



Doctoral Thesis

Biomass Related Salt Solutions at Hydrothermal Conditions

Author(s):

Reimer, Joachim

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010578835> →

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. 23104

BIOMASS RELATED SALT SOLUTIONS AT HYDROTHERMAL CONDITIONS

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

JOACHIM REIMER

Dipl.-Chem., Karlsruhe Institute of Technology

born on 19.01.1987

citizen of Germany

accepted on recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun

Prof. Dr. Marco Mazzotti

Prof. Dr. Frédéric Vogel

2015

Abstract

Aqueous salt solutions at elevated pressures and temperatures play an important role in Earth's crust, where they contribute to heat and mass transfer and are crucial for the formation of ore deposits, and these solutions are also used in energy production such as in power-plants (nuclear and conventional), hydrothermal treatment of biomass, such as supercritical water gasification (SCWG), or in the destruction of hazardous waste, like in supercritical water oxidation process (SCWO).

At the Paul Scherrer Institute, a process is being developed to convert biomass with a high moisture content into methane as an energy carrier, in order to contribute to meeting mankind's future energy needs in a sustainable and CO₂-neutral way.

In this process the phase behavior of the inorganic constituents of the feedstock is crucial, as these inorganic salts may lead to plugging of the plant or poisoning/fouling of the Ru/C catalyst. Hence, the inorganic fraction of the feedstock must be removed from the process stream to avoid such problems. Furthermore, recovery of the salts may yield fertilizer as a value-added product, which can be used for biomass production, closing the nutrient cycle and making the whole process more economically feasible and attractive.

In order to optimize the process design in terms of salt separation and recovery, fundamental questions as to the physical chemistry of aqueous salt solutions at hydrothermal conditions must be addressed. The nature of various types of salts, their interactions with the aqueous solvent, and the controls on phase equilibria are key facets of these questions.

The aim of this thesis is to investigate the phase behavior and its microscopic origin of model salt solutions, as well as the application of the gathered knowledge for the improvement SCWG process.

Two main types of salts have been used as model compounds in these investigations. So called type 1 salts exhibit a continuous solubility line in their binary aqueous phase diagrams, extending from the triple point of pure water to the triple point of the pure salt. The phase diagrams of such salts are often complicated by the appearance of a certain liquid-

immiscibility (then called type 1d). The second type of salts (denominated type 2) features a discontinuous solubility line. Intersection of the gas-liquid critical line with the solubility line leads to a region between the critical end points p and Q, where a single fluid phase exists, typically exhibiting very low salt concentrations, in equilibrium with solid salt. In an earlier work, the type 1(d) salts could be efficiently separated and recovered from the process stream in the SCWG process, whereas the type 2 salts caused plugging of the plant due to solid precipitation.

In the first part of the thesis Differential Scanning Calorimetry (DSC) was used to investigate the phase behavior of binary and ternary model salt solutions. Using binary model salt solutions, it was proven that DSC measurements are well suited to determine the nature of phase transitions in hydrothermal salt solutions; namely, differentiating between precipitation of solid salt, liquid immiscibility, and gas-liquid homogenization phenomena.

The gathered knowledge then was used to investigate the phase behavior of ternary salt solutions, consisting of two salts and water as a solvent. In rare cases a mixture of two type 2 salts can exhibit a phase behavior of a type 1d solution, depending on the concentration and molar ratio between the salts. This effect is possible through the stabilization of a liquid immiscibility, which is metastable in the binary salt solutions. This was the case in the ternary mixture $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Mixed solutions of sodium or potassium sulfate with magnesium sulfate did not exhibit a stabilization of the liquid immiscibility. Using carbonate as an anion, the solutions with sodium and potassium ions only exhibited type 1(d) behavior at $\text{Na}^+:\text{K}^+$ molar ratios lower than 10:1. Replacing sulfate by hydrogen-phosphate ions, together with sodium or potassium as cations, led to large ranges of composition, in which the liquid immiscibility is stabilized, up to $\text{SO}_4^{2-}:\text{HPO}_4^{2-}$ ratios of 1:10. Those results indicate that addition of K_2HPO_4 can be used to help convert otherwise type-2 aqueous salt systems towards type 1(d) behavior, which is favorable for salt recovery. Furthermore, the phase behavior in ternary salt solutions follows the same trends as in binary solutions; thus, solutions containing highly charged or small-radius ions mostly exhibit phase behavior of type 2, whereas larger, less charged ions lead to a phase behavior of type 1(d). In addition, the number of coordination sites seems to be important in the case of polyatomic anions.

The second part of the thesis deals with the microscopic investigation of the salt solutions at hydrothermal conditions. Using modulated FT-IR Raman spectroscopy on a hydrothermal Na_2SO_4 solution (a type 2 solution), we found a shift in the Raman signal, which is attributed to the free ion at ambient conditions, and a Raman signal that appears close to the precipitation conditions, which increases in intensity upon tuning the pressure/temperature condition closer to the solubility limit. Aided by Molecular Dynamics (MD) simulations, we could attribute this signal to ionic clusters containing up to ~ 5 sulfate ions, which appear to be the precursor of the solid phase prior to precipitation.

Replacement of a fraction of the sodium ions with potassium ions led to the disappearance of the Raman signal of these clusters. DSC measurements revealed a strong increase in the solubility in such solutions with increasing fraction of potassium. Further MD simulations revealed that the exchange of sodium with potassium ions leads to a breakdown of the clusters due to the weaker electrostatic interaction of the potassium ions with the sulfate ions, caused by the larger ionic radius of the potassium ion compared to sodium. In addition, the MD simulations on the ternary solutions showed chain-like polymeric structures of the associated ions. It has previously been speculated that such chain-like structures may be responsible for liquid immiscibility. Hence our findings support this idea, as a liquid immiscibility is also present in the ternary $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ solutions (but absent in the relevant binaries).

In the third part of the thesis, a new design for a salt separator is presented, resulting from considerations of the phase behavior of the salt solutions. In contrast to the design used earlier in PSI's SCWG process, where the feed solution is injected at the top of the vessel via a dip-tube, we use a riser-tube to feed the biomass from the bottom into the vessel. This leads to the formation of a pseudo-interface between a low-density fluid at the top of the reactor and a high density fluid at the bottom. In the low-density fluid, the salts have very low solubility, and the water/organic mixture can be withdrawn for methanation over a catalyst. The high density fluid keeps all the inorganic salts dissolved, and a concentrated brine can be withdrawn at the bottom of the reactor. First assessment of the new design yielded promising results for both model solutions and real biomass.

Overall it can be concluded that the phase behavior of mixtures can be successfully adjusted by addition of suitable salt(s), which influence ion-solvent interactions in predictable ways, based on the results of this investigation. This knowledge has led to a new salt-separator design, which appears promising. Furthermore, the clustering tendency of ions, mediated through their electrostatic interaction (driven mainly by charge and ionic radii), was identified as the key for the microscopic origin of the macroscopic phase behavior.

Zusammenfassung

Wässrige Salzlösungen unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur spielen eine wichtige Rolle in der Erdkruste, wo sie zum Wärme- und Stofftransport beitragen und wichtig für die Bildung von Erzlagerstätten sind. Sie haben zudem eine große Bedeutung in der Energieerzeugung, wie beispielsweise in Kraftwerken, in der hydrothermalen Behandlung von Biomasse, sowie in der hydrothermalen Vergasung, oder der hydrothermalen Oxidation von Gefahrstoffen.

Am Paul Scherrer Institut wird ein Prozess entwickelt, Biomasse mit einem hohen Wassergehalt in Methan als Energieträger umzuwandeln. Damit soll ein Beitrag geleistet werden, den weltweiten Energiebedarf in Zukunft nachhaltig und CO₂-neutral zu decken.

Bei diesem Prozess ist das Phasenverhalten der anorganischen Bestandteile, insbesondere der Salze des Ausgangsmaterials, entscheidend, da diese zur Verstopfung der Anlage oder zu Beschädigung des verwendeten Ru/C Katalysators führen können. Deshalb müssen diese Bestandteile aus dem Prozessstrom abgetrennt werden. Die abgeschiedenen Salze können als Dünger in der Biomassegewinnung verwendet werden, um somit den Nährstoffkreislauf zu schließen. Dies ist ökologisch und ökonomisch sinnvoll und erhöht die Wertschöpfung des Prozesses zur Methangewinnung.

Um den Prozess hinsichtlich der Salzabscheidung und Rückgewinnung zu optimieren, müssen grundlegende Fragestellungen zum physikalisch-chemischen Verhalten der hydrothermalen Salzlösungen untersucht werden. Das Verhalten der verschiedenen Typen von Salzen, deren Wechselwirkung mit dem wässrigen Lösungsmittel und die Kontrollierbarkeit des Phasenverhaltens sind die massgeblichen Aspekte dieser Fragestellungen.

Das Ziel dieser Dissertation ist es, das Phasenverhalten und dessen mikroskopischen Ursprung anhand von Modelllösungen zu untersuchen und das erhaltene Wissen für die Verbesserung der hydrothermalen Vergasung anzuwenden.

Für die Untersuchungen wurden Modellsubstanzen zweier verschiedener Gruppen von Salzen verwendet. So genannte Typ 1 Salze besitzen kontinuierliche Löslichkeitsgrenzen in ihren wässrigen Lösungen, die vom Tripelpunkt des reinen Wassers bis zum Tripelpunkt des

reinen Salzes reichen. Die Phasendiagramme dieser Salze werden oft durch das Auftreten einer bestimmten Art von Flüssig-Entmischung verkompliziert (sogenannter Typ 1d). Die zweite Gruppe von Salzen (Typ 2 genannt) zeigt eine diskontinuierliche Löslichkeitslinie. Schnittpunkte der kritischen Linien (Gas-Flüssig) mit der Löslichkeitslinie führt zu einem Bereich zwischen den kritischen Endpunkten p und Q, in dem ein einphasiges Fluid existiert, das typischerweise wenig Salz enthält und im Gleichgewicht mit dem festen Salz steht. In einer früheren Arbeit konnten die Typ 1d Salze effizient aus dem Prozessstrom der hydrothermalen Vergasung abgeschieden und zurückgewonnen werden, wohingegen die Typ 2 Salze zu Verstopfung der Anlage aufgrund des Ausfallens von festem Salz führten.

Der erste Teil dieser Dissertation beschreibt, wie mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) das Phasenverhalten von binären und ternären Salzlösungen untersucht wird. Auf Basis der binären Salzlösungen konnte gezeigt werden, dass die DSC-Messungen sehr gut dazu geeignet sind die Art der Phasenübergänge in hydrothermalen Salzlösungen zu untersuchen. So können das Ausfallen von festem Salz, die Bildung einer Flüssig-Entmischung und Phänomene, die zur Homogenisierung von Gas- und Flüssigphase führen, unterschieden werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden dazu genutzt, ternäre Salzlösungen, die aus zwei Salzen und Wasser als Lösungsmittel bestehen, zu untersuchen. In seltenen Fällen kann die Mischung von zwei Typ 2 Salzen, in Abhängigkeit von Salzkonzentration und Molzahlverhältnis der beiden Salze, das Phasenverhalten einer Typ 1d Lösung zeigen. Dieser Effekt wird dadurch erreicht, dass eine Flüssig-Entmischung stabilisiert wird, die in den binären Salzlösungen metastabil ist. Dies ist zum Beispiel im System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ der Fall. Ternäre Lösungen von Natrium- oder Kaliumsulfat mit Magnesiumsulfat zeigten hingegen keinerlei Stabilisierung der Flüssig-Entmischung. Bei der Verwendung von Carbonat als Anion, bildet sich in den Lösungen mit Natrium und Kalium als Kation nur dann ein Typ 1(d) Phasenverhalten aus, wenn das Stoffmengenverhältnis von Na^+ zu K^+ kleiner als 10:1 war. Gemischte Lösungen von Sulfaten und Hydrogensulfaten bei denen alternativ Natrium oder Kalium als Gegenionen verwendet wurden führten zu grossen Zusammensetzungsbereichen in denen die Flüssig-Entmischung stabil ist, bis hin zu $\text{SO}_4^{2-}:\text{HPO}_4^{2-}$ Stoffmengenverhältnissen von 1:10. Diese Ergebnisse zeigen, dass zur bevorzugten Beeinflussung des Phasenverhaltens, also zum Erreichen eines Typ 1d Verhaltens, eine Zugabe von K_2HPO_4 von

Vorteil ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass das Phasenverhalten in ternären Lösungen den gleichen Tendenzen folgt, wie in den binären Mischungen. Dies bedeutet, dass Lösungen von kleinen, stark geladenen Ionen eher ein Typ 2 Phasenverhalten aufweisen als Lösungen von weniger geladenen, grösseren Ionen, welche Typ 1d Verhalten hervorrufen. Zusätzlich scheint bei polyatomaren Anionen die Anzahl von Koordinationsstellen eine Rolle zu spielen.

Im zweiten Teil dieser Dissertation wird die mikroskopische Struktur der hydrothermalen Salzlösungen untersucht. Mittels FT-IR Raman Spektroskopie wurden hydrothermale Natriumsulfat-Lösungen (Typ 2) untersucht. Das Raman-Signal, das unter Umgebungsbedingungen dem freien Sulfat-Ion zugeordnet wird, zeigte hierbei eine Verschiebung bei zunehmender Temperatur hin zu niedrigeren Energien. Ein weiteres Raman-Signal erscheint, bei Annäherung von Druck- und Temperatur an die Löslichkeitsgrenze, welches an Intensität zunimmt, je näher die Versuchsbedingungen dieser Grenze kommen. Mit Hilfe von molekulardynamischer Simulationen (MD) konnte dieses Raman-Signal ionischen Clustern zugeordnet werden, die aus bis zu ~ 5 Sulfat-Ionen entstehen und als Vorläufer des festen Salzes in Erscheinung treten.

Wurden die Natrium-Ionen teilweise durch Kalium-Ionen ersetzt, verschwand das Raman-Signal der beschriebenen Cluster. DSC-Messungen offenbarten einen starken Löslichkeitsanstieg. Weitere MD-Simulationen indizierten, dass der Austausch von Natrium-Ionen durch Kalium-Ionen dazu führt, dass grössere Cluster zerfallen, da die elektrostatische Wechselwirkung der Kalium-Ionen mit den Sulfat-Ionen geringer ist. Dies ist auf den grösseren Ionenradius der Kalium-, gegenüber den Natrium-Ionen, zurückzuführen. Weiterhin zeigten sich ionische, polymere Kettenstrukturen in den MD Simulationen der ternären Systeme. In der Literatur wurde bereits früher vermutet, dass solche Strukturen für die Ausbildung von Flüssig-Entmischungen verantwortlich sind. Unsere Ergebnisse stützen diese These, da eine Flüssig-Entmischung auch im System $\text{Na}_x\text{K}_{2-x}\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ präsent ist, welche in den jeweiligen binären Systemen nicht vorhanden ist.

Der dritte Teil dieser Dissertation befasst sich mit einem Entwurf eines Salzabscheiders, der die Erkenntnisse zum Phasenverhalten der Salzlösungen nutzt. Anstatt des ursprünglich in der hydrothermalen Vergasung am PSI verwendeten Design, bei dem die Biomasse an der

Oberseite des Reaktors mittels eines Tauchrohrs zugeführt wird, wird nun ein Steigrohr benutzt, welches die Zuführung von unten in den Salzabscheider gewährleistet. Dies führt zur Ausbildung einer Pseudo-Grenzfläche zwischen einem Fluid niedriger Dichte im oberen Teil des Reaktors und einem Fluid hoher Dichte im unteren Bereich. In der weniger dichten Phase besitzen die Salze eine geringe Löslichkeit. Diese Mischung aus Wasser und organischen Bestandteilen kann zur Methanierung mittels eines Katalysators abgeführt werden. Das dichte, kältere Fluid hält die Salze in Lösung und kann in Form einer konzentrierten Lösung am Boden des Reaktors separiert werden. Erste Versuche mit dem neuen Entwurf lieferten vielversprechende Ergebnisse, sowohl für Modelllösungen, als auch für echte Biomasse.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich das Phasenverhalten von Mischungen durch Zugabe eines passenden Salzes erfolgreich verändern lässt. Basierend auf diesem Wissen wurde ein neuer Salzabscheider entworfen. Weiterhin wurde die Tendenz zur Ausbildung von Clustern, welche überwiegend durch den Ionenradius und die Ladung der Ionen bestimmt wird, als entscheidendes Kriterium für die mikroskopischen Ursachen des makroskopischen Phasenverhaltens identifiziert.