

**HYDROGEN PRODUCTION FROM ETHANOL WASTEWATER BY  
USING UPFLOW ANAEROBIC SLUDGE BLANKET REACTOR**

Narin Limwattanaalert


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  
2011

I 28374654


**Thesis Title:** Hydrogen Production from Ethanol Wastewater by Using  
Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor  
**By:** Narin Limwattanaert  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Prof. Sumaeth Chavadej  
Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong  
Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit

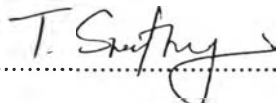
---

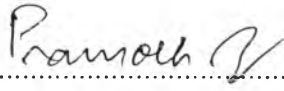
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

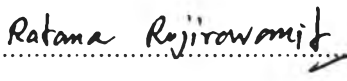
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

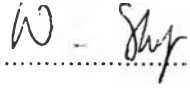
**Thesis Committee:**

  
.....  
(Prof. Sumaeth Chavadej)

  
.....  
(Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong)

  
.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

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

  
.....  
(Assoc. Prof. Wanwisa Skolpap)

## ABSTRACT

5271017063: Petrochemical Technology Program  
Narin Limwattanalert: Hydrogen Production from Ethanol  
Wastewater by Using Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor  
Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof. Thammanoon  
Sreethawong, and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit 66 pp.  
Keywords: Hydrogen/ Ethanol Wastewater/ Dark Fermentation/ Upflow  
Anaerobic Sludge Blanket Reactor

Nowadays, the major energy source of the world is fossil fuels, such as oil coal, and natural gas. The demand of fossil fuels has increased in recent years, so the limited amount of fossil fuels results in their high price. Moreover, the combustion of fossil fuels can cause a global warming effect. Therefore, hydrogen has been increasingly focused. It is an odorless, colorless, tasteless, and non-poisonous gas. In this research, hydrogen production from ethanol wastewater via dark fermentation by using upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors was investigated under mesophilic operation. A wastewater from an ethanol production plant containing chemical oxygen demand (COD) value of 60,000 mg/l was selected as a substrate. Each UASB reactor with a 24-liter liquid holding volume was operated at a temperature of 37 °C and controlled pH of 5.5. The system was operated at different COD loading rates of 10, 15, 20, 25, 30, and 35 kg/m<sup>3</sup> d. The results showed that the optimum COD loading rate was suggested at 30 kg/m<sup>3</sup> d. Under this condition, the acceptably high hydrogen production rate of 13.3 l/d, hydrogen yield of 93.9 ml H<sub>2</sub>/g COD removed, specific hydrogen production rate of 41.4 ml H<sub>2</sub>/g MLVSS d, and COD removal efficiency of 19.7% were achieved.

## บทคัดย่อ

นรินทร์ ลิ้มวัฒนาเลิศ : การผลิตไฮโดรเจนจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตเอทานอล โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบยูเอเอสบี (Hydrogen Production from Ethanol Wastewater by Using an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. สุเมธ ชวเวช ผศ.ดร. ธรรมบุญ ศรีทะวงศ์ และ รศ.ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร 66 หน้า

ในปัจจุบัน พลังงานเชื้อเพลิงซากดึกดำบรรพ์ ได้แก่ น้ำมัน, ถ่านหิน และ ก๊าซธรรมชาติ ถือเป็นพลังงานที่สำคัญของโลก ปริมาณการใช้พลังงานชนิดนี้เพิ่มสูงขึ้นในทุกปี แต่การมีอยู่อย่างจำกัดของเชื้อเพลิงชนิดนี้ส่งผลให้มีราคาเพิ่มสูงขึ้น อีกทั้งการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงชนิดนี้ยังก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก ดังนั้นพลังงานไฮโดรเจนถือเป็นพลังงานทดแทนทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นพลังงานที่สะอาด ปลอดภัย ปราศจากสี และกลิ่น ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการผลิตไฮโดรเจนจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตเอทานอลโดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบยูเอเอสบีด้วยแบคทีเรียชนิดสถานะไร้อากาศในการหมัก น้ำเสียที่มีปริมาณสารอินทรีย์ 60,000 มิลลิกรัมต่อลิตร ถูกป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ขนาดความจุ 24 ลิตร ระบบถูกควบคุมสถานะค่าความเป็นกรดต่าง 5.5 และ อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส การทดลองนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราการป้อนสารอินทรีย์ต่อการผลิตไฮโดรเจน โดยมีการเปลี่ยนแปลงค่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์เริ่มต้นที่ 10, 15, 20, 25, 30 และ 35 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน จากผลการทดลองพบว่าอัตราการป้อนสารอินทรีย์ที่เหมาะสมคือ 30 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตรต่อวัน ซึ่งสามารถผลิตก๊าซไฮโดรเจนได้ 13.3 ลิตรต่อวัน โดยมีผลได้ของก๊าซไฮโดรเจน 93.9 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของสารอินทรีย์ที่ถูกกำจัด, อัตราการผลิตก๊าซไฮโดรเจนจำเพาะ 41.4 มิลลิลิตรของก๊าซไฮโดรเจนต่อกรัมของของแข็งแขวนลอยต่อวัน และ มีประสิทธิภาพการลดค่าซีโอดีในน้ำเสีย 19.7 เปอร์เซ็นต์

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work would have not been successful without the assistance of the following individuals and organizations. First of all, I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand; and by the Sustainable Petroleum and Petrochemicals Research Unit, Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Thailand.

I would like to express my grateful appreciation to my thesis advisors, Prof. Sumaeth Chavadej, Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, and Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, for their support and advice throughout this research work. Special thanks go to Assoc. Prof. Wanwisa Skolpap and Assoc. Prof. Ratana Rujiravanit for their valuable suggestions. Moreover, I would like to thank Sapthip Lopburi Co., Ltd., Thailand and Thailoil Public Company for kindly providing the seed sludge and ethanol wastewater.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgement	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 LITERATURE REVIEW</b>	<b>3</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
3.1 Materials	23
3.2 Equipment	23
3.3 Chemicals	24
3.4 Methodology	24
3.4.1 Seed Sludge Preparation	24
3.4.2 Substrate Preparation	24
3.4.3 UASB Operation	24

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.5 Analytical Methods	26
3.5.1 COD Analysis	26
3.5.2 Amount of VFA	26
3.5.3 Composition of VFA	26
3.5.4 pH Analysis	27
3.5.5 Amount of Produced Gas	27
3.5.6 Gas Composition	27
3.5.7 Total Suspended Solids (TSS) Analysis	27
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>29</b>
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>41</b>
5.1 Conclusions	41
5.2 Recommendations	41
<b>REFERENCES</b>	<b>42</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>46</b>
<b>Appendix A</b> Calibration Curves	46
<b>Appendix B</b> Preparation of 5 wt./vol.% NaOH Solution for pH-controlled System	51
<b>Appendix C</b> Volatile Fatty Acids (VFA) Quantification by Distillation Method	51
<b>Appendix D</b> Raw Data of Effect of COD Loading Rate	54
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>66</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Comparison of aerobic and anaerobic biological wastewater treatments	8
2.2	Energy content per weight of different fuels	16
2.3	Typical organic loading rates for anaerobic suspended growth processes at 30 °C	17
3.1	Chemical characteristics of the ethanol wastewater	23
3.2	Conditions for investigating the effect of COD loading rate on hydrogen production step	26



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Flow diagram of ethanol production process from cassava at Saphip Lopburi Co., Ltd.	4
2.2	Degradation pathways in anaerobic degradation	15
2.3	Anaerobic suspended growth processes (a) complete-mix process, (b) anaerobic contact process, (c) anaerobic sequencing batch reactor process	17
2.4	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	19
2.5	Schematic views of alternative sludge blanket processes: (a) anaerobic baffled reactor (ABR) and (b) anaerobic migrating blanket reactor (AMBR)	20
2.6	Upflow anaerobic attached growth treatment reactors: (a) anaerobic upflow packed-bed reactor, (b) anaerobic expanded-bed reactor, and (c) anaerobic fluidized-bed reactor	21
2.7	Downflow attached growth anaerobic treatment reactor	22
3.1	Flow diagram of UASB reactor	25
3.2	(a) glass-fiber filter disk (b) filtration apparatus.	27
4.1	Effect of COD loading rate on gas production rate	31
4.2	Effect of COD loading rate on gas composition	31
4.3	Effect of COD loading rate on hydrogen production rate	32

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.4	Effect of COD loading rate on hydrogen yield	33
4.5	Effect of COD loading rate on specific hydrogen production rate	34
4.6	Effect of COD loading rate on microbial concentration in terms of MLVSS	35
4.7	Effect of COD loading rate on microbial washout in terms of effluent TSS	35
4.8	Effect of COD loading rate on COD removal	36
4.9	Effect of COD loading rate on total VFA concentration	37
4.10	Effect of COD loading rate on organic acid and alcohol concentration	40