

# Hydrothermal gasification of fermentation residues for SNG-production

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Zöhner, Hemma

**Publication date:**

2013

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010006442>

**Rights / license:**

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

*DISS. ETH NO. 21316*

# **HYDROTHERMAL GASIFICATION OF FERMENTATION RESIDUES FOR SNG-PRODUCTION**

A dissertation submitted to

ETH Zurich

for the degree of

Doctor of Sciences  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Hemma Zöhrer

Dipl.-Ing. TU Berlin

born 10.12.1983  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner  
Prof. Dr. J. van Bokhoven, co-examiner  
Prof. Dr. F. Vogel, co-examiner

**2013**

# 1 Abstract

Biogas plants, increasing in number, produce a stream of fermentation residue with high organic content, providing an energy source which is by now mostly unused. In this work the fermentation residue was tested as a potential feedstock for catalytic gasification in supercritical water ( $T \geq 374^{\circ}\text{C}$ ,  $p \geq 22 \text{ MPa}$ ) for methane production following PSI's hydrothermal gasification process. The process includes hydrothermal liquefaction in near-critical water, supercritical salt-separation and finally low-temperature catalytic gasification by a ruthenium catalyst.

The assessment was done by an experimental approach, firstly in a batch reactor system and secondly in a continuous lab test rig (Konti-2). The coke formation tendency during the non-catalytic heat-up phase was evaluated as well as the cleavage of biomass-bound sulfur with respect to its removal from the process as a salt.

In batch experiments the biomass was efficiently liquefied during heating up to a temperature of  $410^{\circ}\text{C}$  at 30-35 MPa. Sulfur was not sufficiently released from the biomass. More than 50% of the sulfur was still bound to the biomass. Addition of alkali improved the liquefaction of fermentation residues with a low content of minerals, probably by buffering the pH.

In continuous experiments a partial liquefaction was observed; some particles underwent carbonization. Tars were formed to a large extent. Around 50% of the feed carbon remained in the system as tars. Furthermore, a homogeneous coke was formed, presumably originating from condensed tars. The insufficient sulfur mineralization was confirmed by the continuous experiments.

Desalination was observed at a salt separator set point temperature of  $450^{\circ}\text{C}$  and 28 MPa; however, many salts could not be withdrawn as a concentrated brine. At  $430^{\circ}\text{C}$  no salt separation took place. For a particular pressure, generally high temperatures are favorable for salt separation; in this work, high temperatures were found to promote tar- and coke formation. It was therefore concluded that the process requirements for an efficient biomass liquefaction and salt separation are conflicting.

With respect to the catalytic gasification a deactivation of the carbon-supported ruthenium catalyst was observed in batch experiments, which was attributed to sulfur poisoning and fouling. For experiments with high catalyst loadings a temperature of 400°C was found to maximize the methane yield. A residence time dependent biomass to catalyst ratio of  $0.45 \text{ g}_{(\text{biomass})} \text{ g}_{(\text{catalyst})}^{-1} \text{ h}^{-1}$  was found to result in nearly full conversion with the Ru/C catalyst. A Ru/ZrO<sub>2</sub> catalyst, tested under similar conditions, showed less conversion. In a continuous experiment the Ru/C catalyst was rapidly deactivated, which was attributed to incomplete sulfur separation in the preceding steps, i.e. liquefaction and salt separation.

In the second part, in-situ sulfur poisoning of two carbon and titania supported ruthenium catalysts was investigated. In this context, different regeneration methods were compared: flushing with subcritical water and an oxidative treatment with diluted H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution at 125°C. For the carbon supported ruthenium catalyst, only the oxidative treatment led to a reactivation. However, the catalyst system was severely damaged by the treatment. The titania supported ruthenium catalyst could be partially regenerated by subcritical flushing. Furthermore, the titania supported catalyst showed a higher resistance towards the oxidative environment.

In a third part of this work eleven commercial stabilized and unstabilized zirconia and titania samples have been tested for stability as potential catalyst supports for supercritical water gasification of glycerol solutions at 400°C and 28.5 MPa. Samples based on monoclinic zirconia and rutile and one sample based on stabilized tetragonal zirconia showed good physical stability. Most samples showed a loss of surface area during the first 20 hours of hydrothermal treatment, leveling out at longer exposure times. In a continuous fixed-bed reactor setup, a performance and stability test of the samples loaded with 2 wt% ruthenium gave good results for three samples, of which the sample based on stabilized tetragonal zirconia showed the best performance. A loss in surface area could be prevented by hydrothermal aging of the support prior to impregnation with ruthenium. Additionally, a 5 wt% ruthenium loading was tested, which led to a higher performance. A bimetallic ruthenium/rhenium catalyst showed neither improved performance nor improved sulfur tolerance as suggested in the literature.

## 2 Zusammenfassung

Durch die wachsende Anzahl an Biogasanlagen werden Gärreste gebildet, welche mit ihrem hohen Organikanteil ein bislang weitgehend ungenütztes Energiepotential darstellen. In dieser Arbeit wurde dieser Gärrest als möglicher Feed für die katalytische Vergasung in überkritischem Wasser ( $T \geq 374^\circ\text{C}$ ,  $p \geq 22 \text{ MPa}$ ) zur Methanerzeugung nach dem hydrothermalen Vergasungsprozess des PSI untersucht. Der Prozess umfasst eine hydrothermale Verflüssigung in nahekritischem Wasser, überkritische Salzabscheidung und schliesslich eine katalytische Vergasung durch einen Rutheniumkatalysator

Die Beurteilung geschah über eine experimentelle Herangehensweise, zunächst in einem Batch-Reactorsystem und anschliessend in einer kontinuierlichen Laboranlage (Konti-2). Bewertet wurden die Verkokungstendenz während des unkatalytischen Aufheizvorgangs sowie die Abspaltung von gebundenem Schwefel im Hinblick auf dessen Abscheidung als Salz.

In Batchexperimenten wurde die Biomasse in der Aufheizphase bis  $410^\circ\text{C}$  bei 30-35 MPa wirksam verflüssigt. Schwefel wurde nicht in ausreichendem Masse von der Biomasse abgespalten. Über 50% des Schwefels verblieb gebunden. Die Zugabe von Laugen verbesserte die Verflüssigung von Gärresten mit geringem mineralischem Gehalt, vermutlich durch ein Abpuffern des pH Wertes.

In kontinuierlichen Experimenten wurde eine teilweise Verflüssigung beobachtet. Einige Partikel wurden carbonisiert. Teere wurden in grossem Masse gebildet. Rund 50% des Feed-Kohlenstoffs verblieb als Teer in der Anlage. Die ungenügende Schwefelmineralisierung wurde durch die kontinuierlichen Experimente bestätigt.

Bei einer Salzabscheidertemperatur von  $450^\circ\text{C}$  und 28 MPa wurde eine Entsalzung beobachtet. Jedoch konnten einige Salze nicht in flüssiger Form abgetrennt werden. Bei  $430^\circ\text{C}$  fand keine Salzabscheidung statt. Bei einem bestimmten Druck sind generell hohe Temperaturen für die Salzabscheidung vorteilhaft. In dieser Arbeit stellte sich heraus, dass hohe Temperaturen Teer und Koksbildung fördern. Daraus wurde gefolgert, dass die Bedürfnisse für eine effiziente Biomasseverflüssigung und die Salzabscheidung schwer in Einklang zu bringen sind.

Hinsichtlich der katalytischen Vergasung wurde in Batchversuchen eine Desaktivierung des kohlenstoffgeträgerten Rutheniumkatalysators beobachtet. Dies

wurde auf Schwefelvergiftung und auf Fouling zurückgeführt. Bei hohen Katalysatorbeladungen zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 400°C die Methanausbeute am höchsten ist. Ein verweilzeitabhängiges Biomasse zu Katalysator Verhältnis von  $0.45 \text{ g}_{(\text{Biomasse})} \text{ g}_{(\text{Katalysator})}^{-1} \text{ h}^{-1}$  wurde ermittelt, bei welchem eine nahezu vollständige Umsetzung durch den Ru/C Katalysator erfolgte. Ein Ru/ZrO<sub>2</sub>, welcher unter ähnlichen Bedingungen getestet wurde, zeigte eine geringere Umsetzung. In einem kontinuierlichen Versuch desaktivierte der Ru/C rasch, was auf die ungenügende Schwefelabtrennung in den vorherigen Schritten, der Verflüssigung und der Salzabscheidung, zurückgeführt wurde.

In einem zweiten Teil wurde die in-situ Vergiftung von einem kohlenstoff und einem titanoxidgeträgerten Rutheniumkatalysator untersucht. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Regenerierungsmethoden miteinander verglichen: Waschen mit heissem Hochdruckwasser und eine oxidative Behandlung mit verdünntem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 125°C. Bei den kohlenstoffgeträgerten Katalysatoren führte ausschliesslich die oxidative Behandlung zu einer Regenerierung. Jedoch wurde das Katalysatorsystem durch die Behandlung stark beschädigt. Der titanoxidgeträgerte Katalysator zeigte eine höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber oxidativen Bedingungen.

In einem dritten Teil dieser Arbeit wurden elf kommerziell erhältliche stabilisierte und nicht stabilisierte Zirkonoxid- und Titanoxidproben als mögliche Katalysatorträger für die Vergasung von Glycerinlysungen in überkritischem Wasser bei 400°C und 28.5 MPa untersucht. Die Proben aus monoklinem Zirkonoxid und Rutil sowie eine Probe aus stabilisiertem tetragonalem Zirkonoxid zeigten eine gute physikalische Stabilität. Die meisten Proben wiesen eine Verringerung der Oberfläche während der ersten 20 Stunden im überkritischen Wasser auf; anschliessend nahm sie kaum weiter ab. Mit den mit 2% Ruthenium beladenen Trägern wurde in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor die Leistung und Stabilität getestet, welcher gute Resultate für 3 der Proben lieferte, von welchen die eine aus stabilisiertem tetragonalem Zirkonoxid die besten Leistung zeigte. Eine Abnahme der Oberfläche konnte durch hydrothermale Alterung des Trägers vor der Imprägnierung mit Ruthenium verhindert werden. Desweiteren wurde eine 5%ige

Beladung getestet. Dies bewirkte eine höhere Leistung. Ein bimetallischer Ruthenium/Rheniumkatalysator zeigte weder eine gesteigerte Leistung noch eine verbesserte Schwefeltoleranz, wie sie in der Literatur beschrieben wurde.