	35
4.13 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of modified activated carbon	
with 10% MIPA at 30, 50, and 75°C	35
4.14 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of modified activated carbon	
with 10% NMEA at 30. 50, and 75°C	36
4.15 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
and activated carbon modified with 10 and 30%	
piperazine at 50°C	37
4.16 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
and activated carbon modified with 10 and 30%	
piperazine at 75°C	38
4.17 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
and activated carbon modified with 10 and	
30% MIPA at 50°C	38
4.18 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon and	
activated carbon modified with 10 and 30% MIPA at 75°C	39
4.19 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon and	activated
carbon modified with 10 and 30% K <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> at 30°C	40

FIGURE	PAGI
4.20 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of unmodified activated carbon	
and activated carbon modified with 10 and 30% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> at 50°C	40
4.21 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of the modified activated carbon	
with 10% piperazine and the regenerated activated carbon modified	l
with 10% piperazine at 50°C.	41