

**ENHANCED CO<sub>2</sub> ADSORPTION BY ACTIVATED CARBON  
IMPREGNATED WITH PEI**



Supasinee Pipatsantipong

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 Institute Francais du Petrole  
2012

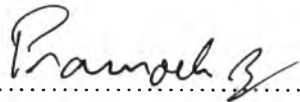
**Thesis Title:** Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption by Activated Carbon  
Impregnated with PEI  
**By:** Supasinee Pipatsantipong  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit  
Dr.Santi Kulprathipanja


---

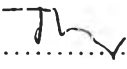
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

  
.....  
(Dr. Santi Kulprathipanja)

  
.....  
(Asst. Prof. Siriporn Jongpatiwut)

  
.....  
(Dr. Natthakorn Kraikul)

## ABSTRACT

5371023063: Petrochemical Technology Program

Supasinee Piparsantipong: Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption by Activated Carbon Impregnated with PEI

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Santi Kulprathipanja 69 pp.

Keywords: Adsorption/ CO<sub>2</sub>/ Activated carbon/ Capture

To reduce carbon dioxide emissions 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 (AC) was modified with polyethylenimine (PEI) via impregnation in order to enhance CO<sub>2</sub> adsorption capacity. Adsorption was carried out in a temperature range from 30 to 75 °C of five different gas pressures up to 1 atm. TG-DTA, FT-IR, UV-visible spectrometer, and BET were used to characterize the adsorbents. At 30 °C, 0.22 wt% PEI/AC gave lower adsorption capacity than the AC. That may be due to the pore filling effect that blocks the pores of the adsorbent preventing CO<sub>2</sub> to diffuse into the pores. Surprisingly, at 75 °C, 0.28 wt% PEI/AC gave higher adsorption capacity when compared with the AC and other PEI loadings. The modified AC maintained its adsorption capacity with minimal loss after regeneration.

## บทคัดย่อ

ศุภาสิณี พิพัฒน์สันติพงศ์: การเพิ่มการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ประกอบด้วยพอลิเอทิลีนไอมิน (Enhanced CO<sub>2</sub> Adsorption by Activated Carbon Impregnated with PEI) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีป  
ปัญหา 69 หน้า

ในการลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ การดูดซับถือเป็นวิธีที่น่าสนใจมากที่สุด สำหรับการบำบัดก๊าซพิษหลังจากผ่านกระบวนการเผาไหม้ ในงานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงถ่านกัมมันต์ โดยใช้พอลิเอทิลีนไอมิน ผ่านกระบวนการฝังเปียก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 75 องศาเซลเซียส ที่ความดันแตกต่างกัน 5 จุด ตั้งแต่ 0 ถึง 1 ความดันบรรยากาศ การวัดสมบัติทางความร้อนของสารทำโดยเครื่อง TG-DTA, การวัดหมู่ฟังก์ชันโดยเครื่อง FTIR, การวัดความเข้มข้นของสารโดยเครื่อง UV-visible spectrometer และ การวัดสมบัติทางกายภาพของสารโดยเครื่อง BET ถ่านกัมมันต์ที่มีพอลิเอทิลีนไอมิน ร้อยละ 0.22 โดยน้ำหนัก มีประสิทธิภาพในการดูดซับต่ำกว่าถ่านกัมมันต์ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเกิดจากพอลิเอทิลีนไอมินปิดกั้นรูพรุนบนพื้นผิวของถ่านกัมมันต์ ทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไม่สามารถถูกดูดซับเข้าไปภายในรูพรุนได้ แต่อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส ถ่านกัมมันต์ที่ประกอบด้วยพอลิเอทิลีน ร้อยละ 0.28 โดยน้ำหนัก ให้ประสิทธิภาพในการดูดซับสูงกว่า ถ่านกัมมันต์และถ่านกัมมันต์ที่ประกอบด้วยพอลิเอทิลีนไอมินที่ความเข้มข้นอื่น จากการศึกษา พบว่า หลังกระบวนการฟื้นฟูสภาพ ถ่านกัมมันต์ที่ประกอบด้วยพอลิเอทิลีน สามารถรักษาคุณภาพในการดูดซับได้

## ACKNOWLEDGEMENTS

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. Siriporn Jongpatiwut and Dr. Natthakorn Kraikul for kindly serving on my thesis committee. Their suggestions are certainly important and helpful for completion of this thesis.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I would like to thank the entire faculty and staff at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their kind assistance and cooperation.

I would like to thank the Carbokarn Co., Ltd. for the kind support of activated carbon.

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

	<b>PAGE</b>
Title Page	ii
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Greenhouse Gases (GHGs)	3
2.1.1 Carbon Dioxide (CO <sub>2</sub> )	4
2.2 Technologies for CO <sub>2</sub> Capture	6
2.2.1 Pre-combustion (Hydrogen) Process	6
2.2.2 Pre-combustion (Oxy-fuel) Process	7
2.2.3 Post-combustion Process	7
2.3 CO <sub>2</sub> Capture and Separation Methods	8
2.3.1 Chemical Absorption	8
2.3.2 Physical Absorption/Adsorption	9
2.3.3 Chemical Adsorption	10
2.3.4 Membrane Separation	11
2.3.5 Cryogenic Fractionation	11
2.4 Solid Adsorbents	12
2.4.1 Activated Carbon (AC)	13
2.4.2 Zeolite Molecular Sieve	18
2.4.3 Mesoporous Silicates	20

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.4.4 Silica Gel	24
2.5 Basic Surfaces	25
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>26</b>
3.1 Materials and Chemicals	26
3.2 Experimental Procedures	26
3.2.1 Impregnation	26
3.2.2 Characteristics of Adsorbent	27
3.2.3 Adsorption Measurement	27
3.2.4 Desorption Measurement	27
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>29</b>
4.1 Characterization	29
4.2 Effects of PEI Loading on CO <sub>2</sub> Adsorption	35
4.3 Effects of Temperature on CO <sub>2</sub> Adsorption	38
4.4 CO <sub>2</sub> Adsorption after Regeneration	40
4.5 Comparison of CO <sub>2</sub> Adsorption of PEI/AC with Other Adsorbents	44
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>45</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>47</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>55</b>
<b>Appendix A</b> CO <sub>2</sub> Adsorption Isotherms of AC Compared with AC Modified with Different Loadings of 30, 50, and 75 °C	55
<b>Appendix B</b> CO <sub>2</sub> Adsorption Isotherms of AC and AC Modified with the Optimum PEI Loading Compared with Different Temperatures	60

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>Appendix C</b> CO <sub>2</sub> Adsorption Isotherms in Three Times of the Adsorption-Desorption Cycles over AC Modified with the Optimum PEI Loadings at 30, 75 °C	62
<b>Appendix D</b> Calculation for CO <sub>2</sub> Adsorption Capacity in Unit of mmol/g of Adsorbent	64
<b>Appendix E</b> Calculation the PEI-Impregnated on the AC	67
<b>CIRRICULUM VITAE</b>	69



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Properties of carbon dioxide	4
2.2	Seven sources of CO <sub>2</sub> from fossil fuel combustion from 2000 to 2004	5
2.3	Top-5 CO <sub>2</sub> emitters for the year 2005	6
2.4	Pore sizes in typical activated carbon	13
2.5	Reactivation process of AC at different stages	18
2.6	Properties of commercial silica gel	24
4.1	Surface area, pore volume, and pore diameter analysis of adsorbents	29
4.2	Amount of PEI impregnated on the AC	34
4.3	Comparison of maximum adsorption capacities of CO <sub>2</sub> with other adsorbents and AC and AC modified with PEI	44

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Pre-combustion (hydrogen) process	7
2.2 Pre-combustion (oxy-fuel) process	7
2.3 Post-combustion process	8
2.4 AC surface and pores enlargement increases from left to right by SEM	13
2.5 AC structure-schematic	14
2.6 Zeolite molecular sieve structure-schematic	18
2.7 Zeolite structure-schematic	19
2.8 CO <sub>2</sub> reaction pathways with monoamine-grafted on mesoporous silicates	23
2.9 CO <sub>2</sub> reaction pathways with di-amine-grafted on mesoporous silicates	24
2.10 CO <sub>2</sub> reaction pathways with tri-amine-grafted on mesoporous silica	24
2.11 Reaction of CO <sub>2</sub> with PEI	25
3.1 Schematic of experimental set-up for the adsorption of CO <sub>2</sub>	28
4.1 Nitrogen adsorption isotherms of AC and modified AC at -196 °C	30
4.2 FTIR transmission spectra of AC and modified AC	31
4.3 TGA profile of AC; dTG(---), TG(—)	32
4.4 TGA profile of PEI (50 wt% in water)	33
4.5 TGA profile of 0.04 wt% PEI/AC; dTG(---), TG(—)	34
4.6 TGA profile of 0.16 wt% PEI/AC; dTG(---), TG(—)	34
4.7 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of AC and AC modified with different PEI loadings at 30 °C	36
4.8 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of AC and AC modified with different PEI loadings at 75 °C	37

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.8 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of AC and AC modified with different PEI loadings at 75 °C	37
4.9 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of AC modified with PEI at 30, 50, and 75 °C	37
4.10 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of AC and AC modified with 0.22 wt% PEI at 30 °C	38
4.11 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of AC and AC modified with 0.22 wt% PEI at 50 °C	39
4.12 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of AC and AC modified with 0.22 wt% PEI at 75 °C	39
4.13 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms of AC at 30, 50, and 75 °C	40
4.14 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms at 30 °C of AC modified with 0.22 wt% PEI and the regenerated sample	41
4.15 Comparison of the surface area and pore volume of AC, AC modified with 0.22 wt% PEI, and regenerated AC modified with 0.22 wt% PEI	42
4.16 CO <sub>2</sub> adsorption isotherms at 75 °C of AC modified with 0.28 wt% PEI and the regenerated sample	43
4.17 Comparison of the surface area and pore volume of AC, AC modified with 0.28 wt% PEI, and regenerated AC modified with 0.28 wt% PEI	43