THE EFFECT OF OZONE TREATMENT ON ACTIVATED CARBON FOR METHANE ADSORPTION

Pradinun Seangnak

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
2014

I28369622

Thesis Title:	The Effect of Ozone Treatment on Activated Carbon for Methane Adsorption
By:	Pradinun Seangnak
Program:	Petroleum 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)

.....

(Asst. Prof. Nattawut Chaiyut)

570009

ABSTRACT

5573028063 : Petroleum Technology Program
Pradinun Seangnak: The Effect of Ozone Treatment on Activated Carbon for Methane Adsorption
Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, and Dr. Santi Kulprathipanja 57 pp.
Keywords : Activated carbon/ Adsorption / Ozone

The consumption of natural gas, having methane as a main component, has been increased in the transportation sector. Since the storage capacity for methane via compression so called compressed natural gas (CNG) in a tank is relatively limited, the use of a porous material such as activated carbon has been suggested as an adsorbent to increase the storage capacity. Several researches have reported to modify the surface of activated carbon to increase the adsorption capacity. This work explored the possibility to use ozone to treat activated carbon. With strong oxidizing power, ozone treatment can change activated carbon properties such as surface area and pore size diameter. Moreover, these properties can play an important role in methane adsorption. The physical surface properties of treated activated carbon were characterized by FTIR and BET surface area analyzer. The results showed that the exposure time to ozone treatment directly affects the properties of activated carbon surface. Specific surface area, total pore volume, and micropore volume increase with increasing ozone treatment time until 25 min. The reaction of ozone causes degradation and excessive pitting of carbon surface leads to the higher surface area. Due to the higher surface area and pore volume, these properties lead to an increase in adsorption capacity of methane. After 25 min, the ozonation decreased surface area, micropore volume and generally increased the diameter of the pores. These lead to a decrease in adsorption capacity of methane.

บทคัดย่อ

ประดินันท์ แสงนาค : ผลการทบจากการรักษาด้วยโอโซนบนถ่านกัมมันต์เพื่อการดูดซับมีเทน (The Effect of Ozone Treatment on Activated Carbon for Methane Adsorption) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. บุนยรัชต์ กิติยานันท์, รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร, และ ดร. สันติ กุลประทีปัญญา 57 หน้า

ปริมาณการใช้ก๊าซธรรมชาติซึ่งมีส่วนประกอบหลักเป็นก๊าซมีเทนนั้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นในภาคส่วนของการคมนาคม และส่วนใหญ่ใช้วิธีการเก็บรักษาก๊าซธรรมชาติด้วยโดยการใช้ความดัน เรียกว่า คอมเพรสเนเชอรัลก๊าซ หรือ CNG แต่วิธีนี้มีข้อจำกัดจึงทำให้เกิดความน่าสนใจในการนำวัสดุที่มีรูพรุน เช่น ถ่านกัมมันต์ เข้ามาประยุกต์ใช้ในลักษณะของตัวดูดซับเพื่อเพิ่มปริมาณก๊าซที่สามารถกักเก็บได้ภายในถัง นักวิจัยหลายกลุ่มได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของถ่านกัมมันต์เพื่อที่จะเพิ่มความสามารถในการดูดซับของถ่านกัมมันต์ งานวิจัยฉบับนี้ทำขึ้นเพื่อหาความเป็นไปได้ที่จะใช้โอนโซนในกาปรับปรุงถ่านกัมมันต์ เนื่องจากโอนโซนมีความสามารถในการออกซิไดซ์ที่สูง ทำให้โอนโซนสามารถเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติต่างๆของถ่านกัมมันต์ได้ เช่น พื้นที่ผิว และ เส้นผ่านศูนย์กลางของขนาดของรูพรุน ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้เป็นตัวแปรหนึ่งที่ส่งผลต่อการดูดซับของก๊าซมีเทน เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET surface area analyzer) และ เครื่องมือวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชั่น(FTIR) ได้ถูกนำมาใช้เพื่อวิเคราะห์ คุณสมบัติของพื้นที่ผิวในเชิงคุณภาพที่เกิดขึ้นกับถ่านกัมมันต์ที่ผ่านโอโซน จากผลการทดลองพบว่าเวลาที่ใช้ในการปรับปรุงด้วยโอโซนนั้นส่งผลโดยตรงกับคุณสมบัติต่างๆของผิวของถ่านกัมมันต์ โดยพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรของรูพรุนโดยรวม และปริมาณของรูพรุนขนาดไมโครนั้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อระยะเวลาของการรักษาด้วยโอโซนนั้นนานขึ้นจนถึงเวลาประมาณ 25 นาที ปฏิกิริยาของโอโซนนั้นทำให้เกิดการย่อยสลายและเกิดรูขึ้นบนผิวของถ่านกัมมันต์ซึ่งทำให้พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์นั้นมากขึ้น และเนื่องจากพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนโดยรวม และปริมาณของรูพรุนนั้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ความจุในการดูดซับก๊าซมีเทนเพิ่มขึ้น และหลังจาก 25 นาที ปฏิกิริยาของโอโซนนั้นทำให้พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุนโดยรวม ปริมาณของรูพรุนขนาดไมโครลดลง และทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของขนาดของรูพรุนมีค่าเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความจุในการดูดซับก๊าซมีเทนลดลง

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my deepest appreciation to my advisor, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, and my co-advisors, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Santi Kulprathipanja, for their valuable guidance, encouragement, and understanding throughout this research. Their positive attitudes contributed significantly to inspire and maintain my enthusiasm throughout the whole period. I am proud to be their student.

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

Next, I would like to thanks Mr. Atsadawut Siangsai and Ms. Wasa Sunthonsuriyawong for their assistance and suggestions.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University; Center of Excellence on Petrochemicals and Materials Technology, Thailand; and National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Ministry of Science and Technology, Thailand; for providing the financial support for this thesis work.

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

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

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

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		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Natural Gas	3
	2.2 Natural Gas Storage	4
	2.2.1 Compressed Natural Gas (CNG)	4
	2.2.2 Liquefied Natural Gas (LNG)	5
	2.2.3 Adsorbed Natural Gas (ANG)	5
	2.3 Adsorption	5
	2.3.1 Adsorption Isotherms	6
	2.4 Activated Carbon	8
	2.5 Nature of Activated Carbon Surface	9
	2.6 Surface Modification and Ozone Treatment	10
	2.7 Literature Review	11
	2.7.1 Natural Surface of Carbon and Surface Modification	11
	2.7.2 Effect of Ozone on Several Type of Compound	13
	2.7.3 Methane Adsorption by Several Types of Adsorbents	17

CHAPTER		PAGE
III	**EXPERIMENTAL**	21
	3.1 Materials and Equipments	21
	3.1.1 Materials and Chemicals	21
	3.1.2 Equipment	21
	3.2 Experimental Procedures	21
	3.2.1 Characterization of Adsorbents	21
	3.2.2 Methane Adsorption of Activated Carbons	23
	3.2.3 Ozone Treatment process	26
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	27
	4.1 Effect of ozone treatment on activated carbon surface	27
	4.2 Characterization of adsorbents	28
	4.3 Methane Adsorption by Ozone Treated Activated Carbons	34
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	43
	5.1 Conclusions	43
	5.2 Recommendations	43
	REFERENCES	45
	APPENDICES	49
	Appendix A The Amount of Methane Adsorbed on All Adsorbents	49
	Appendix B pH of Activated Carbons in Water with Different Ozone Treatment Time	56
	CURRICULUM VITAE	57

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Typical composition of natural gas	3
4.1	Physical BET surface properties of studied activated carbons	30
A1	The amount of methane adsorption on non-treated	49
A2	The amount of methane adsorption on activated carbon with 5 min ozone treated at 35 °C	50
A3	The amount of methane adsorption on activated carbon with 10 min ozone treated at 35 °C	50
A4	The amount of methane adsorption on activated carbon with 15 min ozone treated at 35 °C	51
A5	The amount of methane adsorption on activated carbon with 20 min ozone treated at 35 °C	51
A6	The amount of methane adsorption on activated carbon with 25 min ozone treated at 35 °C	52
A7	The amount of methane adsorption on activated carbon with 30 min ozone treated at 35 °C	52
A8	The amount of methane adsorption on activated carbon with 35 min ozone treated at 35 °C	53
A9	The amount of methane adsorption on activated carbon with 40 min ozone treated at 35 °C	53
A10	The amount of methane adsorption on activated carbon with 45 min ozone treated at 35 °C	54
A11	The amount of methane adsorption on activated carbon with 60 min ozone treated at 35 °C	54
A12	The amount of methane adsorption on activated carbon with 120 min ozone treated at 35 °C	55
A13	The amount of methane adsorption on activated carbon with 240 min ozone treated at 35 °C	55

TABLE **PAGE**

B1 pH of activated carbons in water and with different ozone Treatment time (min) 56

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	The IUPAC classification for adsorption isotherms.	8
3.1	Schematic of volumetric apparatus	23
3.2	Schematic diagram of ozone treatment process	26
4.1	Relation between pH of activated carbon in water and ozone treatment time (min).	27
4.2	FTIR results of non-treated and treated activated carbons	29
4.3	BET surface area (m^2/g) as a function of ozone treatment time	31
4.4	Pore volume (cc/g) as a function of ozone treatment time	32
4.5	Micropore volume (cc/g) as a function of ozone treatment time	32
4.6	Average pore size diameter (nm) as a function of ozone treatment time	33
4.7	Methane adsorption (mmol/g) at 900 psia and 35 °C as a function of BET surface area (m^2/g)	34
4.8	Methane adsorption (mmol/g) at 900 psia and 35 °C as a function of micropore volume (cc/g)	35
4.9	Methane adsorption (mmol/g) at 900 psia and 35 °C as a function of total pore volume (cc/g)	37
4.10	Methane adsorption (mmol/g) at 900 psia and 35 °C as a function of average pore size diameter (nm)	38
4.11	Methane adsorption on activated carbons at 35°C.	39
4.12	Methane adsorption at 35°C.on non-treated, 5, 10, 15, 20, and 25 min ozonation time	40
4.13	Methane adsorption at 35°C.on 25, 30, 35, 40, 45, 60, 120, and 240 min of ozonation time	41
4.14	The amount of methane adsorption at 900 psia 35°C per BET surface area (mmol/m2) as a function of ozone treatment time	42