

DISS. ETH NO. 17100

# CATALYTIC HYDROTHERMAL GASIFICATION OF BIOMASS FOR THE PRODUCTION OF SYNTHETIC NATURAL GAS

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Maurice Henri Waldner  
Dipl. Chem.-Ing. ETH  
born 21.03.1977  
citizen of  
Basel and Oberdorf (BL), Switzerland

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. A. Wokaun, examiner  
Prof. Dr. P. Rudolf von Rohr, co-examiner  
Dr. F. Vogel, co-examiner

Zurich 2007

# Zusammenfassung

Energie aus Biomasse ist eine CO<sub>2</sub>-neutrale, nachhaltige Energieform. Durch Vergärung kann heute aus Biomasse Biogas gewonnen werden, das neben CO<sub>2</sub> und zahlreichen Verunreinigungen rund 60 % Methan enthält. Die meisten Biomassensortimente enthalten nicht vergärbare Bestandteile; bei holzartiger Biomasse ist dieser besonders hoch. Daher eignen sich konventionelle Vergärungsverfahren nicht zur Biogasproduktion aus holzartiger Biomasse. Während Holz bereits durch konventionelle thermische Verfahren energetisch genutzt wird (Vergasung mit nachgeschalteter Methanierung), stellen insbesondere Hofdünger, Gülle, und Klärschlamm ein nahezu ungenutztes Energiepotenzial dar (Schweizer Güllenutzung derzeit: 0.4 %). Hier jedoch liefern aufgrund des hohen Wassergehalts konventionelle Gasphasenverfahren einen zu tiefen Wirkungsgrad (Feuchtigkeit wird verdampft, energetisch aufwändig). Als Alternative bietet sich die hydrothermale Vergasung an: der Wassergehalt der Biomasse dient als Reaktionsmedium, welches unter hohem Druck um 30 MPa als überkritisches Fluid vorliegt und apolare Eigenschaften besitzt; Teer-Vorläufersubstanzen, die bei der konventionellen Vergasung zu Problemen führen, können so gelöst und vergast werden. Aufgrund der fehlenden Verdampfungswärme sind hohe thermische Wirkungsgrade möglich (65 – 70 %). Die in der Biomasse enthaltenen Nährsalze (Gülle: ca. 20 gew % der Trockenmasse, TM) können aufgrund der stark reduzierten Löslichkeit in überkritischem Wasser abgeschieden und für Dünge Zwecke weiterverwendet werden. Mit der energetischen Nutzung geht also eine stoffliche einher.

Ziel des Projekts am PSI war es, ein katalytisches Verfahren zu entwickeln, das die Vergasung nasser Biomasse zu synthetischem Naturgas

(SNG) in einer kontinuierlichen Anlage im Labormassstab demonstriert (Biomassedurchsatz 1 kg/h, liefert bei 40 gew % ca. 200 L<sub>SNG</sub>/h, was einer thermischen Brennleistung von 1 kW<sub>th</sub> entspricht). Die Anlage sollte idealerweise Feststoffsuspensionen fördern können. Verschiedene Katalysatoren wurden ausgewählt (z.T. selbst synthetisiert) und auf ihre Stabilität im hydrothermalen Medium und auf ihre Salzverträglichkeit (am Beispiel Sulfat) getestet und charakterisiert (mittels TG/FTIR, TPO/TPR, TOC, BET, XRD, XPS, ICP, TEM, HAADF-STEM und SEM-EDXS). Die Biomasse wurde auf ihre Bestandteile untersucht (Soxhlet-Extraktion, ICP, HPIEC), um eine zuverlässige Abschätzung des Energieinhalts zu erhalten, was den Grundstein für Wirtschaftlichkeitsrechnungen bildet. Der untere Heizwert der aufkonzentrierten Schweinegülle wurde zu 16.3 MJ/kg<sub>Trockenmasse</sub> bestimmt.

Skelettartige Nickelkatalysatoren, aufgrund ihres attraktiven Preises in der Industrie häufig eingesetzt, vermochten Holz suspensionen (Konz. 10 – 30 gew %) in einem Batchreaktor hydrothermal vollständig zu synthetischem Naturgas zu vergasen, mit einer Methanausbeute von 0.33 g<sub>CH<sub>4</sub></sub>/g<sub>Holz</sub>, was der thermodynamisch maximalen Ausbeute entsprach. Güllesuspensionen wurden ebenfalls hydrothermal vergast. Die höchste Ausbeute war jedoch nur 0.21 g<sub>CH<sub>4</sub></sub>/g<sub>TM</sub>, was bei 80 % des thermodynamisch Möglichen lag. Grund dafür waren in der Gülle enthaltene Salze, die vor den Versuchen nicht abgetrennt worden waren und den Katalysator deaktivierten. Dies verdeutlichte die Wichtigkeit einer integrierten Salzausschleusung bei einer Demonstrationsanlage.

In einer kontinuierlich arbeitenden Laborapparatur, mit der nur Flüssigkeiten gefördert werden können, wurden die vielversprechendsten Katalysatorsysteme (Nickel, Ruthenium) auf ihre Langzeit-Aktivität und -Stabilität in hydrothermaleml Milieu geprüft. Als Biomasse diente ein Gemisch aus fünf organischen Substanzen (Ameisen- und Essigsäure, Ethanol, Phenol und Anisol), das hydrolysiertem Holz chemisch ähnlich ist. Die Nickel-Skelettkatalysatoren erwiesen sich als aktiv aber nicht stabil, und deaktivierten innert weniger Stunden. Eine Stabilisierung durch

Zudotieren weiterer Metalle (Ru, Mo, Cu) war nicht erfolgreich. Ru/TiO<sub>2</sub> war zuwenig aktiv, aber Ru/C vergaste das Gemisch bei hohen Katalysatorbelastungen vollständig während über 200 h, wobei das Produktgas Gleichgewichtszusammensetzung aufwies.

Dieser Katalysator wurde auf seine Sulfatverträglichkeit hin untersucht, welche sich als schlecht herausstellte: die Zufuhr weniger ppm deaktivierte den Katalysator innert weniger Stunden. Der Deaktivierungsmechanismus wurde als chemische Vergiftung identifiziert; die im hydrothermalen Umfeld vorliegende Spezies (Sulfat oder Sulfid) ist unklar. Die Beobachtungen können mit beiden Thesen erklärt werden.

Ein Heizsystem für Quarzkapillaren erlaubte die optische Untersuchung von hydrothermalen Vorgängen. Die geringen Mengen an verwendetem Material (wenige hundert Milligramm) und häufige Kapillarexplosionen führten jedoch dazu, dass das System nicht weiter genutzt wurde.

Die Förderung von Feststoffsuspensionen erwies sich im Labormassstab als ein nicht zu lösendes Problem. Entsprechend können mit der neu aufgestellten Anlage nur Flüssigbiomassen gefördert werden. Als geeignet erschien Palmöl-Pyrolysekondensat, ein in Indonesien problematischer Abfallstrom mit hohem Organikagehalt (über 40 gew %). Erste Vergasungsversuche mit Ethanol und Salzausschleusungsversuche mit Natriumsulfat in dieser Anlage waren erfolgreich.

---

# Abstract

Energy from biomass is a CO<sub>2</sub> neutral, sustainable form of energy. Anaerobic digestion is an established technology for converting biomass to biogas, which contains around 60 % methane, besides CO<sub>2</sub> and various contaminants. Most types of biomass contain material that cannot be digested; in woody biomass, this portion is particularly high. Therefore, conventional anaerobic digestion is not suited for the production of biogas from woody biomass.

While wood is already being converted to energy by conventional thermal methods (gasification with subsequent methanation), dung, manure, and sewage sludge represent types of biomass whose energy potential remains largely untapped (present energetic use of manure in Switzerland: 0.4 %). Conventional gas phase processes suffer from a low efficiency due to the high water content of the feed (enthalpy of vaporization). An alternative technology is the hydrothermal gasification: the water contained within the biomass serves as reaction medium, which at high pressures of around 30 MPa turns into a supercritical fluid that exhibits apolar properties. Under these conditions, tar precursors, which cause significant problems in conventional gasification, can be solubilized and gasified. The need to dry the biomass prior to gasification is obsolete, and as a consequence high thermal process efficiencies (65 – 70 %) are possible. Due to their low solubility in supercritical water, the inorganics that are present in the biomass (up to 20 wt % of the dry matter of manure) can be separated and further used as fertilizer. The biomass is thus not only converted into an energy carrier, but it allows valuable substances contained in the biomass to be extracted and re-used. Furthermore, the process can be used for aqueous waste stream destruction.

The aim of this project at PSI was to develop a catalytic process that demonstrates the gasification of wet biomass to synthetic natural gas (SNG) in a continuously operating plant on a laboratory scale (throughput 1 kg/hr, which yields about 200 L<sub>SNG</sub>/hr with a thermal heating power of 1 kW<sub>th</sub> for a feed concentration of 40 wt %). Ideally, the pilot plant should be capable of conveying solid containing slurries.

Various catalysts were selected (some of them were synthesized in-house) and tested for their stability under hydrothermal conditions and for their tolerance towards inorganic salts (sulfate was chosen as model substance for these tests). The catalysts were characterized by numerous techniques (such as TG/FTIR, TPO/TPR, TOC, BET, XRD, XPS, ICP, TEM, HAADF-STEM, and SEM-EDXS). The biomass was analyzed for its constituents in order to get a reliable estimate of its energy content, which is essential for the calculation of the process economics. The lower heating value of concentrated swine manure was found to be 16.3 MJ/kg<sub>dry matter</sub>. Skeletal nickel catalysts, which are widely used in the industry due to their attractive price, gasified wood suspensions (conc. 10 – 30 wt %) in a batch reactor completely to SNG. The methane yield was 0.33 g<sub>CH<sub>4</sub></sub>/g<sub>wood, dry</sub>, which corresponds to the maximum yield governed by thermodynamics. Manure suspensions were also gasified in the hydrothermal environment. The highest methane yield achieved was only 0.21 g<sub>CH<sub>4</sub></sub>/g<sub>dry matter</sub>, which is 80 % of the maximum yield by thermodynamics. The reason for this were the salts present in the manure, which had not been separated before the experiments and caused the deactivation of the catalyst. Thus, the importance of an integrated salt separator in a demonstration plant cannot be emphasized enough.

The most promising catalyst systems (nickel, ruthenium) were tested for their activity and stability in the hydrothermal environment in a continuously operating test rig, where due to the applied pump only liquids could be fed. A mixture of five organic substances (formic and acetic acid, ethanol, phenol, and anisole) that approximates hydrolyzed wood served as feed. The skeletal nickel catalysts turned out to be active but not stable,

as they deactivated within a few hours. The attempt to stabilize them by co-doping of other metals (Ru, Mo, Cu) was not successful. Ru/TiO<sub>2</sub> was not active enough, but Ru/C completely gasified the mixture at high space velocities over a period of more than 200 hours; the product gas composition corresponded at all times to the thermodynamic equilibrium composition. This catalyst was tested for its tolerance towards sulfate, which turned out to be low: the addition of a few ppm to the feed led to a deactivation within hours. The deactivation mechanism was identified as chemical poisoning. The poisoning species which is present *in-situ* in the hydrothermal environment (sulfate vs. sulfide) is not clear. The experimental evidence can be explained by both hypotheses.

A heating system for quartz capillaries rendered the visual examination of hydrothermal processes possible. Due to the required low amounts of feed material (a few hundred milligrams) and frequent capillary explosions, the usage of the system was discontinued.

The conveying of solid containing slurries on the laboratory scale turned out to remain to be an unsolved problem. Thus, only liquid type biomass can be fed with the process demonstration unit that was built. A suitable feedstock was found with palm oil pyrolysis condensate, a problematic waste stream very common in Indonesia, that has a high organic content (exceeding 40 wt %). Preliminary gasification experiments with ethanol and salt separation experiments with sodium sulfate were successful.