

การดูดซับและการใช้ประโยชน์จากผลผลิต พลอยได้ในกระบวนการปรับปรุงก๊าซชีวภาพ

สมศักดิ์ สุภสิทธิ์มงคล (Ph.D.)

ห้องปฏิบัติการวัสดุและงานระบบเพื่อใช้ประโยชน์ทาง
พลังงานไฟฟ้าเคมี

หน่วยวิจัยวัสดุสำหรับพลังงาน

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
(สวทช)





BIOTEC
a member of NSTDA

MTEC
a member of NSTDA

NANOTEC
a member of NSTDA

NECTEC
a member of NSTDA

TMC
a member of NSTDA

National Metal and Materials Technology Center

Applications Driven R&D

Fundamental R&D

Application Oriented R&D

Focus Unit

Polymers Research Unit
(PRU)

Ceramics Technology
Research Unit (CERRU)

Materials Reliability
Research Unit (MRRU)

Materials for Energy
Research Unit (MFERU)

Environment
Research Unit (EnvRU)

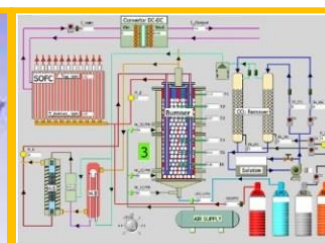
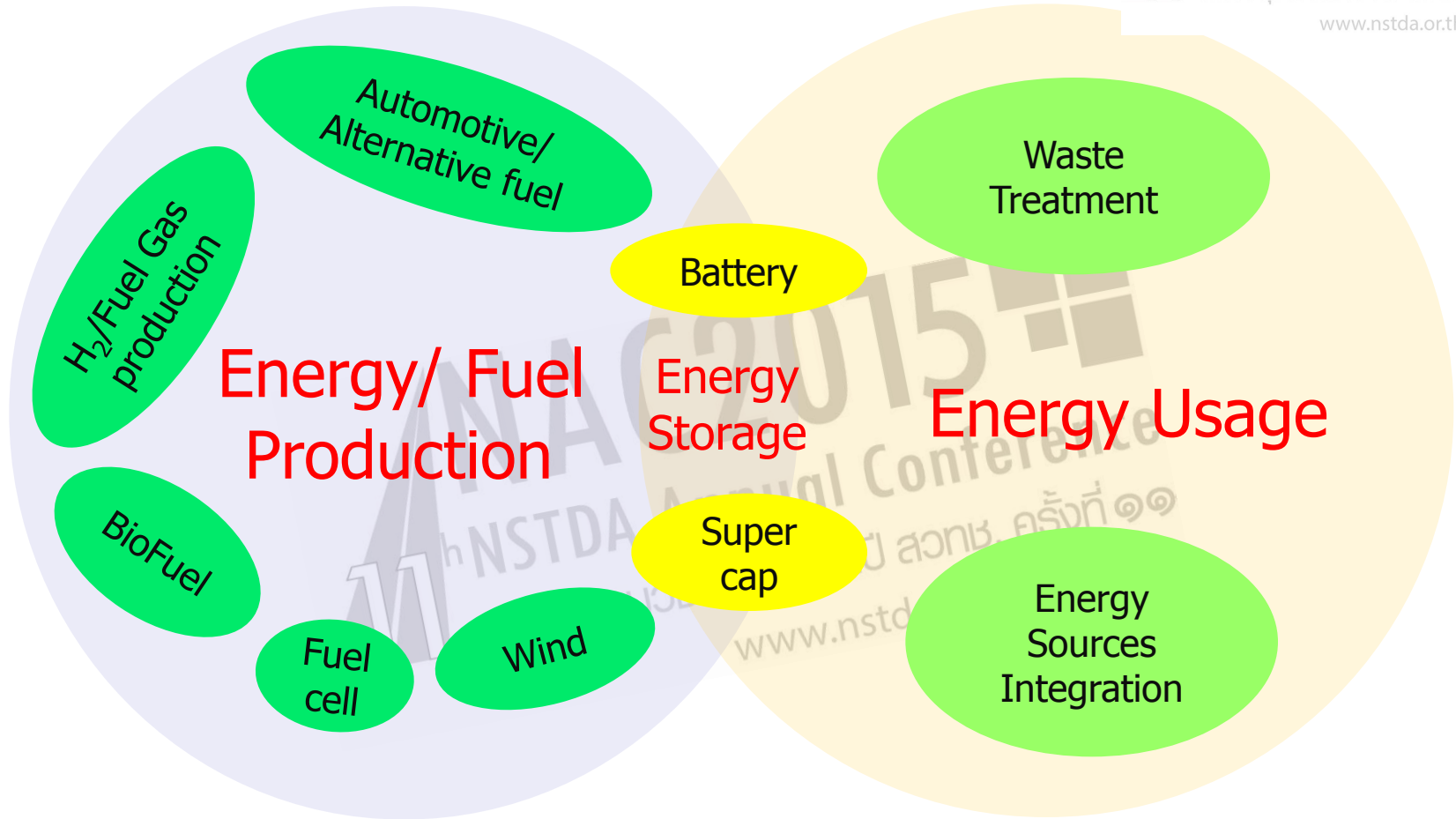
Design and Engineering
Research Unit (DERU)

Biomedical Engineering
Research Unit (BMERU)

Technology
for Oil Palm
Processing
(TOPP)

Natural
Rubber
(NRFU)

MFERU R&D Focus



Renewable Energy Lab (REN)

Biodiesel

- Standardization of fuel quality,
- Engine testing, mechanical simulation
- Product design and engineering
- Energy and environmental-impact modeling
- Heterogeneous Catalysis

Bio-fuel Technology

- Hydro-treating Process (HDS, HDO, HDN)

Biomass Gasification

- MSW & Agricultural Waste

Wind

- Self-starting Vertical Axis Small Wind Turbines

Electrochemical Materials and System Laboratory (EMS)

Battery and Supercapacitor

- Materials and cell development
- Cell and pack testing
- Energy storage integration w/ other sources
- Battery recycle

Catalyst and Adsorbent

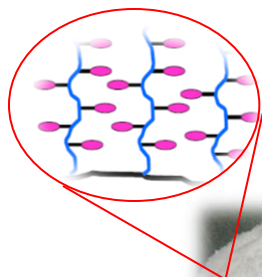
- Powder and films fabrication via Flame Assisted Vapor Deposition, Combustion synthesis, Thermal synthesis
- Chemical reactor design

SOFC and PEMFC

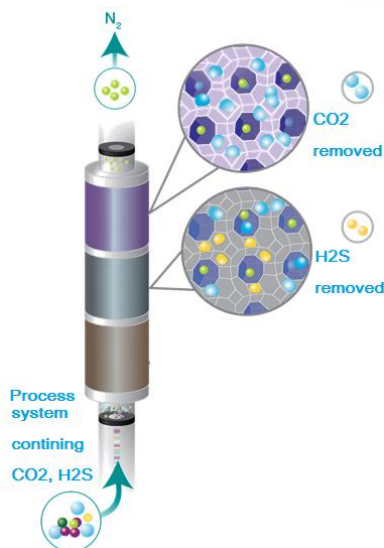
- Cell components fabrication and testing
- Performance Evaluation

Solid Adsorbent for Acid Gas Cleaning

(H₂S, CO₂)



Msorb-G



- Development of solid adsorbents for H₂S and CO₂ cleaning
- Development of fabrication techniques
- Adsorption and regeneration at mild conditions (less than 90 °C and 1 atm)
- Use more than 10 cycles without loss of capacity
- High crushing strength after fabrication

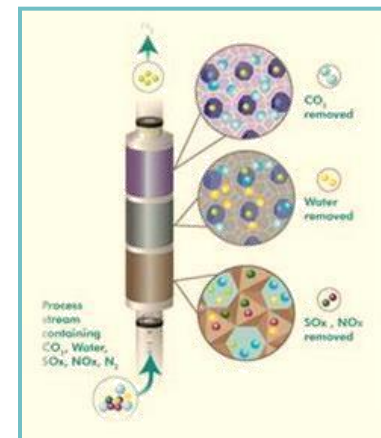
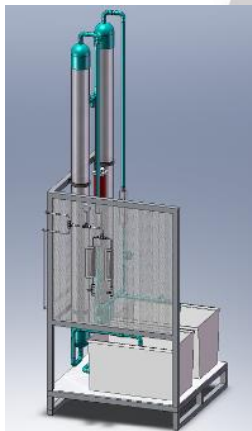
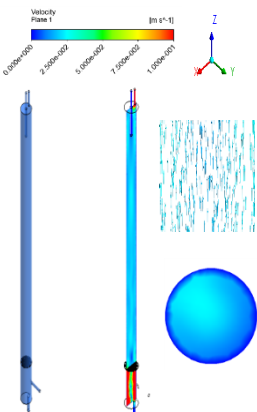
Gas Treatment System

Renewable Energy Lab

Electrochemical Materials and System Lab

Materials for Energy Research Unit

National Metal and Materials Technology Center (MTEC)



Outlines

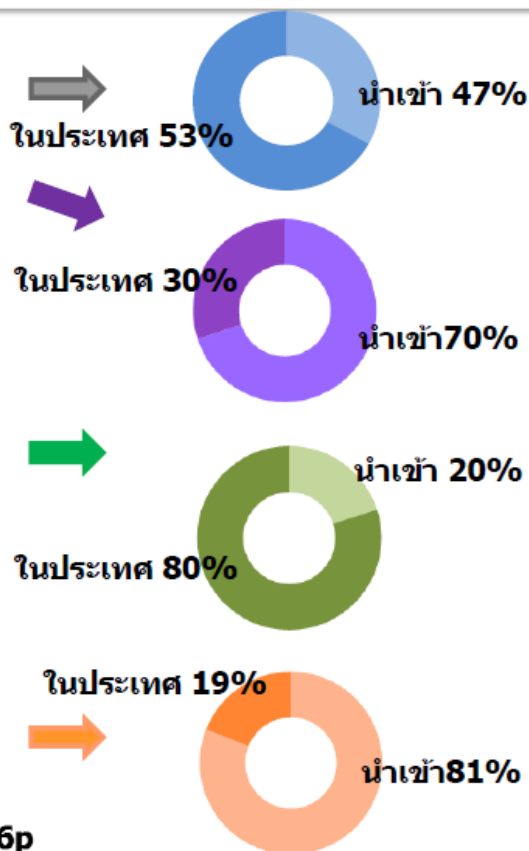
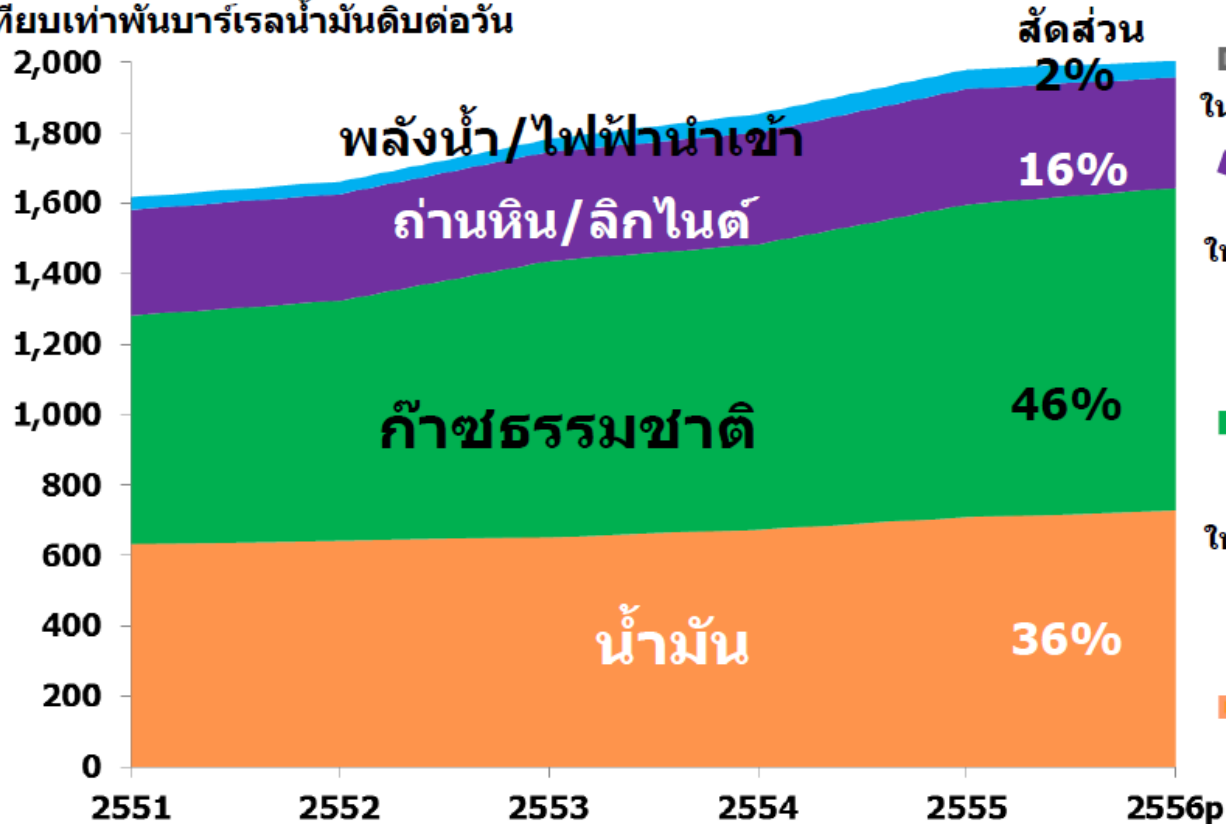
- **Background**
- **Biogas cleaning**
- **Biogas upgrading**
- **Biogas utilisation & CO₂ utilisation**



สถานการณ์พลังงานประเทศไทย

ปี 2556 ไทยมีการใช้พลังงานเชิงพาณิชย์ขั้นต้น 2 ล้านบาร์เรลเทียบเท่าน้ำมันดิบต่อวัน

เทียบเท่าพันบาร์เรลน้ำมันดิบต่อวัน

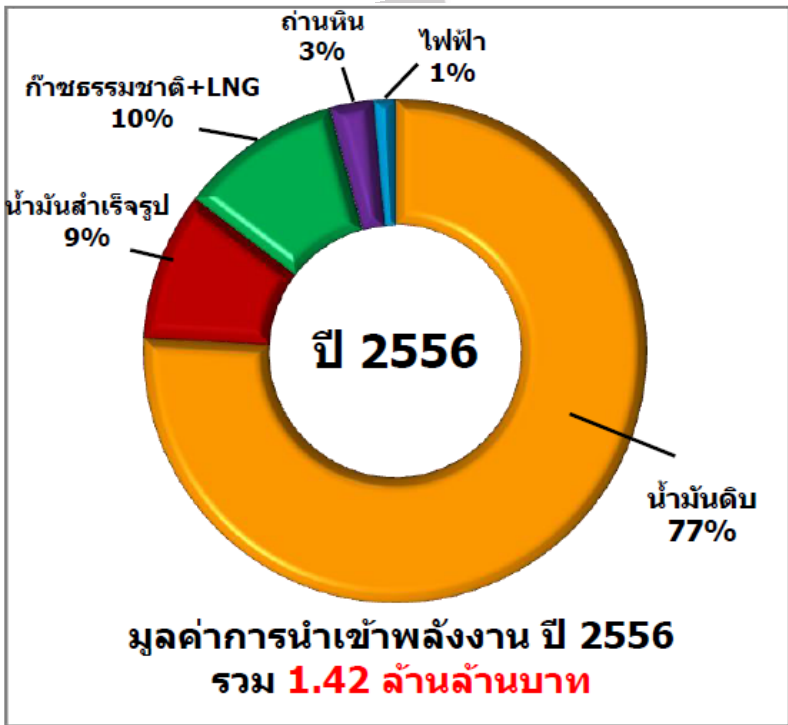
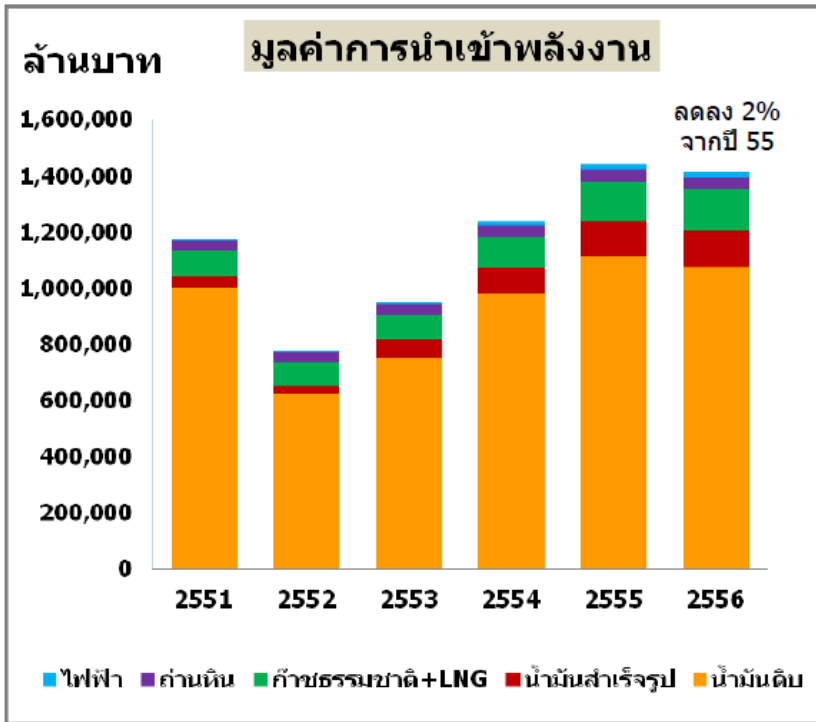


การใช้	น้ำมัน	ก๊าซธรรมชาติ	ถ่านหิน/ลิกไนต์	ไฟฟ้า	รวม
ปริมาณ (พันบาร์เรลน้ำมันดิบต่อวัน)	727.56	917.02	313.42	46.64	2,004.63
อัตราการเปลี่ยนแปลง (%)	2.6	3.2	-4.4	-15.7	1.2

ที่มา : กระทรวงพลังงาน 2557

สถานการณ์พลังงานประเทศไทย

มูลค่าการนำเข้าพลังงานปี 2556 เท่ากับ **1.42 ล้านล้านบาท**



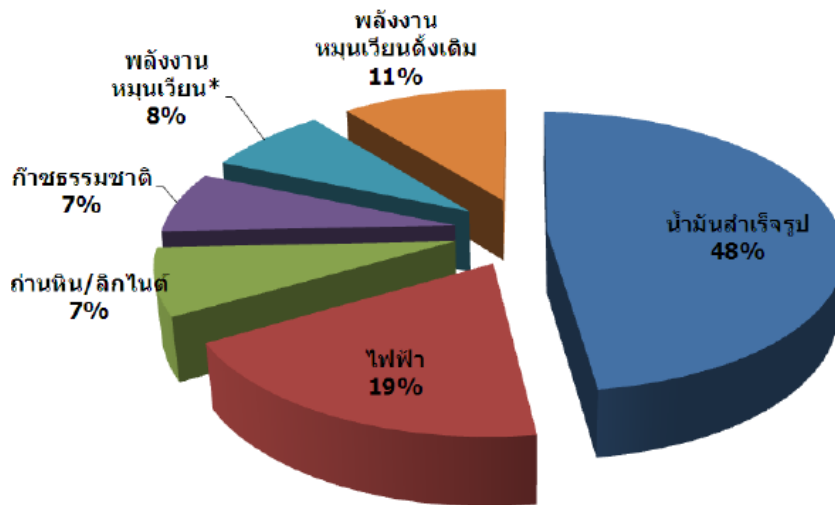
ที่มา : กระทรวงพลังงาน 2557

สถานการณ์พลังงานประเทศไทย

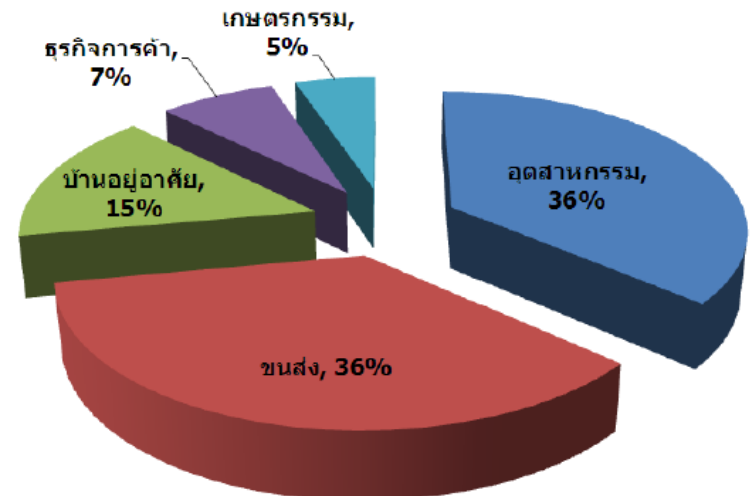
ปี 2556 ประเทศไทยมีการใช้พลังงานขั้นสุดท้าย
= 75,214 ktoe (75 Mtoe)

World Energy Consumption 12,476 Mtoe

จำแนกตาม
ชนิดพลังงาน



จำแนกตาม
สาขาเศรษฐกิจ



Source: DEDE - สถานการณ์พลังงานของประเทศไทย ณ เดือนธันวาคม 2556p

แผนพัฒนาพลังงานทดแทน 10 ปี (55-64)

การพัฒนาไปสู่สังคมคาร์บอนต่ำ

งบประมาณสนับสนุนด้าน
การวิจัยและพัฒนา

Alternative Energy Development
Plan (AEDP : 2012-2021)

สนับสนุนการลงทุน
โดยภาคเอกชนและชุมชน

เป้าหมาย การใช้พลังงานทดแทน 25% ของการใช้พลังงานขั้นสุดท้าย ในปี 2564

แสงอาทิตย์	ลม	พลังงานน้ำ ขนาดเล็ก-จิ๋ว	พลังงานชีวภาพ			เชื้อเพลิงชีวภาพ	พลังงาน ใหม่
			ชีวมวล	ก๊าซชีวภาพ	ขยะ		
3,000 MW	1,800 MW	324 MW	4,800 MW	3,600 MW	400 MW	<ul style="list-style-type: none"> เอทานอล 9 ล้านลิตร/วัน ไบโอดีเซล 7.2 ล้านลิตร/วัน เชื้อเพลิงใหม่ทดแทนดีเซล 3 ล้านลิตร/วัน CBG 1,200 ตัน/วัน 	<ul style="list-style-type: none"> คลื่น 2 MW ความร้อนใต้พิภพ 1 MW
100 ktoe (Heat)			8,500 ktoe (Heat)	1,000 ktoe (Heat)	200 ktoe (Heat)		

สถานการณ์การใช้พลังงานหมุนเวียน 11.41% (กรกฎาคม 2557)

1 ktoe ~ 7,313.6 บาร์เรลเทียบเท่าน้ำมันดิบ

สถานการณ์พลังงานประเทศไทย

ผลิตพลังงานในรูปแบบของไฟฟ้า





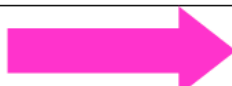


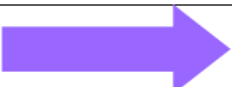




สถานการณ์ กรกฎาคม-2557

เป้าหมายปี 2564

รวม 4,343 MW

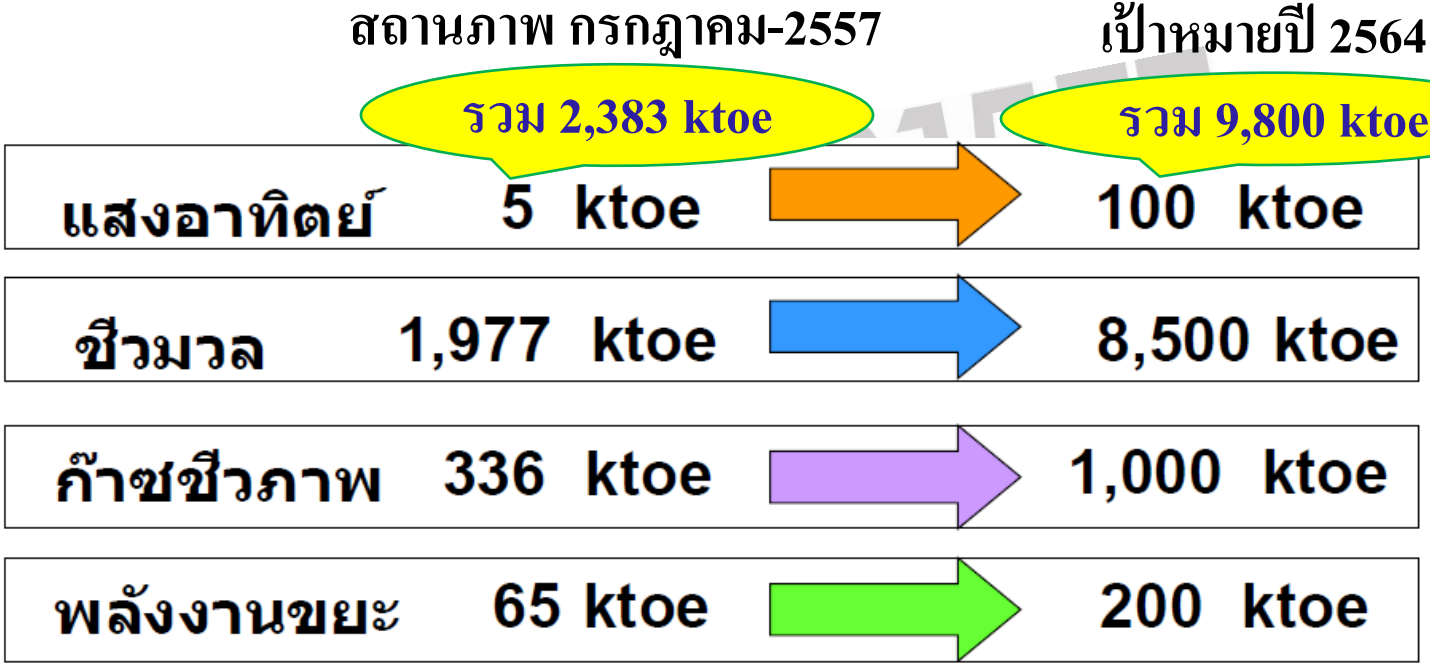
รวม 13,927 MW

	แสงอาทิตย์	1,236 MW		3,000 MW
	พลังงานลม	251 MW		1,800 MW
	ไฟฟ้าพลังน้ำ	135 MW		324 MW
	ชีวมวล	2,366 MW		4,800 MW
	ก๊าซชีวภาพ	290 MW		3,600 MW
	พลังงานขยะ	65 MW		400 MW
	พลังงานใหม่	0 MW		3 MW

ที่มา : กระทรวงพลังงาน 2557

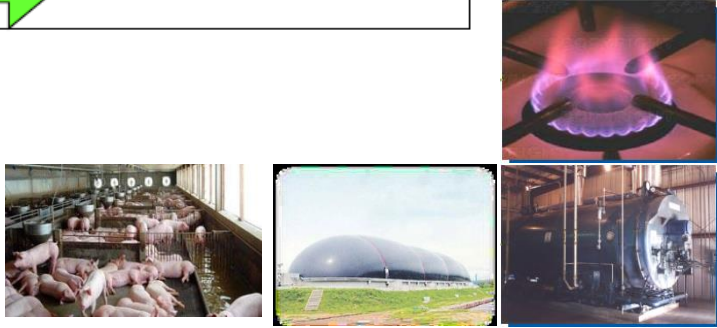
สถานการณ์พลังงานประเทศไทย

➔ **ผลิตพลังงานในรูปความร้อน**



**1Ktoe (พีดันเทียบเท่าน้ำมันดิบ)
 ประมาณ 7,314 บาร์เรล**

ที่มา : กระทรวงพลังงาน 2557



สถานการณ์พลังงานประเทศไทย

➔ **ผลิตพลังงานในรูปแบบเชื้อเพลิงชีวภาพ**

สถานการณ์ กรกฎาคม-2557

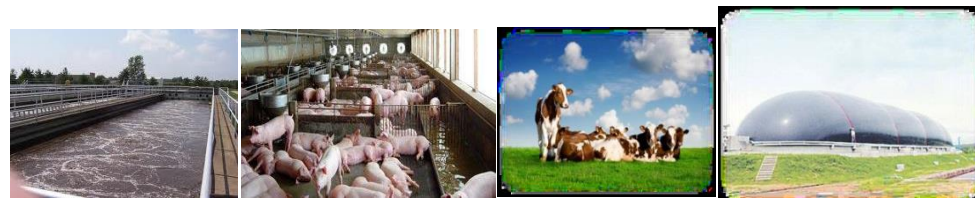
เป้าหมายปี 2564

รวม 5.7 ล้านลิตร/วัน

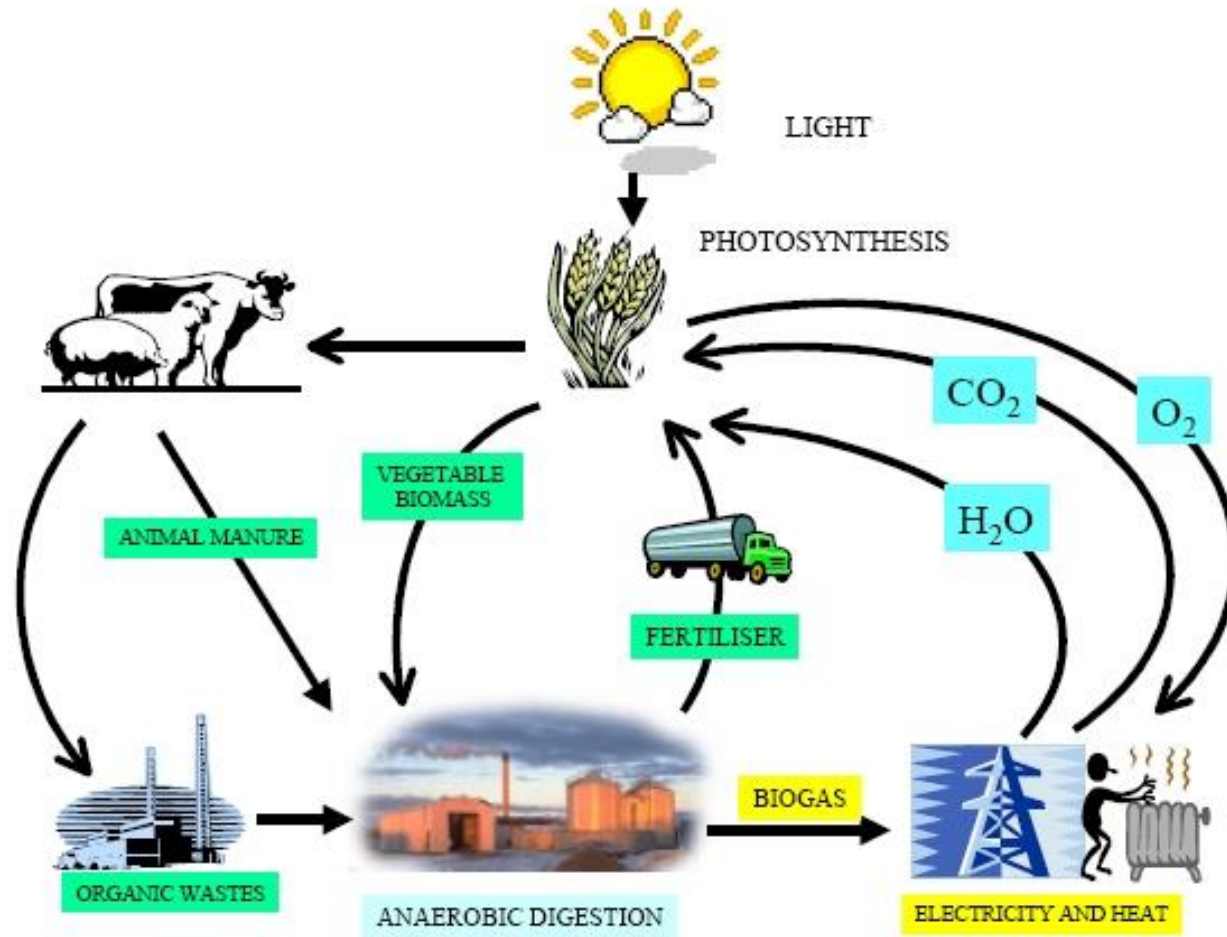
รวม 19.2 ล้านลิตร/วัน

เอทานอล	3 ล้านลิตร/ วัน	➔	9.0 ล้านลิตร/ วัน
ไบโอดีเซล	2.7 ล้านลิตร/ วัน	➔	7.2 ล้านลิตร/ วัน
เชื้อเพลิงทดแทน ดีเซลอื่นๆ	0 ล้านลิตร/ วัน	➔	3.0 ล้านลิตร/วัน
CBG	0 ตัน/วัน	➔	1,200 ตัน/วัน

ที่มา : กระทรวงพลังงาน 2557

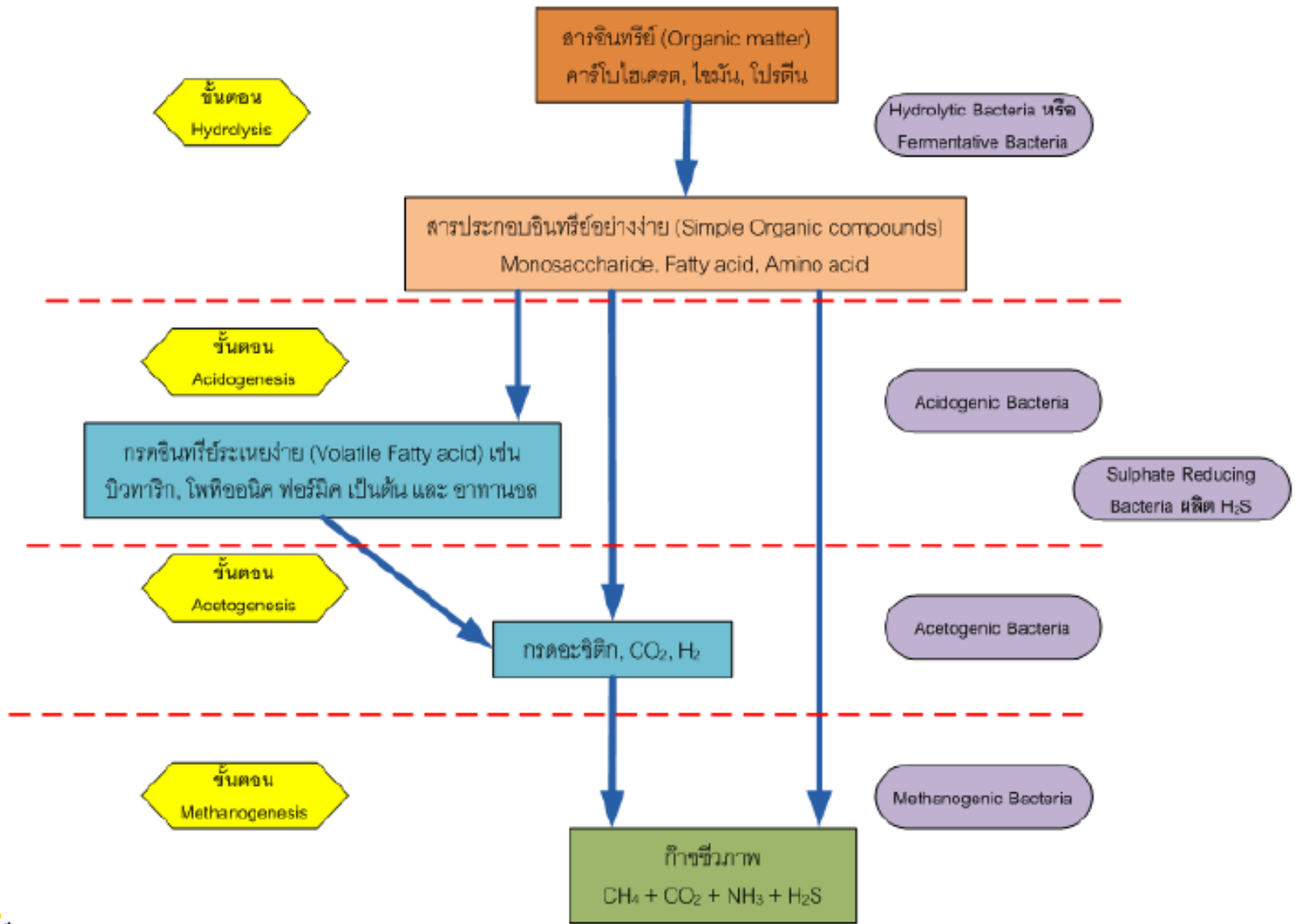


Why Biogas ?



- + Clever way of Exploiting Nature, without Destroying
- + Optimizes Farm Economy
- + Self Reliance & Sustainable Development

Biogas Production

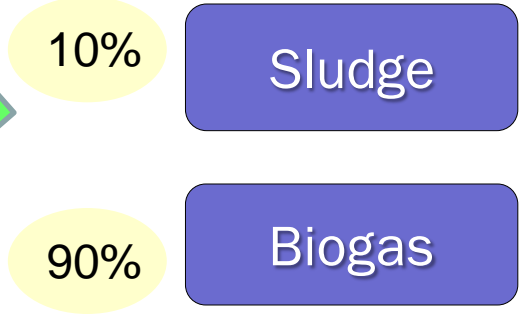
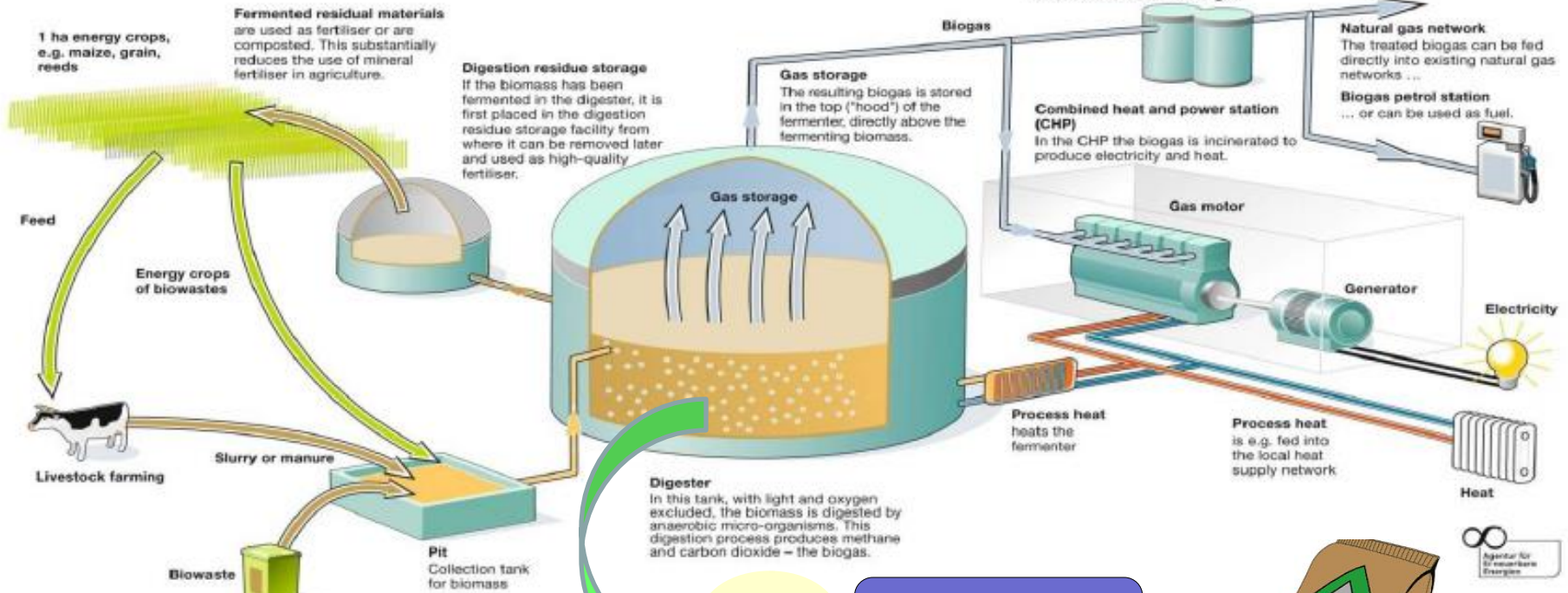


ที่มา: Breure, A.M. and Andel, J.G., 1987, Bioenvironmental Systems, CRC Press, Cambridge Scientific, Florida, p.97

Biogas Production & Utilisation

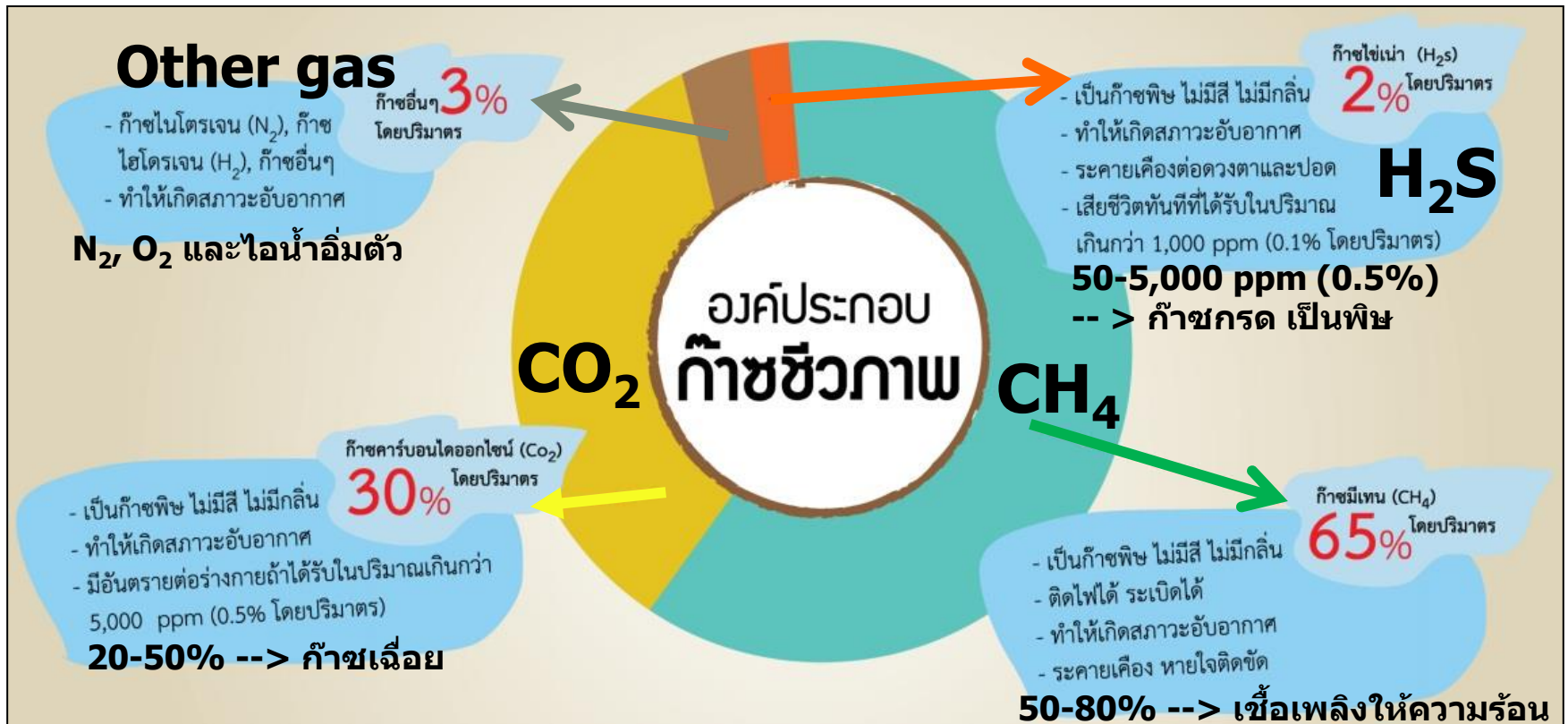
Biogas system

Slurry and solid biomass are suitable for biogas production. A cow weighing 500 kg can be used to achieve e.g. a gas yield of maximum 1.5 cubic metre per day. In energy terms, this equates to around one litre heating oil. Regrowable raw materials supply between 6 000 cubic metre (meadow grass) and 12 000 cubic metre (silo maize/fodder beet) biogas per hectare arable land annually.



NAC2015
11th NSTDA Annual Conference
การประชุมวิชาการประจำปี สวทช. ครั้งที่ ๑๑

Biogas Composition



Feasibility Study – Biogas upgrading and grid injection in the Fraser Valley, final Report, June 2008

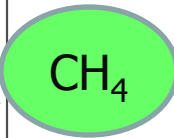
Gas Properties : Biogas vs Methane

	METHANE	BIOGAS
COMPOSITION, by volume	Methane -100%	Methane - 60%, CO ₂ - 35% , H ₂ S- 1.67%, NH ₃ - 1.67% , ไอน้ำ 1.67%
MOLECULAR WEIGHT, lbm/lb-mole	16.04	26.18
SPECIFIC GRAVITY, air = 1	0.554	0.904
DENSITY @ STP, lbm/ft ³	0.0447	0.073
HEAT VALUE, BTU/lbm	23,850.	8,937.
ENERGY CONTENT @ STP, BTU/ft ³	1,066.	652.
GAS CONSTANT, ft-lbf/lbm-°R	96.3	59.0
CRITICAL TEMPERATURE, °R	343.6	-
CRITICAL PRESSURE, lbf/in ²	673.	-
CRITICAL SPECIFIC VOLUME, ft ³ /lbm	0.099	-
OCTANE RATING	130.	-
IGNITION TEMPERATURE, °F	1250.	-
AIR-TO-METHANE RATIO FOR COMPLETE COMBUSTION, by volume	10:1	-
EXPLOSION LIMITS IN AIR, by volume	5% - 15%	-

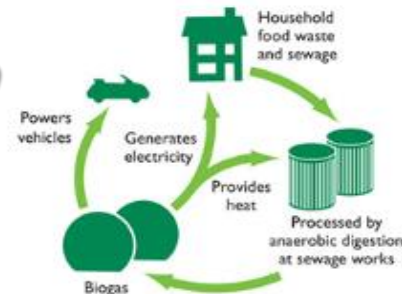
Safety when the operating system leaks
 + Methane --> 100% (CH₄)
 - Biogas --> 60% (CH₄),
 35% (CO₂), etc.
 Note: Sp.Gr. of air = 1
 (@1.013 bar, 15°C)

Heating value : Biogas vs Other fuels

เชื้อเพลิง	MJ/kg	MJ/m ³
Methane	50.0	35.9
Purified Biogas (90%)	45.0	32.3
Mean Biogas (60%)	30.0	21.5
Butane	45.7	118.5
Propane	46.4	90.9
Methanol	19.9	15,900
Ethanol	26.9	21,400
Gasoline	45.0	33,300
Diesel	42.1	34,500



Biogas Use for Renewable Energy



ค่าเฉลี่ย การทดแทนพลังงานของก๊าซชีวภาพ 1 ลบ.ม.

LPG	0.46	กก.
น้ำมันเบนซิน	0.67	ลิตร
น้ำมันดีเซล	0.60	ลิตร
น้ำมันเตา	0.55	ลิตร
ฟืนไม้	1.50	กก.
ไฟฟ้า	1.2-1.4	กว./ชม.

* อัตราการทดแทนพลังงานอย่างใดอย่างหนึ่ง

ที่มา : กระทรวงพลังงาน 2557

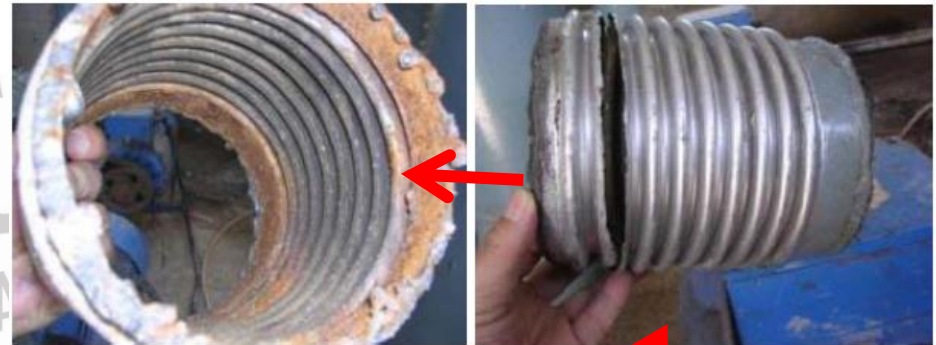
Biogas Use Without Cleaning



Electric generator



Dehumidifier



Dehumidifier

Blower

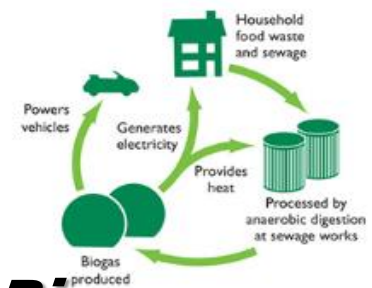
Biogas Use Without Cleaning



Combustion Engine



Biogas specification



• Biogas composition

Type	Gas concentration
CH ₄	50-80%
CO ₂	20-50%
NH ₃	0-300 ppm
H ₂ S	50-5000 ppm
N ₂	1-4%
O ₂	< 1%
Water vapour (H ₂ O)	Sat. 2-5% (mass)

NH₃ -- > NO_x

-- > Easily treated by water scrubber and condensor (<1 ppm)

• H₂S level in Biogas use

Application	Maximum H ₂ S concentration
Boiler	1000 ppm
Electric Generator	500 ppm
Vehicle Fuel	23 ppm
Grid Injection	4 ppm
Fuel Cell	1 ppm

➔ Electricity

CH₄ (~ 70-75%), CO₂ (~ 25-30%) and H₂S (~ <200 ppm)

➔ NGV standard (กรมธุรกิจพลังงาน ปี 2556)

CH₄ (>65%), CO₂ (< 18%) and H₂S (~ <23 ppm)

ที่มา: [1] IEA Bioenergy (1999) [2] Westcoast Energy inc. (1998)

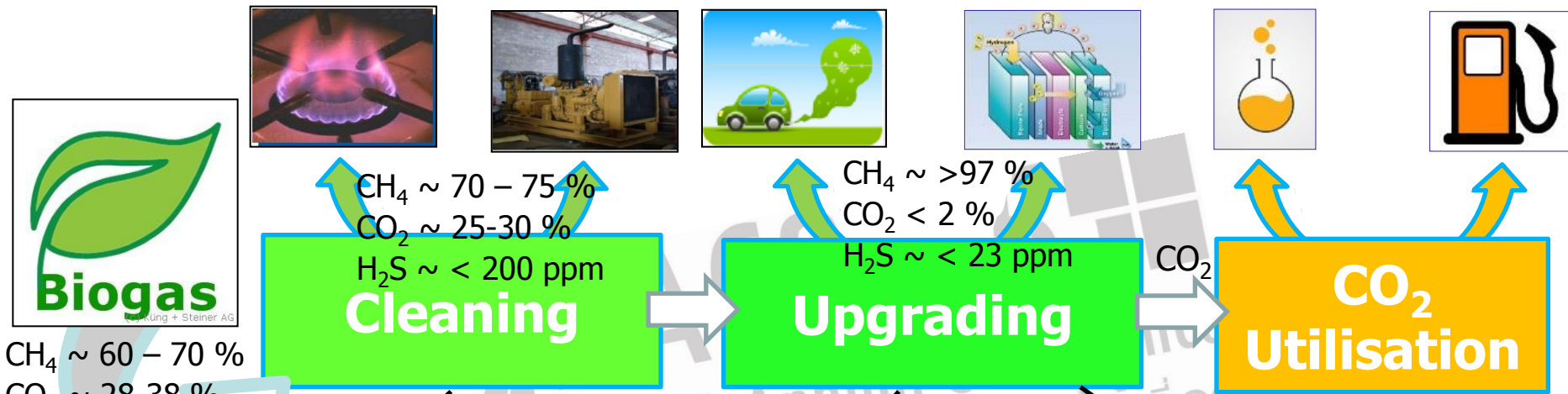
รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	ก๊าซธรรมชาติสำหรับยานยนต์		วิธีทดสอบ ^๑
			ธรรมดา	พิเศษ	
๑	จุดน้ำค้างน้ำ ที่ความดัน ๒๐,๐๐๐ กิโลปาสกาล (Water Dew Point at pressure 20,000 kPa), องศาเซลเซียส °C	ไม่สูงกว่า	๑.๒	๔.๔	ASTM D ๓๗๔๖
๒	จุดน้ำค้างไฮโดรคาร์บอน ที่ความดัน ๔,๕๐๐ กิโลปาสกาล ซึ่งความแน่นเป็นของเหลวไม่เกิน ๑% (Hydrocarbon dew point at pressure 4,500 kPa with less than 1% of liquid condensate) องศาเซลเซียส °C	ไม่สูงกว่า	๓๕.๕	๓๕.๕	ASTM D ๓๗๔๕ และคำนวณด้วยสมการ equation of state
๓	ดัชนีว็อบบี (Wobbe Index, เมกะจูล/ลูกบาศก์เมตร MJ/m ³)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	๓๗ ๔๒	๔๒ ๕๒	ASTM D ๓๕๖๘
๔	ค่ามีเทน (Methane Number)	ไม่ต่ำกว่า	๖๕	๗๐	ASTM D ๓๗๔๕ และคำนวณด้วยวิธี GRI method (Annex D ISO ๑๕๖๐๓ - ๓)
๕	ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen Sulfide, มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เมตร mg/m ³)	ไม่สูงกว่า	๒๓	๒๓	ASTM D ๕๕๐๔
๖	ไฮโดรเจน (Hydrogen, ร้อยละโดยปริมาตร % vol.)	ไม่สูงกว่า	๐.๓	๐.๓	ASTM D ๓๗๔๕
๗	คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon Dioxide, ร้อยละโดยปริมาตร % vol.)	ไม่สูงกว่า	๑๘	๓๐	ASTM D ๓๗๔๕
๘	ออกซิเจน (Oxygen, ร้อยละโดยปริมาตร % vol.)	ไม่สูงกว่า	๓	๓	ASTM D ๓๗๔๕
๙	กำมะถัน (Sulphur, มิลลิกรัม/ลูกบาศก์เมตร mg/m ³)	ไม่สูงกว่า	๕๐	๕๐	ASTM D ๕๕๐๔

CH₄ (>65%)

H₂S (<23 ppm)

CO₂ (<18%)

Biogas Treatment and Utilisation



Water Scrubbing Technology

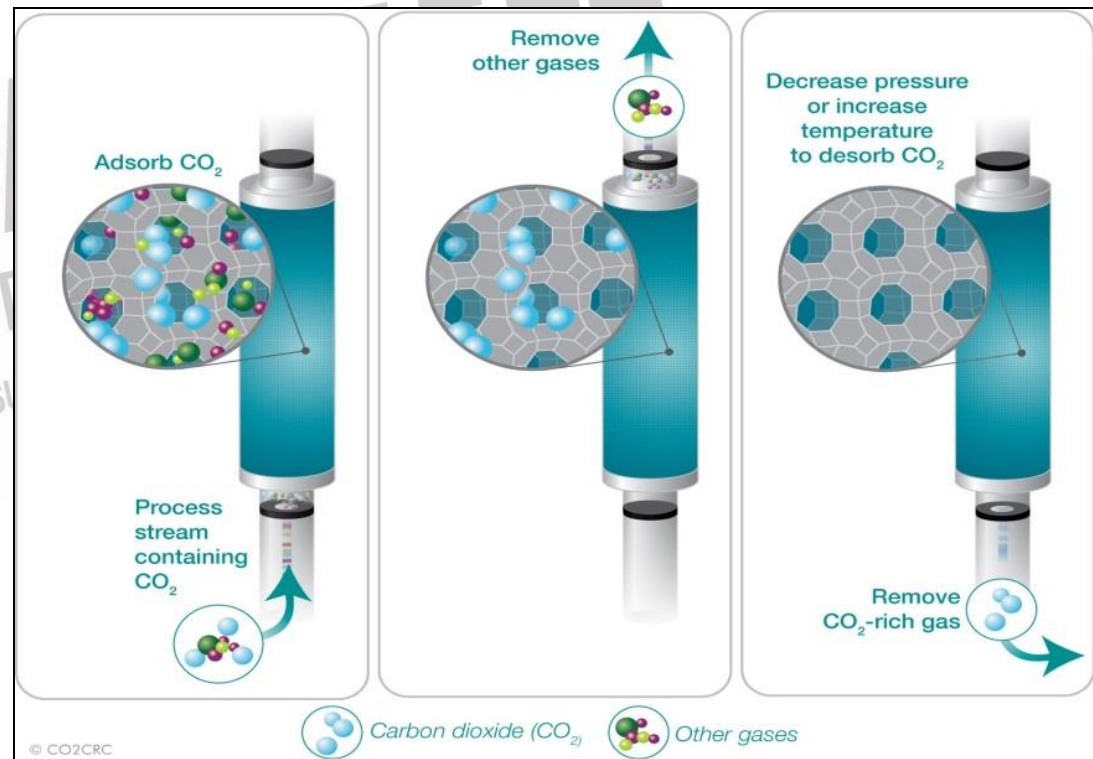
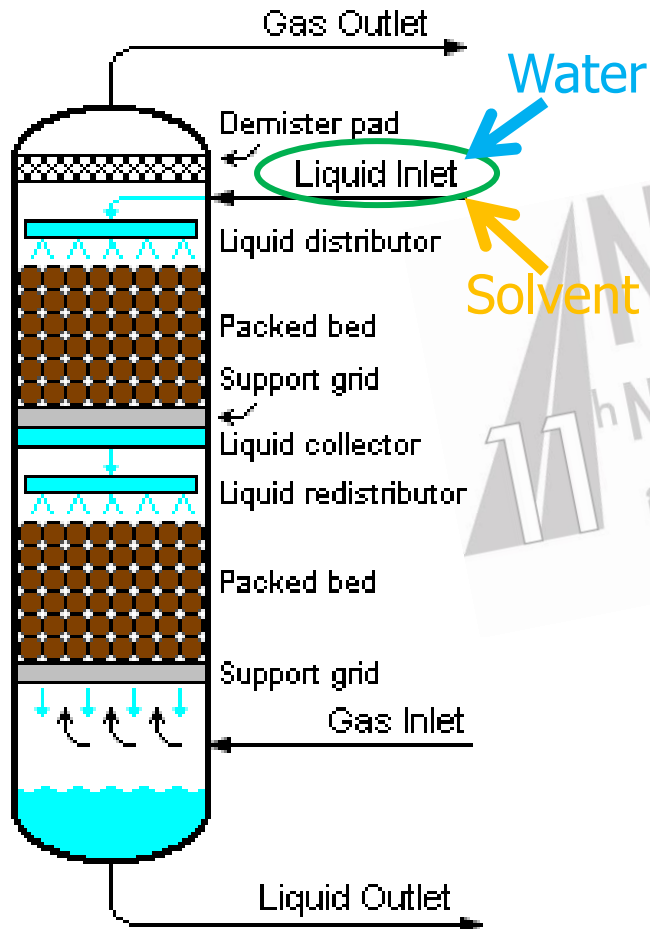
Chemical Adsorption Technology

Chemical Adsorption Technology

Technical Challenge of Upgrading Biogas

Raw Biogas	Upgrade	Biomethane
40-60% CH ₄		>97% CH ₄
30-50% CO ₂		<2% CO ₂
0-10% N ₂		<4 ppm H ₂ S
0-2% O ₂		Free of VOC's, Siloxanes
0-2000+ ppm H ₂ S		65 mg/m ³ H ₂ O
ppm VOC's		
ppm Siloxanes		
H ₂ O Saturated		
10-50mbar		3-10 barg (Distribution)
		30-50 barg (Transmission)
		200-200 barg (CNG)

- **Wet scrubber Technique**
- **Dry scrubber Technique**



Ref: http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap_adsorption.html

Alternatives to remove CO₂ and H₂S from Biogas

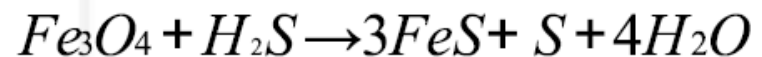
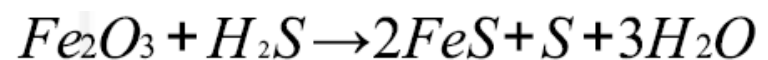
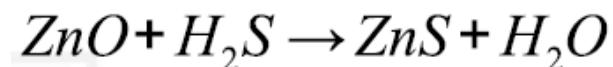
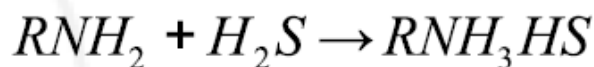
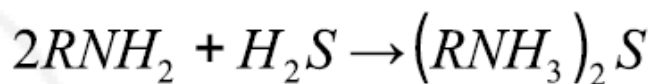
	Wet scrubber		PSA
	Water	Amine	
Energy consumption (kWh/m ³ biogas)	0.3	0.67	0.27
CH ₄ recovery	98.5%	99%	83-99%
H ₂ S co-removal	Yes	Contaminant	Possible
Liquid H ₂ O co-removal	Yes	Contaminant	Contaminant
H ₂ O vapour co-removal	No	Yes	Yes
N ₂ and O ₂ co-removal	No	No	Possible

Beil/ISET 2008

Advantage vs Disadvantage

Method	Advantages	Disadvantages
Wet scrubbing (water)	<ul style="list-style-type: none"> High efficiency (>97% CH₄) Changing P. or Temp -- > Capacity Low costs; Elemental S is formed 	<ul style="list-style-type: none"> Low flexibility toward variation of input gas Disposal of saturated solution
Wet scrubbing (amine solution)	<ul style="list-style-type: none"> High efficiency (>99% CH₄) Regenerative; More CO₂ dissolved per unit of volume (compared to water) 	<ul style="list-style-type: none"> Cost; Heat required for regeneration Corrosion in system
Adsorption on solid reagent (e.g., Iron oxides, ZnO, molecular sieves)	<ul style="list-style-type: none"> High efficiency (83-99% CH₄) Low cost; high selectivity Operational flexibility (No) Regenerative 	<ul style="list-style-type: none"> Sensitive to impurity

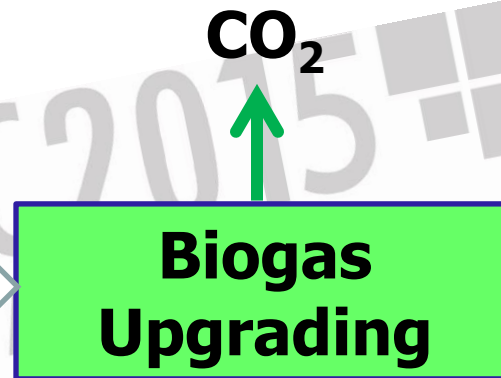
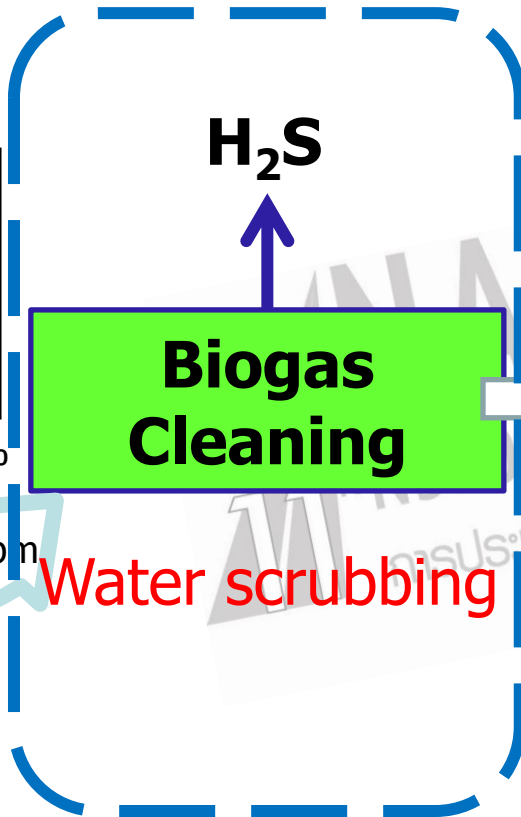
Ryckebosch et al, 2011



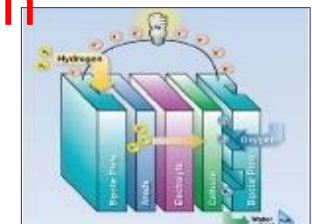
Biogas Treatment System



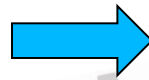
CH₄ ~ 60 – 70 %
CO₂ ~ 28-38 %
H₂S ~ >3,000 ppn



- Water scrubbing
- Selective adsorption



Case study : Water scrubber (5/5)



Bed Height 1.5 m
 Gas flow rate 20 V/min
 Liquid flow rate 10 V/min



Bed Height 1.5 m
 Gas flow rate 240 V/min
 Liquid flow rate 80 V/min

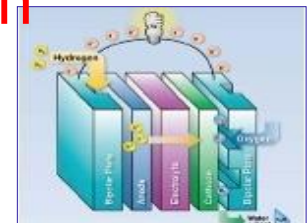
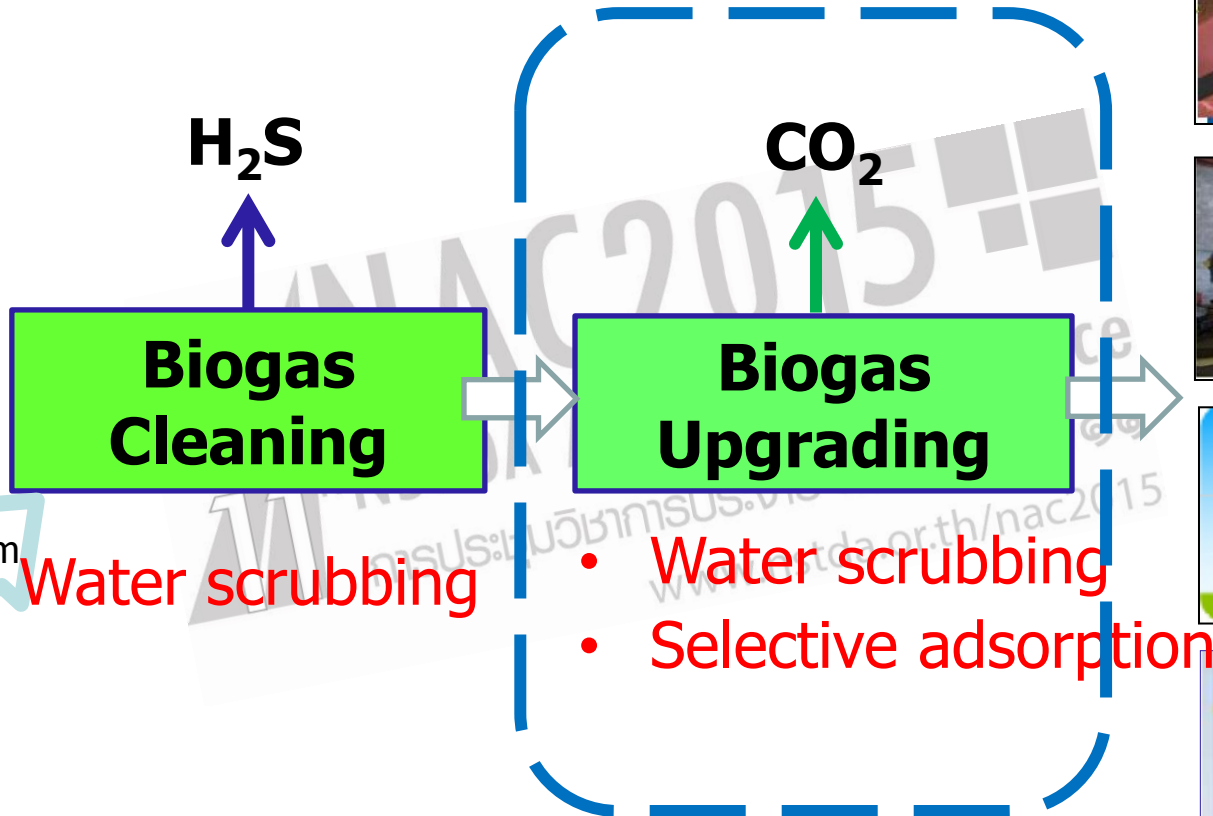
อนุสิทธิบัตรการประดิษฐ์ เลขที่ 9139
 จดทะเบียนวันที่ 18/09/57

Measured point	Biogas composition (%wt)					H ₂ S removal efficiency (%)	
	CH ₄	CO ₂	O ₂	BAL	H ₂ S (ppm)	1 st column	2 nd column
Before	74.00	21.30	0.00	4.70	2760		
1 st column	77.20	14.80	0.40	7.60	687	75.11	
2 nd column	75.70	11.00	0.60	12.70	240		91.30

Biogas Treatment System

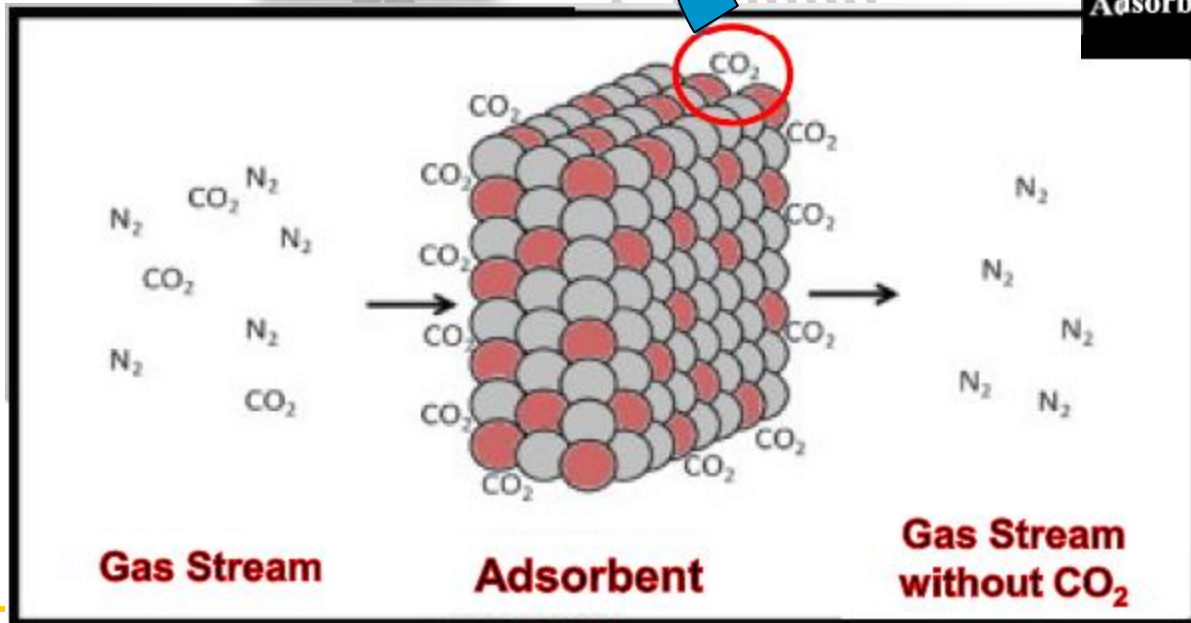
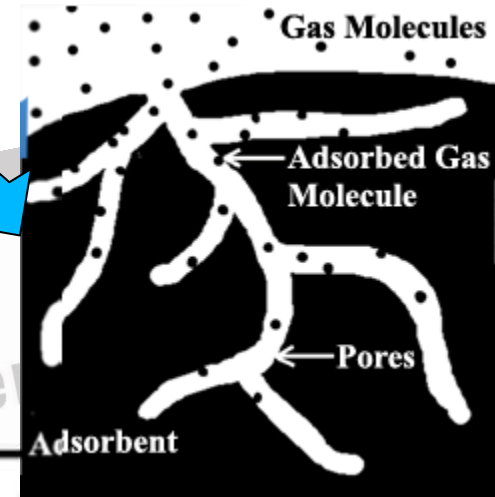
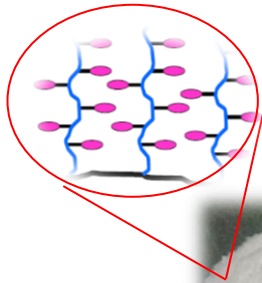


CH₄ ~ 60 – 70 %
CO₂ ~ 28-38 %
H₂S ~ >3,000 ppm



Selective Adsorption System (1/7)

- **Solid adsorbent concept**



Selective Adsorption System (2/7)

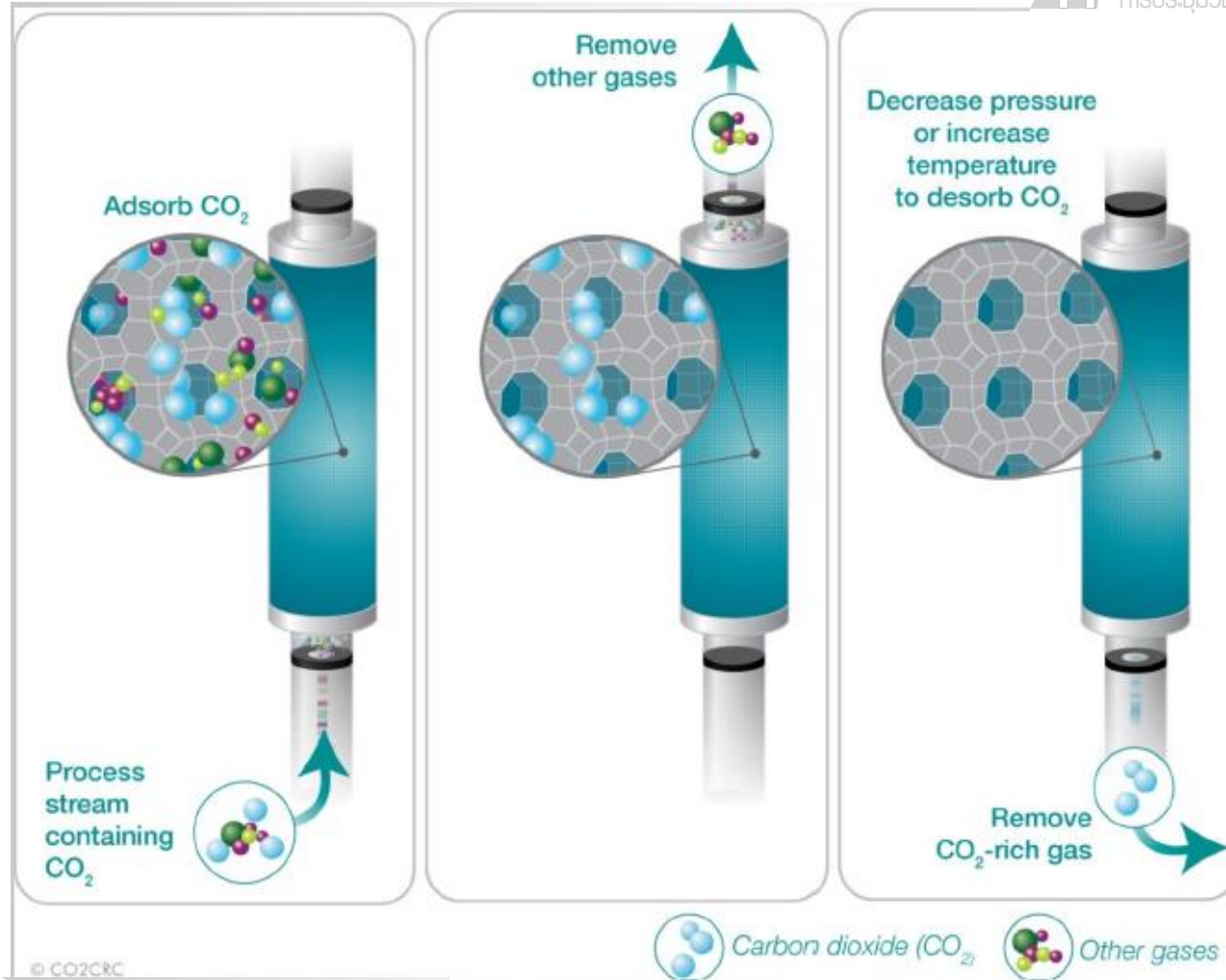
NAC2015

11th NSTDA Annual Conference

การประชุมวิชาการประจำปี สวทช. ครั้งที่ ๑๑

www.nstda.or.th/nac2015

- **Adsorption/Desorption concept**

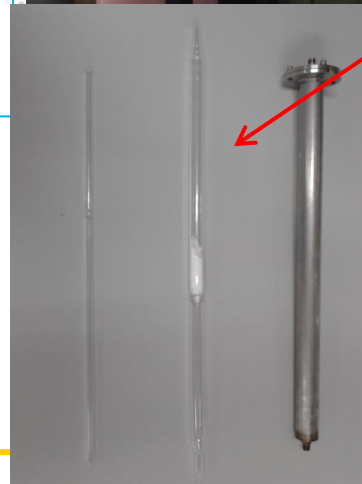
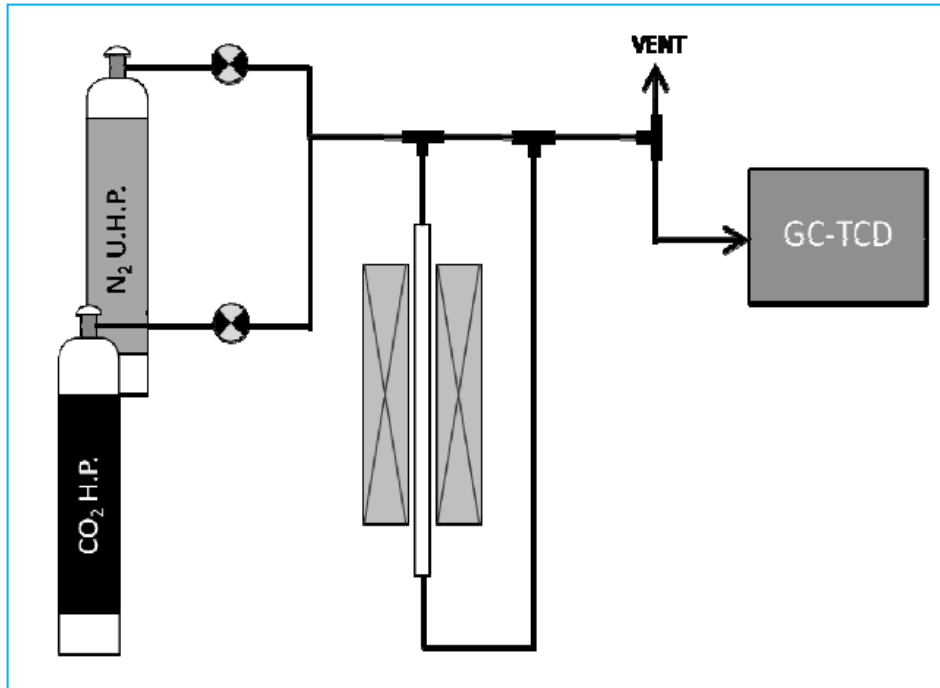


© CO2CRC

Ref: http://www.co2crc.com.au/aboutccs.cap_adsorption.html

Selective Adsorption System (3/7)

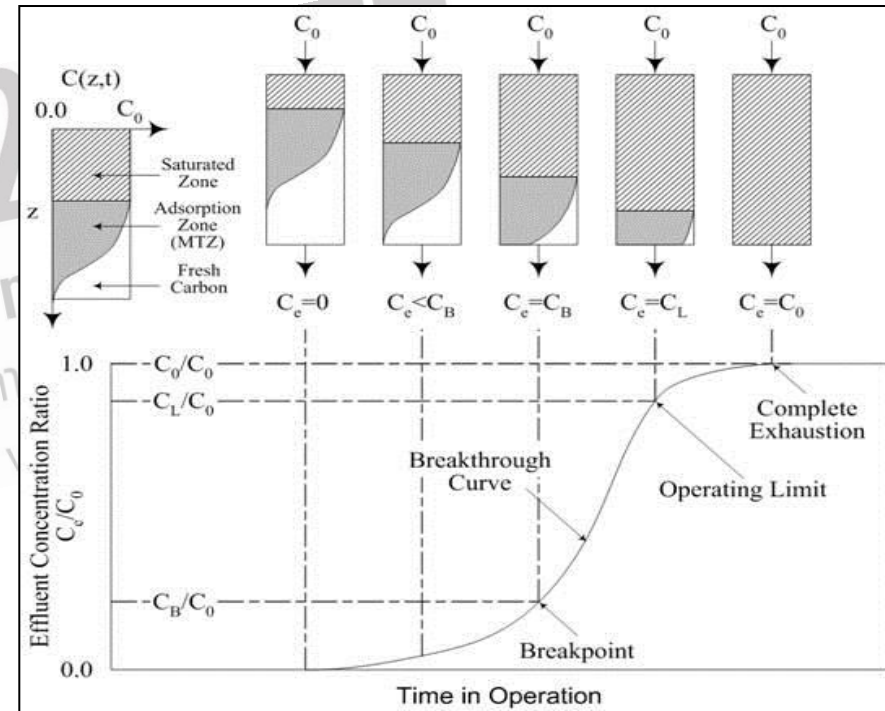
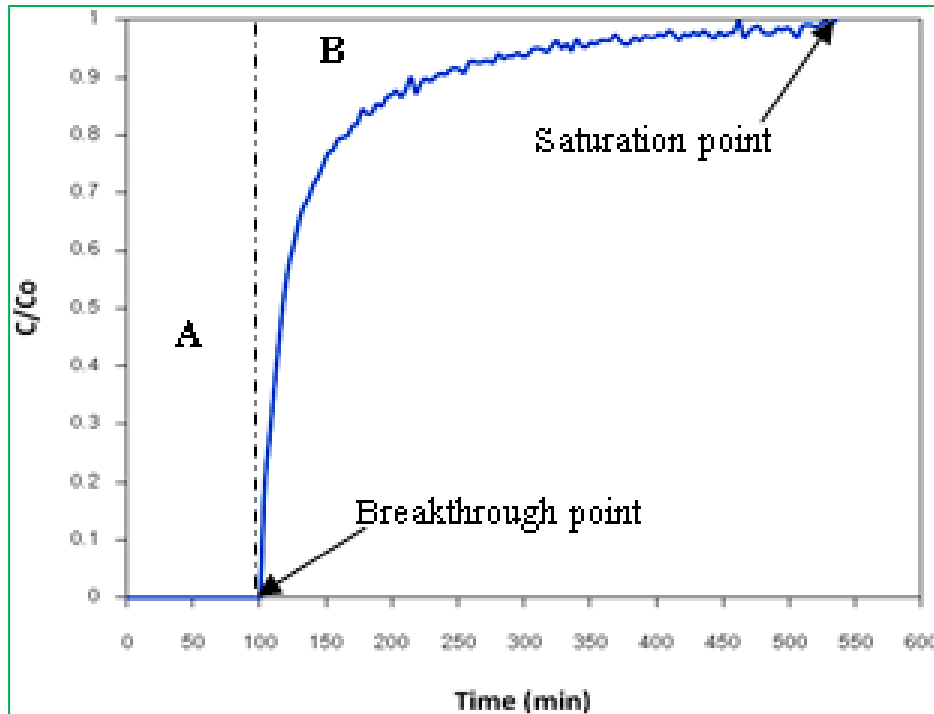
- **Gas adsorption/desorption analysis**



Volume of reactor = 77 mL
Diameter of reactor = 1.4 cm
Bed height = 9 cm

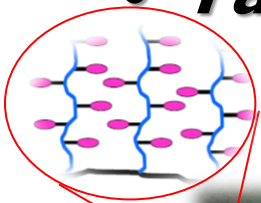
Selective Adsorption System (4/7)

- **Gas adsorption/desorption analysis**



Selective Adsorption System (5/7)

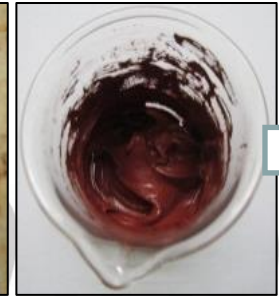
• Fabrication



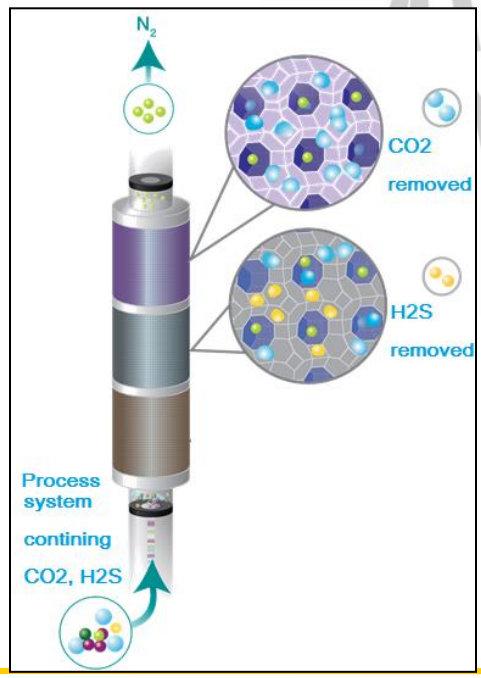
Absorbent



Mixing



Fabrication



Chemical Adsorption



Bulk Crushing Strength Test

(ASTM method 7084-4)

Selective Adsorption System (6/7)



ตัวดูดซับแบบผง



ตัวดูดซับที่ขึ้นรูปแล้ว



การทดสอบระดับห้องทดลอง



การทดสอบระดับขยาย



Volume of reactor = 400 mL
Diameter of reactor = 2.8 cm
Bed height = 25 cm

Selective Adsorbent Applied in industries (7/7)



Msorb-G1

- High H₂S selectivity over gases (e.g., CO₂, N₂, Ar, CH₄)
- High H₂S removal efficiency (up to 98%) in biogas and mixed HC
- High crushing strength after fabrication
- Operating condition at 30-450°C for H₂S separation

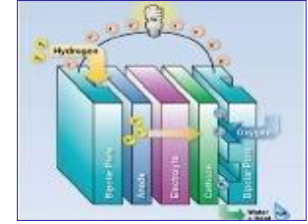


Msorb-G2

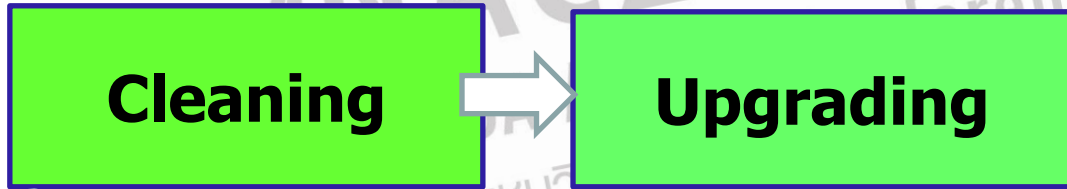
- Solid adsorbents for H₂S and CO₂ cleaning
- High crushing strength after fabrication
- Adsorption and regeneration at mild conditions (less than 90°C and 1 atm)
- Use more than 10 cycles without loss of capacity

Biogas Utilisation

➔ **Electricity**
 CH₄ (~ 70-75%), CO₂ (~ 25-30%) and
 H₂S (~ <200 ppm)



Biogas Treatment



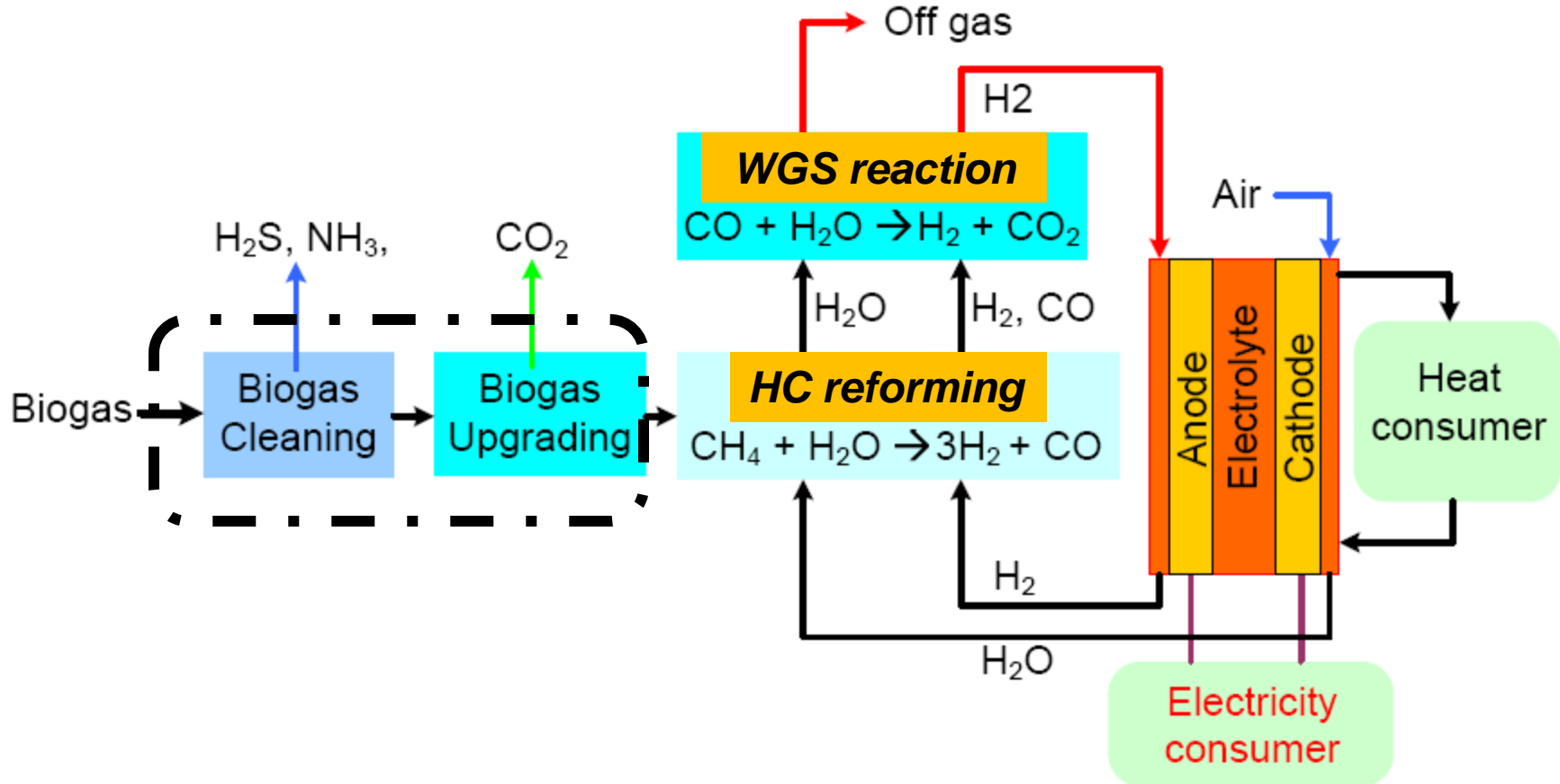
CH₄ ~ 60 – 70 %
 CO₂ ~ 28-38 %
 H₂S ~ >3,000 ppm

➔ **NGV standard (กรมธุรกิจพลังงาน ปี 2556)**
 CH₄ (>65%), CO₂ (< 18%) and H₂S (~ <23 ppm)



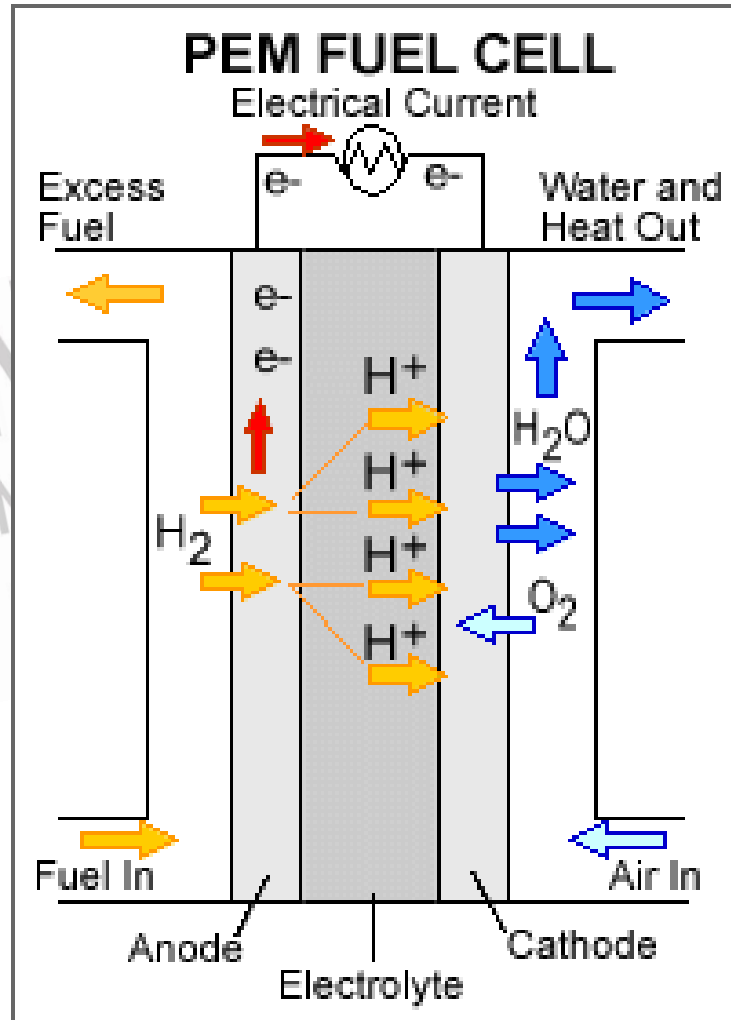
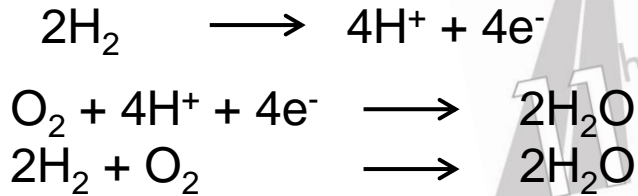
Biogas Utilisation

- Feed in Fuel Cell**

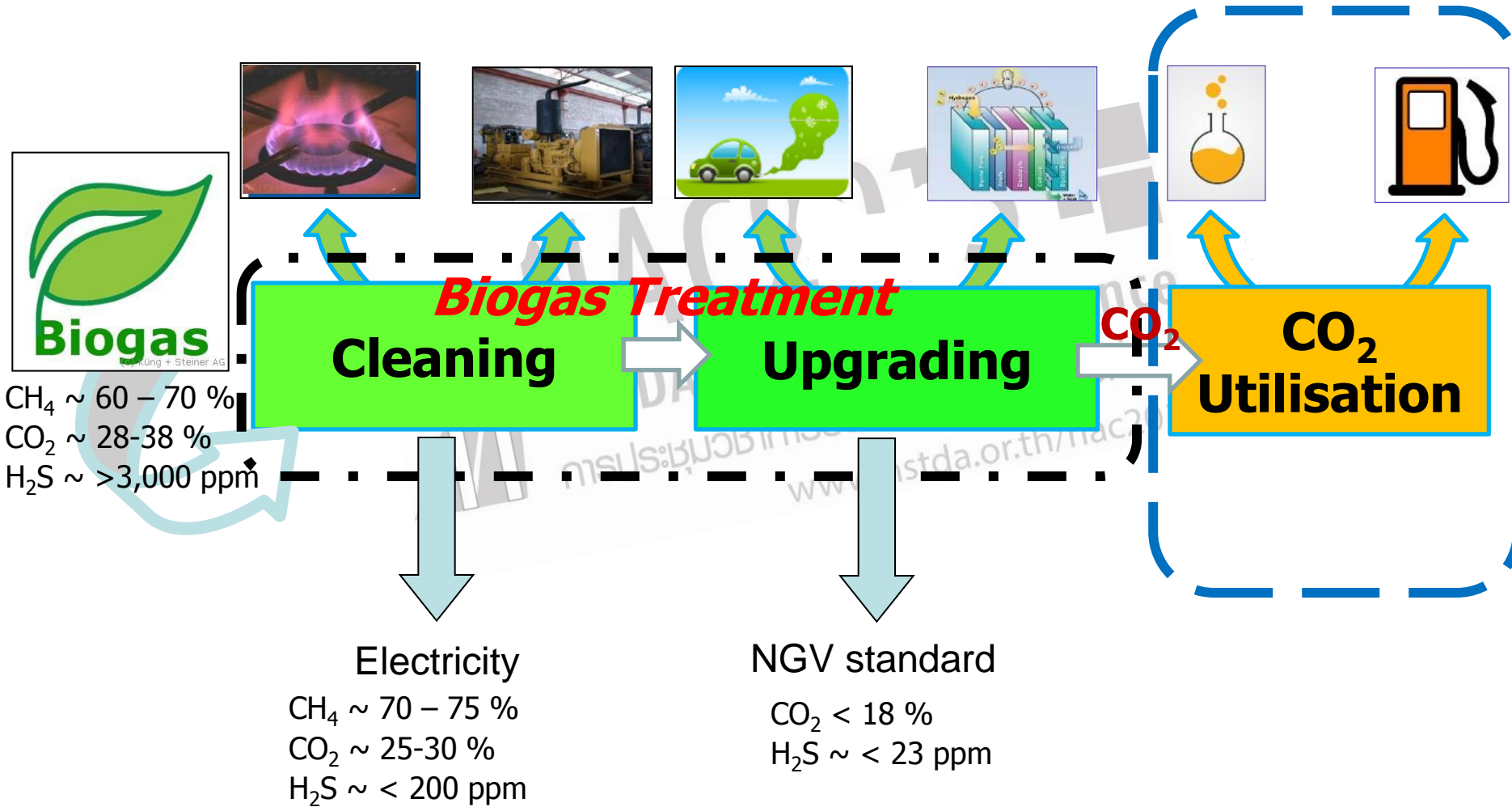


Biogas Utilisation

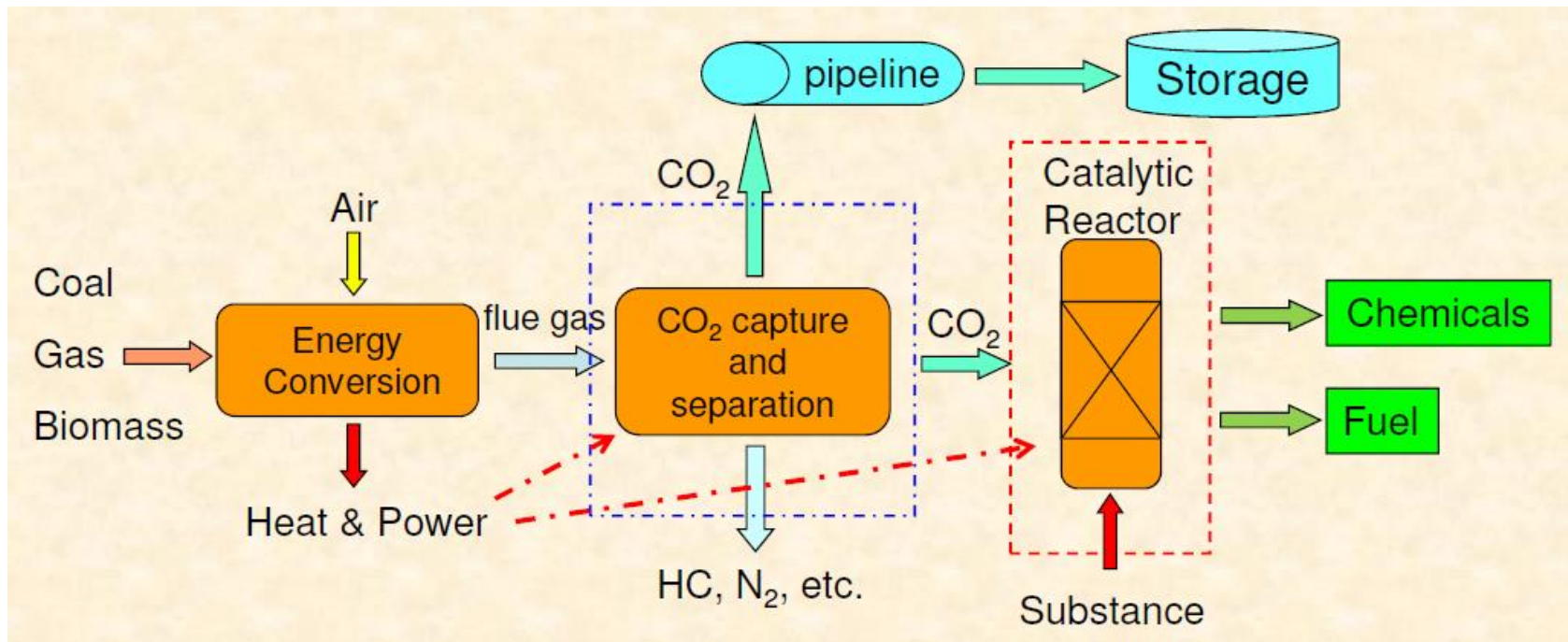
- Feed in Fuel Cell**



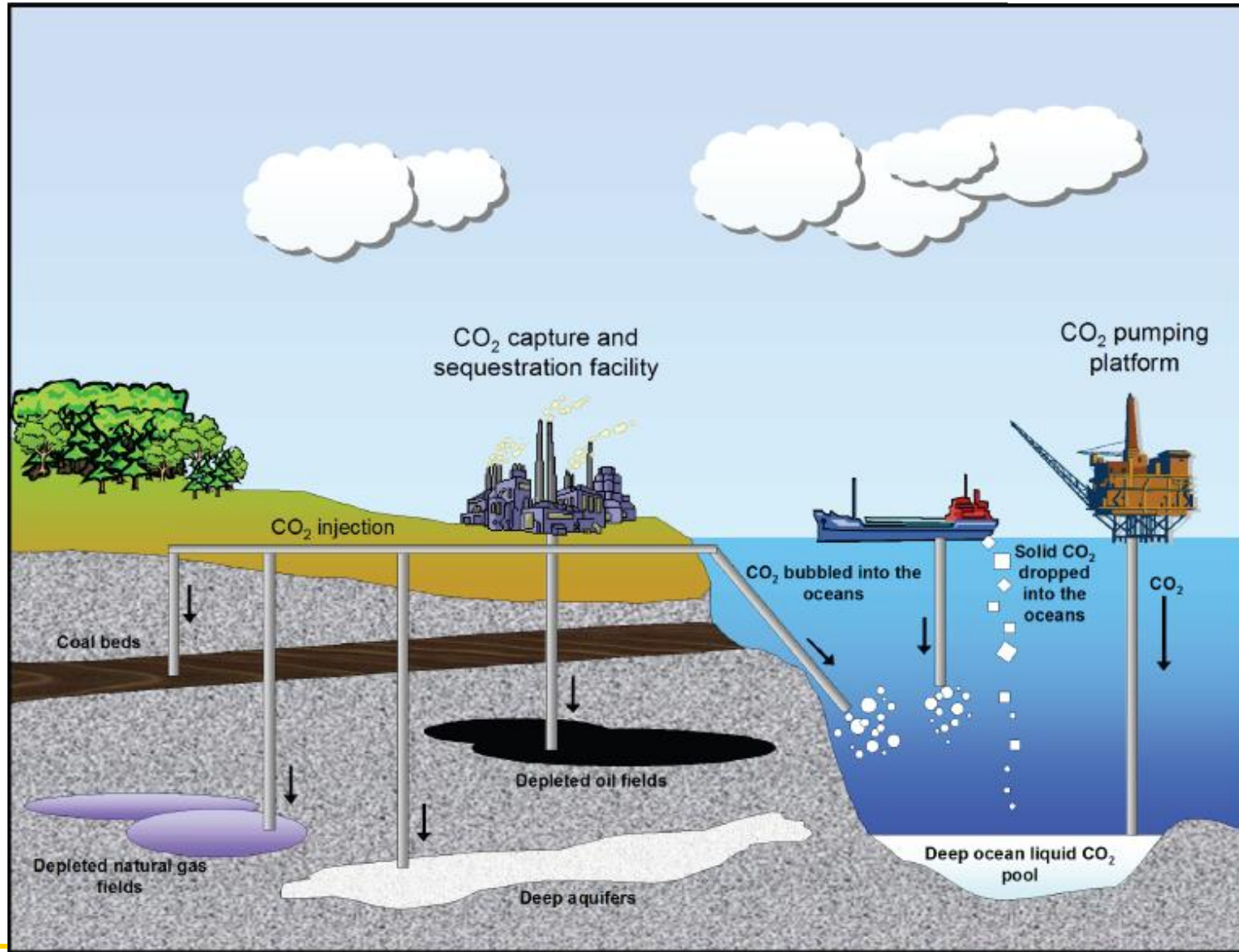
Biogas Treatment and Utilisation



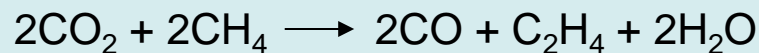
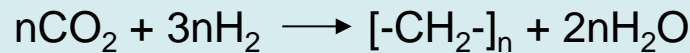
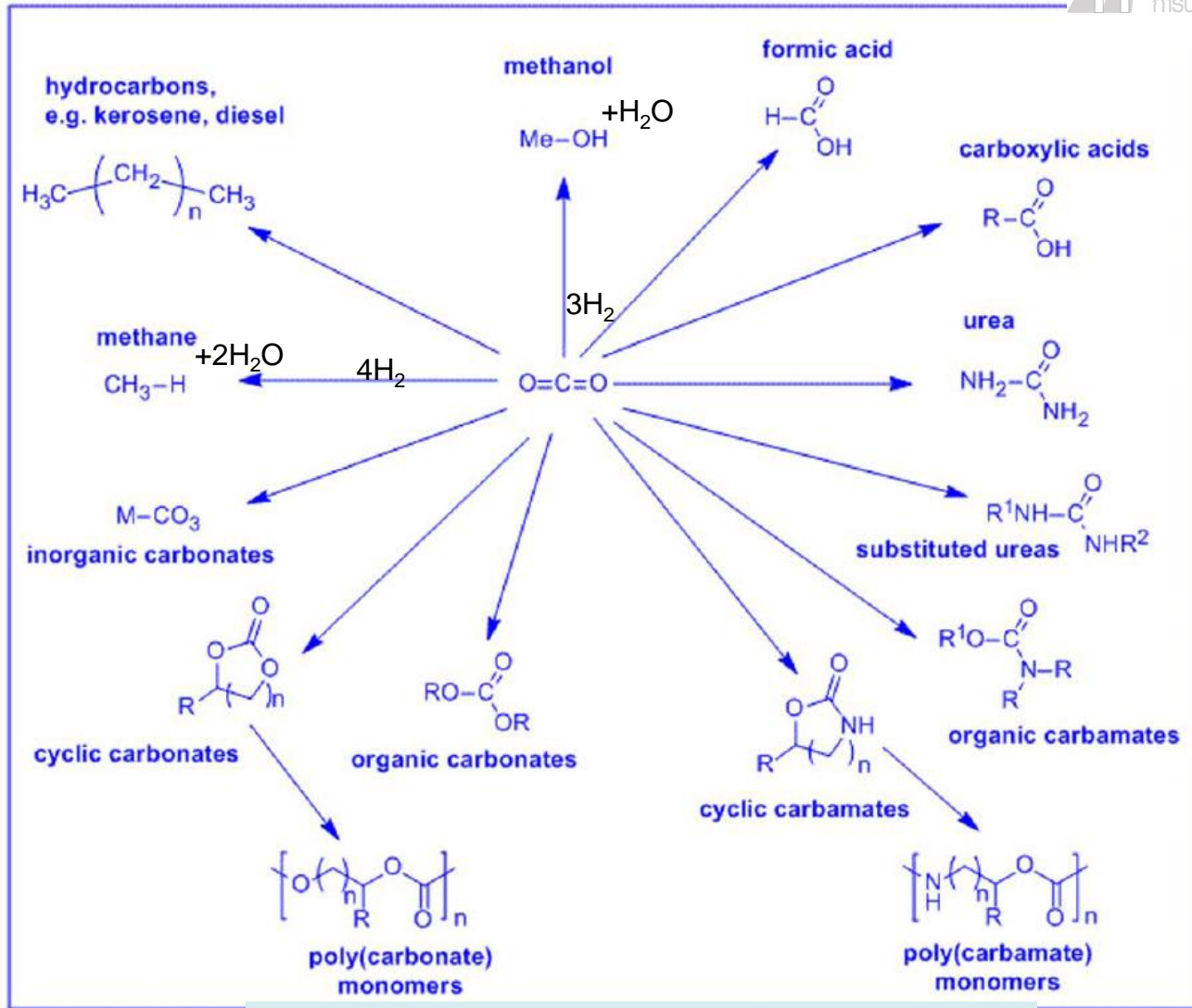
Carbon Capture and Utilisation



Carbon Capture and Utilisation



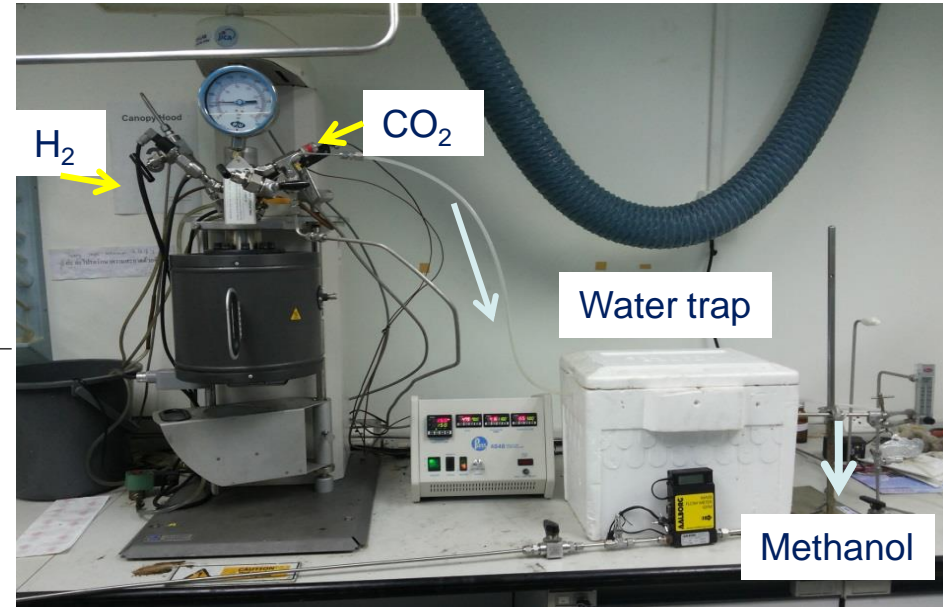
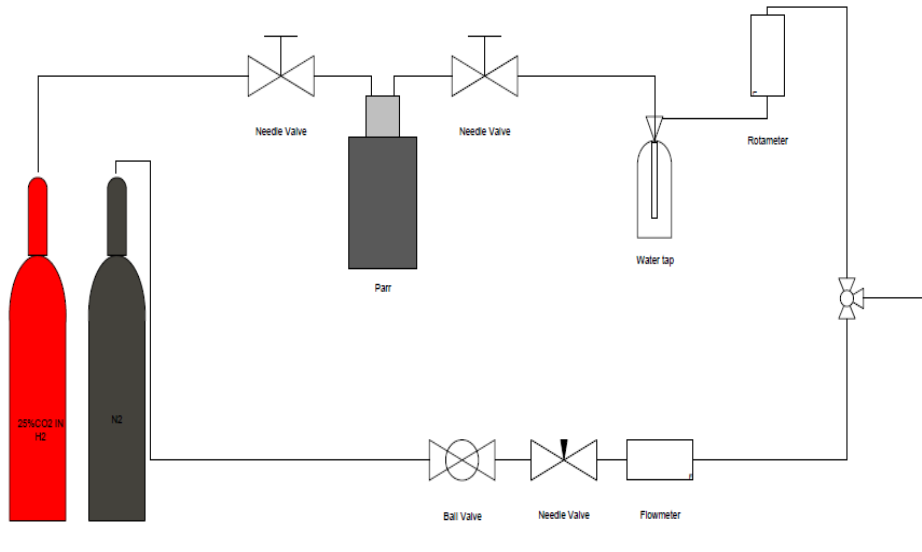
Carbon Capture and Utilisation



Dalton Trans., 2007, 2975-2992.

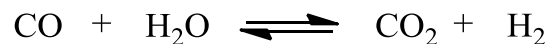
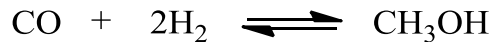
Carbon Capture and Utilisation

Renewable methanol synthesis

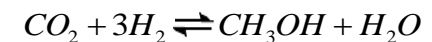
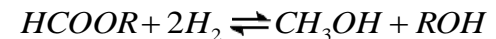
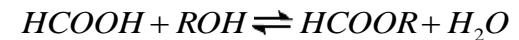
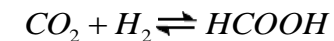


Conventional reaction

- Condition: commercial Cu-based catalyst at 250 °C 30-100 bar under H₂/CO/CO₂



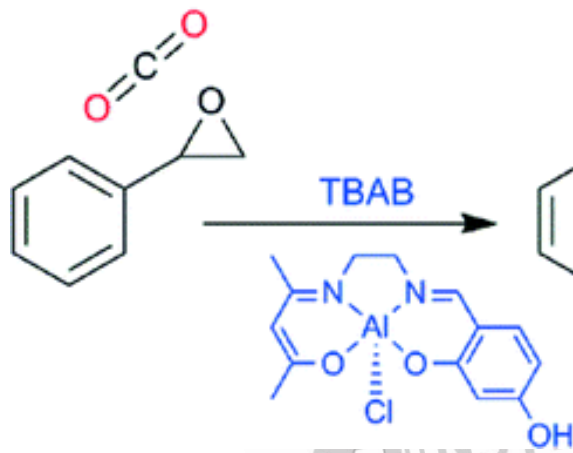
New route CO₂ hydrogenation reaction



- Methanol can be synthesized at below about 170 °C, 30 bar
- MCat1 showed the better catalytic activity and high stability the methanol synthesis, when compared to a commercial methanol synthesis catalyst.

Carbon Capture and Utilisation

- Cyclic carbonate synthesis: pre-cursors for poly(carbonates)**



Solvent: DCM
 T: 80 – 150 oC
 P: 1 bar



Catalyst System	Ea (kJ/mol)
Al1Cat	34
Al1Cat / TBAB	23
TBAB	32
Al-Zn mixed oxide	78



- + 70% Conversion to styrene carbonate by Al1Cat
- + 90% Conversion to Styrene carbonate by Al1Cat/TBAB

Supasitmongkol & Styring,
Catal. Sci. Tech., 2014



/nac2015

Thank You

