

**EFFECT OF ACTIVATED CARBON TREATMENT ON METHANE
ADSORPTION**

Karn Suphankhan

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

7.28374885

Thesis Title: Effect of Activated Carbon Treatment on Methane Adsorption

By: Karn Suphankhan

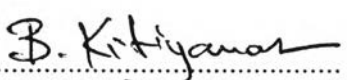
Program: Petrochemical Technology

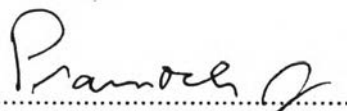
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan
Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Dr. Santi Kulprathipanja

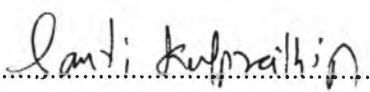
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

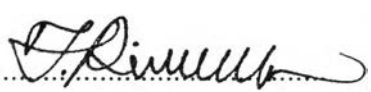

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

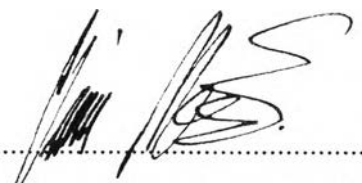
Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


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


.....
(Dr. Santi Kulprathipanja)


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


.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

ABSTRACT

5271012063: Petrochemical Technology Program

Karn Suphankhan: Effect of Activated Carbon Treatment on Methane Adsorption.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, and Dr. Santi Kulprathipanja 62 pp.

Keywords: Activated Carbon/ Acid Treatment/ Base Treatment

Compressed natural gas (CNG) is currently being implemented in transportation by vehicle in Thailand. However, comparing to other fuels e.g. gasoline or diesel, energy density in CNG system is much less and therefore a vehicle is required to re-fill more often at service station. To increase the capacity of natural gas storage, increasing volume of storage tank or increasing gas pressure are possible way but both way required changing some or whole equipment. Another possible way is using adsorbent apply into CNG storage tank. In this experiment, the volumetric method was used under up to 4.5 MPa at constant temperature of 40°C. Two activated carbons from indigenous source derived from coconut shell and eucalyptus, and two commercial activated carbons were used as an adsorbent to adsorb 99.999% methane. Furthermore, to improve adsorption capacity of untreated adsorbent, increasing surface area and increasing hydrophobic characteristic of sample were investigated. All three untreated activated carbon samples were pretreated (1) by soaking into acid/base solution to remove trace metal and to increase their surface area (2) by mixing with liquid hydrocarbon to increase the hydrophobicity. After treatment process, treated samples were characterized by SEM and surface area analyzer. The surface area of adsorbent strongly affects the amount of methane adsorbed.

บทคัดย่อ

กาญจน์ สุพรรณพันธ์ : ผลกระทบจากการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ในการดูดซับก๊าซมีเทน (Effect of Activated Carbon Treatment on Methane Adsorption) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิตยานันท์ รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร. สันติ กุลประทีปปัญหา 62 หน้า

ในปัจจุบันนี้ก๊าซธรรมชาติอัดถือได้ว่าเป็นพลังงานทางเลือกสำคัญที่ถูกใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานพาหนะในประเทศไทย แต่ถึงอย่างไรก็ตามค่าความหนาแน่นของพลังงานในระบบของก๊าซธรรมชาติอัดนั้นยังถือว่ามีความต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงชนิดอื่นอย่างเช่น น้ำมันเบนซินหรือน้ำมันดีเซล ทำให้อานพาหนะที่ใช้ระบบก๊าซธรรมชาติอัดจำเป็นต้องเติมเชื้อเพลิงบ่อยกว่ายานพาหนะที่ใช้น้ำมันเบนซินหรือน้ำมันดีเซล การเพิ่มขนาดถังบรรจุก๊าซหรือการเพิ่มความดันของก๊าซธรรมชาติเพื่อเพิ่มค่าความหนาแน่นของพลังงานนั้น บางส่วนหรือทั้งระบบจำเป็นต้องถูกเปลี่ยนหรือปรับปรุงเพื่อให้เหมาะสมกับเงื่อนไขของระบบ การใช้ตัวดูดซับเป็นอีกทางหนึ่งที่สามารถเพิ่มความจุถังบรรจุก๊าซในระบบก๊าซธรรมชาติอัด ในการทดลองนี้วิธีการวัดปริมาตรที่ความดันสูงถึง 4.5 เมกะปาสกาลภายใต้อุณหภูมิคงที่ที่ 40 องศาเซลเซียสได้ถูกใช้เพื่อวัดปริมาณก๊าซมีเทนที่มีความบริสุทธิ์ 99.999% ที่ถูกดูดซับในระบบ ตัวดูดซับในการทดลอง ใช้ถ่านกัมมันต์สองตัวที่ผลิตจากกะลามะพร้าว และยูคาลิปตัสจากประเทศไทย และใช้ถ่านกัมมันต์ในเชิงพาณิชย์อีกสองตัวด้วยกัน นอกจากนี้ในการทดลองยังนำถ่านกัมมันต์ทั้งสองตัวไปกระตุ้นด้วย 2 วิธี เพื่อที่จะศึกษาผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงของพื้นที่ผิวและการเปลี่ยนแปลงลักษณะความไม่ชอบน้ำของถ่านกัมมันต์ในการดูดซับก๊าซมีเทน ซึ่งการกระตุ้นถ่านกัมมันต์ทั้งสองวิธีที่ใช้ในการทดลองคือ 1) โดยการนำถ่านกัมมันต์ไปแช่ในสารละลายกรดหรือด่างเพื่อที่จะกำจัดสารปนเปื้อนออกจากถ่านกัมมันต์ 2) โดยการนำถ่านกัมมันต์ไปผสมกับไฮโดรคาร์บอนเหลวเพื่อเพิ่มลักษณะความไม่ชอบน้ำของถ่านกัมมันต์ หลังจากกระตุ้นถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีที่กล่าวมาแล้ว ถ่านกัมมันต์จะถูกนำไปตรวจลักษณะด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสแกนและเครื่องมือการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincere gratitude to Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit served as my thesis advisors, for their invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research. Their positive attitude contributed significantly to inspiring and maintaining my enthusiasm in the field. I feel proud to have been their student.

I would like to sincerely thank Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo for kindly serving on my thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing my thesis.

Next, I would like to acknowledge Mr. Atsawut Siangsai for his helps and suggestions.

I would like to express my sincere thank to the National Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials under the Ministry of Education, Thailand for providing the financial support for this thesis work.

My gratitude is absolutely extended to all staffs of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for all their kind assistance and cooperation.

Furthermore, I would like to take this opportunity to thank all of my graduate friends for their friendly help, creative suggestions, and encouragement. I had a very good time working with them all.

Finally, I really would like to express my sincere gratitude to my parents and family for their support, love, understanding, and cheering.

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 LITERATURE REVIEW	3
2.1 Natural Gas	3
2.1.1 Natural Gas Storage	3
2.1.1.1 Compressed Natural Gas (CNG)	3
2.1.1.2 Liquefied Natural Gas (CNG)	4
2.1.1.3 Adsorbed Natural Gas (CNG)	4
2.2 Adsorption	4
2.2.1 Isotherm	5
2.2.1.1 Type of Adsorption Isotherm	5
2.3 Activated carbon	7
2.3.1 Physical Activation	8
2.3.2 Chemical Activation	8
2.4 Literature Review	9
III EXPERIMENTAL	16
3.1 Materials	16
3.2 Equipments	16

CHAPTER	PAGE
3.3 Methodology	16
3.3.1 Experimental Set Up	16
3.3.2 Activated Carbon Modification	17
3.3.2.1 Chemical Treatment	17
3.3.2.2 Hydrocarbon Treatment	18
3.4 Measurement of Methane Adsorption and Calculation	18
3.4.1 Helium Expansion	18
3.4.2 Methane Adsorption	19
3.4.2.1 Time Required to Reach Methane Adsorption Equilibrium	19
3.4.2.2 Methane Adsorption Isotherm	20
3.5 Adsorbent Characterization	22
3.5.1 Scanning Electron Microscope (SEM)	22
3.5.2 Surface Area Analysis (SAA)	22
IV RESULTS AND DISCUSSION	24
4.1 Adsorbent Characterization	24
4.1.1 Morphology of Activated Carbon Surface observed by SEM	24
4.1.2 Surface Area Analysis of Activated Carbon	34
4.2 Methane Adsorption	39
4.2.1 Time Required to Reach Methane Adsorption Equilibrium	39
4.2.2 Methane Adsorption Isotherm	43
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	51
REFERENCES	52

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	
Appendix A The Amount of Methane Adsorbed on Surface of Activated Carbon Sample	55
Appendix B Methane Adsorption Isotherm of Activated Carbon	57
CURRICULUM VITAE	63

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Bulk density and methane adsorption capacity for the carbons produced by physical activation with CO ₂ up to different burn-off values	10
2.2	Textural parameters of the AC samples	11
2.3	Adsorbed amount of methane at 25°C and 40 bar	12
2.4	Physical specification of used AC sample	13
4.1	Physical surface properties of activated carbon from Norit	36
4.2	Physical surface properties of activated carbon from Calgon	37
4.3	Physical surface properties of activated carbon from coconut shell (20-40 mesh)	37
4.4	Physical surface properties of activated carbon from coconut shell (powder)	38
4.5	Physical surface properties of activated carbon from coconut shell (eucalyptus)	38

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Surface and pores of activated carbon, as viewed by an electron microscope	7
2.2 N ₂ adsorption–desorption isotherms of granular carbons obtained by physical activation with CO ₂ up to different burn-off values. The 0% of burn off corresponds to the samples generated by chemical activation of coconut shell with (a) H ₃ PO ₄ (X _P = 0.09) or (b) ZnCl ₂ (X _{Zn} = 0.25) followed only by carbonization up to 850°C	9
2.3 Excess adsorption isotherm of methane in CAQF-30	12
2.4 Adsorption isotherm of methane (left) and carbon dioxide (right) on Norit R 1 extra activated carbon	13
2.5 Adsorption isotherm of carbon dioxide and methane on four commercial activated carbons	14
3.1 Schematic diagram of the experimental set-up	17
4.1 Micrographs of untreated activated carbon from Norit	24
4.2 Micrographs of untreated activated carbon from Calgon	24
4.3 Micrographs of untreated activated carbon derived from coconut shell (20-40 mesh)	24
4.4 Micrograph of untreated activated carbon derived from coconut shell (powder)	26
4.5 Micrographs of untreated activated carbon derived from eucalyptus	26
4.6 Micrographs of untreated and treated activated carbon from Norit	28
4.7 Micrographs of untreated and treated activated carbon from Calgon	29
4.8 Micrographs of untreated and treated activated carbon derived from coconut shell (20-40 mesh)	31
4.9 Micrographs of untreated and treated activated carbon derived from coconut shell (powder)	32

FIGURE	PAGE
4.10 Micrographs of untreated and treated activated carbon derived from eucalyptus	33
4.11 Methane uptake of activated carbons from Norit at 40°C temperature and 700 psi pressure	40
4.12 Methane uptake of activated carbons from Calgon at 40°C temperature and 700 psi pressure	41
4.13 Methane uptake of activated carbons derived from coconut shell (20-40 mesh) at 40°C temperature and 700 psi pressure	41
4.14 Methane uptake of activated carbons derived from coconut shell (powder) at 40°C temperature and 700 psi pressure	42
4.15 Methane uptake of activated carbons derived from eucalyptus at 40°C temperature and 700 psi pressure	42
4.16 Adsorption isotherm of untreated and treated activated carbon from Norit	44
4.17 Adsorption isotherm of untreated and treated activated carbon from Calgon	45
4.18 Adsorption isotherm of untreated and treated activated carbon derived from coconut shell (20-40 mesh)	45
4.19 Adsorption equilibrium of untreated and treated activated carbon derived from coconut shell (powder)	46
4.20 Adsorption equilibrium of untreated and treated activated carbon carbon derived from eucalyptus	46
4.21 Adsorption isotherm of untreated and treated activated carbon from Norit.	48
4.22 Adsorption isotherm of untreated and treated activated carbon from Calgon.	48
4.23 Adsorption isotherm of untreated and treated activated carbon derived from coconut shell (20-40 mesh)	49
4.24 Adsorption equilibrium of untreated and treated activated carbon derived from coconut shell (powder)	49

FIGURE**PAGE**

- 4.25 Adsorption equilibrium of untreated and treated activated carbon
carbon derived from eucalyptus 50