

หัวข้อคุณูปนิพนธ์	การวิเคราะห์การดูดซับและคืนสภาพของไบโอมีเทนบนวัสดุพรุน
ผู้เขียน	นางสาววาสนา คำโอภาส
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วิศวกรรมพลังงาน)
คณะกรรมการที่ปรึกษา	ศ.ดร.ทงเกียรติ เกียรติศิริโรจน์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผศ.ดร.พฤกษ์ อักกะรังสี อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร.อารีย์ อัจฉริยวิริยะ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ส่วนที่ 1 เป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพ โดยการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสารละลายโมโนเอทานอลามีน และการศึกษาการคืนสภาพสารละลายที่ผ่านการใช้งานแล้ว โดยการให้ความร้อนร่วมกับการใช้คลื่นอัลตราโซนิก ส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาการดูดซับไบโอมีเทนที่ได้จากการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพบนถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากถ่านหิน และกะลามะพร้าวที่อุณหภูมิและความดันต่ำ นอกจากนี้ ได้มีการพัฒนาสมการอย่างง่ายจากโมเดล Dubinin-Astakhov เพื่อใช้ทำนายความสามารถในการดูดซับไบโอมีเทนบนถ่านกัมมันต์

การศึกษาในส่วนที่ 1 เป็นการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพแก๊สชีวภาพ โดยทำการศึกษาการดูดซึมคาร์บอนไดออกไซด์ในแก๊สชีวภาพที่มีความเข้มข้นของมีเทน 70-75 เปอร์เซ็นต์ และคาร์บอนไดออกไซด์ 25-30 เปอร์เซ็นต์ ด้วยสารละลายโมโนเอทานอลามีน จากการพิจารณาผลของอัตราการไหลแก๊ส, ความเข้มข้นของสารละลาย และอัตราส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางต่อความสูงของกระบอกดูดซึม พบว่า ประสิทธิภาพการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าสูง เมื่ออัตราการไหลแก๊สต่ำ และความเข้มข้นของสารละลายโมโนเอทานอลามีนสูง โดยระบบสามารถผลิตไบโอมีเทนที่มีความเข้มข้นของมีเทนสูงสุด 90-95 เปอร์เซ็นต์ ด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.1-0.2 โมลาร์ โดยสารละลายโมโนเอทานอลามีนที่มีความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จะมีประสิทธิภาพในการดูดซึมต่ำ ทั้งนี้สมการทำนายเวลาในการดูดซึม เมื่อแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ถูกดูดซึมไป 50 เปอร์เซ็นต์ สามารถ

แสดงได้ในรูป $\tau = 0.60725 \frac{SC^{0.95977} \left(\frac{H}{D}\right)^{0.19723} BC^{1.4457}}{GFR^{0.62927}}$ และเวลาที่ใช้ในการดูดซึมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เพื่อผลิตไบโอมีเทนความเข้มข้น 90 เปอร์เซ็นต์ สามารถแสดงได้ในรูป

$$t = 3.6638 \times 10^{-6} \frac{SC^{1.2449} \left(\frac{H}{D}\right)^{0.30027} BC^{4.2988}}{GFR^{0.79462}}$$

สำหรับการคืนสภาพสารละลาย MEA ที่ผ่านการใช้งานแล้ว จะดำเนินการโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70-98 องศาเซลเซียส และเสริมด้วยการติดตั้งหัวกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยพิจารณาประสิทธิภาพการคืนสภาพจากค่าพีเอชของสารละลาย พบว่า ค่าพีเอชของสารละลายที่ผ่านการคืนสภาพด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 และ 90 องศาเซลเซียส และเสริมด้วยคลื่นอัลตราโซนิกจะมีค่าใกล้เคียงกับการคืนสภาพด้วยความร้อนที่ 98 องศาเซลเซียส แต่สามารถคืนสภาพที่อุณหภูมิต่ำกว่า และลดการใช้พลังงานลงได้ถึง 40.6 และ 33.6 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

ในส่วนที่ 2 จะเป็นการดูดซับไบโอมีเทนบนถ่านกัมมันต์ โดยในการศึกษา ได้ทำการดูดซับไบโอมีเทนที่มีความเข้มข้น 80 และ 90 เปอร์เซ็นต์ บนถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากถ่านหิน และกะลามะพร้าว ที่ความดัน 0-8 บาร์ (บรรยากาศ) และอุณหภูมิ 10-25 องศาเซลเซียส โดยสมการของ Langmuir และ Dubinin-Astakhov จะถูกใช้ในการพิจารณาค่าการดูดซับ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ค่าการดูดซับไบโอมีเทนบนถ่านกัมมันต์จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มความดัน และลดอุณหภูมิในการดูดซับลง โดยไบโอมีเทนที่ความเข้มข้น 80 เปอร์เซ็นต์ จะถูกดูดซับได้มากกว่าที่ความเข้มข้น 90 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าการดึงดูดมากกว่าแก๊สมีเทน เมื่อพิจารณาสมการของ Langmuir พบว่า ค่าการดูดซับสูงสุดของไบโอมีเทนที่ความเข้มข้น 80 เปอร์เซ็นต์ บนถ่านหิน และกะลามะพร้าว อยู่ในช่วง 4.7989-5.0557 และ 4.1512 - 4.5186 มิลลิโมลต่อกรัมถ่านกัมมันต์ และไบโอมีเทนที่ความเข้มข้น 90 เปอร์เซ็นต์ อยู่ในช่วง 2.9829-3.2290 และ 2.2618-2.3390 มิลลิโมลต่อกรัมถ่านกัมมันต์ ตามลำดับ โดยปริมาณการดูดซับและค่าคงที่ Langmuir จะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิลดลง

นอกจากนี้ ในการศึกษาวิจัยยังได้พิจารณาค่าตัวแปรสภาพพื้นผิว และค่าพลังงานการดูดซับจากสมการของ Dubinin-Astakhov จากผลการศึกษาสามารถสรุปได้ว่า ค่าตัวแปรสภาพพื้นผิวมีค่าลดลงจะเป็นผลทำให้ค่าพลังงานการดูดซับมีค่าลดลงตามไปด้วย ทั้งนี้ค่าสภาพพื้นผิวที่ใช้ในการดูดซับไบโอมีเทนบนถ่านหิน มีแนวโน้มเป็นพื้นผิวไม่เรียบมากกว่าถ่านกัมมันต์จากกะลามะพร้าว โดยค่าตัวแปรสภาพพื้นผิวของถ่านหิน และกะลามะพร้าว มีค่าเท่ากับ 1.48 และ 1.35 ตามลำดับ

สำหรับสมการอย่างง่ายจากโมเดล Dubinin-Astakhov ที่ใช้ในการทำนายปริมาณการดูดซับไบโอมีเทนบนถ่านกัมมันต์ ในช่วงอุณหภูมิไม่เกิน 10-25 องศาเซลเซียส ความดันไม่เกิน 8 บาร์ แสดงได้ในรูป

ไบโอมีเทนที่ความเข้มข้น 80 เปอร์เซ็นต์ บนถ่านหิน

$$\ln(q) = -2.2763 - 0.0001 \times \left(T \ln \frac{6.1351 \left(\frac{T}{213.6} \right)^2}{P} \right)^{1.48}$$

ไบโอมีเทนที่ความเข้มข้น 90 เปอร์เซ็นต์ บนถ่านหิน

$$\ln(q) = -2.7249 - 0.0001 \times \left(T \ln \frac{5.2615 \left(\frac{T}{201.46} \right)^2}{P} \right)^{1.48}$$

ไบโอมีเทนที่ความเข้มข้น 80 เปอร์เซ็นต์ บนกะลามะพร้าว

$$\ln(q) = -2.4023 - 0.0002 \times \left(T \ln \frac{6.1351 \left(\frac{T}{213.6} \right)^2}{P} \right)^{1.35}$$

ไบโอมีเทนที่ความเข้มข้น 90 เปอร์เซ็นต์ บนกะลามะพร้าว

$$\ln(q) = -3.1602 - 0.0002 \times \left(T \ln \frac{5.2615 \left(\frac{T}{201.46} \right)^2}{P} \right)^{1.35}$$

ค่าความร้อนการดูดซับไบโอมีเทนบนถ่านกัมมันต์ที่ทำจากถ่านหิน และกะลามะพร้าว อยู่ในช่วง 5.56-9.76 กิโลจูลต่อโมล โดยค่าความร้อนการดูดซับจะมีค่าลดลง เมื่อปริมาณการดูดซับไบโอมีเทนมีค่ามากขึ้น ซึ่งแนวโน้มดังกล่าวจะชี้ให้เห็นว่าพื้นผิวมีลักษณะที่ไม่เรียบ

การศึกษาการคายไบโอมีเทนบนถ่านกัมมันต์ ได้ดำเนินการโดยไบโอมีเทนที่ความเข้มข้น 80 เปอร์เซ็นต์ ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ที่ความดัน 8 บาร์ และถูกนำมาทำการคายแก๊สที่อุณหภูมิ 25-55 องศาเซลเซียส สรุปได้ว่า การคายไบโอมีเทนออกจากถ่านกัมมันต์จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิถ่านกัมมันต์สูงขึ้น โดยไบโอมีเทนบนถ่านหิน และกะลามะพร้าวจะถูกคายออกมาได้ ประมาณ 65-78 และ 61-74 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ และวงจรการดูดซับและการคายแก๊สในครั้งที่ 1, 2 และ 3 มีค่าใกล้เคียงกัน

Dissertation Title	Adsorption and Regeneration Analyses of Biomethane on Porous Medium	
Author	Miss Wassana Kamopas	
Degree	Doctor of Engineering (Energy Engineering)	
Advisory Committee	Prof. Dr. Tanongkiat Kiatsiriroat	Advisor
	Asst. Prof. Dr. Pruk Aggarangsi	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Aree Achariyaviriya	Co-advisor

ABSTRACT

This research study was separated into two parts. First, biogas upgrading with carbon dioxide absorption by monoethanolamine (MEA) solution and regeneration of the used solution by electrical heating combined with ultrasonic wave were performed. Second, biomethane from biogas upgrading adsorbed on two activated carbons, coal and coconut shell, at low pressure and low temperature was investigated. The simplified equation from Dubinin-Astakhov model was developed for predicting biomethane adsorption.

For biogas upgrading, biogas of 70-75% CH₄ and 30-25% CO₂ was fed into a MEA solution to study the CO₂ absorption. The effects of controlled parameters on the absorbed MEA such as gas flow rate, solution concentration, height to diameter ratio of the column were carried out. Low biogas flow rate and high MEA concentration could absorb CO₂ effectively. High height to diameter ratio and low biogas flow rate, high concentration could be achieved. The maximum CH₄ concentration could be up to 90-95 % by volume 0.1-0.2 M of MEA. The 0.05 M of MEA solution could not absorb CO₂ effectively.

The characteristic absorption time of 50% CO₂ absorbed (τ) with the related parameters

was formulated in a form of $\tau = 0.60725 \frac{SC^{0.95977} \left(\frac{H}{D}\right)^{0.19723} BC^{1.4457}}{GFR^{0.62927}}$. The absorption

time (t) to get more than 90 % methane could be formulated as

$$t = 3.6638 \times 10^{-6} \frac{SC^{1.2449} \left(\frac{H}{D}\right)^{0.30027} BC^{4.2988}}{GFR^{0.79462}}.$$

For MEA regeneration, the used solution was heated at temperature of 70-98°C, in combination with ultrasonic wave frequency of 20 kHz. The pH value was the indicator of regeneration performance. The regeneration by heating with ultrasonic wave could increase the solution pH close to that by 98°C heating only. With the ultrasonic wave combination the energy consumptions could be reduced around 40.6 and 33.6% for 80 and 90°C heating, respectively compared with those by electrical heating only.

For biomethane adsorption on activated carbon, coal and coconut shell activated carbons were used to study on adsorption of biomethane at 80 and 90% concentration at a pressure range of 0-8 bar and a temperature range of 10-25°C. Langmuir model and D-A model were used to investigate the biomethane adsorption. It could be concluded that the adsorbed biomethane on activated carbon increased when the pressure increased and the temperature decreased. The 80% biomethane was better adsorbed since the activated carbons had higher affinity for CO₂ than that for CH₄.

The Langmuir model was used to evaluate the limiting uptake (q_{max}) of the 80% biomethane adsorption on the coal and the coconut shell activated carbons at the temperature range of 10-25°C. The values were in the ranges of 4.7989-5.0557 and 4.1512 - 4.5186 mmol/g_(AC), respectively. For the 90% biomethane adsorption, they were in the ranges of 2.9829-3.2290 and 2.2618-2.3390 mmol/g_(AC), respectively. The amount of biomethane adsorption and Langmuir's constant increased when the temperature decreased.

The D-A equation for biomethane adsorption was used to consider the structural heterogeneity parameter (n) and the characteristic energy of adsorption (E). It could be concluded that as the structural heterogeneity parameter (n) decreased, the characteristic energy of adsorption (E) was decreased. The structural heterogeneity parameter for coal

tended to be a heterogeneity surface more than that for coconut shell and the values were 1.48 and 1.35, respectively.

The D-A model for predicting biomethane adsorption was developed at the pressure less than 8 bar with the temperature range of 10-25 °C as

80% Biomethane on coal

80% Biomethane on coconut shell

$$\ln(q) = -2.2763 - 0.0001 \times \left(T \ln \frac{6.1351 \left(\frac{T}{213.6} \right)^2}{P} \right)^{1.48}$$

$$\ln(q) = -2.4023 - 0.0002 \times \left(T \ln \frac{6.1351 \left(\frac{T}{213.6} \right)^2}{P} \right)^{1.35}$$

90% Biomethane on coal

90% Biomethane on coconut shell

$$\ln(q) = -2.7249 - 0.0001 \times \left(T \ln \frac{5.2615 \left(\frac{T}{201.46} \right)^2}{P} \right)^{1.48}$$

$$\ln(q) = -3.1602 - 0.0002 \times \left(T \ln \frac{5.2615 \left(\frac{T}{201.46} \right)^2}{P} \right)^{1.35}$$

The isosteric heat of adsorption for 80 and 90% biomethane on two activated carbons were in a range of 5.56-9.76 kJ/mol. The heat of adsorption decreases when the adsorbed amount of biomethane increased. It indicated that the activated carbon surface was close to substantially heterogeneous.

For biomethane desorption, 80% biomethane adsorption at a pressure of 8 bar on activated carbon was desorbed by low temperature heating at 25-55°C. The results could be concluded that the percentage of the discharged biomethane increased when the adsorbent temperature increased. The percentages of desorbed biomethane were in the ranges of 65-78% and 61-74% at 25-55°C for coal and coconut shell, respectively. The amount of biomethane adsorption and desorption in the 2nd and the 3rd cycles were quite close to the initial values.