

**COMPARATIVE STUDY FOR METHANE ADSORPTION ON  
METAL ORGANIC FRAMEWORKS AND ACTIVATED CARBONS**

Narumol Kumpoomee

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 2837 4 095

**Thesis Title:** Comparative Study of Methane Adsorption on Metal Organic Frameworks and Activated Carbons  
**By:** Narumol Kumpoomee  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan  
Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit  
Dr. Santi Kulprathipanja

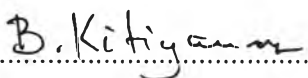
---

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)



.....  
(Dr. Sarawut Phupaichitkun)

## ABSTRACT

5373008063 : Petroleum Technology Program

Narumol Kumpoomee: Comparative Study of Methane Adsorption  
on Metal Organic Frameworks and Activated Carbons

Thesis Advisors: Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan,

Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, and Dr. Santi Kulprathipanja

86 pp.

Keywords : Activated Carbon/ MOF/ Metal Organic Framework/ Methane  
Adsorption

The use of compressed natural gas (CNG) for vehicles has grown considerably in Thailand. Unfortunately, the energy density of CNG is approximately one-third of gasoline, hence, more CNG is needed in order to travel the same distance when compared to gasoline at the same size of vessel container. To increase the storage capacity of CNG, the use of adsorbents that can well adsorb natural gas is suggested. The purpose of this study is to compare methane adsorption capacity on Metal Organic Frameworks (MOFs); Basolite C300 and Basolite Z1200; and activated carbons derived from coconut shell, eucalyptus and coal. The volumetric adsorption apparatus was used to determine the amount of methane adsorption. Methane was pressurized up to 900 psia, and the temperature was set at 303, 308, and 313 K. The adsorbents were also characterized for physical properties. The results show that the gravimetric amount of methane adsorption is highest when using Basolite C300, followed by Baolite Z1200, Eucalyptus Powder Activated Carbon, Coconut Shell Granular Activated Carbon, Calgon, and Coconut Powder Activated Carbon. The experimental data were best fitted by Sips isotherm model.

## บทคัดย่อ

นฤมล คำภูมิ : การเปรียบเทียบการศึกษาการดูดซับก๊าซมีเทนระหว่างสารประกอบโลหะเชิงซ้อนชนิดโลหะอินทรีย์และถ่านกัมมันต์ (Comparative Study of Methane Adsorption on Metal Organic Frameworks and Activated Carbons) อ.ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. บุญยรัชต์ กิตยานันท์, รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ดร.สันติ กุลประทีปปัญญา 86 หน้า

ในปัจจุบันนี้ยานพาหนะที่ใช้ก๊าซธรรมชาติอัดเป็นเชื้อเพลิงมีการใช้งานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วหลายในประเทศไทย แต่ถึงอย่างไรก็ตามข้อเสียของก๊าซธรรมชาติอัด ก็คือค่าความหนาแน่นของพลังงานในระบบของก๊าซธรรมชาติอัดนั้นมีค่าเพียง 1 ใน 3 ของเชื้อเพลิงชนิดน้ำมันเบนซิน ดังนั้น ในถังเชื้อเพลิงขนาดเท่ากัน รถที่ใช้พลังงานก๊าซธรรมชาติอัดจึงต้องการปริมาณก๊าซธรรมชาติอัดเพิ่มขึ้นเพื่อที่จะขับเคลื่อนรถให้วิ่งได้ในระยะที่เท่ากับรถที่ใช้น้ำมันเบนซินเป็นเชื้อเพลิง การเติมตัวดูดซับลงในถังเพื่อเพิ่มปริมาณการดูดซับของก๊าซธรรมชาติอัดในถังบรรจุก๊าซ เป็นวิธีที่ได้รับการแนะนำ ในการทดลองนี้ใช้ตัวดูดซับ 2 ประเภท คือ สารประกอบเชิงซ้อนชนิดโลหะอินทรีย์ ได้แก่ บาสโอไลท์ ซี300และบาสโอไลท์ แซท1200 และถ่านกัมมันต์ ที่ผลิตมาจากเปลือกมะพร้าว, ยูคาลิปตัส และถ่านหิน ปริมาณมีเทนที่ถูกดูดซับจะหาได้จากเครื่องมือเชิงปริมาตร ณ อุณหภูมิ 303, 308, 313 เคลวิน และความดันสูงถึง 900 ปอนด์ฟอสต่อตารางนิ้ว ตัวถูกดูดซับจะถูกทดสอบสมบัติทางกายภาพ จากผลการทดลองพบว่าบาสโอไลท์ ซี300 มีสามารถในการดูดซับก๊าซมีเทนเชิงปริมาณมากที่สุดตามด้วย บาสโอไลท์ แซท1200, ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากคั้นยูคาลิปตัส, เม็ดถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกมะพร้าว, เม็ดถ่านกัมมันต์จากอุตสาหกรรมผลิตจากถ่านหิน (แคลกอน) และ ผงถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกมะพร้าว อีกทั้งยังพบว่าข้อมูลที่ได้จากทดลองมีค่าพอดิกันกับข้อมูลที่ได้จากแบบจำลอง ไอโซเทอมของซิป

## ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan, and my co-advisors, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Santi Kulprathipanja, for their invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the whole period of 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 Dr. Sarawut Phupaichitkun for kindly serving on my thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing my thesis.

Next, I would like to thank Mr. Atsadawut Siangsai for his assistance and suggestions.

I would like to express my sincere thank to the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University; National Centre of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Materials, Chulalongkorn University; and National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Ministry of Science and Technology, Thailand; for providing the financial support and consultant 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 classmates and 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

	<b>PAGE</b>
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
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
2.1 Natural Gas	3
2.2 Natural Gas storage	5
2.2.1 Compressed Natural Gas (CNG)	6
2.2.2 Liquefied Natural Gas (LNG)	6
2.2.3 Adsorbed Natural Gas (ANG)	6
2.3 Adsorption	7
2.3.1 Adsorption Isotherms	7
2.4 Activated carbon	10
2.4.1 Physical Activation	10
2.4.2 Chemical Activation	11
2.5 Metal Organic Frameworks (MOFs)	11
2.6 Isotherm Models	12
2.7 Literature Reviews	16

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>	
<b>III</b>	<b>METHODOLOGY</b>	22
	3.1 Materials	22
	3.2 Adsorbents Preparation Procedure	22
	3.3 Adsorbents Characterization Technique	24
	3.4 Adsorption Experiments	25
	3.4.1 Volumetric Apparatus	25
	3.4.2 Measurement of Methane Adsorption and Calculation	26
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	30
	4.1 Characterization of Adsorbents	30
	4.2 Methane Adsorption Isotherms	31
	4.3 Methane Adsorption Isotherms Models	40
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	50
	5.1 Conclusions	50
	5.2 Recommendations	50
	<b>REFERENCES</b>	51
	<b>APPENDICES</b>	55
	<b>Appendix A</b> Amount of Methane Adsorbed on all Adsorbents	55
	<b>Appendix B</b> The Modeling and Experimental Data for Methane Adsorption Isotherm on all Adsorbents	73
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	86

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Typical composition of natural gas	3
4.1	Physical properties of adsorbents	30
4.2	The adsorption capacity of methane on adsorbents at 303.15 K and 900 psia	33
4.3	The adsorption capacity of methane on adsorbents at 303 K and 900 psia in storage vessel 70 L	35
4.4	Langmuir isotherms parameters for methane adsorption on adsorbents	41
4.5	Freundlich isotherms parameters for methane adsorption on adsorbents	42
4.6	Sips isotherms parameters for methane adsorption on adsorbents	43
4.7	Toth isotherms parameters for methane adsorption on adsorbents	44
4.8	Unilan isotherms parameters for methane adsorption on adsorbents	45



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Types I of adsorption isotherm	8
2.2	Types II of adsorption isotherm	8
2.3	Types III of adsorption isotherm	9
2.4	Types IV of adsorption isotherm	9
2.5	Types V of adsorption isotherm	9
2.6	Surface and pores of activated carbon	10
2.7	Structure of metal organic framework, Basolite C300	12
3.1	Adsorbents were used in this experiment	23
3.2	Schematic diagram of the volumetric apparatus	26
4.1	Adsorbed amount of methane as a function of the BET surface area.	31
4.2	Adsorbed amount of methane as a function of the micropore volume	32
4.3	Adsorbed amount of methane as a function of the total pore volume	32
4.4	The experimental adsorption isotherm of methane by Coconut Shell Powder Activated Carbon	36
4.5	The experimental adsorption isotherm of methane by Coconut Shell Granular Activated Carbon	37
4.6	The experimental adsorption isotherm of methane by Calgon	37
4.7	The experimental adsorption isotherm of methane by Eucalyptus Powder Activated Carbon	38
4.8	The experimental adsorption isotherm of methane by Basolite C300	38
4.9	The experimental adsorption isotherm of methane by Basolite Z1200	39

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.10	Sips isotherms of methane adsorbed on Coconut Shell Powder Activated Carbon	46
4.11	Sips isotherms of methane adsorbed on Coconut Shell Granular Activated Carbon	47
4.12	Sips isotherms of methane adsorbed on by Calgon	47
4.13	Sips isotherms of methane adsorbed on by Eucalyptus Powder Activated Carbon	48
4.14	Sips isotherms of methane adsorbed on Basolite C300	48
4.15	Sips isotherms of methane adsorbed on Basolite Z1200	49