

**PRODUCTION OF HYDROGEN AND METHANE FROM ALCOHOL
WASTEWATER USING TWO-STAGE UPFLOW ANAEROBIC
SLUDGE BLANKET REACTORS**

Monnipa Wonganu


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
2013


Thesis Title: Production of Hydrogen and Methane from Alcohol
Wastewater using Two-Stage Upflow Anaerobic Sludge
Blanket Reactors
By: Monnipa Wonganu
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej

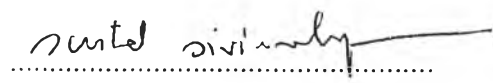
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


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

Thesis Committee:


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


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


.....
(Prof. Suntud Sirianuntapiboon)

ABSTRACT

5471006063: Petrochemical Technology Program

Monnipa Wonganu: Production of Hydrogen and Methane from Alcohol Wastewater using Two-stage Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors

Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej 60 pp.

Keywords: Hydrogen/Methane/ Alcohol Wastewater/ Dark Fermentation/ Two-stage/ Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors

In this study, production of H₂ and CH₄ from alcohol wastewater was investigated using two-stage upflow anaerobic sludge blanket reactors (UASB). For the H₂ production step, the first 4-L UASB was operated at different COD loading rates, pH 5.5 and a recycle ratio of feed-to-effluent from methane-producing stage of 1:1. For the CH₄ production step, a second 24-L UASB unit was fed by the effluent from the first UASB. Both UASBs were operated in mesophilic condition (37°C). To maximize the CH₄ production, the system was operated at a COD loading rate of 48 kg/m³d (based on the first UASB) to provide the gas production rate of 28.53 l/d and 39.56 l/d, respectively. The produced gas contained 64.40% CH₄ and 35.60 %CO₂ and 84.81% CH₄ and 15.19% CO₂ for the first and second UASB, respectively. To maximize the H₂ production, the system was operated at a COD loading rate of 270 kg/ m³d to yield a gas production rate of 9.01 l/d and 16.69 l/d for the first, second UASB, respectively. The produced gas from the first UASB contained 22.15% H₂, 70.48% CO₂ and 7.37% CH₄ while that from the second UASB contained 0% H₂, 49.06% CO₂ and 50.94% CH₄.

บทคัดย่อ

มนต์นิภา วงศ์อนุ : การผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตแอลกอฮอล์โดยระบบถังปฏิกรณ์ยูเอเอสบีแบบสองชั้น (Hydrogen and Methane Production from Alcohol Wastewater using Two-stage Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors) อ. ที่ปรึกษา: ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช 60 หน้า

งานวิจัยนี้ทำการผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตแอลกอฮอล์โดยระบบถังปฏิกรณ์ยูเอเอสบีแบบสองชั้น สำหรับการผลิตไฮโดรเจนถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำวิจัยมีปริมาตร 4 ลิตร น้ำเสียที่ได้จากการผลิตแอลกอฮอล์จะถูกป้อนเข้าถังปฏิกรณ์โดยควบคุมอัตราการป้อนปริมาณสารอินทรีย์ (5, 10, 20, 48, 60, 120, 180 และ 270 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน), ค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบเท่ากับ 5.5 และนำน้ำเสียจากการผลิตมีเทนกลับมาป้อนระบบในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 (น้ำเสียที่เข้ามาใหม่) สำหรับการผลิตมีเทนนั้นถังปฏิกรณ์ที่ใช้มีขนาด 24 ลิตรและใช้น้ำเสียจากถังที่หนึ่งเป็นสารตั้งต้น ปฏิกรณ์ทั้งสองถังจะถูกควบคุมอุณหภูมิที่ 37 องศาเซลเซียส เมื่อระบบป้อนสารอินทรีย์ที่ 48 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันพบว่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่สภาวะเหมาะสมที่สามารถผลิตก๊าซมีเทนได้มากที่สุดโดยปริมาณก๊าซที่ผลิตได้จากถังปฏิกรณ์ที่ 1 และ 2 คือ 28.53 และ 39.56 ลิตรต่อวันตามลำดับและมีองค์ประกอบของก๊าซมีเทน 64.40% และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 35.60% จากถังปฏิกรณ์ทั้งที่ 1 และก๊าซมีเทน 84.81% และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 15.19% จากถังปฏิกรณ์ที่สอง สำหรับสภาวะที่เหมาะสมที่สามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้มากที่สุดนั้นพบว่าอัตราการป้อนของสารอินทรีย์อยู่ที่ 270 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวันโดยปริมาณก๊าซที่ผลิตได้จากถังปฏิกรณ์ที่ 1 และ 2 คือ 9.01 และ 16.69 ลิตรต่อวันตามลำดับและมีองค์ประกอบของก๊าซไฮโดรเจน 22.15 % ก๊าซมีเทน 7.37% และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 22.15% จากถังปฏิกรณ์ทั้งที่ 1 และก๊าซไฮโดรเจน 0% ก๊าซมีเทน 50.94% และ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 49.06% จากถังปฏิกรณ์ที่ 2

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have not been successful without the assistance of the following individuals and organizations. First of all, this thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I would like to express my grateful appreciation to my thesis advisors, Prof. Sumaeth Chavadej, for their support and kindly advice throughout this research work. Special thanks go to Asst. Prof. Pomthong Malakul and Prof. Suntud Sirianuntapaiboon for their valuable suggestions. Moreover, I would like to thank Saphip Lopburi Co., Ltd., Thailand and Thairoil Public Company for kindly providing the seed sludge and alcohol wastewater, and financial support, respectively to this project.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	3
2.1 Background of Hydrogen and Methane	3
2.2 Advantage of Hydrogen and Methane	4
2.3 Hydrogen Production	5
2.4 Methane Production	10
2.5 Anaerobic Fermentation	10
2.5.1 Decomposition of carbonaceous compounds	10
2.6 Common parameter in wastewater	11
2.6.1 Total and Suspended Solid	11
2.6.2 Total Volatile Solid	11
2.6.3 Total Suspended Solid	11
2.6.4 Volatile Suspended Solid	12
2.6.5 BOD and COD	12
2.6.6 Hydraulic Retention Time	12
2.7 Two-Step Hydrogen and Methane Production	12
2.8 Related Works on Hydrogen and Methane Production from Wastewater	14

CHAPTER	PAGE	
III	EXPERIMENTAL	17
	3.1 Materials	17
	3.2 Equipment	17
	3.3 Chemicals	18
	3.4 Methodology	18
	3.4.1 Seed Sludge Preparation	18
	3.4.2 Substrate Preparation	18
	3.4.3 UASB Operation	19
	3.5 Analytical Methods	21
	3.5.1 COD Analysis	21
	3.5.2 Amount of VFA	21
	3.5.3 Composition of VFA	21
	3.5.4 Amount of Produced Gas	22
	3.5.5 Gas Composition	22
	3.5.6 The Microbial Concentration	22
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 Two-stage of Hydrogen and Methane Production	23
	4.2 Gas Production Rate	23
	4.3 Gas Composition	24
	4.4 Hydrogen and Methane Yield	25
	4.5 Specific Hydrogen and Methane Yield	26
	4.6 COD Removal Efficiency	27
	4.7 Microbial Concentration	28
	4.8 Volatile fatty acid (VFA) for Hydrogen and Methane Production	30

CHAPTER		PAGE
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	34
	5.1 Conclusions	34
	5.2 Recommendations	34
	REFERENCES	35
	APPENDICES	37
	Appendix A Calibration Curves	37
	Appendix B Preparation of 5 wt./vol.% NaOH Solution for pH-controlled System	42
	Appendix C Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by Distillation Method	42
	Appendix D Raw Data of Effect of COD Loading Rate on Hydrogen Production	44
	Appendix E Raw Data of Effect of COD Loading Rate on Methane Production	52
	CURRICULUM VITAE	60

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 The advantages of the two-stage system over the one-stage system when treating the same waste or wastewater	13
3.1 Chemical characteristics of the alcohol wastewater	19
3.2 COD loading rate, flow rate for determining the effect of COD loading rate on two-stage UASB system	21
A1 Calibration curve for hydrogen	37
A2 Calibration curve for nitrogen	38
A3 Calibration curve for oxygen	39
A4 Calibration curve methane	40
A5 Calibration curve for carbon dioxide	41
D1 Effect of COD loading rate on hydrogen production at COD loading rate 5 kg/m ³ d	44
D2 Effect of COD loading rate on hydrogen production at COD loading rate 10 kg/m ³ d	45
D3 Effect of COD loading rate on hydrogen production at COD loading rate 20 kg/m ³ d	46
D4 Effect of COD loading rate on hydrogen production at COD loading rate 48 kg/m ³ d	47
D5 Effect of COD loading rate on hydrogen production at COD loading rate 60 kg/m ³ d	48
D6 Effect of COD loading rate on hydrogen production at COD loading rate 120 kg/m ³ d	49
D7 Effect of COD loading rate on hydrogen production at COD loading rate 180 kg/m ³ d	50
D8 Effect of COD loading rate on hydrogen production at COD loading rate 270 kg/m ³ d	51

E1	Effect of COD loading rate on methane production at COD loading rate 5 kg/m ³ d	52
E2	Effect of COD loading rate on methane production at COD loading rate 10 kg/m ³ d	53
E3	Effect of COD loading rate on methane production at COD loading rate 20 kg/m ³ d	54
E4	Effect of COD loading rate on methane production at COD loading rate 48 kg/m ³ d	55
E5	Effect of COD loading rate on methane production at COD loading rate 60 kg/m ³ d	56
E6	Effect of COD loading rate on methane production at COD loading rate 120 kg/m ³ d	57
E7	Effect of COD loading rate on methane production at COD loading rate 180 kg/m ³ d	58
E8	Effect of COD loading rate on methane production at COD loading rate 270 kg/m ³ d	59

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
3.1 Apparatus of UASB setup	17
3.2 Flow diagram of two-stage UASB reactor	20
4.1 Effect of COD loading rate on gas production rate in two-stage UASB	24
4.2 Effect of COD loading rate on gas composition in two-stage UASB	25
4.3 Hydrogen and methane yield versus COD loading rate in two-stage UASB	26
4.4 Specific hydrogen and methane production rate versus COD loading rate in two-stage UASB	27
4.5 COD removal efficiency versus COD loading rate in two-stage UASB	28
4.6 MLVSS and effluent VSS versus COD loading rate in a first UASB	29
4.7 MLVSS and effluent VSS versus COD loading rate in a second UASB	29
4.8 The amount of volatile fatty acid as a function of COD loading rate in a first UASB	30
4.9 The volatile fatty acid concentration as a function of COD loading rate in a first UASB	32
4.10 Total volatile fatty acid (VFA) versus COD loading rate in a second UASB	33
4.11 The volatile fatty acid concentration as a function of COD loading rate in a second UASB	33
A1 The relationship between volume of hydrogen and peak area	37
A2 The relationship between volume of nitrogen and peak area	38
A3 The relationship between volume of oxygen and peak area	39

A4	The relationship between volume of methane and peak area	40
A5	The relationship between volume of carbon dioxide and peak area	41