



Doctoral Thesis

## **Catalytic hydrothermal gasification of biomass salt recovery and continuous gasification of glycerol solutions**

**Author(s):**

Schubert, Martin

**Publication Date:**

2010

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006212308> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 19039

**CATALYTIC HYDROTHERMAL GASIFICATION  
OF BIOMASS – SALT RECOVERY AND  
CONTINUOUS GASIFICATION OF GLYCEROL  
SOLUTIONS**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MARTIN SCHUBERT

Dipl.-Chem., TU Dresden

born 01.08.1981

citizen of  
Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner  
Prof. Dr. M. Mazzotti, co-examiner  
Dr. F. Vogel, co-examiner

2010

## Zusammenfassung

Energie aus Biomasse ist CO<sub>2</sub>-neutral und erneuerbar. Während Holz bereits durch konventionelle thermische Verfahren energetisch genutzt wird, stellen Hofdünger, Gülle und Klärschlamm ein nahezu ungenutztes Energiepotenzial dar. Übliche Gasphasenverfahren liefern für diese nassen Biomassen (Wassergehalt > 80%) einen zu tiefen Wirkungsgrad, die Vergärung ist mit unvollständigen Umsätzen und sehr grossen Verweilzeiten verbunden. Als Alternative bietet sich die hydrothermale Vergasung an: Das in der Biomasse enthaltene Wasser dient dabei als Reaktionsmedium, das unter hohem Druck um 30 MPa und bei Temperaturen um 400°C als überkritisches Fluid vorliegt und apolare Eigenschaften besitzt. So können bei konventionellen Verfahren problematische Teer-Vorläufersubstanzen (z. B. Phenole) gelöst und katalytisch vergast werden. Die in der Biomasse enthaltenen Nährsalze (Gülle: ca. 20 Ma.-% der Trockenmasse) können aufgrund der stark reduzierten Löslichkeit in überkritischem Wasser abgeschieden und für Düngezwecke weiterverwendet werden. Die diskontinuierliche Vergasung von Modell- sowie echter Biomasse (z.B. Holz, Gülle oder Algen) zu Methan (synthetischem Naturgas, SNG) wurde bereits erfolgreich in Vorgängerprojekten und aktuellen Arbeiten unserer Gruppe demonstriert. Am Paul Scherrer Institut wurde zudem ein Prozess für die kontinuierliche, hydrothermale Vergasung nasser Biomasse für die Methanerzeugung mit simultaner Salzabscheidung vor dem katalytischen Reaktor entwickelt. Auf diese Weise kann die Fracht potenzieller Katalysatorgifte, wie schwefelhaltige Salze, vor dem Reaktor signifikant verringert und die Katalysatorstandzeit verlängert werden. Ziel des Projekts war es, die prinzipielle technische Durchführbarkeit des am PSI entwickelten hydrothermalen Vergasungsprozesses im Labormassstab zu demonstrieren.

Aufgrund der Wichtigkeit der kontinuierlichen Salzabscheidung und -rückgewinnung und des Fehlens entsprechender Literaturdaten lag ein besonderer Fokus dieser Arbeit auf der Untersuchung der kontinuierlichen Salzabtrennung und -rückgewinnung aus überkritischem Wasser. Für 17 biomasserelevante Salze (NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

und 7 Salzmischungen ( $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ ) wurde deren Abscheideverhalten untersucht. Zielstellung war dabei, ein stabiles Arbeitsfeld für die Salzabscheidung zu bestimmen, in dem die Salze mit der bestmöglichen Effizienz aus dem überkritischen Wasser abgetrennt und zurückgewonnen werden können.

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich die verschiedenen Salze in zwei Kategorien, sogenannte Typ-1-Salze und Typ-2-Salze, einteilen lassen. Mischungen aus Wasser und einem Typ-1-Salz, z. B.  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , bilden unter überkritischen Bedingungen eine an Salz stark verarmte Dampfphase und eine mit Salz gesättigte Flüssigphase. Mischungen aus Wasser und einem Typ-2-Salz, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bilden dagegen eine überkritische Fluidphase sowie eine feste Salzphase. Beide Salzkategorien haben jedoch gemeinsam, dass in verdünnten Lösungen die Löslichkeit der jeweiligen Salze in der Nähe des (pseudo-)kritischen Punktes von Wasser sehr stark reduziert wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden Experimente mit binären (ein Salz gelöst in Wasser) und ternären (eine Mischung von zwei Salzen gelöst in Wasser) Wasser-Salz-Gemischen in einer kontinuierlichen Laboranlage bei  $30 \pm 0.5$  MPa durchgeführt. In der Regel wurde dabei die Fluidtemperatur im Salzabscheider von unterkritischen bis hin zu deutlich überkritischen Temperaturen variiert.

Während Typ-1-Salze in hohen Ausbeuten (bis zu 94 % für unser spezielles Salzabscheiderdesign) kontinuierlich aus überkritischem Wasser abgeschieden *und* als eine stark konzentrierte Sole ausgeschleust werden konnten, trat für die Typ-2-Salze zwar eine Abscheidung aber keine kontinuierliche Ausschleusung auf. Type-2-Salze fallen unter diesen Bedingungen als Feststoffe an heißen Oberflächen der Anlage aus und führen zu Verstopfungen. Dies ist mit dem aus der Literatur bekannten Phasenverhalten zu erklären.

Die Salzabtrennung und -rückgewinnung aus überkritischem Wasser ist kein rein physikalischer Vorgang, sondern ist auch von chemischen Reaktionen, z.B. Hydrolyse-, Kondensations- und Zersetzungsreaktionen, beeinflusst. Dies ist beispielsweise bei der Rückgewinnung von Ammoniumsalzen entscheidend. Unter den vorherrschenden Bedingungen zersetzen sich die Ammoniumsalze in

gasförmiges Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , und die entsprechende Säure des Anions. Dadurch kommt es zum Verlust von Ammonium, ein wichtiger Bestandteil von Nährsalzen, in die Gasphase. Nitratsalze wirken andererseits unter überkritischen Bedingungen stark oxidierend auf die Organik der Biomasse oder den Kohlenstoffträger, was zum Verlust des Nitrats als gasförmigen Stickstoff,  $\text{N}_2$ , und gegebenenfalls zur Zerstörung des Katalysatorträgermaterials führen kann.

Da reelle Biomasse eine Vielzahl von Salzen enthält, wurden ebenfalls Versuche mit verschiedenen ternären Wasser-Salzmischungen (zwei Salze gelöst in Wasser) der Kombinationen Typ-1 – Typ-1, Typ-1 – Typ-2 sowie Typ-2 – Typ-2 durchgeführt. Bei solchen Mischungen wird das Abscheideverhalten durch die Möglichkeit der Permutation der Ionen in der jeweiligen Mischung stark beeinflusst. So konnte sich etwa in einer Lösung der beiden Typ-2-Salze  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  –  $\text{K}_2\text{SO}_4$  eine Salzmischung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Typ-1 – Typ-2) in der Nähe des pseudokritischen Punktes bilden. Dies führte zu teilweise unerwartetem Abscheideverhalten oder auch zur präferentiellen Abscheidung eines Salzes. Selbst bestimmte Mischungen von zwei Typ-2-Salzen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), bei denen sich durch Permutation der Ionen keine Typ-1 – Typ-2 Mischung bilden kann, lassen sich unter bestimmten Bedingungen abscheiden und als konzentrierte Solen zurückgewinnen.

Obwohl das Phasenverhalten der Salzlösungen im überkritischen Bereich einen entscheidenden Einfluss auf die Abscheidung hat, konnte noch nicht geklärt werden, ob sich das Abscheidungsverhalten eines Salzes oder einer Salzmischung allein mit dem Phasenverhalten erklären lässt.

Ein zweiter Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Untersuchung der kontinuierlichen Vergasung mit simultaner Salzabscheidung. Dabei dienten wässrige Lösungen von 20 Ma.% Glycerol mit und ohne Zusatz von  $\text{K}_3\text{PO}_4$  als Modellbiomasse. Dabei sollte der Einfluss des Glycerols und dessen hydrothormaler Abbauprodukte auf die Salzabscheidung sowie der Einfluss von unvollständig abgetrenntem Salz auf die katalytische Vergasung untersucht werden.

Glycerol kann effizient zu einem methanreichen Gas umgewandelt werden, dessen Zusammensetzung dem chemischen Gleichgewicht entspricht. Für alle Versuche wurden vollständige Stoffbilanzen hinsichtlich des Kohlenstoffs sowie der Ionen des zugesetzten Salzes,  $K_3PO_4$ , erstellt.

Anhand dieser Versuche konnte erstmalig die kontinuierliche Vergasung zu einem methanreichen Gas mit der simultanen Abscheidung und Rückgewinnung der Salze aus der Reaktionsmischung erfolgreich gezeigt werden.

Es wurde erkannt, dass in Gegenwart von Glycerol bzw. dessen hydrothermalen Abbauprodukte eine höhere Temperatur notwendig ist, um eine effektive Salzabtrennung zu gewährleisten. Während bei einer Salzabscheider-solltemperatur von 430 °C bei einem Druck von 30 MPa bereits ca. 66 % des Salzes einer Lösung von 0.05 mol/kg  $K_3PO_4$  in Wasser als konzentrierte Sole zurückgewonnen werden konnte, wurde bei gleichen Bedingungen keine Salzaufkonzentrierung in der Sole bei einer Lösung von 20 Ma.% Glycerol mit 0.05 mol/kg  $K_3PO_4$  beobachtet. Bei höherer Salzabscheidertemperatur (470 °C) war allerdings kein Unterschied zwischen der Salzabscheidungseffizienz aus wässriger Lösung oder aus wässriger, glycerolhaltiger Lösung feststellbar. Dies wurde durch die zunehmende, salzkatalysierte Vergasung des Glycerols oder dessen Abbauprodukte bei höherer Temperatur und der damit einhergehenden Dichtereduktion erklärt.

Die Gegenwart von Kaliumphosphat im Reaktor führte bei der Vergasung zu einer Änderung der Produktgaszusammensetzung in Richtung höherer ( $C_2$ - $C_4$ ) Kohlenwasserstoffe und weniger Methan. Dies ist jedoch nicht auf eine Katalysatorvergiftung zurückzuführen, da dieser Effekt reversibel ist, wie Kontrollversuche ohne Salzzusatz zeigten.

Den Abschluss dieser Versuchskampagne bildete ein Kurzzeitvergasungsversuch (ca. 6 h) von Rohglycerol, ein Koppelprodukt der Biodieselherstellung, als ein reelles Substrat.

Das Rohglycerol konnte nicht vollständig vergast werden. Die im Rohglycerol enthaltenen langkettigen Fettsäuren erwiesen sich als recht stabil und schwer vergasbar unter diesen Bedingungen (ca. 400 °C und 30 MPa im Reaktor). Die

Fettsäuren wurden am Katalysator decarboxyliert, die Verweilzeit im Reaktor war jedoch offenbar zu kurz, um die resultierenden langkettigen Alkane zu vergasen. Zudem konnten die im Rohglycerol enthaltenen Salze nicht abgetrennt werden, was wahrscheinlich auf die Gegenwart der komplexen Mischung organischer Substanzen (Abbauprodukte des Glycerols sowie der freien Fettsäuren) zurückzuführen ist.

Während der Vergasung des Rohglycerols wurde eine fortschreitende Katalysatordeaktivierung beobachtet. Jedoch konnte dessen Ursache selbst nach einer umfassenden Katalysatorcharakterisierung (mittels N<sub>2</sub>-Physisorption, H<sub>2</sub>-Chemisorption, XPS, SEM / EDX, HAADF-STEM, ERDA und RBS) bisher noch nicht vollständig geklärt werden.

## Abstract

Energy from biomass is sustainable and CO<sub>2</sub> neutral. While wood is already being converted to energy by conventional thermal methods (gasification and subsequent methanation), the energy potential of other types of biomass such as liquid manure or sewage sludge is only poorly exploited nowadays. Due to the high water content (> 80 wt.%) of these wet types of biomass, conventional gas-phase processes suffer from low efficiencies. Anaerobic digestion, on the other hand, does not lead to full conversion of the biomass and exhibits long residence times. An alternative would be the hydrothermal gasification. The water contained in the biomass is a supercritical fluid at high pressures of about 30 MPa and temperatures of around 400 °C and serves both as solvent and reactant during the hydrothermal gasification. Due to the apolar solvent properties of supercritical water, problematic tar precursors (e.g. phenols) can be dissolved and catalytically gasified. Furthermore, salt contained in the biomass (manure: about 20 wt.% of the dry mass) can be separated and recovered from the process and re-used as valuable nutrients due to their very low solubility in supercritical water. The discontinuous gasification of real biomass feedstocks (e.g. wood, manure, or microalgae) to methane (synthetic natural gas, SNG) has been successfully demonstrated in previous and current projects in our group. At the Paul Scherrer Instiut a continuous hydrothermal gasification process has been developed for the production of SNG. This process involves a salt separation step before the catalytic reactor. This allows the recovery of salts for re-use as nutrients. Additionally, the removal of potential catalyst poisons, such as sulfates, ensures useful catalyst lifetimes. The aim of this project was to demonstrate the technical feasibility of PSI's catalytic hydrothermal gasification process at laboratory scale.

Since the salt separation from the supercritical reaction mixture is clearly one of the process' key steps and due to a lack of literature data, a major part of this work focussed on the salt separation and recovery from supercritical water. The separation performance of 17 biomass relevant salts (NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and 7 salt mixtures



( $\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ ) was investigated. The aim was to determine parameters, for which the salts can be separated best from the supercritical water.

According to the literature, the salts are commonly classified as type 1 and type 2 salts. Under supercritical conditions dilute solutions of a type 1 salt, such as  $\text{KNO}_3$  or  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , form a liquid and a vapour phase each saturated with salt; dilute solutions of a type 2 salt, such as  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , form a supercritical fluid phase and a solid salt phase. However, for both salt types the salt solubility of dilute solutions is very much reduced in the vicinity of the (pseudo-) critical point.

In the present work, experiments with binary (one salt dissolved in water) and ternary (two salts dissolved in water) water-salt-mixtures were carried out in a continuously operated laboratory plant at a system pressure of  $30 \pm 0.5$  MPa. In most experiments, the fluid temperature of the salt separator vessel was varied stepwise from sub- to supercritical temperatures.

Type 1 salts could be separated *and* recovered as a concentrated brine from the supercritical water in high efficiencies of up to 94 % for our particular salt separator design. Type 2 salts, however, were separated from the supercritical water but *not* recovered as a concentrated brine because the type 2 salts, often described as “sticky”, precipitate as solids and thus adhere on the hot surfaces of the plant, which eventually leads to plugging. These general observations could be explained by the phase behavior of type 1 and type 2 salts, which is described in the literature.

Salt separation and recovery from supercritical water is not just a physical process, but involves also chemical reactions such as hydrolysis, condensation, or decomposition. This is particularly crucial for the recovery of ammonium salts, which decompose to gaseous ammonia,  $\text{NH}_3$ , and the corresponding acid of the respective anion. This would lead to a loss of ammonia into the gas phase. Nitrate salts, on the other hand, may react with the organic matter or with the carbon support of the catalyst. This would lead to the loss of nitrate as gaseous nitrogen,  $\text{N}_2$ , and to the destruction of the catalyst.

Since biomass or organic waste streams contain a variety of different salts, salt separation experiments of ternary mixtures (two salts dissolved in water) were carried out. These mixtures involved combinations of type 1 – type 1, type 1 – type 2 and type 2 – type 2 salts. The separation performance of such mixtures was strongly influenced by the possibility of the permutation of the ions contained in the aqueous solutions of these mixtures. For example, a solution of the two type 2 salts  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  may form a mixture of a  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$  (type 1 – type 2) in the vicinity of the pseudo-critical point. This led to unexpected separation performance and to preferential separation of one salt from the mixture. Interestingly, the separation and recovery of a concentrated brine was possible from a mixture of two type 2 salts ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ ) under certain conditions. For this specific mixture a permutation of the ions does not lead to a mixture containing a salt other than type 2.

Although the knowledge of the phase behavior of a particular water-salt system is crucial for an efficient salt removal, it is not clear yet, if the salt separation performance of a specific salt or salt mixture can be explained solely by its phase behaviour.

A second focus of the present work was the continuous gasification with simultaneous salt separation. Aqueous solutions of 20 wt.% glycerol with and without  $\text{K}_3\text{PO}_4$  were used as model biomass. The aim of this study was to determine the influence of the glycerol (or its hydrothermal degradation products) on the salt separation performance and to determine the influence of the salt on the catalytic gasification.

Glycerol can be gasified efficiently to a methane rich gas of equilibrium composition. Complete carbon and salt balances were derived for each gasification experiment. Thus, the material flows of the respective elements can be traced accurately.

In the presence of glycerol and its hydrothermal degradation products, a higher temperature is needed for an efficient salt separation. While about 66 % of the salt from a water-salt mixture containing 0.05 mol/kg  $\text{K}_3\text{PO}_4$  were recovered as a concentrated brine at a salt separator setpoint temperature of 430 °C (at a pressure of 30 MPa), no salt separation was observed from a mixture of 20 wt.%

glycerol with 0.05 mol/kg  $K_3PO_4$  under identical conditions. At a higher salt separator setpoint of 470 °C, however, no difference was observed in the salt separation efficiency from a water-salt mixture or from a solution containing 20 wt.% glycerol. This might be explained by a decreasing density of the mixture due to enhanced, salt catalyzed gasification at higher temperatures.

The presence of potassium phosphate in the reactor led to a shift in the gas composition towards higher ( $C_2$ - $C_4$ ) hydrocarbons and less methane. Because of its reversibility, which was confirmed by control experiments without  $K_3PO_4$ , this effect is not attributed to catalyst poisoning.

The study on the continuous gasification was completed by a gasification experiment (duration roughly 6 h) of crude glycerol, a by-product of the biodiesel production, as a real feedstock.

The crude glycerol could not be gasified completely. The long chain fatty acids contained in the crude glycerol appeared to be quite stable under these conditions (about 400 °C and 30 MPa). The fatty acids were decarboxylated over the catalyst, but the residence time was too short for gasifying the resulting long chain alkanes completely. Furthermore, the salts could not be removed from the crude glycerol in the salt separation step. Possibly, the salt separation was hindered by the complex mixture of different organic degradation products of glycerol and fatty acids.

A progressive catalyst deactivation was observed during the gasification of the crude glycerol. But the results of the thorough catalyst characterization effort ( $N_2$  physisorption,  $H_2$  chemisorption, XPS, SEM / EDX, HAADF-STEM, ERDA and RBS) did not reveal a distinct deactivation mechanism.