

**STUDY OF CARBON DIOXIDE ADSORPTION USING ADSORBENT  
MODIFIED WITH PIPERAZINE**

Watana Kangwanwatana

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  
2013


**Thesis Title:** Study of Carbon Dioxide Adsorption Using Adsorbent  
Modified with Piperazine  
**By:** Watana Kangwanwatana  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul

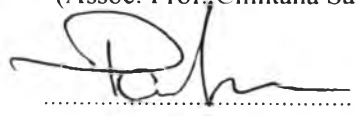
---

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

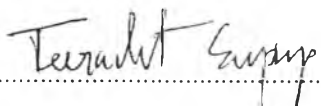
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)

  
.....  
(Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul)

  
.....  
(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

  
.....  
(Dr. Teeradet Supap)

## ABSTRACT

5473026063: Petroleum Technology Program

Watana Kangwanwatana: Study of Carbon Dioxide Adsorption Using Adsorbent Modified with Piperazine.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul 72 pp.

Keywords: Activated carbon/ Carbon dioxide adsorption/ Impregnation/ Piperazine

Adsorption of CO<sub>2</sub> was performed with an adsorbent impregnated with piperazine. The objective was to optimize the CO<sub>2</sub> adsorption capacity, via piperazine loading, moisture, and adsorption temperature. The surface morphology of the unmodified and impregnated activated carbon was characterized using a scanning electron microscope. There were only slight differences in the surface and pore size. A surface area analyzer showed a decrease in surface area and pore volume of the micropore due to the pore blocking effect, but there was negligible change in the mesopore. The average maximum piperazine loading of 3.12 wt % was impregnated on the activated carbon and was detected by a gas chromatography-flame ionization detector. The adsorption capacity of 4 % CO<sub>2</sub> on the unmodified activated carbon (Act.C), moisturized adsorbent, and 3.12 wt % piperazine loaded on activated carbon (Pz-Act.C) at room temperature and atmospheric pressure reached 16.47 mg/g, 6.12 mg/g, and 23.17 mg/g, respectively. It was found that moisture could deactivate the active sites of the adsorbent. The effects of temperature were also studied at 25 °C, 45 °C and 55 °C; the adsorption capacity decreased as the temperature increased due to the limitation of maximum piperazine loading of 3.12 wt %. The adsorption capacity of the adsorbents under the effect of temperature at 45 °C and 55 °C was 9.25 mg/g and 7.64 mg/g for Act.C, 3.64 mg/g and 2.95 mg/g for moisturized adsorbent. 12.63 mg/g and 8.76 mg/g for 3.12 wt % Pz-Act.C.

## บทคัดย่อ

วัฒนา กังวาพัฒนา : ศึกษาการดูดซับของคาบอนไดออกไซด์โดยใช้ตัวดูดซับในการดัดแปลงด้วยเพปอราซีน (Study of Carbon Dioxide Adsorption Using Adsorbent Modified with Piperazine) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. จินตนา สายวรรณ และ ศ.ดร. ไพฑูรย์ ตันติเวชวุฒิกุล, 72 หน้า

การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารดูดซับที่อิมเพร็กเนทด้วยสารปิเปอราซีน โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อทำให้ความจุของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ให้เหมาะสมโดยศึกษาปริมาณการใส่สารปิเปอราซีน ความชื้น รวมถึงอุณหภูมิของการดูดซับ เมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดส่องดูลักษณะของพื้นที่ผิวหน้าของถ่านกัมมันต์ชนิดที่ไม่ได้ดัดแปลงและชนิดดัดแปลง พบว่ามีความแตกต่างของพื้นที่ผิวหน้าและขนาดรูพรุนเพียงเล็กน้อย การวิเคราะห์พื้นที่ผิวแสดง พื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนของไมโครพอร์ของถ่านกัมมันต์ลดลงเป็นผลจากการปิดกั้นของรูพรุนแต่ไม่ได้ส่งผลต่อรูพรุนเมโซพอร์ หาปริมาณสารปิเปอราซีนมากที่สุดที่ฝังอยู่ในถ่านกัมมันต์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเฟลมไอออไนเซชันได้ 3.12 เปอร์เซ็นต์เฉลี่ยโดยน้ำหนัก เมื่อวัดค่าความจุของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 4 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิห้องและที่ความดันบรรยากาศ ด้วยถ่านกัมมันต์ถ่านกัมมันต์ที่มีความชื้น และถ่านกัมมันต์ที่มีปิเปอราซีน 3.12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ค่า 16.47 มิลลิกรัมต่อกรัม 6.12 มิลลิกรัมต่อกรัมและ 23.17 มิลลิกรัมต่อกรัม ตามลำดับ ความชื้นขัดขวางตำแหน่งการดูดซับของตัวดูดซับ การศึกษาผลของอุณหภูมิที่ 25, 45 และ 55 องศาเซลเซียส พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความจุของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเนื่องจากข้อจำกัดของปริมาณปิเปอราซีน 3.12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์เท่ากับ 9.25 มิลลิกรัมต่อกรัม ของถ่านกัมมันต์ที่มีความชื้น เท่ากับ 3.64 มิลลิกรัมต่อกรัม และของถ่านกัมมันต์ที่มีปิเปอราซีน 3.12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เท่ากับ 12.63 มิลลิกรัมต่อกรัม และปริมาณการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ของถ่านกัมมันต์เท่ากับ 7.64 มิลลิกรัมต่อกรัม ของถ่านกัมมันต์ที่มีความชื้น เท่ากับ 2.95 มิลลิกรัมต่อกรัม และของถ่านกัมมันต์ที่มีปิเปอราซีน 3.12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เท่ากับ 8.76 มิลลิกรัมต่อกรัม

## ACKNOWLEDGEMENTS

It is my grateful honor to be able to study in petroleum technology program for my master's degree at the Petroleum and Petrochemical College (PPC), Chulalongkorn University. I would like to acknowledge the assistance and support of people who have supported in this research.

First of all, with great respect I would deeply thank my supervisor Assoc. Prof. Chintana Saiwan for her guidance towards my master thesis research with kind help, support and advice. To these, I've maturely changed to develop my rational thought progressively along with the time management and much more than that I could not put my thought into words but through experiences. Secondly, to thank all of PPC's research affairs staff that patiently trained me to be skillful for the use of the characterization equipment.

Last but not least, I wish to thank this amazing college that had given me much never ending knowledge, mighty experiences during my experiments and unforgettable memories among colleagues and people in the college. Also, my deepest gratitude to my beloved family for the support and encouragement on the path I have chosen throughout this successful completion of the research.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand, The 90<sup>th</sup> Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund), and Carbokarn Co., Ltd (Thailand).

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	#
List of Figures	#
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	 <b>2</b>
 <b>III EXPERIMENTAL</b>	 <b>22</b>
3.1 Equipment and Chemicals	22
3.1.1 Experimental Setup	22
3.2 Experiment procedures	23
3.2.1 Preparation of activated carbon	23
3.2.2 Preparation of impregnated activated carbon	24
3.2.3 Preparation of moisturized activated carbon and impregnated activated carbon	24
3.3.1 Characterization of activated carbon	25
3.3.2 CO <sub>2</sub> Adsorption-Desorption Experiment	26

<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	29
	4.1 Characterization Results	29
	4.1.1 Scanning Electron Microscope (SEM) and Surface Area Analyzer	29
	4.1.2 Analysis of degree of piperazine loading (wt %)	30
	4.1.3 Thermo gravimetric analysis (TG-DTA)	31
	4.1.4 Breakthrough curve results	33
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	38
	<b>REFERENCES</b>	40
	<b>APPENDICES</b>	44
	<b>Appendix A</b> Preparation Of Piperazine Solution	44
	<b>Appendix B</b> Piperazine Calibration Curve	45
	<b>Appendix C</b> Specification Of Activated Carbon And Equipment	48
	<b>Appendix D</b> Preparation For Standard Carbon Dioxide Concentration	49
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	72

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Structural formula of common alkanolamines	4
2.2	Typical operating conditions and data for amines	5
2.3	Chemical data and structure of piperazine	6
2.4	Overall rate constants for 1.0 M amine at 25 °C	8
2.5	Literature review of CO <sub>2</sub> adsorption properties of activated carbons and carbon nanotubes at low pressure	18
2.6	Literature review of CO <sub>2</sub> adsorption properties of some zeolites and zeolite-like materials at low pressure	19
2.7	Literature review of CO <sub>2</sub> adsorption properties of some MOFs and ZMOFs	19
2.8	Literature data on CO <sub>2</sub> adsorption capacity of amine-impregnated adsorbent	20
2.9	Literature data on CO <sub>2</sub> adsorption of amine-grafted adsorbent	21
4.1	The surface area analysis of non-impregnated and impregnated activated carbon	30
4.2	Summary of CO <sub>2</sub> adsorption with activated carbon and piperazine-activated carbon	37



## LIST OF FIGURES

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
2.1 Proposed reaction sequence for the capture of carbon dioxide by liquid amine-based systems.	5
2.2 Enhancement effect of PZ in 1 kmol m <sup>-3</sup> AHPD solution.	9
2.3 Speciation of 5 m PZ at 40 °C.	10
2.4 CO <sub>2</sub> reaction pathway with (a) monoamine- (b) di-amine- and (c) tri-amine-grafted on mesoporous silica.	15
2.5 Powder XRD patterns of pure SBA-15 and functionalized samples SBA-15-PEI(x).	17
3.1 Schematic flow diagram for CO <sub>2</sub> adsorption.	23
3.2 Moisturized adsorbent at room temperature.	24
4.1 Non-impregnated activated carbon 20–40 mesh size magnified 100,000 times.	29
4.2 28.57 wt % piperazine loaded on activated carbon 20–40 mesh size magnified 100,000 times.	30
4.3 Calibration curve of piperazine standard of known concentration.	31
4.4 Thermal stability of piperazine at room temperature to 500 °C.	32
4.5 Thermal stability of acitvated carbon and 3.12 wt % piperazine-activated carbon at room temperature to 500 °C.	32
4.6 Breakthrough curve of pure activated carbon at 25 °C, 45 °C and 55 °C.	33
4.7 Breakthrough curve of 3.12 wt % piperazine-activated carbon at 25 °C, 45 °C and 55 °C.	34
4.8 Breakthrough curve of moisturized activated carbon at 25 °C, 45 °C and 55 °C.	35
4.9 Breakthrough curve of moisturized 3.12 wt % piperazine-activated carbon at 25 °C, 45 °C and 55 °C.	35
4.10 Breakthrough curve of repeated activated carbon, repeated piperazine-activated carbon, regenerated activated carbon and regenerated piperazine-activated carbon at 25 °C.	36