BIOGAS REFORMING IN GLIDING ARC PLASMAS

Chalermrat Akarawitoo

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
2006

ISBN 974-9937-62-7

Thesis Title:	Biogas Reforming in Gliding Arc Plasmas
By:	Chalermrat Akarawitoo
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej
	Prof. Lance L. Lobban

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

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Sumaeth Chavadej .....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

Lance Lobba .....

(Prof. Lance L. Lobban)

.....

(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)

Pramoch R. .....

(Asst. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

490418

ABSTRACT

4771007063: Petrochemical Technology Program
Chalermrat Akarawitoo: Biogas Reforming in Gliding Arc Plasmas
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, and
Prof. Lance L. Lobban, 76 pp. ISBN 974-9937-62-7
Keywords: Gliding arc discharge / Biogas reforming / Hydrogen production

Biogas, which is commonly produced from anaerobic decomposition of organic-containing wastewaters, generally consists of 70% CH_4 and 30% CO_2. It is of interest to use biogas to produce hydrogen. Methane reforming with carbon dioxide using conventional catalytic methods often has two serious drawbacks: high reaction temperatures and catalytic deactivity resulting from coke deposition. In contrast, non-thermal plasma technology is considered to be promising for biogas reforming since it can be operated in ambient conditions. A multi-stage gliding arc discharge system was employed in this study to investigate the effects of feed flow rate, frequency, applied voltage, gap distance, and stage number on CH_4 and CO_2 conversion and product distribution. The results showed that increasing stage number, voltage and gap distance enhanced both CH_4 and CO_2 conversion in contrast with the effects of increasing frequency and feed flow rate. The detected products were H_2, CO, C_2H_2, C_2H_4 and C_2H_6. The optimum conditions for maximum hydrogen production were found at a feed flow rate of 150 cm^3/min, a frequency of 300 Hz, an applied voltage of 17 kV and a gap distance of 0.6 cm. At the minimum energy consumption of 20.6 eV/molecule of reactants converted, the CH_4 and CO_2 conversions were 21.5 and 5.7 %, respectively. In addition, biogas reforming with air was studied by varying air concentration. The best concentration was found at O_2 concentration in air equal to 30% of CH_4 concentration in biogas for CH_4 conversion of 81.4 %, CO_2 conversion of 49.3%, O_2 conversion of 92.4% and power consumption of 12.7 eV/molecule of reactants converted.

บทคัดย่อ

เฉลิมรัฐ อัครวิทู : การเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพในพลาสม่าแบบประกายไฟฟ้าร่อน (Biogas Reforming in Gliding Arc Plasmas) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุเมธ ชวเดช และ ศ. ดร. แลนซ์ แอล ลอบแบน, 76 หน้า ISBN 974-9937-62-7

ก๊าซชีวภาพเกิดจากการย่อยสลายสารอินทรีย์ในน้ำเสียของแบคทีเรียชนิดไม่ใช้ก๊าซออกซิเจน โดยทั่วไปมีองค์ประกอบของก๊าซมีเทน 70 เปอร์เซ็นต์ และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ จึงมีความน่าสนใจในการใช้ก๊าซชีวภาพเพื่อผลิตก๊าซไฮโดรเจน การเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้วิธีเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมมีข้อเสียเปรียบ 2 ข้อ คือ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาสูง และการเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการสะสมของคาร์บอนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้พลาสม่าแบบประกายไฟฟ้าร่อนที่อุณหภูมิต่ำเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพ เนื่องจากสามารถดำเนินการได้ที่สภาวะบรรยากาศ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงใช้พลาสม่าแบบประกายไฟฟ้าร่อน 4 ขั้นตอน เพื่อศึกษาการเปลี่ยนรูปก๊าซชีวภาพ โดยศึกษาผลกระทบของอัตราการไหลเข้าของก๊าซ ความถี่ ความต่างศักย์ไฟฟ้าและระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าต่อประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงก๊าซชีวภาพไปเป็นก๊าซไฮโดรเจน จากศึกษาพบว่าเมื่อจำนวนขั้นตอนของเครื่องปฏิกรณ์ประกายไฟฟ้าร่อน ความต่างศักย์ไฟฟ้าและระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการเปลี่ยนรูปของทั้งก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ซึ่งแตกต่างจากผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการเพิ่มอัตราการไหลเข้าของก๊าซและความถี่ ผลิตภัณฑ์ที่พบได้แก่ ก๊าซไฮโดรเจน ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ ก๊าซอะเซทิลีน ก๊าซเอทิลีนและก๊าซอีเทน ผลการทดลองแสดงประสิทธิภาพสูงสุดของการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ รวมทั้งการเลือกสรรของก๊าซไฮโดรเจนที่อัตราการไหลเข้าของก๊าซ 150 มิลลิลิตรต่อนาที ความถี่ 300 เฮิรตซ์ ความต่างศักย์ไฟฟ้า 17,000 โวลต์ และระยะห่างระหว่างขั้วไฟฟ้า 0.6 เซนติเมตร นอกจากนี้มีการศึกษาการออกซิเดชันบางส่วนของก๊าซชีวภาพโดยใช้อากาศที่สภาวะข้างต้น พบว่าประสิทธิภาพของการเปลี่ยนรูปของก๊าซชีวภาพสูงสุดที่ความเข้มข้นของก๊าซออกซิเจนในอากาศเท่ากับ 30 เปอร์เซ็นต์ของก๊าซมีเทนในก๊าซชีวภาพ โดยให้ค่าการเปลี่ยนรูปของก๊าซมีเทน 81.4 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเปลี่ยนรูปของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 49.3 เปอร์เซ็นต์ ค่าการเปลี่ยนรูปก๊าซออกซิเจน 92.4 เปอร์เซ็นต์ และพลังงานที่ใช้ในระบบประกายไฟฟ้าร่อน 12.7 อิเล็กตรอนโวลต์ต่อโมเลกุลของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนไป

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been successful without the participation of the following individuals and organizations.

I would like to express my gratitude to my thesis advisors, Associate Professor Sumaeth Chavadej and Professor Lance L. Lobban, for all of their useful guidance and assistance throughout the course of my research. Associate Professor Sumaeth Chavadej has not only taught to me about theoretical knowledge but also made me realize that research work is very challenging.

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

It is a pleasure to acknowledge the Thailand Research Fund (TRF-Master Research Grants) for supporting this research work.

I would also like to take this opportunity to thank C.P.O. Poon Arjpru, who gave me a helpful hand about electrical parts. In addition, I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College's staff for their help in many aspects.

I deeply appreciate Ms. Piyaphon Thakonpatthanakun, Ms. Nongnuch Rueangjitt and Mr. Witan Kiatubolpaiboon for their valuable suggestions.

Finally, special thanks are forwarded to my family and my friends for their support on my success.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERARURE SURVEY**	3
	2.1 Physicals and Chemical Properties of Methane	3
	2.2 Gaseous Plasmas for Activating Methane Molecules	4
	2.2.1 Fundamental Properties of Plasma	4
	2.2.2 Generation of Plasma	5
	2.3 Types of Non-Equilibrium Plasmas	7
	2.3.1 Radio Frequency Discharge	7
	2.3.2 Microwave Discharge	7
	2.3.3 Glow Discharge	8
	2.3.4 Corona Discharge	8
	2.3.5 Dielectric-Barrier Discharge	8
	2.3.6 Gliding Arc Discharge	9
	2.4 Related Research Works	10
III	**EXPERIMENTAL**	15
	3.1 Materials	15
	3.1.1 Reactant Gases	15

CHAPTER		PAGE
	3.2 Equipment	15
	3.2.1 Feed Gases Mixing Section	16
	3.2.2 Reaction Section	16
	3.2.2.1 Reactor Unit	16
	3.2.2.2 Power Supply Unit	17
	3.2.3 Analytical Section	18
	3.3 Methodology	18
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	19
	4.1 Effect of Feed Flow Rate	19
	4.2 Effect of Residence Time	24
	4.3 Effect of Frequency	29
	4.4 Effect of Applied Voltage	34
	4.5 Effect of Gap Distance	41
	4.6 Effect of Oxygen	46
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	52
	REFERENCES	54
	APPENDICES	57
	Appendix A Assumptions, Definitions, and Calculations	57
	Appendix B Experimental Data	59
	CURRICULUM VITAE	76

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Average chemical bond energy of some covalent bond	3
2.2	The first ionization potential of some common gases	4
2.3	Collision mechanisms in the plasma	6
3.1	Experimental conditions	18

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Phase of gliding arc phenomena	9
3.1	The schematic diagram of the gliding arc discharge system	15
3.2	Schematic diagram of the reactor	16
3.3	Schematic diagram of the power supply unit	17
4.1	Effect of feed flow rate on CH_4 conversion at different stage numbers of the plasma system	19
4.2	Effect of feed flow rate on CO_2 conversion at different stage numbers of the plasma system	20
4.3	Effect of feed flow rate on H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system	21
4.4	Effect of feed flow rate on CO selectivity at different stage numbers of the plasma system	21
4.5	Effect of feed flow rate on C_2H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system	22
4.6	Effect of feed flow rate on C_2H_4 selectivity at different stage numbers of the plasma system	22
4.7	Effect of feed flow rate on C_2H_6 selectivity at different stage numbers of the plasma system	23
4.8	Effect of feed flow rate on power consumption at different stage numbers of the plasma system	24
4.9	Effect of residence time on CH_4 conversion at different stage numbers of the plasma system	25
4.10	Effect of residence time on CO_2 conversion at different stage numbers of the plasma system	25
4.11	Effect of residence time on H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system	26

FIGURE **PAGE**

4.12 Effect of residence time on CO selectivity at different stage numbers of the plasma system 27

4.13 Effect of residence time on C_2H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 27

4.14 Effect of residence time on C_2H_4 selectivity at different stage numbers of the plasma system 28

4.15 Effect of residence time on C_2H_6 selectivity at different stage numbers of the plasma system 28

4.16 Effect of frequency on CH_4 conversion at different stage numbers of the plasma system 29

4.17 Effect of frequency on CO_2 conversion at different stage numbers of the plasma system 30

4.18 Effect of frequency on current at different stage numbers of the plasma system 30

4.19 Effect of frequency on H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 31

4.20 Effect of frequency on CO selectivity at different stage numbers of the plasma system 32

4.21 Effect of frequency on C_2H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 32

4.22 Effect of frequency on C_2H_4 selectivity at different stage numbers of the plasma system 33

4.23 Effect of frequency on C_2H_6 selectivity at different stage numbers of the plasma system 33

4.24 Effect of frequency on power consumption at different stage numbers of the plasma system 34

4.25 Effect of applied voltage on CH_4 conversion at different stage numbers of the plasma system 35

FIGURE **PAGE**

4.26 Effect of applied voltage on CO_2 conversion at different stage numbers of the plasma system 36

4.27 Effect of applied voltage on current at different stage numbers of the plasma system 36

4.28 Effect of applied voltage on H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 37

4.29 Effect of applied voltage on CO selectivity at different stage numbers of the plasma system 38

4.30 Effect of applied voltage on C_2H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 38

4.31 Effect of applied voltage on C_2H_4 selectivity at different stage numbers of the plasma system 39

4.32 Effect of applied voltage on C_2H_6 selectivity at different stage numbers of the plasma system 39

4.33 Effect of applied voltage on power consumption at different stage numbers of the plasma system 40

4.34 Effect of gap distance on CH_4 conversion at different stage numbers of the plasma system 41

4.35 Effect of gap distance on CO_2 conversion at different stage numbers of the plasma system 42

4.36 Effect of gap distance on H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 43

4.37 Effect of gap distance on CO selectivity at different stage numbers of the plasma system 43

4.38 Effect of gap distance on C_2H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 44

4.39 Effect of gap distance on C_2H_4 selectivity at different stage numbers of the plasma system 44

FIGURE **PAGE**

4.40 Effect of gap distance on C_2H_6 selectivity at different stage numbers of the plasma system 45

4.41 Effect of gap distance on power consumption at different stage numbers of the plasma system 46

4.42 Effect of oxygen on CH_4 conversion at different stage numbers of the plasma system 47

4.43 Effect of oxygen on CO_2 conversion at different stage numbers of the plasma system 47

4.44 Effect of oxygen on $O_2^{\cdot}$ conversion at different stage numbers of the plasma system 48

4.45 Effect of oxygen on H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 49

4.46 Effect of oxygen on CO selectivity at different stage numbers of the plasma system 49

4.47 Effect of oxygen on C_2H_2 selectivity at different stage numbers of the plasma system 50

4.48 Effect of oxygen on C_2H_4 selectivity at different stage numbers of the plasma system 50

4.49 Effect of oxygen on power consumption at different stage numbers of the plasma system 51