

**COMBINED STEAM REFORMING OF CO₂-CONTAINING NATURAL GAS
AND PARTIAL OXIDATION IN A MULTISTAGE GLIDING ARC
DISCHARGE SYSTEM**

Narissara Arthiwet

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
2012

Thesis Title: Combined Steam Reforming of CO₂-Containing Natural Gas with Steam and Partial Oxidation in a Multistage Gliding Arc Discharge System

By: Narissara Arthiwet


Program: Petroleum Technology

Thesis Advisors: Prof. Sumaeth Chavadej

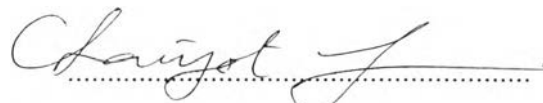
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


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

Thesis Committee:


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Prof. Chaiyot Tangsathitkulchai)

ABSTRACT

5373007063: Petroleum Technology

Narissara Arthiwet: Combined Steam Reforming of CO₂-
Containing Natural Gas and Partial Oxidation in a Multistage
Gliding Arc Discharge System 67 pp.

Thesis Advisors: Prof. Sumath Chavadej.

Keywords: Plasma/ Multistage gliding arc discharge/ Applied voltage/ Input
frequency/ Natural gas/ CO₂ reforming of methane/ Partial
oxidation

When commercially converting methane to synthesis gas, conventional catalytic processes require both high temperature and high pressure, resulting in high energy consumption and catalyst deactivation. Non-thermal plasma is considered a promising alternative technology for synthesis gas production because it can be operated in ambient conditions. In this research, the effect of stage number of multistage gliding arc discharge system on the process performance of combined steam reforming and partial oxidation of simulated natural gas was investigated. The simulated natural gas contained 70% methane, 5% ethane, 5% propane and 20% carbon dioxide. The experiments were carried out to investigate reactant conversions, product selectivities and yields, and power consumption by varying either residence time or stage number of plasma reactors, feed flow rate, hydrocarbons (HCs)/O₂ feed molar ratio and input voltage. An increase in stage number from 1 to 3 stages at a constant feed flow rate enhanced the reactant conversions, and H₂ yield with a reduction of energy consumption. The lowest energy consumption of 3.49×10^{-17} Ws per molecule of reactants converted or 2.04×10^{-17} Ws per molecule of hydrogen produced was obtained from 3 stages of plasma reactors at a residence time and feed flow rate of 4.11 s and 100 cm³/min, respectively.

บทคัดย่อ

นริสรา อาทิวะช : การรวมกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำของก๊าซธรรมชาติที่มีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นองค์ประกอบและการออกซิเดชันบางส่วนภายใต้ระบบพลาสมาประกายไฟฟ้าร้อนแบบหลายขั้นตอน (Combined Steam Reforming of CO₂-Containing Natural Gas and Partial Oxidation in a Multistage Gliding Arc Discharge System.) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สุเมธ ชวเดช 67 หน้า

ในทางการค้าการเปลี่ยนรูปก๊าซมีเทนให้เป็นก๊าซสังเคราะห์จะใช้กระบวนการแบบดั้งเดิมที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้น เป็นกระบวนการที่ต้องใช้ความร้อนและความดันสูง ส่งผลให้การใช้พลังงานไฟฟ้าสูงและเกิดการเสื่อมของตัวเร่งปฏิกิริยาเร็วขึ้น ระบบพลาสมาที่ไม่ใช้ความร้อนถือเป็นเทคโนโลยีทางเลือกสำหรับการผลิตก๊าซสังเคราะห์ เพราะระบบนี้สามารถปฏิบัติได้ได้สภาวะบรรยากาศ ในงานวิจัยนี้ ระบบพลาสมาประกายไฟฟ้าร้อนแบบหลายขั้นตอนได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษาผลกระทบของจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ต่อการเกิดปฏิกิริยาของระบบการรวมกระบวนการเปลี่ยนรูปด้วยไอน้ำและการออกซิเดชันบางส่วนของก๊าซธรรมชาติจำลอง โดยที่ก๊าซธรรมชาติจำลองประกอบด้วย ก๊าซมีเทน 70%, ก๊าซอีเทน 5%, ก๊าซโพรเพน 5%, และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 20% ในงานวิจัยนี้ได้ดำเนินการเพื่อทำการศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น, การเลือกเกิดของผลิตภัณฑ์, ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์, และกำลังไฟฟ้าที่ใช้ โดยการเปลี่ยนค่าเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งสามารถควบคุมจากจำนวนเครื่องปฏิกรณ์และอัตราการไหลของสารตั้งต้น, ค่าอัตราส่วนระหว่างไฮโดรคาร์บอนต่อออกซิเจน, และค่าความต่างศักย์ เมื่อเพิ่มจำนวนเครื่องปฏิกรณ์จาก 1 เครื่อง ไปเป็น 3 เครื่อง สำหรับระบบที่มีการควบคุมอัตราการไหลให้มีค่าคงที่ซึ่งช่วยปรับปรุงค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น, ค่าผลได้ของผลิตภัณฑ์ รวมทั้งการลดลงของพลังงานไฟฟ้าที่ใช้ด้วย พลังงานที่ใช้ต่ำที่สุดคือ 3.49×10^{-17} วัตต์วินาทีต่อโมเลกุลของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไป และ 2.04×10^{-17} วัตต์วินาทีต่อโมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจนที่ผลิตได้ ซึ่งได้รับค่านี้อาจจากการทดลองที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 3 เครื่อง สำหรับระบบนี้ควบคุมเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ 4.11 วินาที และอัตราการไหล 100 ลูกบาศก์เมตรต่อนาที

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work would have never been possible without the assistance of the following persons and organizations:

First of all, I would like to express my deepest gratefulness and appreciation to Prof. Sumaeth Chavadej and Asst. Prof. Thammanoon Sreethawong, for all of their excellent guidance, useful recommendations, creative comments, intensive attention, and encouragement throughout the course of my work. They have not only taught me about the theoretical knowledge but also made me realize in myself that this research is very challenging. As well, they taught me in the better way of working life and working style.

I also would like to thank my present and former teacher from whom I learned a great deal about the knowledge in chemical engineering and petroleum technology.

I would like to express my sincere thank to the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand for providing the financial support for this thesis work.

I deeply appreciate C.P.O. Poon Arjpru, who assisted me to repair the experimental instrument and electrical parts. I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College's staffs for their help in many aspects.

Special thanks go to Ms. Krittiya Pornmai and Mr. Atthaphol Jindanin for their valuable suggestions throughout this research work. I am also deeply indebted to Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Prof. Chaiyot Tangsathitkulchai for their kind advice and for being the thesis committee.

Finally, extreme appreciation is forwarded to my family and my friends for all their supports, understanding, constant encouragement, and cheerfulness during my studies and research work.

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	4
2.1 Natural Gas	4
2.2 Physical and Chemical Properties of Methane	4
2.3 Gaseous Plasma for Activating Methane Molecules	6
2.3.1 Fundamental Properties of Plasma	6
2.3.2 Generation of Plasma	7
2.4 Types of Non-Equilibrium Plasma	9
2.4.1 Glow Discharge	9
2.4.2 Corona Discharge	9
2.4.3 Radio Frequency Discharge (RF discharge)	10
2.4.4 Microwave Discharge	10
2.4.5 Dielectric Barrier Discharge	10
2.4.6 Gliding Arc Discharge	11
2.5 Related Research Works	12
III EXPERIMENTAL	22
3.1 Materials	22
3.2 Experiment Setup	22

CHAPTER	PAGE
3.2.1 Feed Gases Mixing Section	
3.2.1.1 Gas Mixing Section	23
3.2.1.2 Steam Generation Section	23
3.2.2 Reactor Section	23
3.2.3 Power Supply Section	24
3.2.4 Analytical Section	25
3.3 Reaction Performance Evaluation	25
3.4 Studied Conditions	27
IV RESULTS AND DISCUSSION	29
4.1 The Effect of Stage Number of Plasma Reactors	30
4.1.1 Effect on Reactant Conversions and Product Yields	31
4.1.1.1 Constant Total Feed Flow Rate	34
4.1.1.2 Constant Residence Time	35
4.1.2 Effect on Product Selectivities and Product Molar Ratios	37
4.1.2.1 Constant Total Feed Flow Rate	37
4.1.2.2 Constant Residence Time	37
4.1.3 Effect on Power Consumptions and Coke Formation	39
4.1.3.1 Constant Total Feed Flow Rate	39
4.1.3.2 Constant Residence Time	39
4.2 The Effect of Hydrocarbons (HCs)/O ₂ Feed Molar Ratio	40
4.2.1 Effect on Reactant Conversions and Product Yields	41
4.2.2 Effect on Product Selectivities and Product Molar Ratios	43

TABLE	PAGE
4.2.3 Effect on Power Consumptions and Coke Formation	44
4.3 Effect of Input Voltage	45
4.3.1 Effect on Reactant Conversions and Product Yields	46
4.3.2 Effect on Product Selectivities and Product Molar Ratios	47
4.3.3 Effect on Power Consumptions and Coke Formation	49
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	51
5.1 Conclusions	51
5.2 Recommendation	51
REFERENCES	52
APPENDICES	56
Appendix A Experimental Data of Effect of Stage Number of Plasma Reactors	56
Appendix B Experimental Data of Effect of HCs/O ₂ Feed Molar Ratio	61
Appendix C Experimental Data of Effect of Input Voltage	64
CURRICULUM VITAE	67

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Average chemical bond energy of some covalent bonds	5
2.2	The first ionization potential of some common gases	6
2.3	Collision mechanisms in the plasma	8

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Phase of gliding arc phenomena: (A) reagent gas break-down; (B) equilibrium heating phase, and (C) non-equilibrium reaction phase	11
3.1 The schematic of the multistage gliding arc discharge system	17
3.2 Schematic of the gliding arc reactor	18
3.3 Schematic diagram of the power supply unit	19
4.1 Effect of stage number of plasma reactors on reactant conversions and product yields for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (a) at a constant total feed flow rate of 100 cm ³ /min and (b) at a constant residence time of 4.11 s (steam content, 10 mol%; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	36
4.2 Effect of stage number of plasma reactors on concentrations of outlet gas for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (a) at a constant total feed flow rate of 100 cm ³ /min and (b) at a constant residence time of 4.11 s (steam content, 10 mol%; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	36
4.3 Effect of stage number of plasma reactors on product selectivities for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (a) at a constant total feed flow rate of 100 cm ³ /min and (b) at a constant residence time of 4.11 s (steam content, 10 mol%; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	38

FIGURE	PAGE
4.4 Effect of stage number of plasma reactors on product molar ratios for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (a) at a constant total feed flow rate of 100 cm ³ /min and (b) at a constant residence time of 4.11 s (steam content, 10 mol%; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	38
4.5 Effect of stage number of plasma reactors on power consumptions and coke formation for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (a) at a constant total feed flow rate of 100 cm ³ /min and (b) at a constant residence time of 4.11 s (steam content, 10 mol%; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	40
4.6 Effect of HCs/O ₂ feed molar ratio on reactant conversions and product yields for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	42
4.7 Effect of HCs/O ₂ feed molar ratio on concentrations of outlet gas for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	42

FIGURE	PAGE
4.8 Effect of HCs/O ₂ feed molar ratio on product selectivities for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	43
4.9 Effect of HCs/O ₂ feed molar ratio on product molar ratios for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	44
4.10 Effect of HCs/O ₂ feed molar ratio on power consumptions and coke formation for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input voltage, 14.5 kV; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	45
4.11 Effect of input voltage on reactant conversions and product yields for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; HCs/O ₂ feed molar ratio of 2/1; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	47

FIGURE	PAGE
4.12 Effect of input voltage on concentrations of outlet gas for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; HCs/O ₂ feed molar ratio of 2/1; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	47
4.13 Effect of input voltage on product selectivities for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; HCs/O ₂ feed molar ratio of 2/1; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	48
4.14 Effect of input voltage on product molar ratios for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; HCs/O ₂ feed molar ratio of 2/1; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	49
4.15 Effect of input voltage on power consumptions and coke formation for the combined steam reforming and partial oxidation of natural gas (3 stages of plasma reactors; steam content, 10 mol%; HCs/O ₂ feed molar ratio of 2/1; total feed flow rate, 100 cm ³ /min; input frequency, 300 Hz; and electrode gap distance, 6 mm)	50