

Diss. ETH Nr. 17302

OXYGEN TRANSFER MATERIALS WITH CATALYTIC PROPERTIES FOR  
BIOMASS GASIFICATION

A dissertation submitted to  
ETH ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by  
JURAJ PECHO  
Ing. Chemical Engineering,  
Slovak Technical University  
Born 06.06.1977  
Citizen of Slovakia

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner  
Prof. Dr. Ludwig Gauckler, co-examiner  
Dr. Serge Biollaz, co-examiner

2007

## Summary

By application of olivine as bed material in a biomass gasifier such as the FICFB type (Fast Internal Circulating Fluidised Bed) in Güssing/Austria, an improvement of the gasification process was observed. Reduction of tars was measured and oxygen increase in the process was calculated. However, it took a while before these properties became clear. Aim of the project was to elucidate the mechanism with which olivine influences the system and to find a new material with improved properties for the gasification process. There were some factors which had to be taken into account e.g. amount of free lattice oxygen, reaction enthalpy, selectivity, mechanical and chemical stability, costs, desulphurisation and decarbonisation.

Several studies have shown that natural olivine ( $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ) lowers tar formation in fluidized bed gasification of biomass. According to most authors, the phenomenon is related to the presence of iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) which is e.g. formed during the calcination of olivine in air. To elucidate the role of the iron oxide, synthetic olivine with a molar ratio of Fe:Mg equal to unity has been exposed to gases that contained either wet methane or wet toluene as the only carbon source in a thermobalance interfaced to on-line gas analysis. The results provide strong evidence that the conversion of the carbon species is dominated by the stoichiometric reaction of binary iron oxide with hydrocarbons in the beginning of the reaction while catalytic reactions such as steam reforming contribute little to the observed tar reduction. This reaction path straightforwardly explains the influence of the olivine's origin or the pre-treatment on its chemical reactivity as it was reported by the various authors.

To improve the catalytic properties and oxygen capacity of bed materials, we put our focus on perovskite type oxides  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  and

$\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ . Equilibrium experiments show, that increasing amounts of strontium and manganese in  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  samples increase the maximal oxygen deficiency, but decrease the chemical stability of these samples, leading to irreversible decomposition of  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$  under very low  $p(\text{O}_2)$ . Chemical reactivity experiments give clear trends concerning the chemical activity and the oxygen availability.  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  and  $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  exhibit the best properties of all tested perovskite oxides. They have good catalytic properties towards toluene conversion and high amount of available oxygen, which can be used for the oxidation of hydrocarbons.

To see the influence of more realistic conditions on the reactive bed materials tests under sulphur free and  $\text{H}_2\text{S}$  enriched conditions in a micro-scale fluidised bed reactor were undertaken. In the experiments, the bed materials natural olivine ( $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ), perovskite-type oxides ( $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  and  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ),  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$  and a natural calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), were examined under realistic redox-cycling conditions to study their oxygen capacity and release, their catalytic activity towards toluene reforming as well as their mechanical and chemical stability.

It was found that the synthesised materials outperform the natural materials as reactive bed materials for the FICFB process under sulphur-free atmosphere.  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ , has better catalytic properties, perovskites show a higher oxygen storage capacity. However, in the presence of  $\text{H}_2\text{S}$ , the perovskites loose their oxygen capacity, while calcite can form a sulphide/sulphate cycle which allows for significant oxygen capacity. Additionally, the catalytic activity goes up. Therefore, under real world conditions, the two natural materials, calcite and to lower extent olivine, have clear advantages with respect to price, catalytic activity and oxygen capacity.

## Zusammenfassung

Bei dem Einsatz von Olivin als Bettmaterial eines Biomassevergasers in Güssing/Österreich, der nach dem FICFB-Prinzip arbeitet (Fast Internal Circulating Fluidised Bed), wurde eine Verbesserung des Vergasungsprozesses festgestellt. Neben einer verringerten Teerproduktion wurde ein Sauerstoffüberschuss in der Vergasungszone gemessen bzw. aus der Elementen-Bilanz errechnet. Dies war der Startpunkt dieses Projektes. Ziel des Projektes war es, den Wirk-Mechanismus des Olivin im Vergasungsprozess zu erklären und ein alternatives Bettmaterial mit verbesserten Eigenschaften zu entwickeln. Hierzu waren mehrere Faktoren zu betrachten, etwa die Menge des verfügbaren Gittersauerstoffes, der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs im Festkörper, die Reaktionsenthalpie des Materials, seine katalytische Aktivität, Selektivität bezüglich der Teer-Dampfreformierung, seine mechanische und chemische Stabilität, die Kosten für die Materialherstellung, die Resistenz gegen Schwefel und Kohlendioxid usw.

Verschiedene Forschungsgruppen haben gezeigt, dass der Einsatz von natürlichem Olivin ( $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ) in der Vergasung von Biomasse zur Teer-Reduktion beitragen kann. Diese Eigenschaft haben die meisten Autoren auf Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) zurückgeführt, welches während der Kalzinierung an der Luft entsteht. Um zu verstehen, welchen Einfluss Eisenoxid hat, wurde in dieser Arbeit synthetisches Olivin mit einem Mol-Verhältnis zwischen Fe und Mg von eins hergestellt. Dieses Material wurde dann in einem thermogravimetrischen Analysator einem feuchten, Methan- bzw. Toluol-haltigen Gasstrom ausgesetzt. Die Resultate zeigen, dass das Olivin zu binärem Eisen- und Magnesiumoxid zerfällt und die Kohlenstoffmoleküle in erster Linie mit dem binären Oxid reagieren. Diese Reaktion läuft am Anfang des Versuchs ab und endet mit der

Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{FeO}$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Die katalytischen Reaktionen, wie etwa die Dampfreformierung haben nur einen kleinen Anteil am Teerabbau. Die katalytischen Reaktionen laufen während der gesamten Versuchszeit ab, können aber erst nach vollständiger Abgabe des Sauerstoffs in der ersten Phase gut beobachtet werden. Diese Resultate bestätigen, dass die Kalzinierung einen Einfluss auf die Reaktivität des Olivins hat.

Nach der Aufklärung des Wirkmechanismus des Olivins wurden die Aktivitäten auf die Verbesserung der Sauerstoffkapazität und der katalytischen Eigenschaften des Materials konzentriert. Der Fokus lag dabei auf Oxiden mit Perovskit-Struktur wie  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  und  $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ . Gleichgewichtsmessungen haben gezeigt, dass mit steigenden Konzentrationen von Mangan und Strontium in  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_3$  die Sauerstoff-Kapazität erhöht wird, während steigende Mangan-Konzentrationen zum Zerfall der chemischen Struktur von  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$  bei sehr tiefen Sauerstoff-Partialdrücken  $p(\text{O}_2)$  führen. Anhand von Experimenten zur Bestimmung der chemischen Reaktivität wurden die beiden besten Materialien ( $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$  and  $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ ) zur weiteren Untersuchung ausgewählt. Diese weisen eine optimale Kombination von katalytischer Aktivität und verfügbarem Gittersauerstoff auf.

Um realistische Bedingungen in den Versuchen zu simulieren, wurde ein Mikro-Wirbelschichtreaktor gebaut. Alle Experimente wurden einmal in Schwefelfreier und einmal in mit Schwefelwasserstoff versetzter Atmosphäre durchgeführt. Neben natürlichem Olivin ( $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ) und den beiden Perovskiten ( $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  und  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ ) wurden auch  $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$  und natürliches Kalzit ( $\text{CaCO}_3$ ) eingesetzt. Hierbei wurden sowohl die Sauerstoffkapazität und die katalytische Aktivität als auch die chemische und mechanische Stabilität untersucht.

Die Resultate haben gezeigt, dass die synthetischen Materialien in schwefelfreien Gas bessere Eigenschaften als natürliche Minerale haben.  $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$  weist die beste katalytische Aktivität auf. Perovskite haben eine tiefere Aktivität, aber die Sauerstoffkapazität ist viel höher.

In schwefelhaltiger Atmosphäre jedoch verlieren die Perovskite einen Teil ihrer Eigenschaften, während sich beim natürlichen Kalzit ein Sulfid/Sulfat-Zyklus bildet, durch den erhebliche Mengen an Sauerstoff zwischen der Vergasungs- und

der Verbrennungszone transportiert werden können. Gleichzeitig wird die katalytische Aktivität erhöht.

Unter realistischen Bedingungen haben daher die natürlichen Substanzen, vor allem das Kalzit und in zweiter Linie der Olivin, gegenüber den synthetisierten Materialien einen deutlichen Vorteil bezüglich Kosten, katalytischer Aktivität und Sauerstoffkapazität.