

**HYDROGEN AND METHANE PRODUCTION FROM BIODIESEL
WASTEWATER BY TWO-STAGE ANAEROBIC SEQUENCING
BATCH REACTOR (ASBR) UNDER MESOPHILIC TEMPERATURE**

Pranee Tangkathitipong

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 Institute Français du Pétrole
2014

128369361

Thesis Title: Hydrogen and Methane Production from Biodiesel Wastewater
by Two-Stage Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR)
under Mesophilic Temperature

By: Pranee Tangkathitipong

Program: Petrochemical Technology

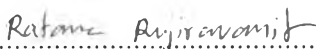
Thesis Advisor: Prof. Sumaeth Chavadej

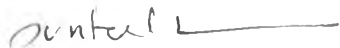
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


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

Thesis Committee:


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Assoc. Prof. Ratana Rujiravanit)


.....
(Prof. Suntud Sirianuntataiboon)

ABSTRACT

5571018063: Petrochemical Technology Program

Pranee Tangkathitipong: Hydrogen and Methane Production from Biodiesel Wastewater by Two-stage Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR) under Mesophilic Temperature.

Thesis Advisor: Prof. Sumaeth Chavadej, 95 pp.

Keywords: Anaerobic sequencing batch reactor/ Dark fermentation/ Glycerine/ Hydrogen/ Methane

Simultaneous production of hydrogen and methane from biodiesel wastewater with added glycerine was investigated by using a two-stage anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) system. A hydrogen reactor (4 L) and methane reactor (24 L) were operated under mesophilic temperature (37 °C) at 6 cycles/d. The pH in the hydrogen bioreactor was controlled at 5.5 while the pH in the methane bioreactor was not controlled. Glycerine was added to the biodiesel wastewater at 3.5 % w/v to obtain a constant feed chemical oxygen demand (COD) of 45 000 mg/l. A recycle ratio of 1:1 was used to minimize the NaOH addition in the hydrogen reactor used for pH adjustment. The two-stage ASBR system was operated at different COD loading rates (33.75 - 84.38 kg/m³d based on the hydrogen ASBR system or 5.63 - 14.06 kg/m³d based on the methane ASBR system). The highest hydrogen production performance, in terms of hydrogen yield (7.8 ml H₂/g COD removed) and specific hydrogen production rate, SHPR (88.9 ml H₂/g MLVSS d), was found at a COD loading rate of 67.50 kg/m³ d. The highest methane production performance, in terms of methane yield (128.4 ml CH₄/g COD removed) and specific methane production rate, SMPR (232.5 ml CH₄/g MLVSS d), was found at a COD loading rate of 11.25 kg/m³ d.

บทคัดย่อ

ปราณี ตังคะจิตติพงษ์ : การผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียไบโอดีเซล โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบเอเอสบีอาร์สองขั้นตอน ภายใต้อุณหภูมิเมโซฟิลิก (Hydrogen and Methane Production from Biodiesel Wastewater by Two-Stage Anaerobic Sequencing Batch Reactor under Mesophilic Temperature) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. สุเมธ ชวเดช 95 หน้า

กระบวนการผลิตไฮโดรเจนและมีเทนจากน้ำเสียไบโอดีเซลถูกศึกษาโดยเติมกลีเซอรินและใช้ถังปฏิกรณ์แบบเอเอสบีอาร์สองขั้นตอนด้วยแบคทีเรียชนิดสภาวะไร้อากาศในการหมักถึงปฏิกรณ์ผลิตไฮโดรเจนขนาด 4 ลิตรและถึงปฏิกรณ์ผลิตมีเทนขนาด 24 ลิตรถูกศึกษาภายใต้อุณหภูมิเมโซฟิลิกและดำเนินการ 6 รอบต่อวันโดยพีเอชในถังไฮโดรเจนถูกควบคุมไว้ที่ 5.5 ในขณะที่ในถังมีเทนไม่ถูกควบคุมพีเอช กลีเซอรินปริมาณ 3.5 %w/v ถูกเติมลงไปในน้ำเสียไบโอดีเซลเพื่อให้ได้ปริมาณ COD ของน้ำเท่ากับ 45 000 มิลลิกรัมต่อลิตรในขณะที่อัตราส่วนของสายเข้าต่อสายรีไซเคิลที่ 1:1 ถูกใช้เพื่อลดปริมาณการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับพีเอชในถังปฏิกรณ์ผลิตไฮโดรเจน ในงานวิจัยนี้ถึงปฏิกรณ์เอเอสบีอาร์แบบสองขั้นตอนถูกดำเนินการที่อัตราป้อนสารอินทรีย์แตกต่างกัน (33.75 - 84.38 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน สำหรับกระบวนการผลิตไฮโดรเจน หรือ 5.63 - 14.06 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน สำหรับกระบวนการผลิตมีเทน) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตไฮโดรเจนคือ 67.50 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน โดยสามารถผลิตผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน 7.8 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัด และ อัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจำเพาะ 88.9 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน นอกจากนี้ในส่วนของอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่เหมาะสมในกระบวนการผลิตมีเทนคือ 11.25 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน โดยสามารถผลิตผลได้ของก๊าซมีเทน 128.4 มิลลิลิตรของก๊าซมีเทนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัด และ อัตราการผลิตก๊าซมีเทนจำเพาะ 232.5 มิลลิลิตรของก๊าซมีเทนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน

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 Bangchak Biofuel Co., Ltd. at Ayudtaya, The Petroleum and Petrochemical College, and National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand.

I would like to express my grateful appreciation to my thesis advisor, Prof. Sumaeth Chavadej for his support and advice throughout this research work. Moreover, I would like to thank The Bangchak Biofuel Co., Ltd. at Ayudtaya and Suksomboon Palm Oil Co., Ltd at Chonburi for kindly providing anaerobic seed sludge and biodiesel wastewater.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	
2.1 Biodiesel Production and Crude Glycerol	3
2.1.1 Feedstock for Biodiesel Production	4
2.1.2 Biodiesel Production Process	4
2.1.3 Reaction of Biodiesel Process	5
2.1.4 Biodiesel Production Methods	5
2.1.5. Glycerol	11
2.2 Foundation and Background of Hydrogen	13
2.2.1 Advantages of Hydrogen	14
2.2.2 Hydrogen Production	16
2.3 Wastewater Treatment	24
2.3.1 Fundamental of Wastewater Treatment	24
2.3.2 Wastewater Treatment Procedure	24
2.3.3 Wastewater Parameters	27
2.3.4 Biological Treatment	29
2.3.5 Anaerobic fermentation	32

CHAPTER	PAGE
III EXPERIMENTAL	47
3.1 Materials	47
3.2 Equipment	48
3.3 Chemicals	49
3.4 Experimental Procedures	49
3.4.1 Mixed Seed Sludge Preparation	49
3.4.2 Biodiesel Wastewater Preparations	49
3.4.3 ASBR Operation and Bioreactor Design	50
3.4.4 Inorganic and Organic Analytical Methods	52
IV RESULTS AND DISCUSSION	56
4.1 Hydrogen Production Performance	56
4.1.1 COD Removal and Gas Production Rate	56
4.1.2 Hydrogen Production Performance	57
4.1.3 Volatile Fatty Acid (VFA) and VFA Composition	60
4.2 Methane Production Performance	62
4.2.1 COD Removal and Gas Production Rate	62
4.2.2 Methane Production Performance	63
4.2.3 Volatile Fatty Acid (VFA) and VFA Composition	65
4.3 Microbial Concentration and Microbial Washout Results	67
4.4 Nitrogen, Phosphorous, and Glycerine Results	68
4.5 Overall Performance	70
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	72
5.1 Conclusions	72
5.2 Recommendations	73
REFERENCES	74

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	79
Appendix A Gas Chromatograph's Calibration Curves	79
Appendix B High Performance Liquid Chromatograph's Calibration Curves	84
Appendix C Preparation of 5 wt./vol.% NaOH Solution for pH Control System	91
Appendix D Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by Distillation Method	92
CURRICULUM VITAE	95

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Comparison between aerobic and anaerobic treatments process	30
2.2	Advantage and disadvantages of anaerobic processes	31
2.3	Comparison of Mesophilic and Thermophilic digesters	35
2.4	Typical organic loading rates for anaerobic suspended growth process at 30 °C	38
3.1	Chemical characteristics of the biodiesel wastewater	47
3.2	Chemical characteristics of the biodiesel wastewater with added 3.5% w/v glycerine	48
3.3	Operation conditions for the ASBR system	51

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Global biodiesel production share of different geographic regions of the world till 2009.	3
2.2	Schematic representation of a general biodiesel production process using tranesterification of vegetable oil and fats.	5
2.3	Equation showing tranesterification of large branched triglyceride molecule to biodiesel and glycerol.	5
2.4	Schematic represent of batch reaction process.	6
2.5	Schematic represent of plug flow reaction system.	7
2.6	Schematic represent of acid catalyzed direct esterification process.	8
2.7	Schematic represent of preparation of soap stock from a high FFA feed.	8
2.8	Schematic represent of fixed-bed, base catalyzed reactor system.	9
2.9	Schematic represent of biox co-solvent process.	10
2.10	Schematic represent of supercritical esterification process.	11
2.11	Structure molecule of glycerol.	11
2.12	Schematic hydrogen production by gasification and pyrolysis.	21
2.13	Flow diagram of wastewater treatment processes.	25
2.14	Overall anaerobic digestion process.	33
2.15	Anaerobic suspended growth processes: (a) complete-mix process and (b) anaerobic contact process.	37
2.16	Anaerobic sequencing batch reactor process (ASBR)	37
2.17	Schematic of the UASB process and some modifications: (a) original process, (b) UASB reactor with sedimentation tank and sludge recycle, and (c) UASB reactor with internal packing for fixed-film attached growth.	39

FIGURE	PAGE
2.18 Schematic of alternative sludge blanket processes: (a) anaerobic baffled reactor (ABR) and (b) anaerobic migrating blanket reactor (AMBR).	40
2.19 Upflow anaerobic attached growth treatment reactors: (a) anaerobic upflow packed-bed reactor, (b) anaerobic expanded-bed reactor, and (c) anaerobic fluidized-bed reactor.	42
2.20 Down flow attached growth anaerobic treatment reactor.	43
2.21 A schematic diagram for bio-hydrogen production from cellulose/starch.	44
3.1 Schematic of two-stage anaerobic sequencing batch reactor (ASBR).	50
3.2 Glass-fiber filter disk and filtration apparatus.	53
4.1 Effects of COD loading rate on COD removal and gas production rate of hydrogen ASBR unit at pH 5.5 and 37 °C.	57
4.2 Effects of COD loading rate on gas composition and hydrogen production rate at pH 5.5 and 37 °C.	58
4.3 Effect of COD loading rate on specific hydrogen production rate at pH 5.5 and 37 °C.	59
4.4 Effect of COD loading rate on hydrogen yield at pH 5.5 and 37 °C.	59
4.5 The COD loading rate versus total VFA, VFA composition, ethanol and 1,3-propanediol concentration at 37 °C and pH 5.5 in hydrogen ASBR unit.	60
4.6 Effects of COD loading rate on COD removal and gas production rate at 37 °C without control pH in methane ASBR unit.	62
4.7 Effects of COD loading rate on gas composition and methane production rate at 37 °C without control pH in methane ASBR unit.	64

FIGURE		PAGE
4.8	Effects of COD loading rate on specific methane production rates at 37 °C without control pH in methane ASBR unit.	64
4.9	Effects of COD loading rate on methane yield at 37 °C without control pH in methane ASBR unit.	65
4.10	The COD loading rate versus total VFA, VFA composition, ethanol and 1,3-propanediol concentration at 37 °C without control pH in methane ASBR unit.	66
4.11	The COD loading rate versus MLSS, MLVSS, TSS, and effluent VSS in hydrogen ASBR unit.	67
4.12	The COD loading rate versus MLSS, MLVSS, TSS, and effluent VSS in methane ASBR unit.	68
4.13	Nitrogen uptake, phosphorous uptake, and glycerine uptake in hydrogen production system as a function of COD loading rate at 37°C and pH 5.5.	69
4.14	Nitrogen uptake, phosphorous uptake, and glycerine uptake in methane ASBR unit as a function of COD loading rate at 37°C without control pH.	69
4.15	Overall performance of two stage ASBR processes.	71