

**SYNTHESIS AND CHARECTERIZATION OF
BIOPOLYMER MODIFIED WITH PIPERAZINE DERIVATIVE
FOR CARBON DIOXIDE ADSORPTION**

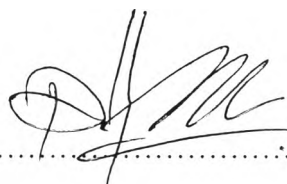
Sasithorn Srisuwanvichien

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
2012

I 28373765

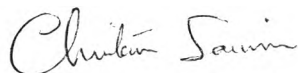
Thesis Title: Synthesis and Characterization of Biopolymer Modified with Peperazine Dervative for Carbon Dioxide Adsorption
By: Sasithorn Srisuwanvichien
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul

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

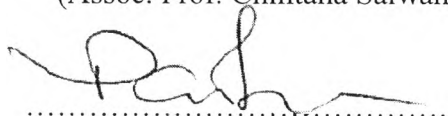


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

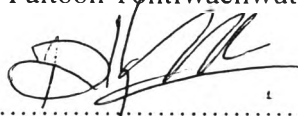
Thesis Committee:



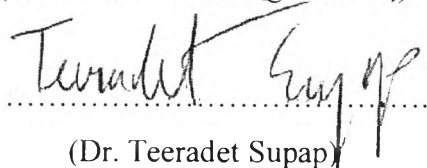
.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)



.....
(Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul)



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



.....
(Dr. Teeradet Supap)

ABSTRACT

5373021063: Petroleum Technology

Sasithorn Srisuwanvichien: Synthesis and Characterization of
Biopolymer Modified with Piperazine Derivative for
Carbon Dioxide Adsorption

Thesis advisors : Assoc. Prof. Chintana Saiwan, Prof. Paitoon
Tontiwachwuthikul, 76 pp.

Keyword : Carbon dioxide/ Biopolymer/Piperazine-2-carboxylic acid

A new adsorbent biopolymer which is an abundant renewable resource from the nature has been successfully modified with a piperazine derivative for CO₂ adsorption. The biopolymer was purified by alkali treatment to obtain 96.43 % degree of deacetylation in the purified biopolymer and used as the reactive adsorbent for amine functionalization. For the modification, the purified biopolymer was functionalized with the piperazine-2-carboxylic acid in the mixture solution of glacial acetic acid, isopropyl alcohol, and water. The structure of the modified biopolymer was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It showed the evidence of the formation of amide linkages between the amine group of the biopolymer and the carboxyl group of the piperazine derivative. When the mole ratio of biopolymer to piperazine-2-carboxylic acid was varied (1:1, 1:2 and 1:5), the degree of substitution was determined by high performance liquid chromatography (HPLC). The ratio of 1:2 and 1:5 showed high degree of substitution that was 72.71% and 71.60%, respectively. However, both of these ratios are not significantly different, the optimal piperazine-2-carboxylic acid to biopolymer was the ratio of 1:2, where the modified biopolymer contained highly reactive amine groups (piperazine) in the structure for CO₂ adsorption. Thermogravimetric analysis showed that the modified biopolymer was obtained thermally stable up to 190 °C, which could be used for CO₂ adsorption and desorption.

บทคัดย่อ

ศศิธร ศรีสุวรรณวิเชียร : การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของไบโอพอลิเมอร์ที่ถูกปรับปรุงด้วยสารอนุพันธ์ของเปปาราซีนสำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Synthesis and Characterization of Biopolymer Modified with Piperazine Derivative for Carbon Dioxide Adsorption) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. จินตนา สายวรรณ และ ศ.ดร. ไพฑูรย์ ตันติเวชวุฒิกุล 76 หน้า

ตัวดูดซับชนิดใหม่ที่ทำจากไบโอพอลิเมอร์ซึ่งเป็นวัสดุทดแทนที่มีจำนวนมากและหาได้ตามธรรมชาติได้ถูกนำมาปรับปรุงผลสำเร็จด้วยสารอนุพันธ์ของเปปาราซีนในสารละลายผสมของกรดอะซิติก ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์และน้ำ ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างของโมดิไฟด์ไบโอพอลิเมอร์ด้วยฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (เอฟทีไออาร์) พบว่ามีหลักฐานที่แสดงให้เห็นว่าเกิดเอมาคด์เชื่อมต่อระหว่างหมู่ฟังก์ชันเอมีนของไบโอพอลิเมอร์และหมู่คาร์บอกซิลของสารอนุพันธ์เปปาราซีน เมื่อแปรค่าอัตราส่วน โมลของไบโอพอลิเมอร์ต่อกรดเปปาราซีน-2-คาร์บอกซิลิก (1:1, 1:2 และ 1:5) โดยการหาค่าการเข้าไปแทนที่ของสารอนุพันธ์ของเปปาราซีนด้วยไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ ลิกวิด โครมาโตกราฟี (เอชพีแอลซี) พบว่าอัตราส่วน 1:2 และ 1:5 ให้ค่าดีกรีการเข้าแทนที่สูงถึง 72.71 % และ 71.60 % ตามลำดับซึ่งไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นอัตราส่วน โมลของไบโอพอลิเมอร์กับกรดเปปาราซีน-2-คาร์บอกซิลิกที่เหมาะสม คือ 1:2 ที่ให้โมดิไฟด์ไบโอพอลิเมอร์มีปริมาณหมู่เอมีน (เปปาราซีน) สูงอยู่ในโครงสร้างซึ่งเป็นหมู่ไวต่อปฏิกิริยาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของโมดิไฟด์ไบโอพอลิเมอร์ด้วยความร้อนพบว่ามีเสถียรทางความร้อนได้สูงถึง 190 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถนำไปใช้เพื่อการดูดซับและคายการดูดซับของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work would have never been possible without the assistances of the following persons and organizations.

First of all, I would like to offer my deepest appreciation to my supervisor, Associate Prof. Chintana Saiwan for all excellent guidance on a wide range of issues, problem solving experience, encouragement and supporting me throughout my thesis with her patience and knowledge.

I would like to thank my co-advisor, Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul for valuable advice and suggestion to make my work much better.

I am grateful to Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Teeradet Supap for kindly serving on my thesis committees and beneficial suggestions for this work. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing my thesis.

Furthermore, I would like to express special thanks to the Petroleum and Petrochemical College in Thailand for providing good opportunity for studding in master`s degree and this thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College in Thailand, by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology in Thailand

I am indebted to all PPC staff for their kind assistance and I also would like to thank Ms.Pailin Moochan for experimental skills, useful recommendations and creative comments.

Finally, I would like to thank my parents for endless love, understanding and consolation. Without my family`s encouragement, I would not have finished the degree.

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	xi
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	2
2.1 Carbon Dioxide Emission	2
2.2 Carbon Dioxide Capture Technology	2
2.2.1 Pre-combustion Technology	3
2.2.2 Post-combustion Technology	3
2.2.3 Oxy-combustion Technology	4
2.3 Review of Possible CO ₂ Separation Techniques	6
2.3.1 Absorption Processes	6
2.3.2 Membrane Technology	14
2.3.3 Cryogenic Processes	14
2.3.4 Adsorption	15
2.4 Biopolymer and Modified Biopolymer	24
III EXPERIMENTAL	32
3.1 Chemicals	32
3.2 Procedures	32
3.2.1 Purification of Biopolymer	32
3.2.2 Determination of Degree of Deacetylation (%DD) of Biopolymer	33

CHAPTER	PAGE
3.2.3 Preparation of Modified Biopolymer	34
IV RESULTS AND DISCUSSION	36
4.1 Purification of Biopolymer and Characterization	36
4.1.1 Purification of Biopolymer	36
4.2 Modification and Characterization of Biopolymer	40
4.2.1 Modification of Biopolymer	40
4.2.2 Characterizations of Modified Biopolymer	41
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
5.1 Conclusion	50
5.2 Recommendations	50
REFERENCES	51
APPENDICES	58
Appendix A Determination of Degree of Deacetylation of Purified Biopolymer by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	58
Appendix B Determination of Degree of Deacetylation of Purified Biopolymer by pH metrical Titration	60
Appendix C Determination of Degree of Substitution of Modified Biopolymer by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC)	62
Appendix D Modification of Purified Biopolymer (Preparation Method in Section 3.2.3 in Chapter III)	69
Appendix E Thermogravimetric Analysis	73
CURRICULUM VITAE	76

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Advantages and disadvantages of CO ₂ capture technologies	5
2.2	Typical operating conditions and data for amines.	7
2.3	Overall rates constants for 1.0 M amine at 25 °C	12
2.4	Summary of amine adsorbent	22
4.1	Degree of substitution of modified biopolymer	44
4.2	Thermal parameters (characteristic temperatures and weight loss) obtained from thermogravimetric analysis.	48

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Block diagrams illustrating post-combustion, pre-combustion, and oxy-combustion systems.	3
2.2 Proposed reaction sequence for the capture of CO ₂ by liquid amine-based systems.	8
2.3 Structural formula of piperazine (PZ).	10
2.4 Comparison of PZ/MDEA blends to conventional blends	10
2.5 Comparison of mass transfer coefficients in 8 m PZ (filled shapes) and 7 m MEA (open shapes) from 40 to 100 °C	13
2.6 CO ₂ reaction pathway.	19
2.7 Structure of biopolymer.	25
2.8 Synthetic route for the preparation of quaternary piperazine derivatives of chitosan.	26
2.9 Reaction pathway of chitosan conjugated with gallic acid via conjugating agents.	28
2.10 Synthesis of CH-PyCA complex.	30
2.11 the synthesis of modified chitosan with piperazine.	31
4.1 Titration curve of purified biopolymer.	36
4.2 FTIR spectra of virgin biopolymer and purified biopolymer	37
4.3 Baselines for determination of the peak absorbance and relative intensity of amie and CH-stretching.	38
4.4 Peak ratio of absorbance of the band at 1655 cm ⁻¹ to that of the band at 2867 cm ⁻¹ (A_{1655}/A_{2867}) against the degree of deacetylation.	39
4.5 Reaction of purified biopolymer with piperazine-2-carboxylic acid.	40
4.6 FT-IR spectrum of purified biopolymer (BP).	42
4.7 FT-IR spectrum of piperazine-2-carboxylic acid dihydrochloride.	42

FIGURE	PAGE
4.8 FT-IR spectrum of modified biopolymer (1A).	43
4.9 Chromatogram of 0.5 % w/v piperazine-2-carboxylic acid standard.	45
4.10 Calibration curve of piperazine-2-carboxylic acid at various moles.	45
4.11 Chromatogram of filtered solution of modified biopolymer at ratio of 1:1 (1A).	46
4.12 Chromatogram of filtered solution of modified biopolymer at ratio of 1:2 (2A).	46
4.13 Chromatogram of filtered solution of modified biopolymer at ratio of 1:5 (3A).	47
4.14 Thermograms of purified biopolymer, piperazine-2-carboxylic acid and modified biopolymer in the nitrogen atmosphere with a heating rate of 10°C/min.	49