Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

DBFZ

Tagungsreader 6

2. HTP-Fachforum

Biobasierte hydrothermale Prozesse – Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung

8.–9. September 2016 | Leipzig

Impressum

Herausgeber:
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Telefon: +49 (0)341 2434 - 112
Fax: +49 (0)341 2434 - 133
info@dbfz.de

Förderung:
Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Gefördert durch: Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Gefördert durch: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Geschäftsführung:
Prof. Dr. Michael Nelles
(Wissenschaftlicher Geschäftsführer)
Daniel Mayer
(Administrativer Geschäftsführer)

DBFZ Tagungsreader, Nr. 6
2. HTP-Fachforum "Biobasierte hydrothermale Prozesse – Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung" am 8./9. September 2016
Leipzig: DBFZ, 2017
ISSN: 2199-9856 (online)
ISBN: 978-3-946629-06-1

Datum der Veröffentlichung: 25. Januar 2017
Bilder: Sofern nicht am Bild vermerkt: DBFZ, opolja - Fotolia.com (Titel)

Das DBFZ ist nicht verantwortlich für den Inhalt der eingereichten Dokumente. Die Verantwortung für die Texte sowie der Bilder/Grafiken liegt bei den Autoren.

Gestaltung Deckblatt: Stefanie Bader
Copyright: Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Werkes darf ohne die schriftliche Genehmigung des Herausgebers vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere auch die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf anderen digitalen Datenträgern

Inhaltsverzeichnis

Grußwort der Veranstalter 6

ABSTRACTS UND PRÄSENTATIONEN

Dr. Daniela Pufky-Heinrich, Fraunhofer CBP
Hydrothermale Prozesse zur Gewinnung von Fein- und Plattformchemikalien aus Biomasse 8

Fabian Bär, Technische Universität Darmstadt
Hydrothermale Carbonisierung von Furfural 20

Michael Kröger, Deutsches Biomasseforschungszentrum
Zweistufiges hydrothermales Verfahren zur Herstellung flüssiger Energieträger 30

Gerd Unkelbach, Dr. Franziska Müller-Langer, Fraunhofer CBP / DBFZ
Hydrothermale Prozesse als Bestandteil einer Bioraffinerie – Am Beispiel des Verbundvorhabens KomBiChemPro 44

Dr. Antje Lieske, Fraunhofer IAP
Biobasierte Polymermaterialien – Von der Biomasse zum Werkstoff anhand ausgewählter Beispiele 52

Dr. Falko Böttger-Hiller, inca-fieber
Nanostrukturierter Kohlenstoff durch Zwillingspolymerisation an Hart-Templaten 66

Michael Kremling, Technische Universität München
HTC-Kohlen als Energieträger für die Vergasung 80

Jakob Köchermann, Deutsches Biomasseforschungszentrum
Beeinflussung der Brennstoffeigenschaften von HTC-Karbonisaten aus biogenen Reststoffen 86

Alfons Kuhles, Grenol GmbH
Dauerbetriebserfahrungen mit einer industriellen HTC-Anlage im kontinuierlichen Verfahren 96

Marc Buttmann, TerraNova Energy GmbH
TerraNova®Ultra – Klärschlammverwertung statt teurer Entsorgung 106

Dr. Christoph Führer, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung
Einsatz der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) für die Behandlung und bodenbezogene Verwertung kommunaler Klärschlämme 116

Benjamin Wirth, Deutsches Biomasseforschungszentrum
HTC-Prozesswasser – von der Entsorgung zur Nutzung 128

André Brosowski, Deutsches Biomasseforschungszentrum
Rest- und Rohstoffpotenziale zur Verwertung in HTP 138

ABSTRACTS UND POSTER

Dr. Barbara Weiner, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung
Hydrothermale Carbonisierung und Nassoxidation von Klärschlamm 148

Michael Wagner, Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG
Kontinuierliche Emissionsüberwachung bei der Verbrennung biogener Kohlen 150

Benjamin Wirth, Deutsches Biomasseforschungszentrum
Hydrothermale Behandlung von Klärschlamm – Potential für Entwässerung,

Nährstoffrecycling und Energieeinsparung? ... **152**

Hendrik Multhaupt, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
Eigenschaften von aktivierten HTC-Kohlen aus verschiedenen Biomassen hergestellt unter Vorliegen von Salz-Wasser-Gemischen ... **154**

Franziska Bauer, ifn Forschungs- und Technologiezentrum GmbH
Hydothermale Konversion biogener Reststoffe ... **156**

Björn Rößiger, Fraunhofer CBP
Hydrothermale Umsetzung von Lignin zu Bio-Aromaten – Skalierung und Prozessevaluierung ... **158**

Heiner Brookman, HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst
Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Gärresten zur Entschärfung von regionalen Nährstoffüberschüssen ... **160**

Gero C. Becker, Universität Hohenheim
Phosphat-Fraktionierung nach SMT-Protokoll - Klärschlamm und dessen Karbonisate aus HTC und Pyrolyse ... **162**

Xueli Zhao, Universität Hohenheim
PEF as pretreatment for HTC of Microalgae - A Preliminary Research ... **164**

REFERENTENPROFILE

Bär, Fabian ... **167**
Bauer, Franziska [Poster] ... **168**
Becker, Gero [Poster] ... **169**
Böttger-Hiller, Falko ... **170**
Brookman, Heiner [Poster] ... **171**
Brosowski, André ... **172**
Buttmann, Marc ... **173**
Fühner, Christoph ... **174**
Glowacki, Romann ... **175**
Klemm, Marco ... **176**
Köchermann, Jakob ... **177**
Kröger, Michael ... **178**
Kremling, Michael ... **179**
Kuhles, Alfons ... **180**
Lieske, Antje ... **181**
Müller-Langer, Franziska ... **182**
Multhaupt, Hendrik [Poster] ... **183**
Nelles, Michael ... **184**
Pufky-Heinrich, Daniela ... **185**
Reißmann, Daniel ... **186**
Rößiger, Björn [Poster] ... **187**
Ulbrich, Markus ... **188**
Unkelbach, Gerd ... **189**
Wagner, Michael [Poster] ... **190**
Weiner, Barbara [Poster] ... **191**
Wirth, Benjamin [Poster / Vortrag] ... **192**
Zhao, Xueli [Poster] ... **193**

ANHANG

Veranstalter ... 195
Teilnehmerliste ... 196

Grußwort der Veranstalter

Sehr geehrte Damen und Herren,

Dr. Marco Klemm, DBFZ

aktuelle Entwicklungsarbeiten im Bereich der Hydrothermalen Prozesse (HTP) setzen auf eine deutliche Verbreiterung der Produktpalette, von Kraftstoffkomponenten über Feinchemikalien bis hin zu Funktionskohlenstoff. Damit werden, insbesondere auf der Basis von sortenreiner Biomasse, neue interessante Wertschöpfungsketten möglich. Eine Vielzahl neuer Ansätze und Entwicklungstrends konnten beim diesjährigen 2. Fachforum „Hydrothermale Prozesse“ am 8./9. September 2016 präsentiert werden.

Für das bisher mitunter als Problem der Hydrothermalen Prozesse angesehene Prozesswasser wurden neue Wege zur Nutzung vorgestellt, die eine gekoppelte Gewinnung von weiteren Wertstoffen oder Bereitstellung von Energie ermöglichen. Die Weiterentwicklung des hydrothermalen Prozesses sollte damit nicht mehr an einem Abwasserproblem scheitern.

Darüber hinaus wurden Demonstrationsanlagen für die hydrothermale Carbonisierung vorgestellt, die mehrere tausend Betriebsstunden ohne nennenswerte Probleme absolviert haben. Allerdings wurde im Bereich von Neuinvestitionen in HTC-Anlagen vor allem von Aktivitäten im nichteuropäischen Ausland berichtet. Hier sind verstärkte Aktivitäten erforderlich, damit Deutschland seine Technologieführerschaft behält und sich bei den Entwicklungen für die neuen Anwendungsfelder platzieren kann.

Zahlreiche weitere Aspekte und Forschungsergebnisse können im vorliegenden Tagungsreader anhand von Ab-stracts und Präsentationsfolien nachvollzogen werden. Wir freuen uns darüber hinaus, Ihnen mitteilen zu können, dass aufgrund der guten Resonanz und der dynamischen Entwicklung der Branche im Herbst 2017 bereits das 3. Fachforum „Hydrothermale Prozesse“ in Leipzig stattfinden wird. Alle Informationen zu dieser Veranstaltung finden Sie zu entsprechender Zeit unter www.htp-inno.de

Wir danken Ihnen für Ihr Interesse an unserer Veranstaltungsreihe und dem vorliegenden Tagungsreader und wünschen Ihnen viel Freude und neue Erkenntnisse bei der Lektüre!

M. Klemm

Dr. Marco Klemm
Deutsches Biomasseforschungszentrum

ABSTRACTS UND PRÄSENTATIONEN

Dr. Daniela Pufky-Heinrich, Fraunhofer CBP

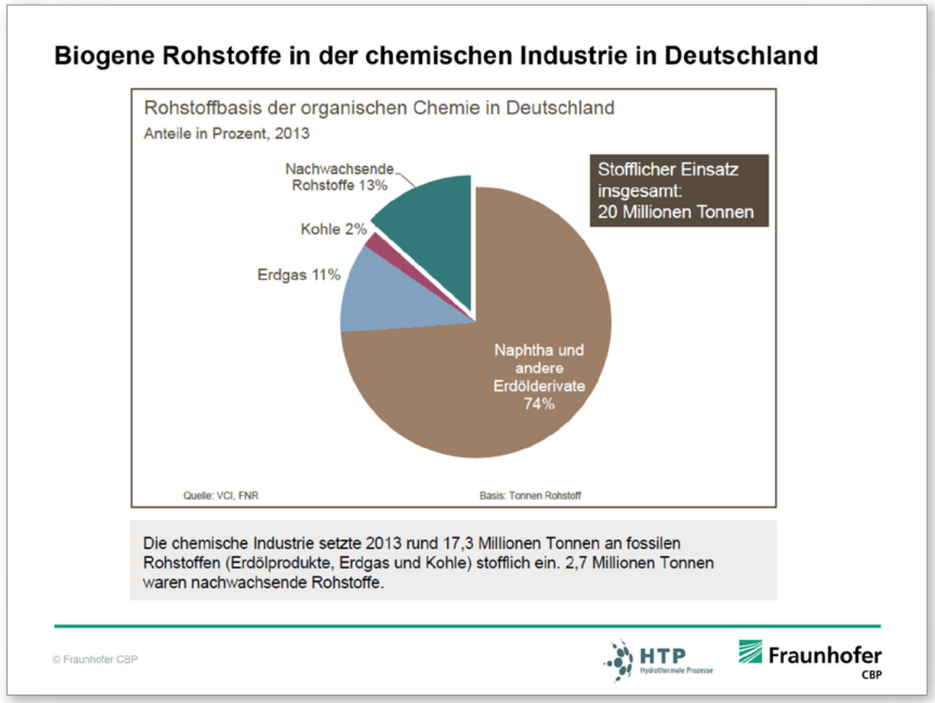
Hydrothermale Prozesse zur Gewinnung von Fein- und Plattformchemikalien aus Biomasse

Dr. Daniela Pufky-Heinrich
Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP
Gruppenleiterin Chemische Verfahren
Am Haupttor (Tor 12, Bau 1251)
06237 Leuna
Tel.: +49 3461 43-9103
E-Mail: daniela.pufky-heinrich@cbp.fraunhofer.de

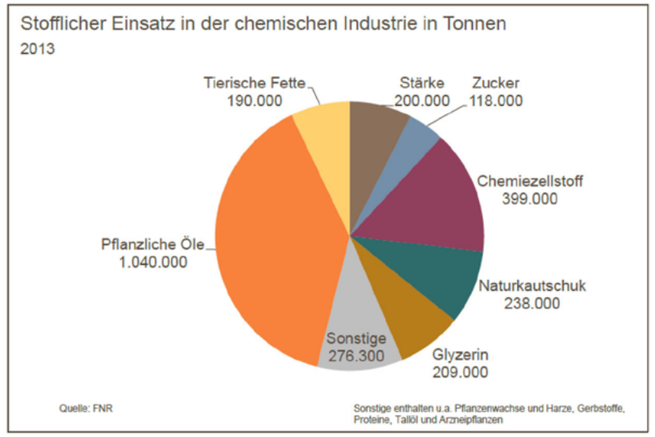
Biomassen haben ein enormes Potential als nachhaltiger Energieträger und Quelle organischen Kohlenstoffs. Die Nutzung biogener Rest- und Abfallströme zur Herstellung von Fein- und Plattformchemikalien ist dabei sowohl aus nachhaltigen Aspekten als auch zur Erhöhung der Wertschöpfung einzelner Prozessketten von großer Bedeutung für die moderne chemische Prozessindustrie. Neben biotechnologischen Verfahrensansätzen werden zahlreiche hydrothermale katalysierte Prozesse angewendet, um biogene Stoffströme zu etablierten Chemieprodukten umzusetzen. Die hohe Funktionalisierung der biogenen Verbindungen einhergehend mit der geringen Flüchtigkeit, und hohen Reaktivität bedingt die Umsetzung der hydrophilen Stoffgemische in wässrigen oder biphasigen (wässrige/organischen) Systemen. So lassen sich die hochfunktionalisierten Stoffgemische z. B. durch hydrolytische, reduktive oder Deoxygenierungs- und Dehydratisierungsverfahren defunktionalisieren, um biobasierte Drop-In-Produkte für die Kommerzialisierung bereitzustellen.

Die niedrigen Öl- und Gaspreise hemmen jedoch momentan die konkurrenzfähige Vermarkung von großvolumigen biobasierten Drop-In-Chemikalien, so genannten Commodities. Aufgrund des Schiefergas-Booms wird deshalb gegenwärtig ausschließlich die Herstellung höherer Olefine und aromatischer Verbindungen aus nachwachsenden Rohstoffen industriell verfolgt, da hiermit eine Verknappung dieser Verbindungsklassen einhergeht. Auf der anderen Seite ermöglicht die hohe Funktionalität der biobasierten Rohstoffe die Entwicklung neuartiger Spezialitäten im Bereich der Feinchemikalien, um z. B. funktionalisierte Monomerbausteine zur Kunststoffherstellung oder komplexe Wirkstoffsysteme für die Pharmaindustrie zu gewinnen.

Beispielhaft werden im beschriebenen Beitrag hydrothermale Prozesse zur Umsetzung lignocellulosehaltiger Rohstoffe betrachtet. Mit Cellulose, Hemicellulose und Lignin stehen Molekülbausteine zur Verfügung, die in etablierten Prozessketten integriert werden können. So liefert die Umsetzung kohlenhydrathaltiger Stoffströme Zucker und Zuckerabbauprodukte, die in mehrstufigen Synthesen zu multifunktionalen organischen Molekülen umgewandelt werden können. Des Weiteren wird die Gewinnung natürlicher Aromaten aus Lignin genannt. Als Reststoffe aus der Zellstoffproduktion lassen sich daraus unter anderem hydrothermal Phenole und Aromatenbausteine gewinnen, die in der Materialentwicklung oder Chemikalienproduktion Anwendung finden. Zur industriellen Umsetzung sind stoff- und energieeffiziente Verfahrensauslegungen sowie optimale Produktspezifikationen maßgeblich.



Biogene Rohstoffe in der chemischen Industrie in Deutschland



Die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe in der chemischen Industrie beläuft sich insgesamt auf 2,7 Millionen Tonnen im Jahr. Fette und Öle machen knapp die Hälfte aus.

© Fraunhofer CBP

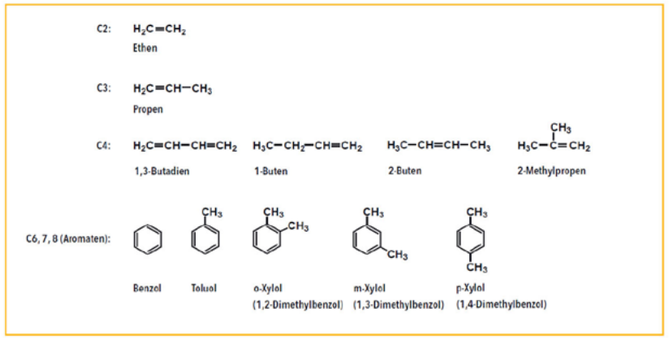
Herausforderungen für den Rohstoffwandel

© Fraunhofer CBP

Herausforderungen für den Rohstoffwandel

© Fraunhofer CBP

Wichtige Plattformchemikalien der chemischen Industrie

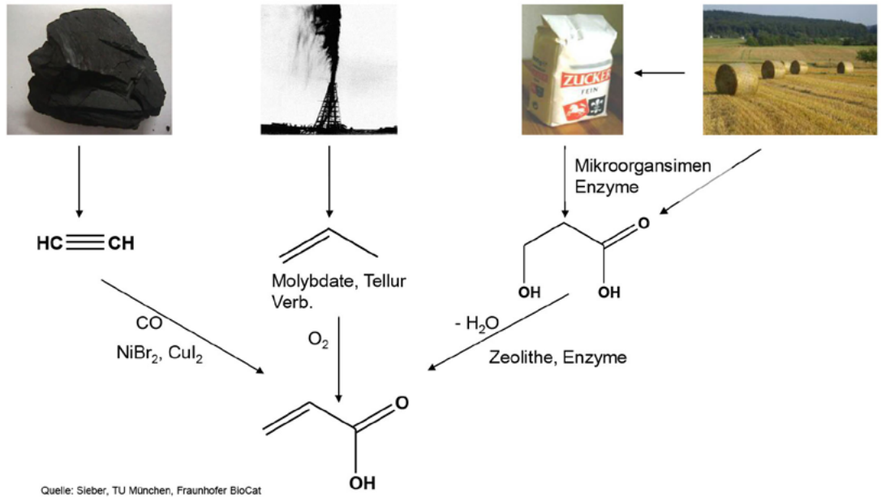


	Erdöl	Kohle	Öle/Fette	Lignocellulose (Holz)
C	85-90%	68-95%	76%	50%
H	10-14%	2-7%	13%	6%
O	0-1,5%	2-26%	11%	43%

Quelle: VCI, 2009

© Fraunhofer CBP

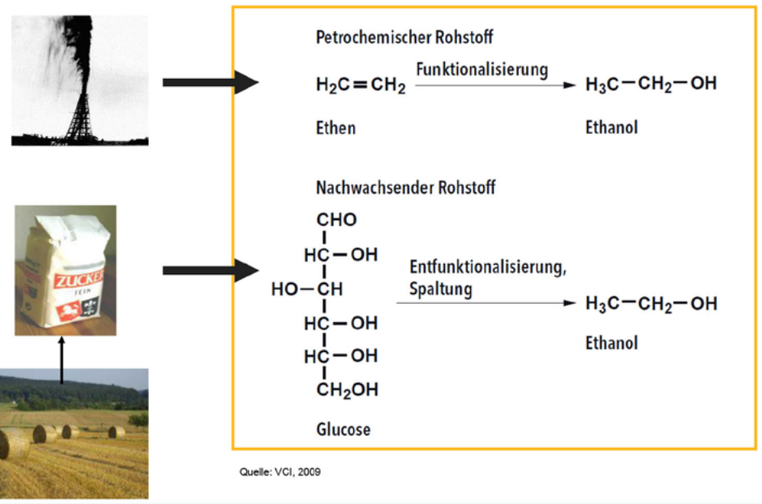
Rohstoff-, Synthese- und Katalysatorwandel – Beispiel Acrylsäure



Quelle: Sieber, TU München, Fraunhofer BioCat

© Fraunhofer CBP

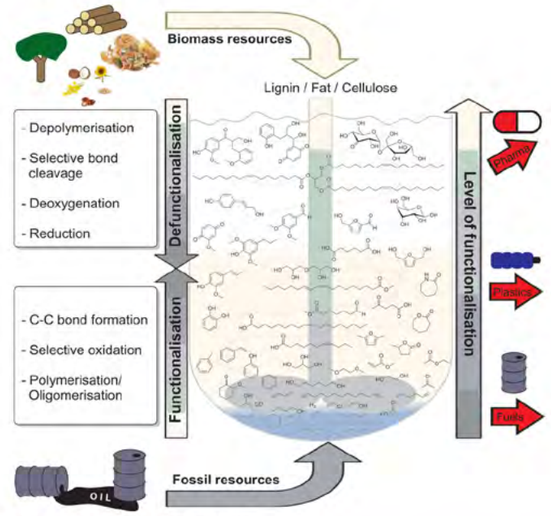
Rohstoff-, Synthese- und Katalysatorwandel – Beispiel Ethanol



Quelle: VCI, 2009

© Fraunhofer CBP

Umwandlung von Biomasse - Konzepte



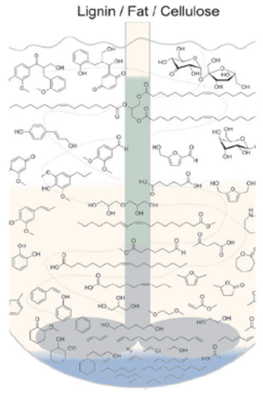
Quelle: Peter J. Deuss et al,. Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 1174-1196

© Fraunhofer CBP

Umwandlung von Biomasse - Konzepte

Biomasse – hochmolekulare Verbindungen mit hohem Grad an Funktionalität

- Geringe Flüchtigkeit und hoher Reaktivität
- hydrophile Verbindungen
  - wässrige oder zweiphasige (wässrig-organisch) Reaktionssysteme

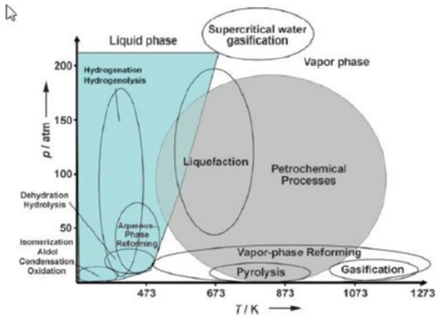


© Fraunhofer CBP

Hydrothermale Prozesse zur Umwandlung von Biomasse

- Depolymerisation,
- Hydrolyse,
- Dehydratisierung,
- Reformieren,
- Hydrierung,
- Oxidation,
- Aldolkondensation,
- Isomerisierung,
- …

Vergleich der Prozessierung von petrochemischen und biogenen Rohstoffen in flüssiger Phase

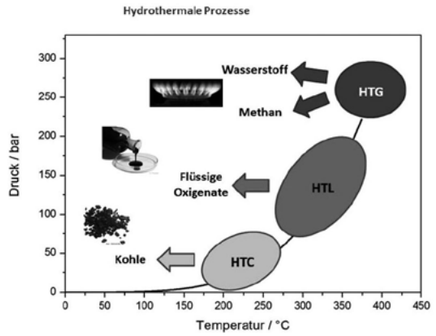


Quelle: Chedda et al., Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, 46, 7164 – 7183.

© Fraunhofer CBP

Hydrothermale Prozesse zur Umwandlung von Biomasse

- Hydrothermale Carbonisierung (HTC)
  - Dehydratisierung, Polymerisation der Intermediate und Carbonisierung durch intramolekulare Dehydratisierungen
- Hydrothermale Verflüssigung (HTL)
  - Depolymerisation, Dehydratisierungen und Decarboxylierungen; Rekombination der Molekülfragmente
- Hydrothermale Vergasung (HTG)
  - Bildung von H_2 und CH_4 reichen Gasen



Quelle: Vogel, CIT, **2014**, 86, 2135 – 2149.

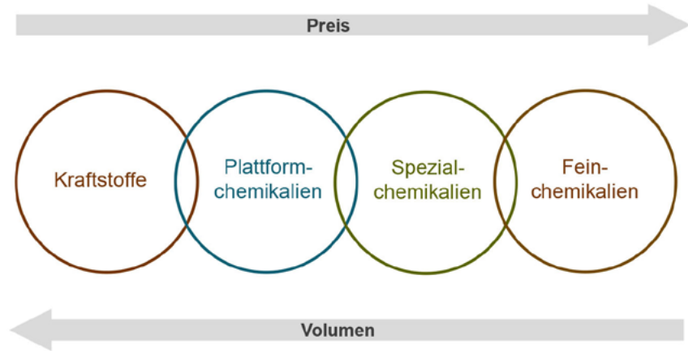
© Fraunhofer CBP

Hydrothermale Prozesse zur Umwandlung von Biomasse

© Fraunhofer CBP

Marktpotential biogener Chemikalien

Wird sich der Anteil von Biomasse für die Chemikalienproduktion steigern lassen?
Welche Chemikalien haben derzeit ein hohes Marktpotential?

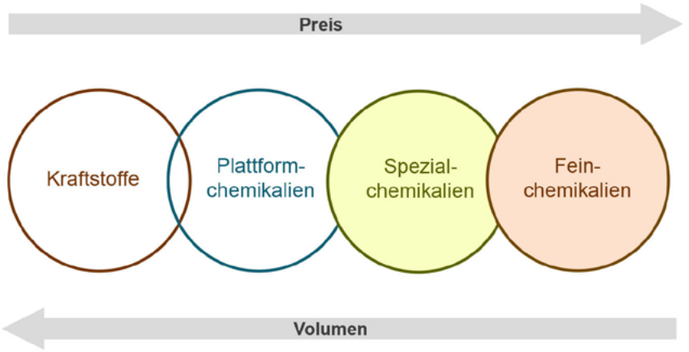


© Fraunhofer CBP

Marktpotential biogener Chemikalien

Wird sich der Anteil von Biomasse für die Chemikalienproduktion steigern lassen?

Welche Chemikalien haben derzeit ein hohes Marktpotential?



Verminderung der Abhängigkeit vom Erdöl/-gas Preis!

Nutzung der Syntheseleistung der Natur – hohe Funktionalität, wenig Nebenprodukte

© Fraunhofer CBP

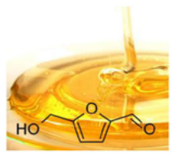
Fein- und Plattformchemikalien aus lignocelluloshaltigen Stoffströmen

Biomasse

- Landwirtschaftliche Abfälle
- Forstrückstände
- Low-impact Energiepflanzen
- Zuckerhaltige Abwasserströme

Plattform

Furanderivate, Phenole, org. Säuren

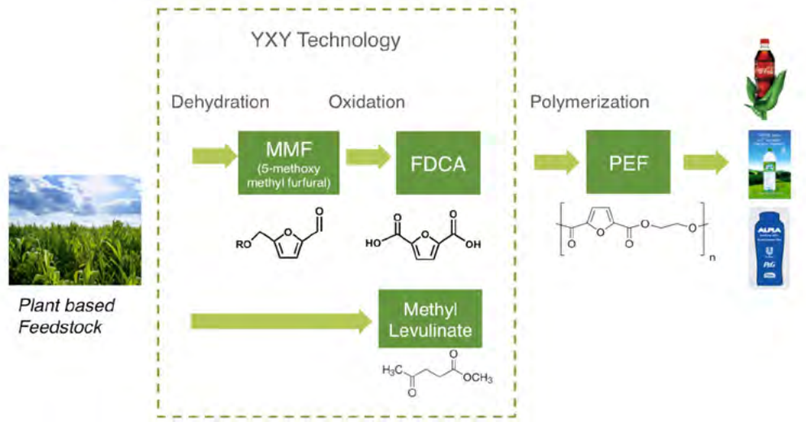


Zielprodukte

- Aromaten
- Alkane
- Funktionelle Polymerbausteine
- Kraftstoff-Additive

© Fraunhofer CBP

Hydrothermale Umwandlung von Zuckern



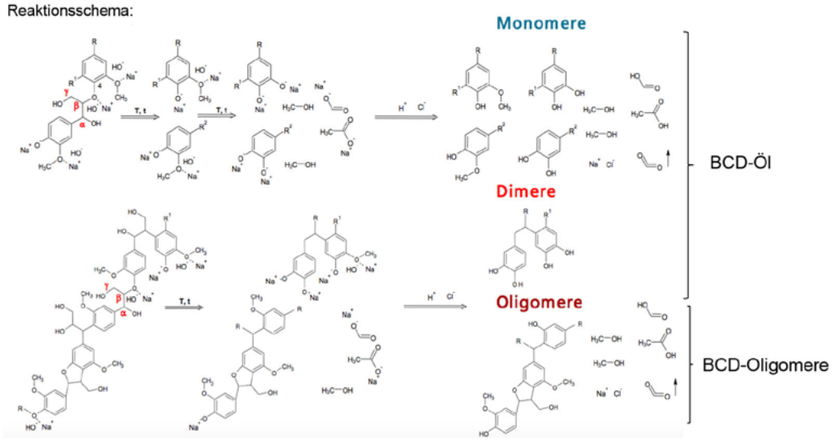
Quelle: www.avantium.com

© Fraunhofer CBP

Hydrothermale Umwandlung von Lignin zu Bio-Aromaten

Basenkatalysierte Depolymerisation (BCD)

Reaktionsschema:



≤ 5 Ma% NaOH-wässrige Lösung, ≤ 10 Ma% Lignin, 250 bar, ≤ 340°C, ≤ 15 min

© Fraunhofer CBP

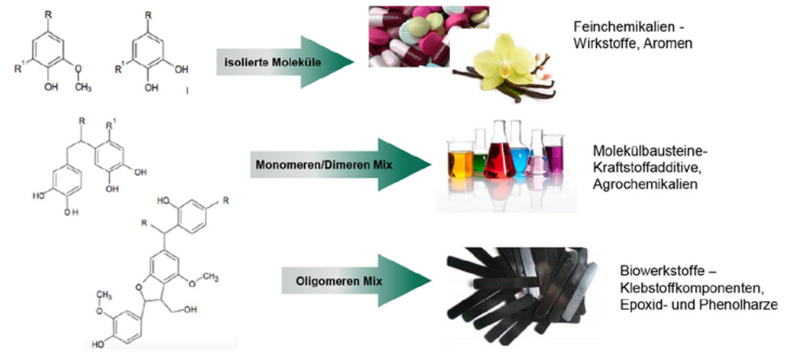
Pilotierung des BCD-Prozess

© Fraunhofer CBP

HTP Hydrothermale Prozesse

Fraunhofer CBP

Anwendungen der BCD-Produkte

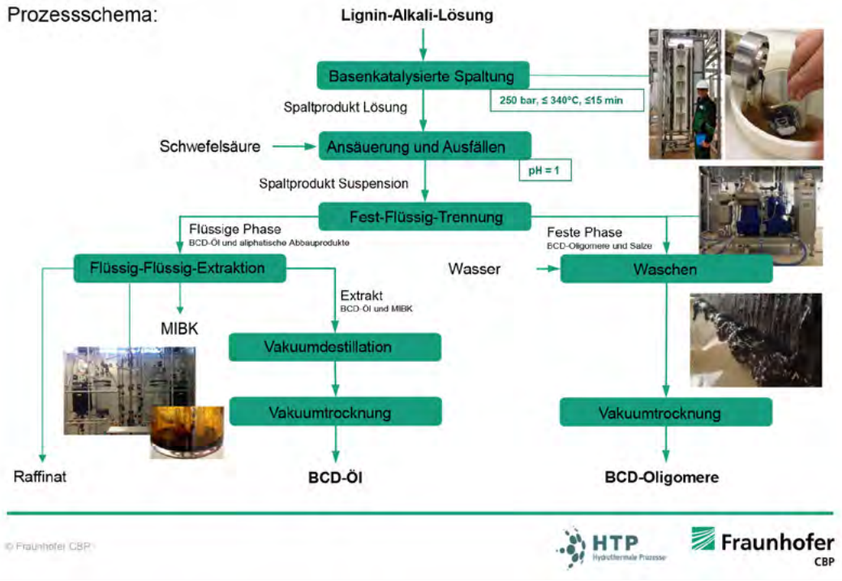


© Fraunhofer CBP

HTP Hydrothermale Prozesse

Fraunhofer CBP

Pilotierung des BCD-Prozess



© Fraunhofer CBP

HTP Hydrothermale Prozesse

Fraunhofer CBP

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Dr. Daniela Pufky-Heinrich
Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP
Am Haupttor Bau 1251, 06237 Leuna
Telefon +49 3461 43-9103 | Fax +49 3461 43-9199
daniela.pufky-heinrich@igb.fraunhofer.de
www.cbp.fraunhofer.de

Fabian Bär, Technische Universität Darmstadt

Hydrothermale Carbonisierung von Furfural

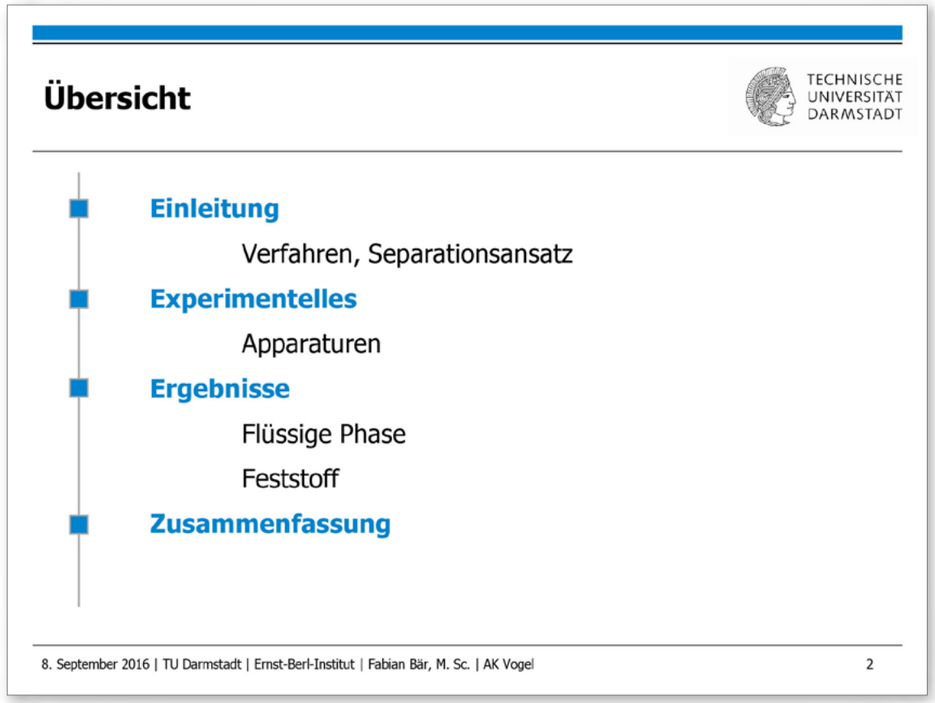
Fabian Bär, Thomas Schedlbauer, Jan Henning Curtze, Timo Dörr, Prof. Dr. Alfons Drochner, Prof. Dr. Herbert Vogel
Technische Universität Darmstadt
Ernst-Berl-Institut
Alarich-Weiss-Straße 8
64287 Darmstadt
Tel.: +49 6151 1623700
E-Mail: h.vogel@tc1.tu-darmstadt.de

Der weltweit steigende Energiebedarf wird derzeit mit fossilen und nuklearen Rohstoffen gedeckt. Diese verursachen den Klimawandel und nukleare Katastrophen, sodass regenerative Rohstoff- und Energiequellen im Fokus der Forschung stehen. Die effiziente und ökologisch sinnvolle Verwertung von Biomasse zur energetischen Nutzung wird dabei stark diskutiert. Die bekannteste Methode zur Umwandlung von Biomasse ist die Fermentation zu Methan. Obwohl der Prozess vielerorts eingesetzt wird, weist dieser eine niedrige Kohlenstoffeffizienz auf. Die Umsetzung der Biomasse in anderen Verfahren, z. B. überkritischem Wasser zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, erfordert besondere Materialien und Bedingungen. Die hydrothermale Carbonisierung (HTC) hingegen setzt alle Arten von Biomasse bei milden Bedingungen (150–200 °C, < 30 bar) um und erreicht dabei sehr hohe Kohlenstoffeffizienzen. Die so erhaltene CO_2-neutrale Biokohle kann in Kraftwerken verbrannt oder als Kohlenstoffspeicher genutzt werden.

Aufgrund der Komplexität von Biomasse werden diese in die vier Hauptbestandteile Cellulose, Lignin, Proteine und Öle/Fette in unserer Arbeitsgruppe getrennt untersucht. Es hat sich ebenso bewährt diese Bausteine durch Modellsubstanzen zu vereinfachen, um Rückschlüsse auf die HTC des Biomassebausteins zu ziehen. Die flüssige Phase wird mittels HPLC untersucht, während der erhaltene Feststoff mittels DRIFTS (engl. diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) und Elementaranalyse charakterisiert wird.

Der Fokus dieses Beitrages liegt auf der hydrothermalen Carbonisierung von Furfural, einem Abbauprodukt der Xylose, die in Hemicellulose vorliegt. Durch Variation der Verweilzeit (bis zu 120 h), des pH-Wertes vor der Reaktion und der Temperatur (150–250 °C) können Ergebnisse erhalten werden, um den Abbaumechanismus besser zu verstehen. Hierbei zeigt sich, dass die Temperaturerhöhung Vor- und Nachteile mit sich bringt. Während die Umwandlungsgeschwindigkeit positiv beeinflusst wird, sinkt die Kohlenstoffeffizienz. Die Zusammensetzung der Oberflächenfunktionalitäten bleibt sowohl über die Reaktionsdauer als auch bei den unterschiedlichen Temperaturen konstant. Durch die Zugabe von Na_2CO_3 kann die Feststoffbildung bei niedrigeren Temperaturen begünstigt werden. Essigsäure hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Umwandlung.

Dieses Wissen kann im Weiteren auf das Reaktionsverhalten von Xylose und damit auf Hemicellulose und reale Biomasse angewandt werden, wodurch ein rationaler Betrieb einer HTC-Anlage ermöglicht wird.



Einleitung
Verfahren zur Nutzung feuchter Biomasse

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Pyrolyse

+ Thermische Spaltung organischer Verbindungen

– Nicht für feuchte Biomasse geeignet

Biogas

+ Umsetzung von Fetten, Cellulose und Proteinen zu Methan

– Kein Umsatz von Lignin

Kompostierung

+ Umsetzung von Proteinen, Fetten, Cellulose

– Komposterde als Nutzung
– Keine giftigen Komponenten
– Dauer

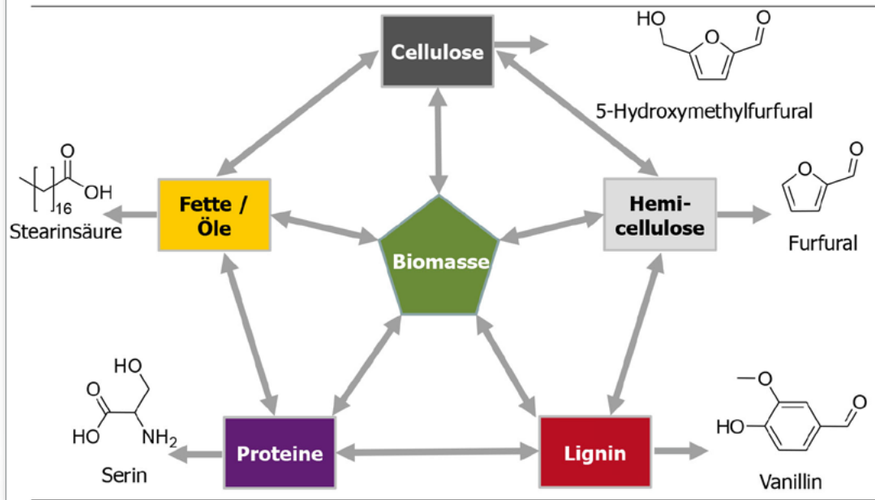
Hydrothermale Verfahren

+ Für feuchte Biomasse geeignet
+ Umsetzung aller Bestandteile
+ Energieeffizienz und C-Ausbeute

– Nicht alle Biomassen einzeln umsetzbar

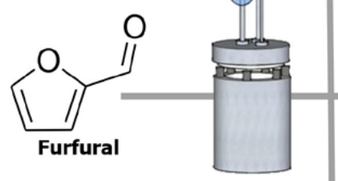
Einleitung
Separationsansatz

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT



Experimentelles
Analytik und Apparaturen

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT



Gasphase

- IR-Spektroskopie

Flüssigphase

- HPLC
- GC-MS

Feststoff

- Ausbeute
- Elementaranalyse
- DRIFT-Spektroskopie[1]
- REM

[1] A. Drochner, M. Symalla, H. Vogel: Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS), Bunsenmagazin 1/2008, S. 10-24, 2008.

Übersicht Ergebnisteil

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Flüssige Phase

Produkte

Kinetik des Furfuralabbaus

Feststoff

Zusammensetzung

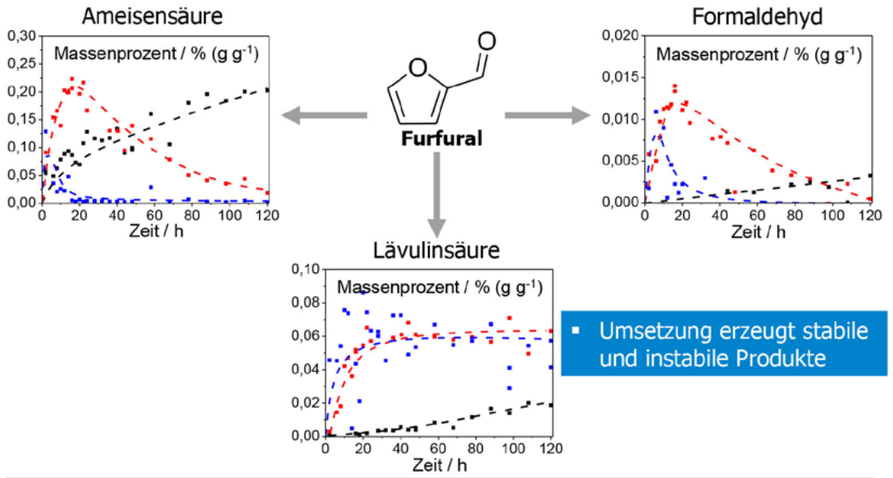
Ausbeute

Kohlenstoffeffizienz

Oberflächenfunktionalitäten

Ergebnisse
Flüssige Produkte bei ■150 °C, ■200 °C und ■250°C

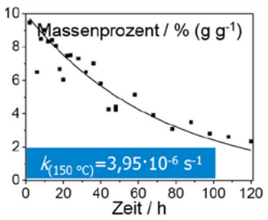
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

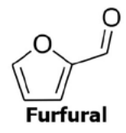


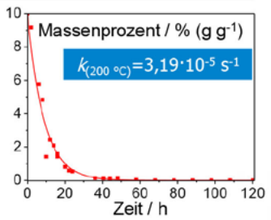
- Umsetzung erzeugt stabile und instabile Produkte

Ergebnisse
Kinetik des Furfuralabbaus bei ■150 °C, ■200 °C und ■250°C

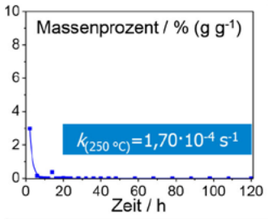
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

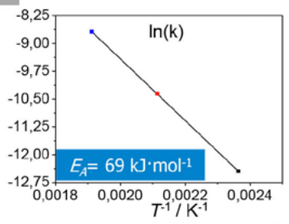






	150 °C	200 °C	250 °C
Halbwertszeit / h	48,8	6,0	1,2





Übersicht Ergebnisteil

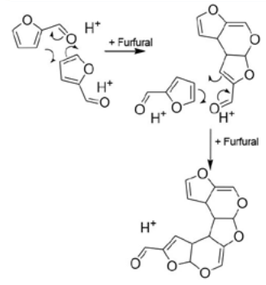
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

- **Flüssige Phase**
  - Produkte
  - Kinetik des Furfuralabbaus
- **Feststoff**
  - Zusammensetzung
  - Ausbeute
  - Kohlenstoffeffizienz
  - Oberflächenfunktionalitäten

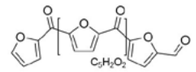
Ergebnisse
Feststoffe aus Furfural

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

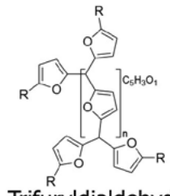
Diels-Alder-Produkt[2]



Wiederholungseinheit der Verharzungsprodukte[3]



Difurylketonaldehyd



Trifuryldialdehyd

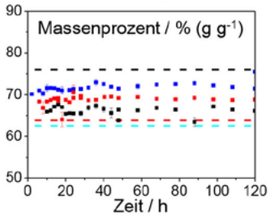
Massenanteile / % (g g-1)	150 °C	200 °C	250 °C	Furfural	Difurylketonaldehyd	Trifuryldialdehyd
C	66,1	68,7	71,8	62,5	63,9	75,9
H	4	4,2	4,5	4,2	2,1	3,8
O	29,9	27,1	23,7	33,3	34	20,3

[2] K. Lamminpää, J. Ahola, J. Taskanen: Kinetics of furfural destruction in a formic acid medium, RSC Advances, 4, 60243, 2014.
[3] A. Gandini, M. N. Belgacem: Furans in polymer chemistry, Prog. Polym. Sci, Vol. 22, 1203-1379, 1997.

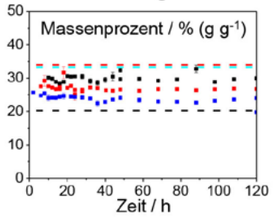
Ergebnisse
Zusammensetzung des Feststoffes

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

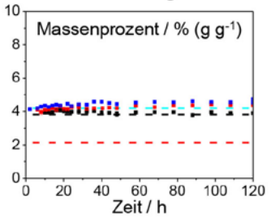
Kohlenstoffgehalt



Sauerstoffgehalt



Wasserstoffgehalt



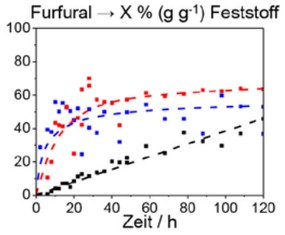
- Unabhängig von der Reaktionszeit
- Temperatur hat einen geringen Einfluss

Feststoff bei
- 150 °C – – – Trifuryldialdehyd
- 200 °C – – – Difurylketonaldehyd
- 250 °C – – – Furfural

Ergebnisse
Ausbeute des Feststoffes

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Ausbeute

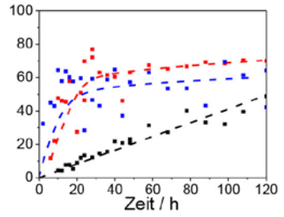


150 °C

200 °C

250 °C

Kohlenstoffeffizienz / % (g g-1)

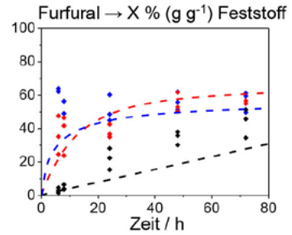


- Kinetischer Einfluss:
  Feststoffbildung mit höherer Temperatur schneller
- Thermodynamsicher Einfluss:
  Negativer Einfluss höherer Temperaturen auf die maximale Ausbeute

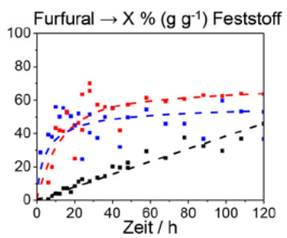
Ergebnisse
Einfluss des pH-Wertes auf die Ausbeute

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

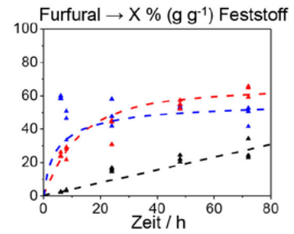
Natriumcarbonat



Kein Zusatz



Essigsäure

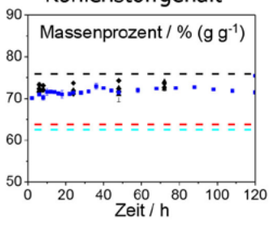


- Na_2CO_3 erhöht die Feststoffbildungsgeschwindigkeit

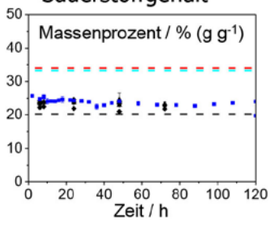
Ergebnisse
Einfluss des pH-Wertes auf die Zusammensetzung

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

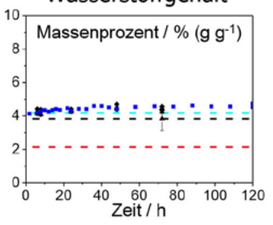
Kohlenstoffgehalt



Sauerstoffgehalt



Wasserstoffgehalt



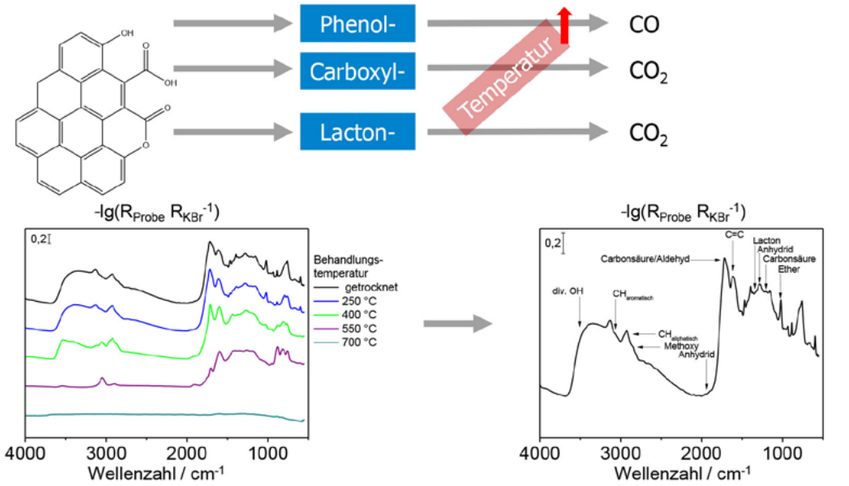
Reaktionstemperatur 250 °C
- – – Trifuryldialdehyd
- – – Difurylketonaldehyd
- – – Furfural

- kein Zusatz
- Natriumcarbonat
- Essigsäure

- Zusammensetzung nicht pH-Wert abhängig

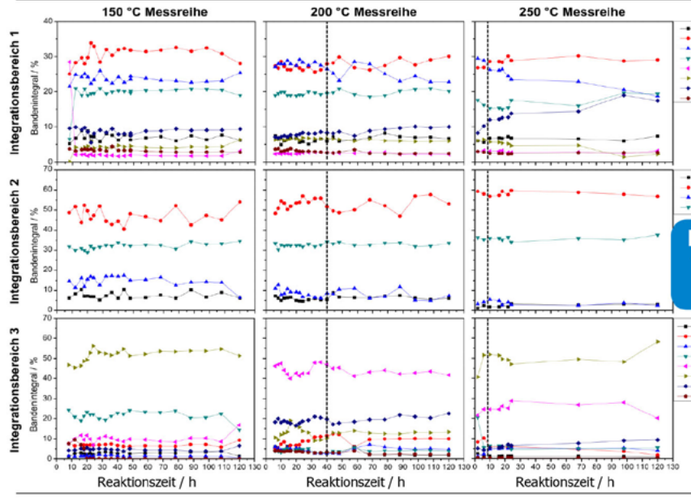
Ergebnisse
Oberflächenfunktionalitäten von Kohle

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT



Ergebnisse
Qualitative Oberflächenzusammensetzung des Feststoffes

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT



div. -OH
div. -CH
div. -C=O und -C=C-

Kein Einfluss von Temperatur und Zeit

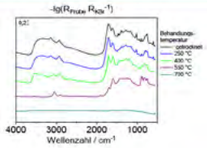
div. -C-O-

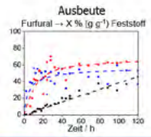
Zusammenfassung

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Furfural

Funktionelle Materialien





Wertkomponente

Brennstoff

Michael Kröger, Deutsches Biomasseforschungszentrum

Zweistufiges hydrothermales Verfahren zur Herstellung flüssiger Energieträger

Michael Kröger, Dr. Kati Görsch, Dr. Marco Klemm
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434-432
E-Mail: michael.kroeger@dbfz.de

Eine Möglichkeit zur regenerativen Produktion von flüssigen Energieträgern und Plattformchemikalien aus Biomasse ist die Nutzung hydrothermaler Prozesse. Da bei hydrothermalen Prozessen Wasser das Reaktionsmedium ist, sind diese besonders für nasse Biomasse geeignet. Eine energieintensive Trocknung kann vermieden werden.

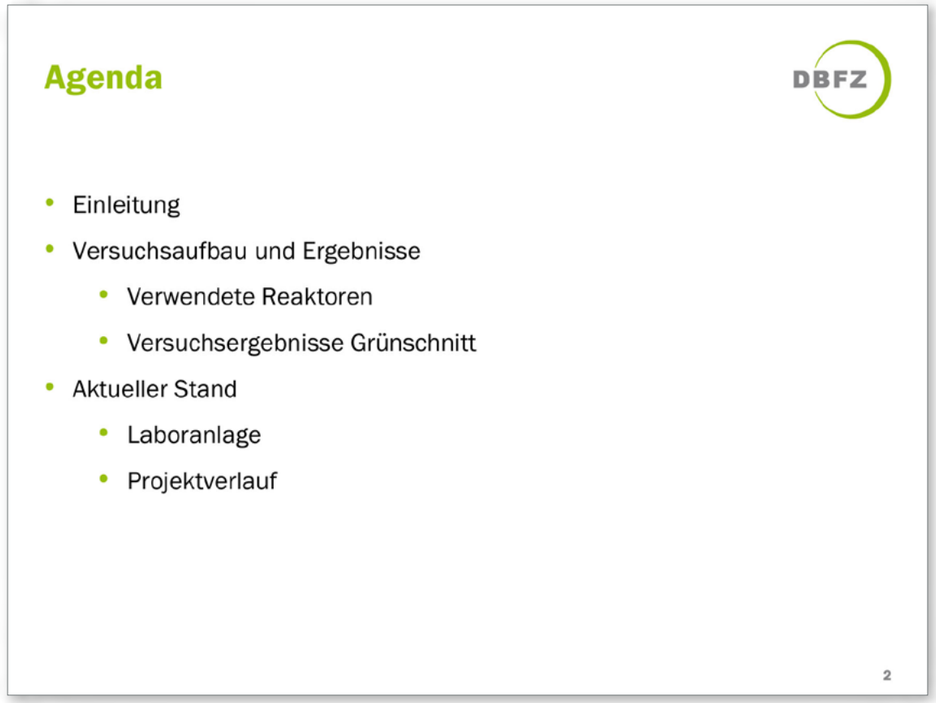
Im Projekt FEBio@H2O »Flüssige Energieträger aus einer integrierten hydrothermalen Umwandlung von Biomasse« arbeitet das DBFZ mit Projektpartnern der Uni Leipzig, der TU Dresden und der Amtech GmbH an einem Verfahren zur hydrothermalen Verflüssigung (gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung).

Im Rahmen des Projektes wurde ein zweistufiger hydrothermaler Prozess entwickelt. In der ersten Stufe wird die Biomasse (z. B. Glukose, Fruktose, Xylose, Organosolvlignin als Modellkomponenten und Grünschnitt als Beispielbiomasse) in flüssige Zwischenprodukte zerlegt. In der zweiten Stufe werden diese Stoffe mit Hilfe von heterogenen Katalysatoren zu höherwertigen, sauerstoffarmen Kohlenwasserstoffverbindungen umgesetzt.

Nachdem in den ersten zwei Projektjahren die einzelnen Stufen entwickelt und Prozessparameter spezifiziert wurden, wurde ab Mitte 2015 zusammen mit der Amtech GmbH eine Laboranlage konstruiert und aufgebaut. Die Anlage ist auf die benötigten Prozessparameter zugeschnitten. Es wurde auf größtmögliche Flexibilität innerhalb und zwischen den Prozessschritten geachtet.

Nachdem die Inbetriebnahme erfolgt ist, werden aktuell erste Versuche durchgeführt. Versuche, die an anderen Reaktoren bereits für die einzelnen Stufen vorgenommen wurden, werden an der neuen Laboranlage verifiziert. Die Kombination der beiden Stufen ist der Abschluss des Projektes.

Im Vortrag werden aktuelle Ergebnisse aus den verschiedenen Arbeitspaketen präsentiert.



Einleitung

Potenziale

Ursprung	Menge
Landschaftspflegematerial	1,2 Mio Tonnen (tm) [a]
Reste aus der Getreideverarbeitung	1,7 Mio Tonnen (tm) p.a.[b]
Essensreste /-abfälle	3,2 Mio Tonnen (tm) p.a[b]
Biogene Reststoffe und Abfälle der deutschen Lebensmittel- und Biotechnologieindustrie (gesamt)	13,8 Mio Tonnen (tm) p.a.[b]

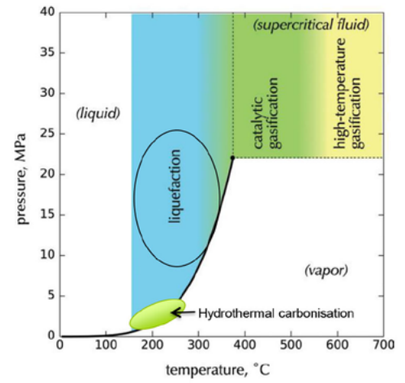
Quellen:
[a]FNR (eds.), Biomassepotentiale von Rest- und Abfallstoffen, Status Quo in Deutschland, Schlussbericht, 2015.
[b]Gaida; Schüttmann, Zorn; Mahro, Bestandsaufnahme zum biogenen Reststoffpotential der deutschen Lebensmittel- und Biotechnik-Industrie, 2013.

3

Einleitung

Hydrothermale Prozesse

- HTP: Chemische Konversion von Biomasse bei hohen Temperaturen und Drücken, mit Wasser als Reaktionsmedium.
- Kombination aus Hydrolyse, Dehydration, Decarboxylation, Polymerisation, zwischenmolekularer Transformation, ...
- Vorteile:
  - Verwendung von feuchter Biomasse
  - Nutzung der ganzen Biomasse
  - Nutzung von Rest- und Abfallstoffen



Quelle:
Peterson, A. A. et al.: Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. Energy Environ. Sci. (2008) 1 p.32-65, modified

5

Einleitung

Motivation

- Biomasse ist der einzige erneuerbare Kohlenstoffträger
- Möglichkeit der Bereitstellung flüssiger Energieträger

- Aktuelle Verfahren zur Biomasseverflüssigung sehr aufwändig und kostenintensiv oder bieten mindere Qualität
- Verfahren meist für trockene Biomasse entwickelt
- Fokus geht in Richtung biogener Reststoffe >> meist feucht , teilweise sehr heterogen

- Verfahren zur Nutzung feuchter Biomasse gesucht, welches eine Einbindung in aktuelle Infrastruktur erlaubt (Drop-In)

4

Einleitung

Forschungsvorhaben FEBio@H2O

FEBio@H2O
„Flüssige Energieträger aus einer integrierten hydrothermalen Umwandlung von Biomasse“

Laufzeit: Januar 2013 – Oktober 2016

Projektpartner: DBFZ gGmbH,
Uni Leipzig,
TU Dresden,
Amtech GmbH

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung

6

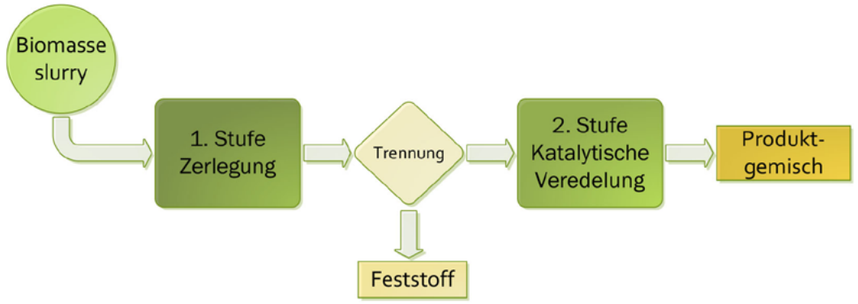
Versuchsaufbau und -ergebnisse

Wahl des richtigen Reaktorkonzepts

Grundsätzlich „1-Pot“ Lösung wünschenswert

➡ aber Vorversuche haben gezeigt, dass für die 1. und 2. Stufe unterschiedliche Reaktionsparameter notwendig sind.

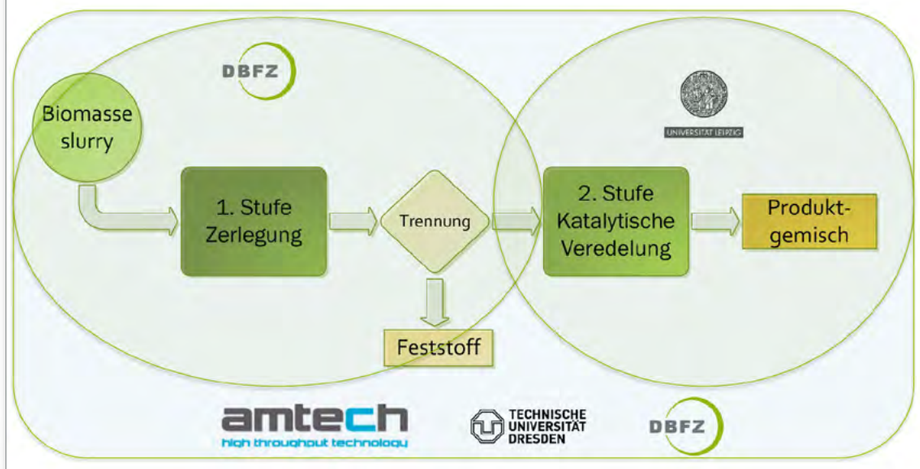
(Neben der Temperatur und Verweilzeit spielen Aufheiz- und Abkühlrate eine wichtige Rolle.)



7

Einleitung

Mehrstufiges hydrothermales Konzept



8

Versuchsaufbau und -ergebnisse

Wahl des richtigen Reaktorkonzepts

Das DBFZ ist für die Entwicklung und Versuchsdurchführung der 1. Stufe verantwortlich.

Hydrothermale Zerlegung , beginnend bei Modellsubstanzen für Biomasse zu realer Biomasse

Evolution der genutzten Reaktoren über den Projektverlauf :

- Quarzkapillare
- Batchreaktor mit In situ-Entnahme
- Kontinuierliche Rohrreaktoren verschiedener Länge
- Zweistufige kontinuierliche Anlage

9

Versuchsaufbau und -ergebnisse

Batchreaktor und Quarzkapillare

Batchreaktor mit Entnahme

- Max. 300° C und 200 bar
- Gerührt
- Aufheizrate 2 K/min

Quarzkapillare

- Wärmezufuhr über Sandbad
- Aufheizrate >200 K/min

Quelle Abb.: DBFZ, Peters, Kröger (2013)

10

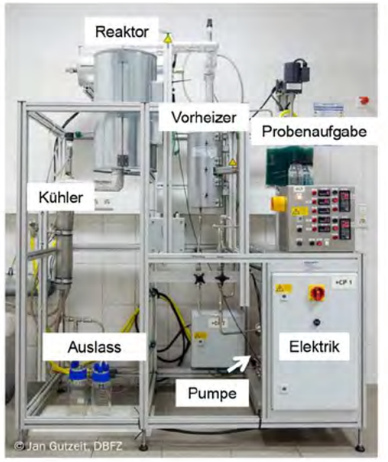
Versuchsaufbau und -ergebnisse
Kontinuierlicher Rohrreaktor V1

Parameter:

- Dimensionen: **l = 500 mm**, d_i = 7 mm
- Max. Temperatur = 400° C
- Flüssigkeiten und Suspensionen (Partikelgröße bis ca. 0,1 mm)
- Versuche mit Glukose, Cellulose, Fruktose mit und ohne homogenen Katalysatoren

Quelle Abb.: DBFZ, Peters, Kröger (2013) 11

Versuchsaufbau und -ergebnisse
Kontinuierlicher Rohrreaktor V2

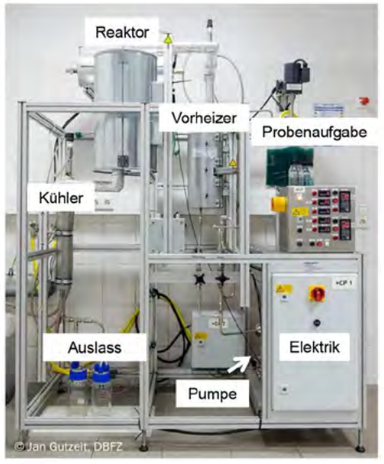


1. Stufe des Febio-Prozesses

- 1 Ma.% Grünschnittsuspension
- Ohne/mit 5 Ma.% K_2CO_3
- Temperatur: 260 bis 340 ° C
- Verweilzeit: 3,42 bis 17,7 min
- Produktanalyse mittels HPLC, HS-GC-FID

11

Versuchsaufbau und -ergebnisse
Kontinuierlicher Rohrreaktor V2



- Dimensionen: **l = 4000 mm**, d_i = 7 mm
- Max. Temperatur = 400° C
- Flüssigkeiten und Suspensionen (Partikelgröße bis ca. 0,1 mm)
- Versuche mit Glukose, Cellulose, Fruktose und **Grünschnitt** (in Suspension), mit und ohne homogene Katalysatoren

10

Versuchsaufbau und -ergebnisse 1.Stufe
Ergebnisse für 2. Stufe

Um Versuche der 2. Stufe zu ermöglichen, wurde anfangs ein Modellgemisch definiert.

	Ma%
Vanillin	15 %
5-HMF	34 %
Lävulinsäure	5 %
Furfural	7 %
Ameisensäure	39 %

Gemisch war Grundlage für erste Katalysatortests für die 2. Stufe.

14

Versuchsaufbau und -ergebnisse 1.Stufe

Ergebnisse für 2. Stufe

- Versuche führten zu hohen Feststoffanteilen und Verkokung der Katalysatoren

	Ma%
Vanillin	15 %
5-HMF	34 %
Lävulinsäure	5 %
Furfural	7 %
Ameisensäure	39 %

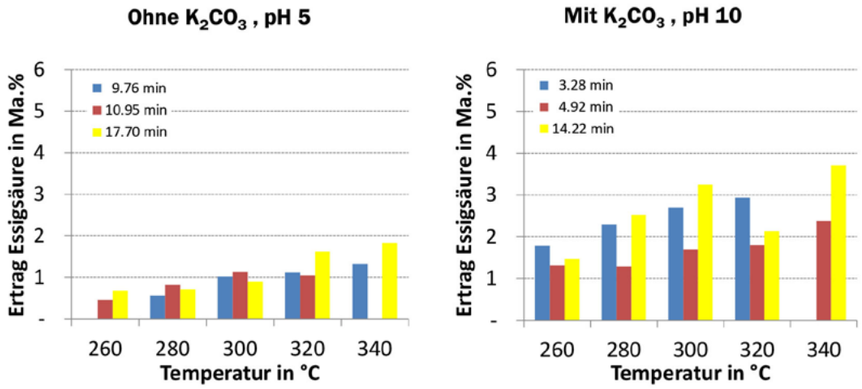
- Furane waren Ursache.
- Durch Anpassung des Gemischs konnten diese minimiert werden.

➡ Anpassung der Prozessparameter in der 1. Stufe notwendig

15

Versuchsaufbau und -ergebnisse 1.Stufe

Bildung Essigsäure aus Grünschnitt

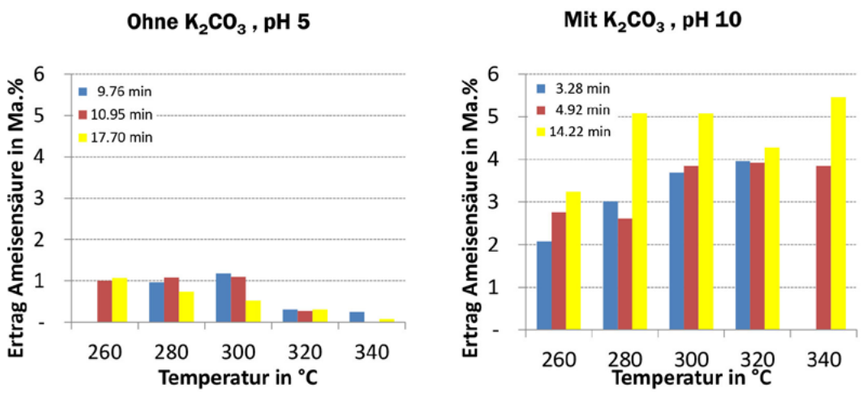


Versuchsparameter:
Grassuspension mit 1 Ma.% Graspuder in Wasser , Rohrreaktor V2 , verschiedene Verweilzeiten und Temperaturen, mit 5 Ma.% K_2CO_3 als Katalysator bzw. ohne

13

Versuchsaufbau und -ergebnisse 1.Stufe

Bildung Ameisensäure aus Grünschnitt

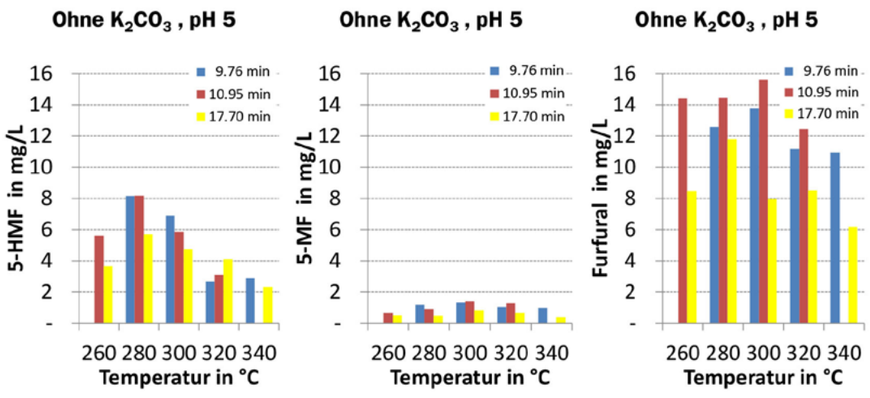


Versuchsparameter:
Grassuspension mit 1 Ma.% Graspuder in Wasser , Rohrreaktor V2 , verschiedene Verweilzeiten und Temperaturen, mit 5 Ma.% K_2CO_3 als Katalysator bzw. ohne

12

Versuchsaufbau und -ergebnisse 1.Stufe

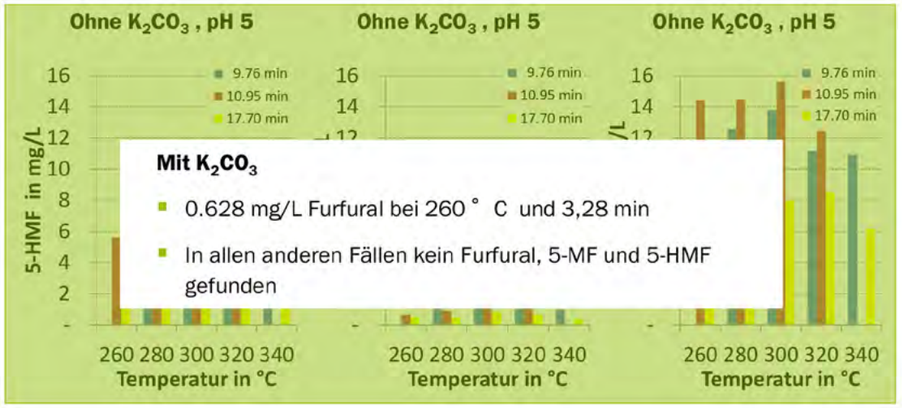
Bildung Furanderivate aus Grünschnitt



Versuchsparameter:
Grassuspension mit 1 Ma.% Graspuder in Wasser , Rohrreaktor V2 , verschiedene Verweilzeiten und Temperaturen, mit 5 Ma.% K_2CO_3 als Katalysator bzw. ohne

14

Versuchsaufbau und -ergebnisse 1.Stufe
Bildung Furanderivate aus Grünschnitt



Versuchsparameter:
Grassuspension mit 1 Ma.% Graspuder in Wasser , Rohrreaktor V2 , verschiedene Verweilzeiten und Temperaturen, mit 5 Ma.% K_2CO_3 als Katalysator bzw. ohne

14

Versuchsaufbau und -ergebnisse 1.Stufe
Ergebnisse aus Grünschnitt

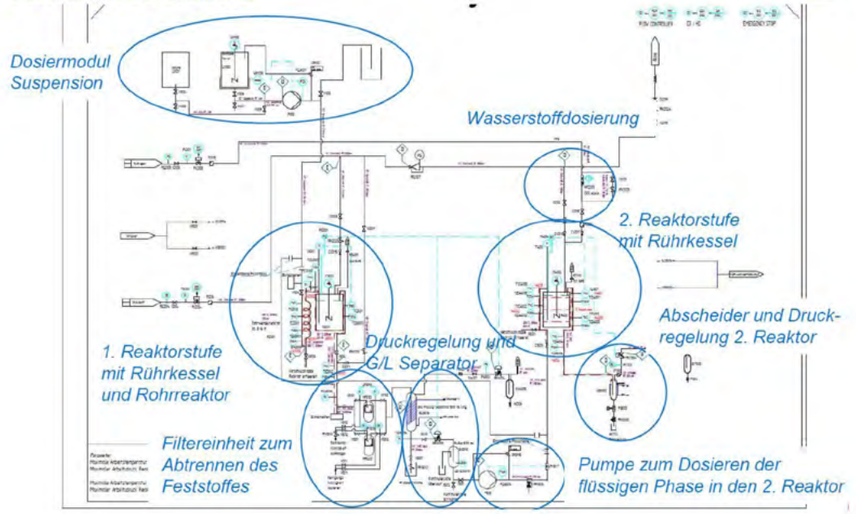
- Zur Produktion von Ameisen- und Essigsäure bzw. zur Vermeidung von Furanderivaten werden bei Grasschnitt
  - Hohe Temperaturen,
  - relativ längere Verweilzeiten und
  - ein basischer pH-Wert benötigt

  benötigt.

➡ 1. Stufe kann so parametrisiert werden, dass das Zwischenprodukt für die 2. Stufe geeignet ist.

15

Laborreaktor 1. und 2. Stufe kombiniert
Aktueller Stand



21

Laborreaktor 1. und 2. Stufe kombiniert
Aktueller Stand

- 1. Stufe: Zerlegung
  - Kombination aus Rohrreaktor und kontinuierlichem Batch Reaktor (á 200 mL)
  - max. Temperatur/Druck: 350 ° C/ 200 bar
- Separation:
  - Filtration der Feststoffe mittels Filterfritte
  - Gas-Flüssig Separator
- 2. Stufe: katalytische Veredelung
  - Kont. Batch Reaktor (500 mL) mit Kat. Korb
  - max. Temperatur/Druck: 300 ° C/ 100 bar
  - Möglichkeit der Wasserstoffzugabe
- Stufen 1 und 2 sind getrennt von einander betreibbar. (Entkoppelbar für Verweilzeitvariation)

16

Laborreaktor 1. und 2. Stufe kombiniert

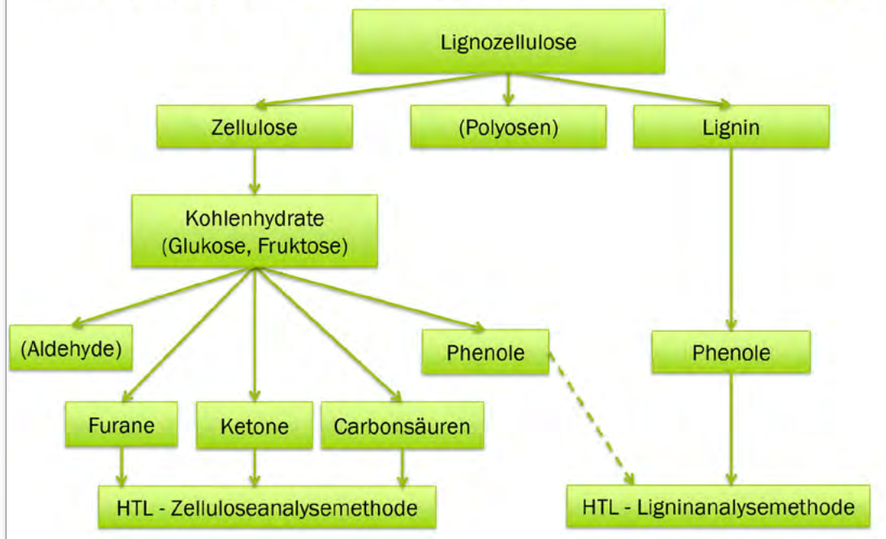
Aktueller Stand Inbetriebnahme Laborreaktor

- Nach ca. 1,5 Jahren Projektlaufzeit wurde mit der Konzeptionierung begonnen.
- Aufgrund von Erfahrungen aus Versuchen Feinkonzept laufend angepasst
- Mai 2016 Installation am DBFZ
- Aktuell Inbetriebnahme
  - Versuche mit Grünschnitt in der ersten Stufe erfolgreich
  - Erste Durchläufe über beide Stufen erfolgreich
  - Analyse der Produkte noch ausstehend

15

Versuchsaufbau und -ergebnisse 1.Stufe

Entwicklung von Analysemethoden



26

Projektverlauf

Aktueller Stand

- Bis zum Ende des Projektes erste Produktergebnisse aus der Laboranlage erwartet
- Aktuell in Bearbeitung
  - Ökonomische und Ökologische Betrachtung des Verfahrens
  - Zusammenfassende Veröffentlichung aller Projektpartner

- **Mit Abschluss des Projektes wurde ein Konzept zur zweistufigen Biomasseveredelung entwickelt**
- **Darüber hinaus wurde eine hochflexible Anlage zur Realisierung dieses Konzeptes aufgebaut.**

15

Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

Zweistufiges hydrothermales Verfahren zur Herstellung flüssiger Energieträger

Ansprechpartner

Michael Kröger
Tel. +49 (0)341 2434 – 432
E-Mail: michael.kroeger@dbfz.de

Marco Klemm
Tel. +49 (0)341 2434 – 537
E-Mail: marco klemm@dbfz.de

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434 – 112
E-Mail: info@dbfz.de
www.dbfz.de

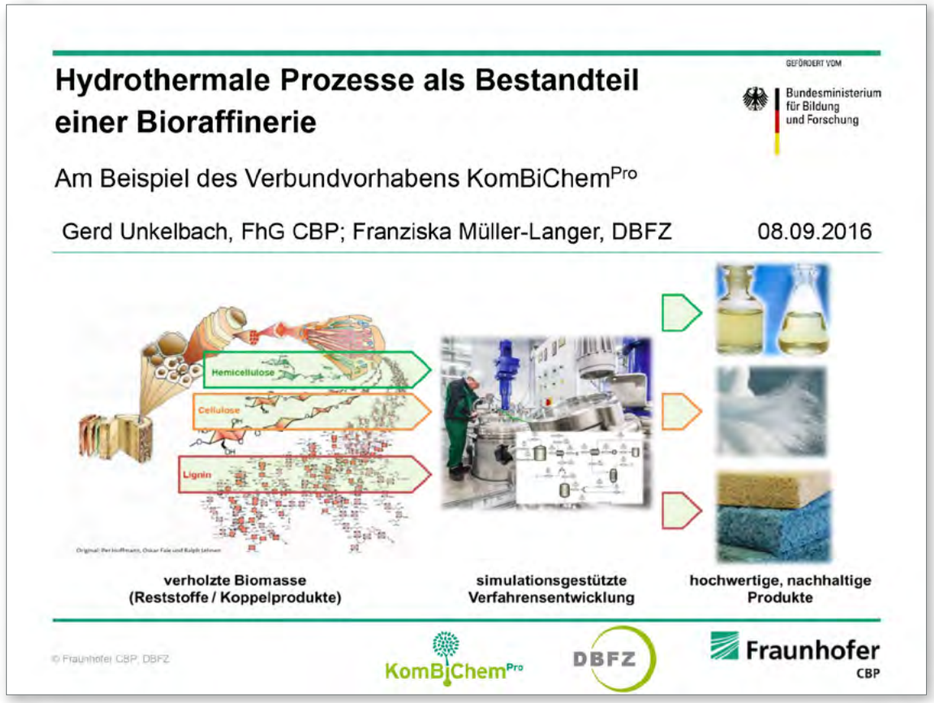
Gerd Unkelbach, Dr. Franziska Müller-Langer, Fraunhofer CBP / DBFZ

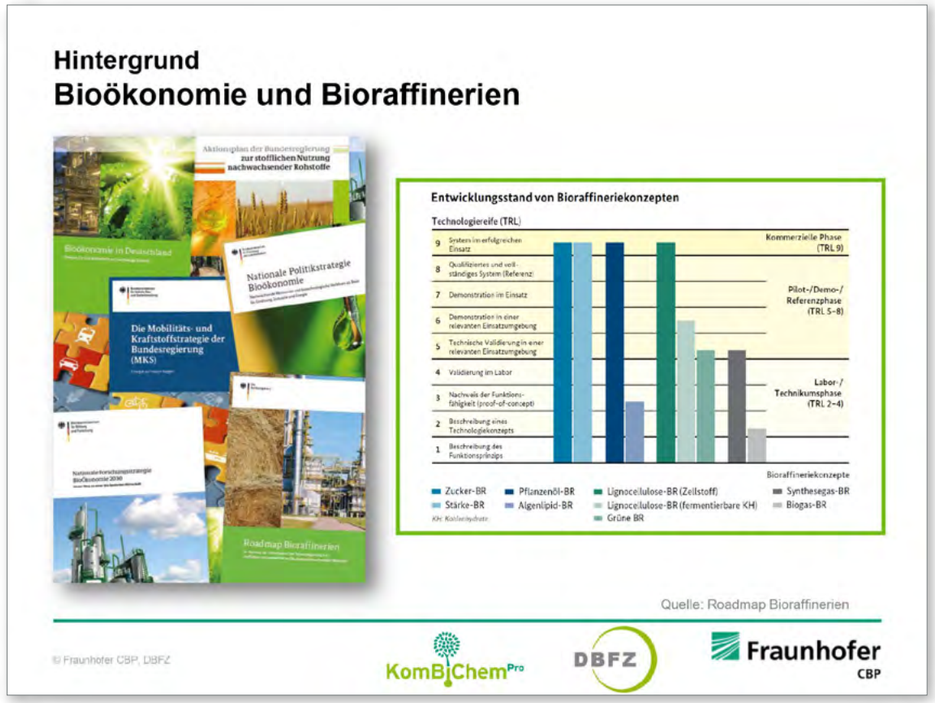
Hydrothermale Prozesse als Bestandteil einer Bioraffinerie – Am Beispiel des Verbundvorhabens KomBiChem^{Pro}

Gerd Unkelbach[1], *Dr. Franziska Müller-Langer*[2]
[1] *Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Pozesse CBP*
Am Haupttor (Tor 12, Bau 1251)
06237 Leuna
Tel.: +49 (0)3461 43-9101
E-Mail: gerd.unkelbach@cbp.fraunhofer.de
[2] *DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH*
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434-423
E-Mail: franziska.mueller-langer@dbfz.de

Im Rahmen des BMBF-Vorhabens KomBiChem^{Pro} sollen Ergebnisse verschiedener anwendungsorientierter Entwicklungsarbeiten der Forschungspartner Fraunhofer CBP Leuna, des DBFZ sowie der eingebundenen Einrichtungen Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg, der Universität Leipzig und dem Thünen-Institut in Hamburg zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe, speziell aus Lignozellulosen, zusammengeführt, mit neuen Ansätzen aus der Forschung kombiniert und in einem integrierten Konzept demonstriert werden. Damit soll ein Durchbruch bei der Umsetzung dieser Technologien erzielt werden.

Wichtigster Aspekt dabei ist die Herstellung von nachgefragten, marktfähigen Produkten durch robuste, effiziente und integrierte Prozessführung, damit eine breite Anwendbarkeit und Konkurrenzfähigkeit gegenüber petrochemisch hergestellten Plattformchemikalien gewährleistet ist. Im Projekt KomBiChem^{Pro} wird die gesamte Prozesskette der stofflichen Verwertung von Lignozellulose betrachtet. Alle einzelnen Ergebnisse aus dem Labor und Technikum der Projektpartner werden in die Pilotanlage des Fraunhofer CBP übertragen. Dort wird die gesamte Prozesskette abgebildet. Begleitend dazu erfolgen die Technikbewertung mit entsprechenden Stoff- und Energiebilanzen sowie Kostenrechnungen und Ökobilanzen, um wettbewerbsfähige Konzepte zu identifizieren. Dies wird ergänzt durch Stakeholderanalysen zur Evaluierung entsprechender Märkte.





Hintergrund
Nachhaltigkeitsziele typischer Branchenvertreter

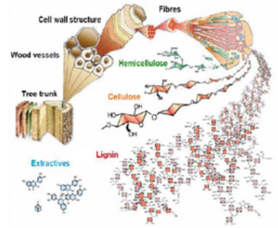
	Basis-chemikalien	Spezial-chemikalien	Körperpflege	Einzelhandel
Treibhausgas	– 10 % 2007 – 2015	– 35 % 2007 – 2020	– 11 % 2010 – 2013	– 20 % 2005 – 2012
Energiebedarf	Zertifizierte Energiemanage-mentsysteme	– 30 % 2005 – 2020	30 % erneuer-bare Energien bis 2020	21 % erneuer-bare Energien 2013
Bio	Biokraftstoffe 2. Generation	biobasierte Chemikalien und Biokraftstoffe 2. Generation	25 % Material-einsatz aus erneuerbaren Energien 2010 – 2020	natürlichen Lebensraum im Umfang der Geschäftsflächen schützen

©DBFZ 2015 auf Basis Wachsen et al in CIT 2015;87,No. 6, 683-693, Bilder DBFZ-Datenbank und CC-BY-ND

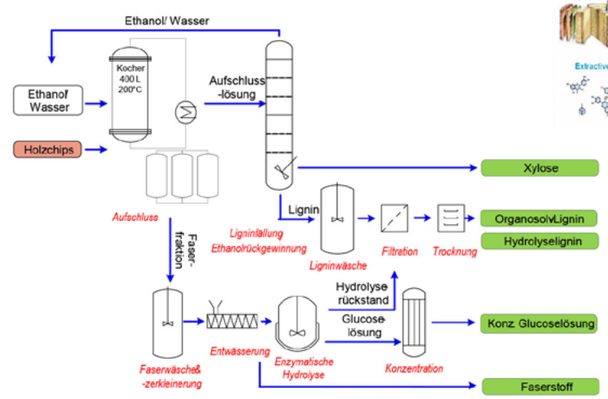
© Fraunhofer CBP, DBFZ

KombiChem^{Pro}
Organosolv-Aufschluss zur Primärrafination

Reaktivextraktion von Hemicellulose und Lignin
unter hydrothermalen Bedingungen

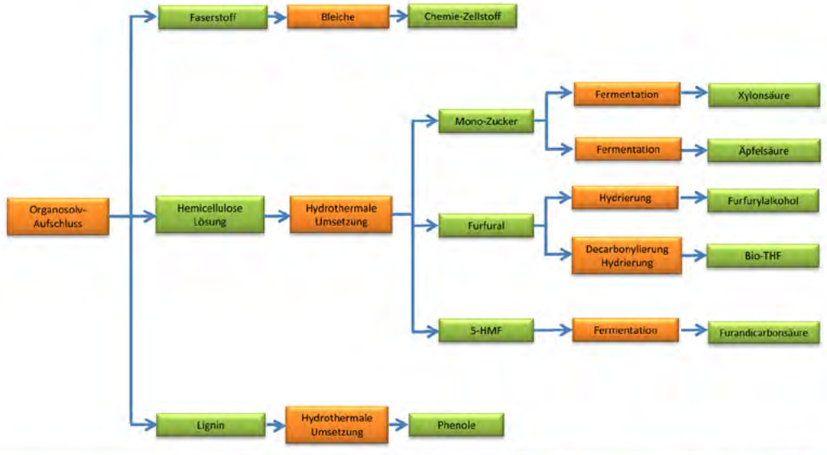


© O. Faix, BFH Hamburg



© Fraunhofer CBP, DBFZ

KombiChem^{Pro}
Gesamtkonzept einer LC-Bioraffinerie



© Fraunhofer CBP, DBFZ

KombiChem^{Pro}
Hydrothermale Umsetzung Hemicellulose

Ziel

- Hydrothermale Umsetzung der Hemicelluloselösung aus dem Organosolv-Verfahren.

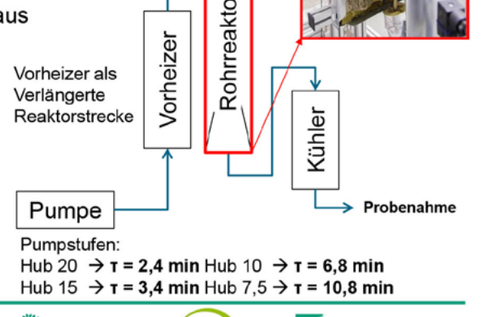
Material

- verdünnte Hemicelluloselösung aus Organosolv-Verfahren

	[g L^{-1}]
Glucose	0,3
Xylose	1,4
Oligo-Xylose	1,0
5-HMF	0,2
Furfural	1,7
Ethanol	6,6

Methode

kontinuierlicher Rohrreaktor
T = 140 – 240 °C
p = 80 bar

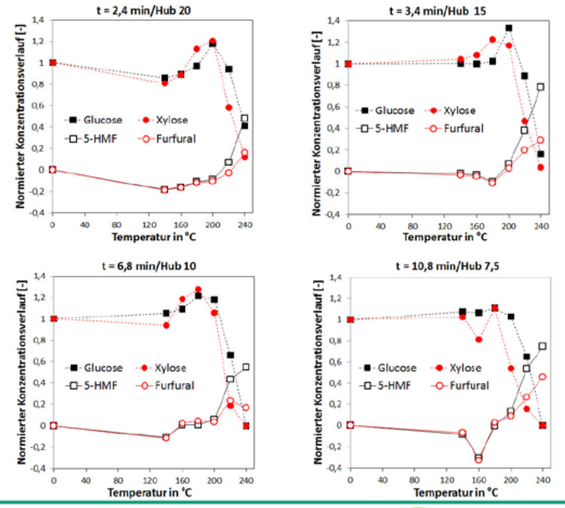


© Fraunhofer CBP, DBFZ

KombiChem^{Pro}

Hydrothermale Umsetzung Hemicellulose

Ergebnisse

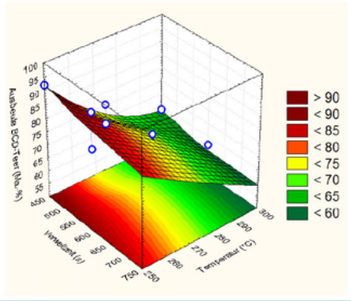


© Fraunhofer CBP, DBFZ

KombiChem^{Pro}

Hydrothermale Spaltung von Lignin

- Durchführung von Parameterstudien und Prozessoptimierung im Pilotmaßstab
- Verfahrensentwicklung von Separation und Aufreinigung in kontinuierlicher Fahrweise und in industrierelevanter Umgebung
- Bereitstellung von Mustermengen für anwendungstechnische Untersuchungen der Produkte BCD-Öl und BCD-Oligomere

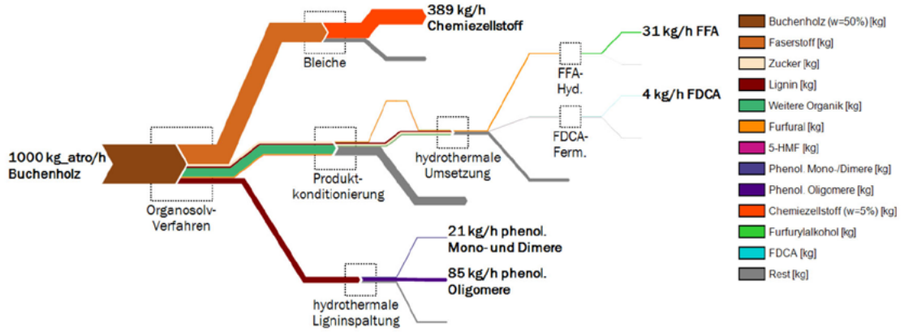


© Fraunhofer CBP, DBFZ

KombiChem^{Pro}

Bsp. Grobbilanzierung Bioraffineriekonzept

- Produktportfolio: Chemiezellstoff, Furfurylalkohol, Furandicarbonsäure und phenolische Mono-, Di- und Oligomere



© Fraunhofer CBP, DBFZ

Zusammenfassung

- Rohstoffe, Produkte und Prozesse müssen integriert betrachtet werden.
- Vielseitige Einsatzmöglichkeiten für hydrothermale Prozesse in Bioraffinerien
  - Rohstoffaufbereitung
  - Konversionen
  - Reststoffverwertung
  - Abwasserreinigung
- Rohstofftolerante Prozesse und Technologien ermöglichen einen Rohstoffmix und tolerieren unterschiedliche Wertstoffkonzentrationen
- Hochdruckprozesse mit langer Tradition in der chemischen Industrie noch große Potenziale, die es zu nutzen gilt.
- KomBiChem^{Pro} zeigt die Möglichkeiten innerhalb einer LC-Bioraffinerie und bereitet die industrielle Umsetzung dieser Prozesse vor

© Fraunhofer CBP, DBFZ

Kontakt

Gerd Unkelbach
Leiter
Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP
Am Haupttor - Bau 1251, 06237 Leuna
+49 3461 43-9101 | gerd.unkelbach@cbp.fraunhofer.de
www.cbp.fraunhofer.de

Dr.-Ing. Franziska Müller-Langer
Bereichsleiterin Bioraffinerien
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116, 04347 Leipzig
+49 341 2434 423 | franziska.mueller-langer@dbfz.de
www.dbfz.de

© Fraunhofer CBP, DBFZ

KomBiChem Pro | DBFZ | Fraunhofer CBP

Dr. Antje Lieske, Fraunhofer IAP

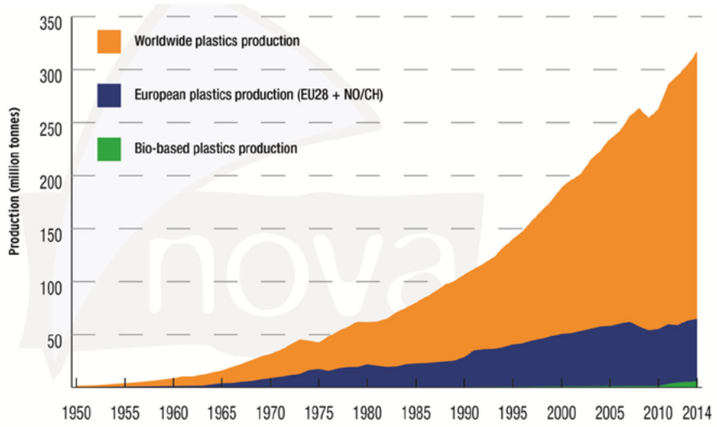
Biobasierte Polymermaterialien – Von der Biomasse zum Werkstoff anhand ausgewählter Beispiele

Dr. Antje Lieske
Fraunhofer Institute für Angewandte Polymerforschung IAP
Geiselbergstraße 69
14476 Potsdam
Tel.: +49 (0)331 5681329
E-Mail: antje.lieske@iap.fraunhofer.de

Für die kommenden Jahrzehnte werden biobasierten Polymeren und Kunststoffen überproportional hohe Wachstumsraten prognostiziert. Sowohl das einfache Ersetzen petrobasierter Bausteine (Drop-in Lösungen) als auch die Suche nach neuen Polymerstrukturen mit veränderten Eigenschaftsprofilen und die Entwicklung effizienter Prozesse zu ihrer Herstellung stehen im Fokus weltweiter Aktivitäten.

Anhand von Beispielen, überwiegend aus F&E-Projekten des Fraunhofer-IAP, beleuchtet der Vortrag Möglichkeiten zur Gewinnung von Polymerbausteinen aus Biomasse und zur Herstellung von polymeren Materialien für verschiedene Applikationsfelder. Vorgestellt wird die Nutzung sowohl von Furanderivaten, wie sie aus hydrothermalen Konvertierungsprozessen gewonnen werden, als auch von anderen aus Biomasse gewonnenen Verbindungen wie Milchsäure, Lignin, Aminosäuren oder Acrylsäure. Dabei werden auch die verschiedenen Triebkräfte für den Einsatz biobasierter Kunststoffe thematisiert.

Anteil von biobasierten Polymeren am Kunststoffmarkt



© nova-Institute.eu | 2015

*Includes plastics materials (thermoplastics and polyurethanes) and other plastics (thermosets, adhesives, coatings and sealants). Does not include the following fibres: PET-, PA-, PP- and polyacryl-fibres.

Data source: PlasticsEurope and nova-Institute

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Furanbasierte Polymere – Wege zu den Monomeren

Lignocellulosische Biomasse

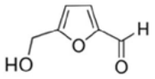
Ölpflanzen

Cellulose (v.a. C6-Zucker)

Lignin

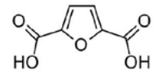
Hemicellulose (v.a. C5-Zucker)

HTP

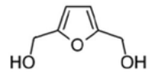


HMF

HTP

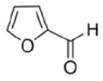


FDCA

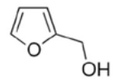


BHMF

HTP



Furfural

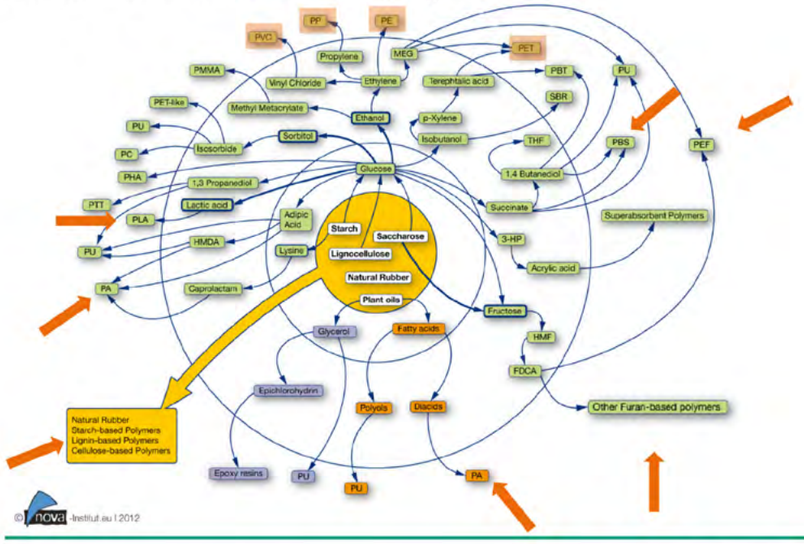


Furfurylalkohol

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Von der Biomasse zum Biopolymer



© nova-Institut.eu | 2012

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

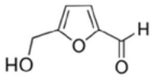
Exkurs: Poly-THF

Lignocellulosische Biomasse

Cellulose (v.a. C6-Zucker)

Hemicellulose (v.a. C5-Zucker)

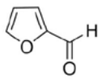
HTP



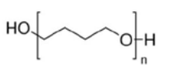
HMF

Fermentation zu BDO

HTP



Furfural



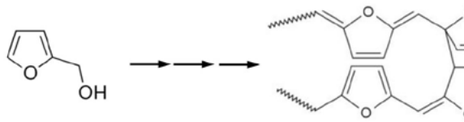
Poly-Tetrahydro**furan** (Poly-THF)

THF

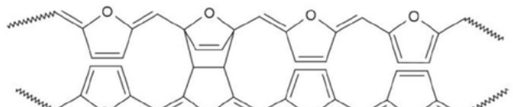
© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Furanharze – klassische biobasierte Werkstoffe

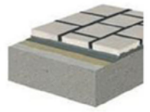


Furfurylalkohol



Furanharz = Duromer

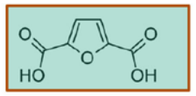
- Binder in der Fertigung von Gussformen
- Konstruktionsmaterialien mit hoher Korrosions-, Hitze- und Flammbeständigkeit für Behälter, Rohrleitungen und Reaktoren
- chemikalienbeständige Kitte und Spachtelmassen
- bei niedriger Temperatur härtende Klebstoffe



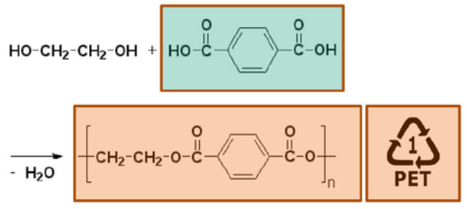
© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Polyester auf Basis FDCA – neue Materialien: PEF



Furandicarbonsäure

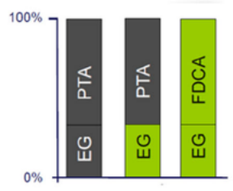


PEF

Massenanwendung in

- Flaschen
- Textilfasern
- Folien

- O_2 Barriere – 6 x höher als PET
- CO_2 Barriere – 3 x höher als PET
- H_2O Barriere – 2 x höher als PET
- Glasübergangstemperatur ↑
- Schmelztemperatur ↓
- Modul ↑

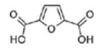


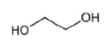
© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

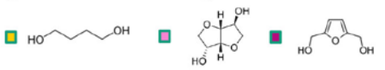
Polyester auf Basis FDCA – neue Materialentwicklungen

PEF: hochmolekulares kristallines Polymer aus einer Disäure (FDCA)und einem Diol (EG)





Variation der Kombination von (biobasierten) Diolen und Disäuren sowie des Molekulargewichtes → Steuerung von Kristallinität und mechanischen/thermischen Eigenschaften



- Schmelzkleber (kristallin, hohe Tm, geringe Tg):

- Polyesterharze (nicht kristallin, hohe Tg, ggf. reaktiv)

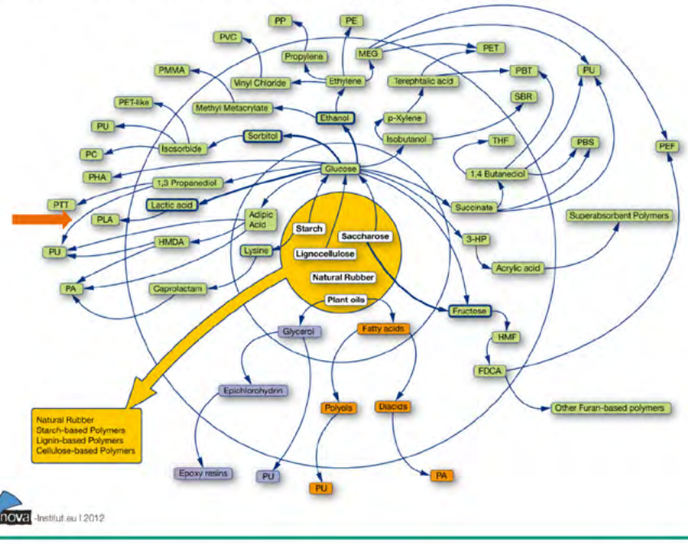
- Polyole für Polyurethane (verschiedene Anforderungsprofile)

- Flüssigkristalline Polymere (rein aromatische Systeme)

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Von der Biomasse zum Biopolymer: PLA



© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Polymilchsäure (PLA) – Weg zum Monomer und Polymer

Lignocellulosische Biomasse

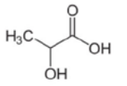
Lignin-Extraktion

Cellulose (v.a. C6-Zucker)

Lignin

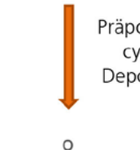
Hemicellulose (v.a. C5-Zucker)

Fermentation



Milchsäure

Präpolymerisation/ cyclisierende Depolymerisation



Lactid

ROP

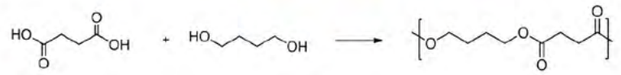
PLA

- bioabbaubar
- hohe Festigkeit
- individuelle Barriere
- geringe HDT
- hohe Sprödigkeit

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

PBS: biobasierter Polyester mit anderem Eigenschaftsprofil



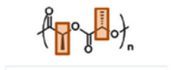
- Bruchdehnung von PLA und PBS
- PLA: „rigid films"; PBS: „soft films"
- neue Eigenschaften durch Blends beider Polymere

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Stereoblock-PLA: ein Weg zu höherer Temperaturbeständigkeit

- 2 optische Isomere der Milchsäure: L- und D-Milchsäure → L-PLA und D-PLA



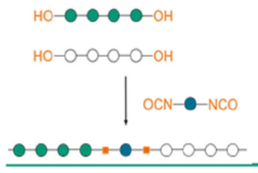
L-PLA
T_m: 165°C

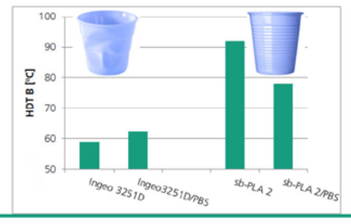
Gemisch = Stereokomplex

T_m: 220°C
Bildung der sc-Kristalle unter Verarbeitungsbedingungen schwierig

D-PLA
T_m: 165°C

- Stereoblock-PLA (sb-PLA): kovalente Verknüpfung von L-PLA- und D-PLA-Diolen
- bevorzugte Bildung von sc-Kristallen
- Wärmeformbeständigkeit bis 90°C

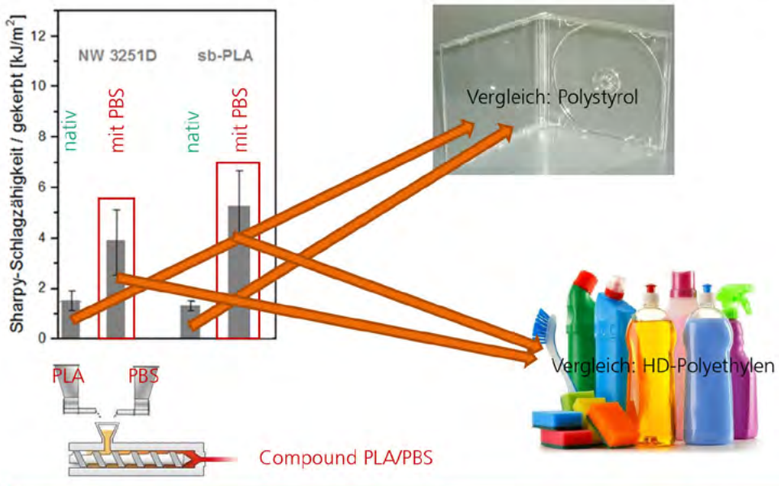




© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

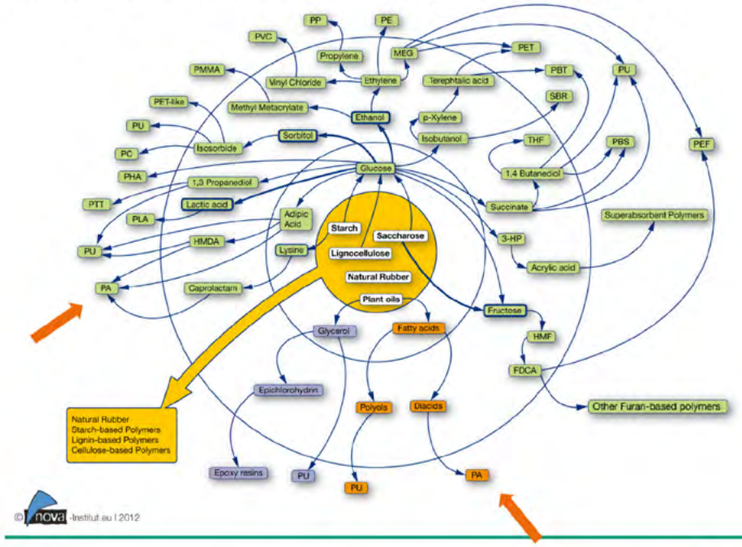
PBS: Weichmachung/Schlagzähmodifizierung für (sb)-PLA



© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Von der Biomasse zum Biopolymer: Polyamide

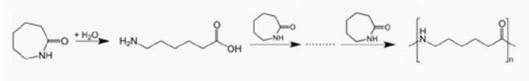


© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Homo-Polyamide: Eigenschaften und Marktpreise

- PA6: kommerziell bisher ausschließlich petrobasiert; biobasierte Route im Versuchsstadium



  - Schmelzpunkt 220°C, ca. 4€/kg
  - hoher Modul und Schlagzähigkeit, beständig gegen Öle, Fette und Kraftstoffe, elektrisch isolierend, verschleißfest
  - Einsatz: Maschinenbau, Automobilindustrie, Textilfasern, Haushaltsgeräte, Elektronik

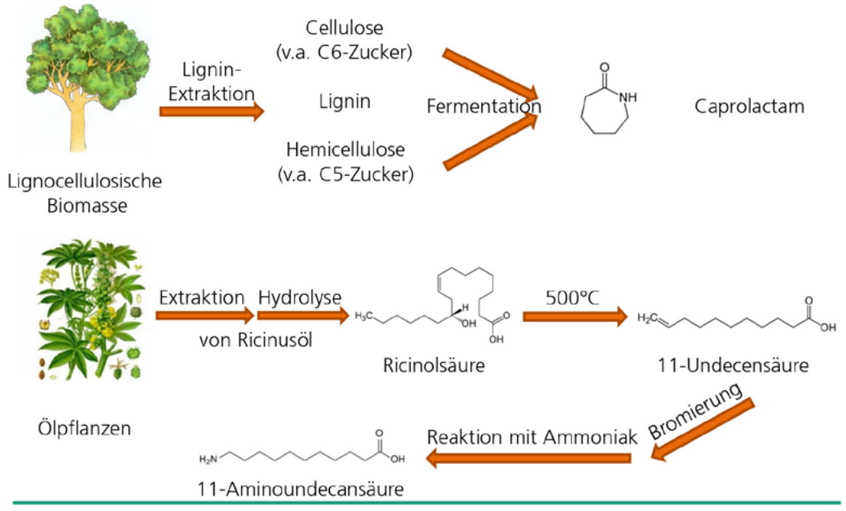
- PA11: ausschließlich biobasiert

  - Schmelzpunkt 190°C, ca. 14€/kg
  - chemische, mechanische, Wärmebeständigkeit, geringe Feuchtigkeitsaufnahme, gute Schlagzähigkeit, Dehnungsbeständigkeit, Abriebfestigkeit, Flexibilität, ausgezeichnete Alterungsbeständigkeit
  - Einsatz im Transportwesen, Schläuche, Medizin, Freizeitbereich

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Polyamide (PA) – Wege zu den Monomeren

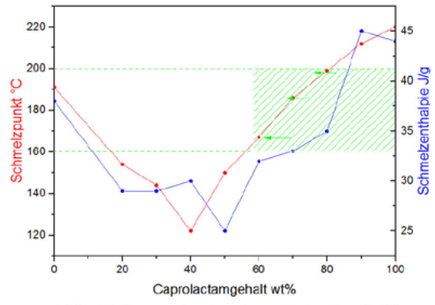


© Fraunhofer IAP

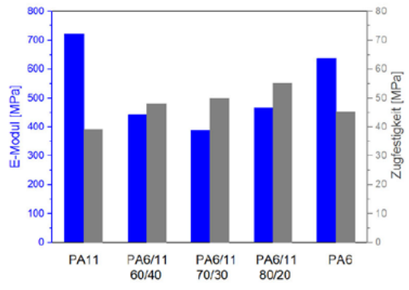
Fraunhofer IAP

Biobasierte Polyamide als Matrix für WPC

- Ziel: Schmelzpunkt < 200°C und preiswerter als PA11
- Materialentwicklung: Copolyamide aus Caprolactam und 11-Aminoundecansäure: PA6/11
- Schmelzpunkt und mechanische Eigenschaften abhängig vom Caprolactamgehalt



Abhängigkeit von Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie von der Zusammensetzung des PA6/11

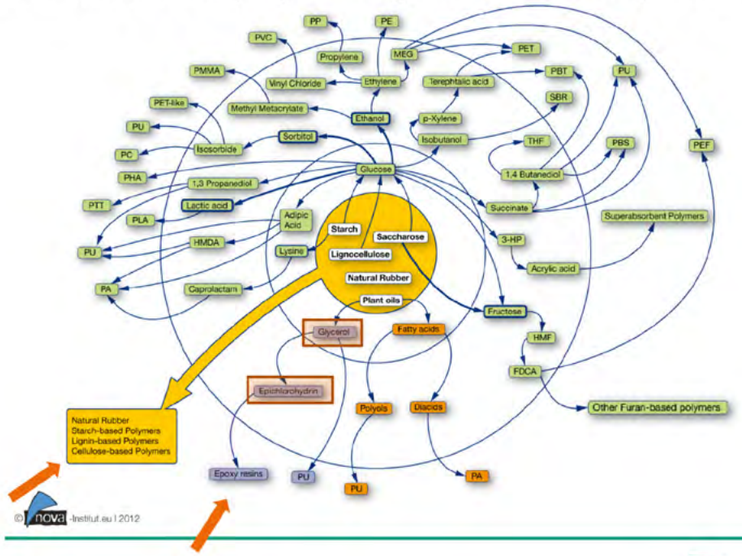


Mechanische Eigenschaften ausgewählter PA6/11

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Biomasse → Biopolymer: Ligninbasierende Epoxidharze

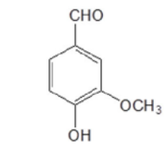


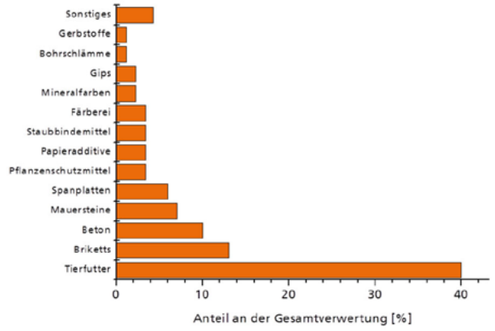
© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Kommerzielle Nutzung von Lignin

- hauptsächlich energetisch
- Kraft-Lignine als Polymerzusätze
  - Phenolharze
  - Epoxyharze (Leiterplatten)
  - Blends mit Polyolefinen (UV-Stab.)
- Ligno-Sulfonate als Detergenzien in
- Abbauprodukt Vanillin
  Ausbeute ca. 5%





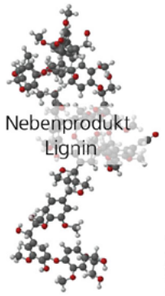
© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Ligninbasierende Epoxidharze – Wege zu den Bausteinen

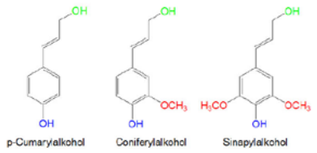
Holz

(Zellstoff-gewinnung)



Nebenprodukt Lignin

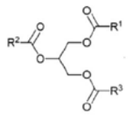
verzweigte bis vernetzte Struktur aus drei definierten Einheiten:



Kraft-Prozess: 2-3 kD; ~1,5% S, viel OH
Sulfit-Prozess: 20-50 kD, ~6% S, wenig OH
Organosolv-Prozess: 1-2 kD; 0% S, viel OH

Ölpflanzen

Extraktion der Öle



Pflanzenöl

Hydrolyse

Glycerin

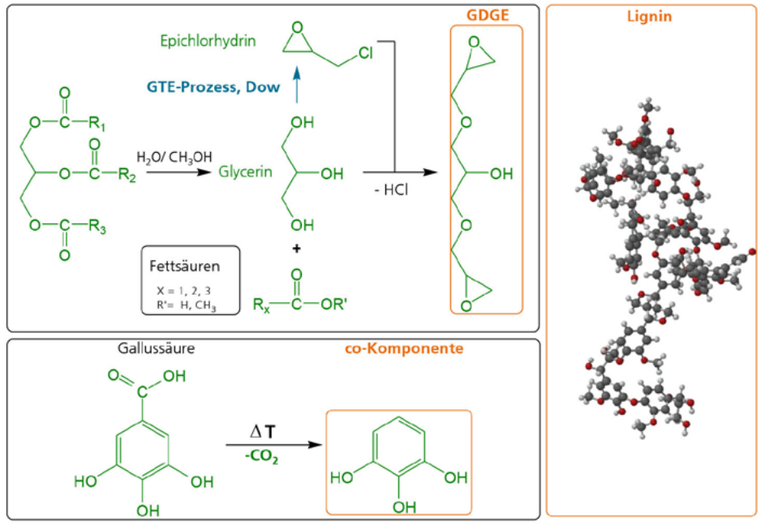
GTE-Prozess

Epichlorhydrin

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

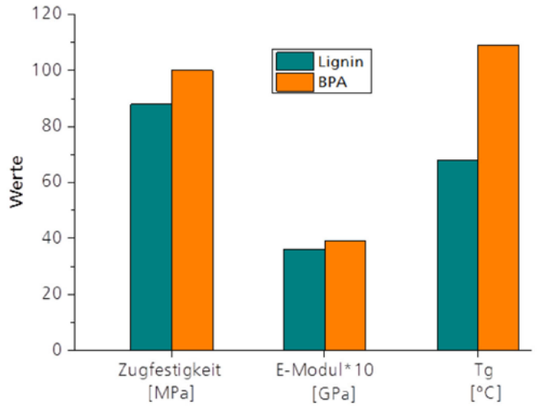
Ligninbasiertes Epoxidharzsystem



© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Vergleich ligninbasiertes / BPA-basiertes Epoxidharz



- Verbesserungsbedarf für die Lignin-Harze:
  - Glastemperatur
  - Wärmeformbeständigkeit

Quelle BPA-Harz:

Composite Solutions AG; (Datenblätter SR 1700, SR 5550, SR 8500)

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Danksagung

FNR

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Investitionsbank des Landes Brandenburg ILB

ZAB ZukunftsAgentur Brandenburg

Investing in your future!
EUROPEAN UNION
European Regional Development Fund
www.efre.brandenburg.de

Cord Grashorn
LINOTECH

Dr. Birgitt Reiche, Dr. Felix Reiche
KUNSTSTOFFVERARBEITUNG GmbH

Udo Mühlbauer
ThyssenKrupp
Uhde Inventa-Fischer

Dr. Elke Mitzner
Dipl.-Ing. (FH) André Gomoll, Marco Schulze
Dr. Gunnar Engelmann, Katrin Callies

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Triebkräfte für den Einsatz biobasierter Polymere

- innovatives oder verbessertes Eigenschaftsprofil
  - Barriereeigenschaften von PLA
- billiger herzustellen als petrobasierendes Äquivalent
  - PA 11, Polymere mit Itaconsäure als Baustein
- politische Vorgaben
  - Verbot nicht abbaubarer Plastetüten in Italien
- Branchen, in denen Biobasiertheit Imagegewinn bedeutet
  - Spiel- und Lernmittelbereich, Verpackungen für Naturkosmetik, Bioprodukte
- in den meisten Anwendungsfeldern, vor allem in kundenfernen Bereichen, ist Biobasiertheit allein bisher kein Argument für einen Wechsel

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

VIELEN DANK FÜR DIE AUFMERKSAMKEIT

© Fraunhofer IAP

Fraunhofer IAP

Dr. Falko Böttger-Hiller, inca-fieber

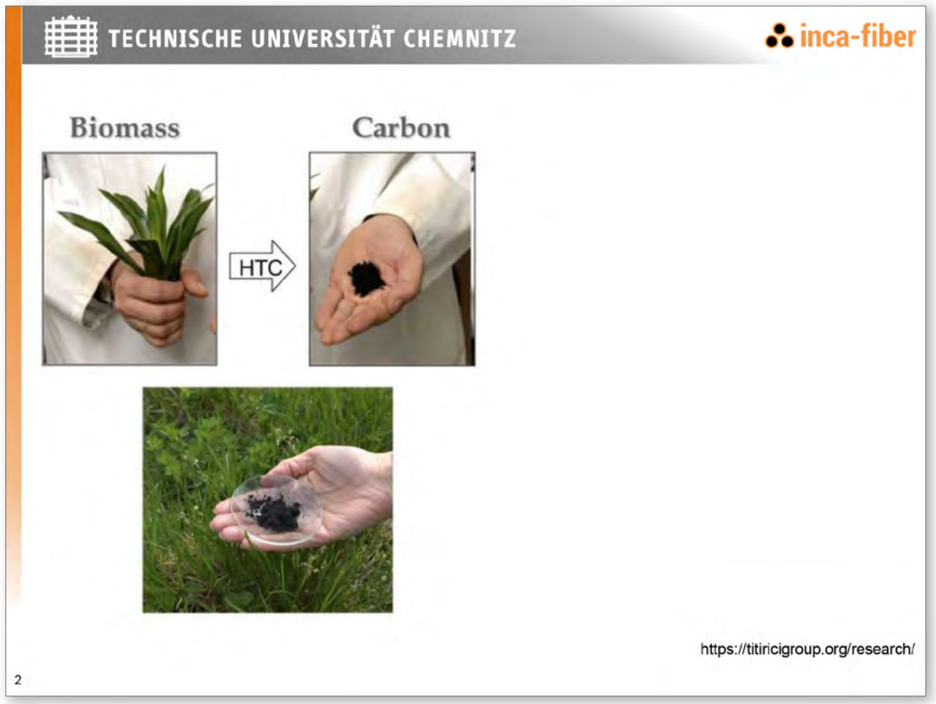
Nanostrukturierter Kohlenstoff durch Zwillingspolymerisation an Hart-Templaten

Dr. Falko Böttger-Hiller
inca-fiber GmbH
Annaberger Straße 240
09125 Chemnitz
Tel.: +49 (0)176 23252450
E-Mail: boettger-hiller@inca-fiber.de

Der Bedarf nach nanostrukturierten Kohlen wird aufgrund steigender Materialanforderungen immer größer, denn die Nanostruktur sorgt für eine enorme Verbesserung der Materialeigenschaften. Beispielsweise weisen nanostrukturierte Kohlenstoffkäfige im Vergleich zu anderen Kohlen selektivere und stärkere Adsorptionseigenschaften gegenüber toxischer Biomoleküle auf. Ferdi Schüth et al. verweisen deshalb auf die Notwendigkeit von präzisen Synthesestrategien zum kontrollierten Aufbau von Kohlenstoffmaterialen, bei denen die Kontrolle über Morphologie, Porenstruktur gewährleistet wird.

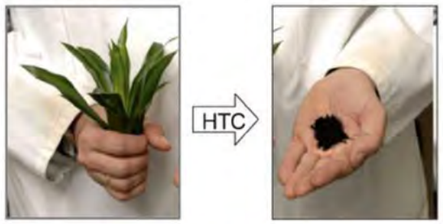
Bisherige Publikationen beschreiben vorwiegend eigenständige Synthesen, bei denen nanostrukturierte Kohlenstoffe mitunter zufällig entstehen und analysieren diese. Einen Überblick über derartige Kohlenstoffe mit verschiedenen Eigenschaften geben bisher nur Review-Artikel, in denen die Ergebnisse der einzelnen Publikationen zusammengefasst werden. Eine universelle Methode, welche die kontrollierte Synthese nach einem modularen Prinzip ermöglicht, wurde nach bisherigem Kenntnisstand noch nicht beschrieben und wird durch die Kombination von Templatsynthesen mit der Zwillingspolymerisation erstmals vorgestellt.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Produktion von nanostrukturiertem, porösem Kohlenstoff durch das Verfahren der Zwillingspolymerisation. Die grundlegende Porentextur ist dabei von der Art des eingesetzten Zwillingsmonomers abhängig. Die Morphologie der Kohlenstoffe wird vor allem durch die Template beeinflusst, wobei die Templatstrukturen im Kohlenstoffmaterial invers repliziert werden. Während die Porentextur sowie die Morphologie des Kohlenstoffs im Polymerisationsprozess beeinflusst werden, lassen sich weitere Eigenschaften nachträglich einstellen. So können die elektrische Leitfähigkeit sowie der graphitische Anteil im Kohlenstoff variiert werden. Die Vielzahl an Möglichkeiten ist ein großer Vorteil der Zwillingspolymerisation an Hart-Templaten gegenüber anderen Verfahren. Darüber hinaus handelt es sich um einen eleganten, modularen Ansatz zur Synthese eines großen Pools nanostrukturierter, poröser Kohlenstoffe aus dem je nach Anforderung der Anwendung geeignete Kohlenstoffe (zum Beispiel über Screenings) entnommen werden können. Als repräsentatives Beispiel wurden ausgewählte Kohlenstoffe mit Schwefel zu C/S-Hybriden umgesetzt und als Elektrodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien geprüft. Durch die nanostrukturierten Materialien wurden hohe Kapazitäten und Zyklenstabilitäten festgestellt, welche die Werte bisheriger Referenzmaterialien deutlich übertreffen. Das Erstellen eben solcher Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bietet die Möglichkeit das je nach Anwendung maßgeschneiderte Kohlenstoffmaterial einzusetzen. Die Eigenschaften hydrothermal erzeugter Kohlen können auf diesem Weg mit den Modellkohlenstoffen verglichen und dem passenden Einsatzfeld zugeordnet werden.

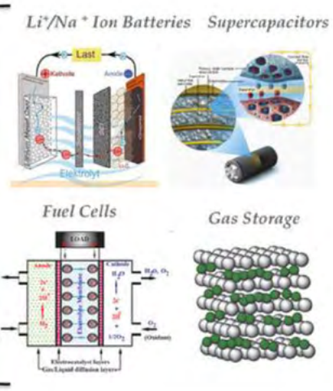


TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Biomass Carbon Renewable Energy



HTC



https://titiricigroup.org/research/

3

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Einsatzgebiete von Kohlenstoff

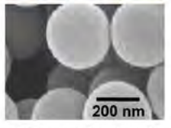
- **Filtermaterial**

höhere Adsorption von Biomolekülen

- **Gasspeicher**

SWCNT höhere H_2-Aufnahme als Graphit

- **Katalysatorträger**



höhere Selektivitäten höhere Ausbeuten

- **Elektrodenmaterial**

Lithium-Schwefel Zelle hat sehr hohe Energiedichte

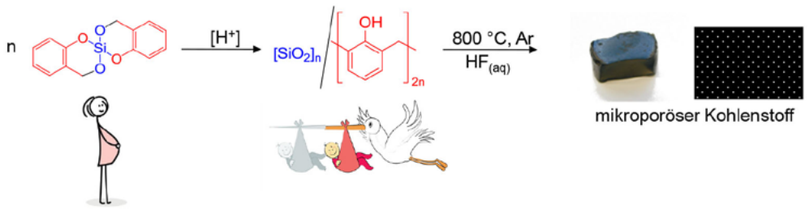
Materialdesign für spezielle Anwendung erforderlich

T. N. Hoheisel, S. Schrettl, R. Szilluweit, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6644.
E. H. L. Falcao, F. Wudl, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82*, 524.
N. Jayaprakash, J. Shen, S. S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem.*, **2011**, *123*, 5904.
A. C. Dillon, M. J. Heben, *Applied Physics A: Materials Science; Processing* **2001**, *72*, 133.

4

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Zwillingspolymerisation

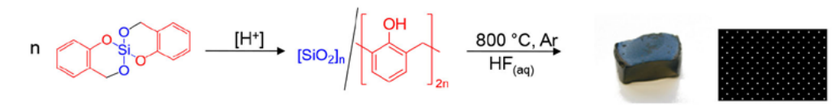


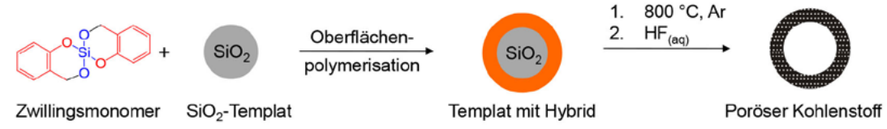
S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, Alexander A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, M. Hietschold, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick, S. Kaskel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8403.

5

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Zwillingspolymerisation





F. Böttger-Hiller, P. Kempe, G. Cox, A. Panchenko, N. Janssen, A. Petzold, T. Thurn-Albrecht, L. Borchardt, M. Rose, S. Kaskel, C. Georgi, H. Lang, S. Spange *Angew. Chem.* **2013**,*125(23)*, 6204–6207.

6

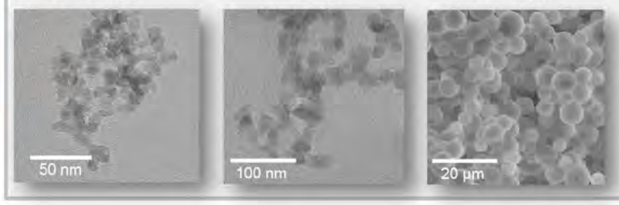
TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Zwillingspolymerisation an Hart-Templaten

SiO_2

Hart-Templat

Aerosil® 300	*Aerosil® OX 50*	*LiChrospher® 100*
d = 7 nm	d = 40 nm	d = 5 µm

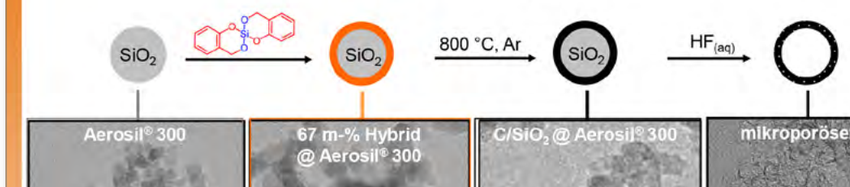


sphärische Template verschiedener Durchmesser

7

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Zwillingspolymerisation an Hart-Templaten

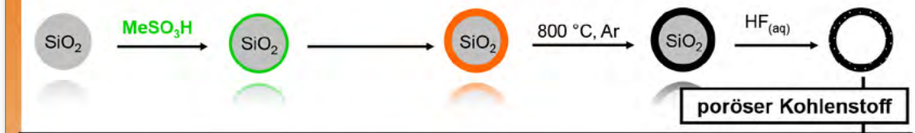


Aerosil® 300	67 m-% Hybrid @ Aerosil® 300	C/SiO_2 @ Aerosil® 300	mikroporöser C
50 nm	50 nm	50 nm	50 nm
Templat	Polymer/ SiO_2 auf Templat	C/ SiO_2 auf Templat	poröse C-Sphären
C: 0.0 %; H: 0.5 %	C: 18.5 %; H: 2.0 %	C: 14.6 %; H: 0.4 %	C: 89.5 %; H: 1.3 %
$_{\Delta}m$(TGA): 3.4 %	$_{\Delta}m$(TGA): 24.1 %	$_{\Delta}m$(TGA): 17.3 %	$_{\Delta}m$(TGA): 99.7 %
S_g: 250 $m^2 \cdot g^{-1}$	S_g: < 40 $m^2 \cdot g^{-1}$	S_g: 400 $m^2 \cdot g^{-1}$	S_g: 1400 $m^2 \cdot g^{-1}$

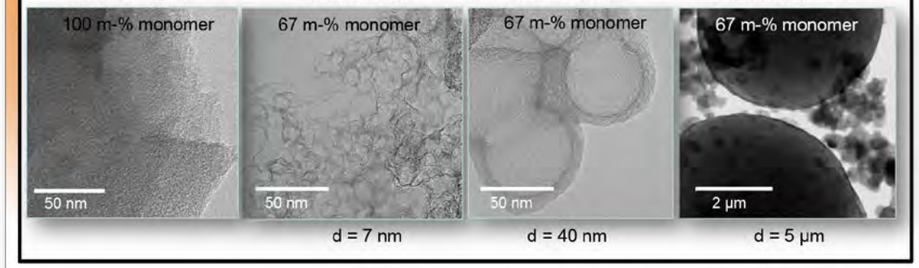
8

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Kontrolle der Durchmesser



without template	Aerosil® 300	Aerosil® OX 50	LiChrospher®100
100 m-% monomer	67 m-% monomer	67 m-% monomer	67 m-% monomer

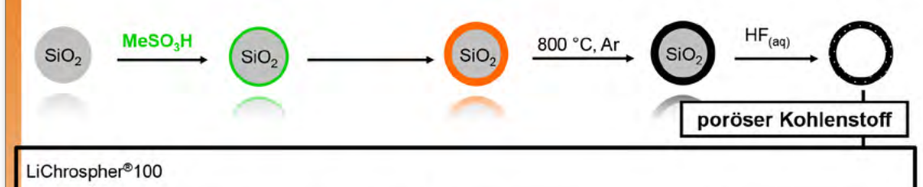


d = 7 nm d = 40 nm d = 5 µm

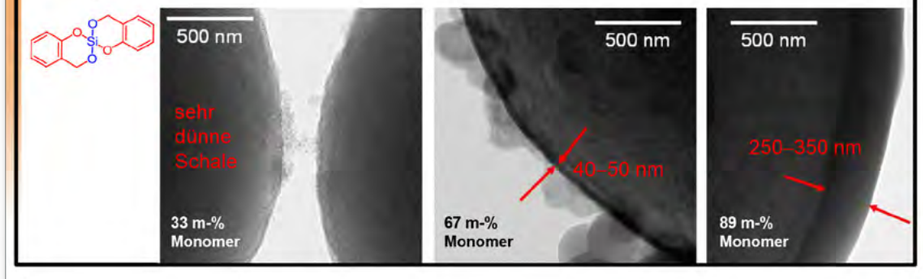
9

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Kontrolle der Schalendicke



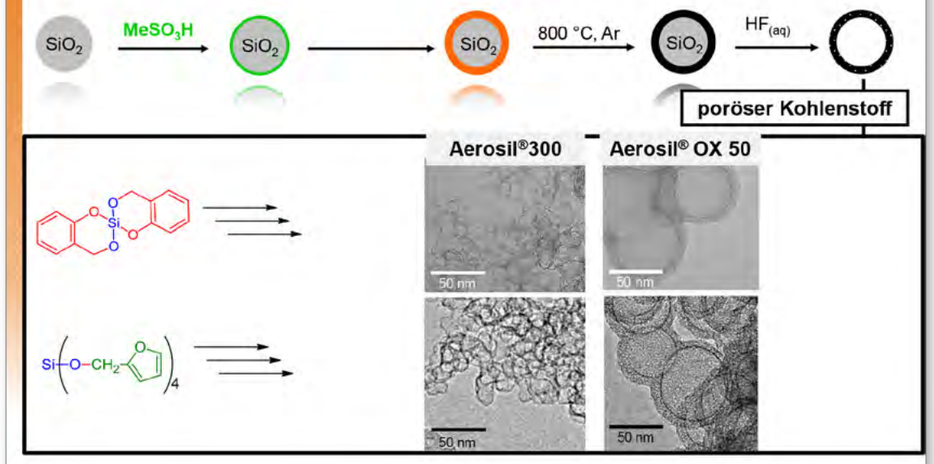
LiChrospher®100
+



10

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

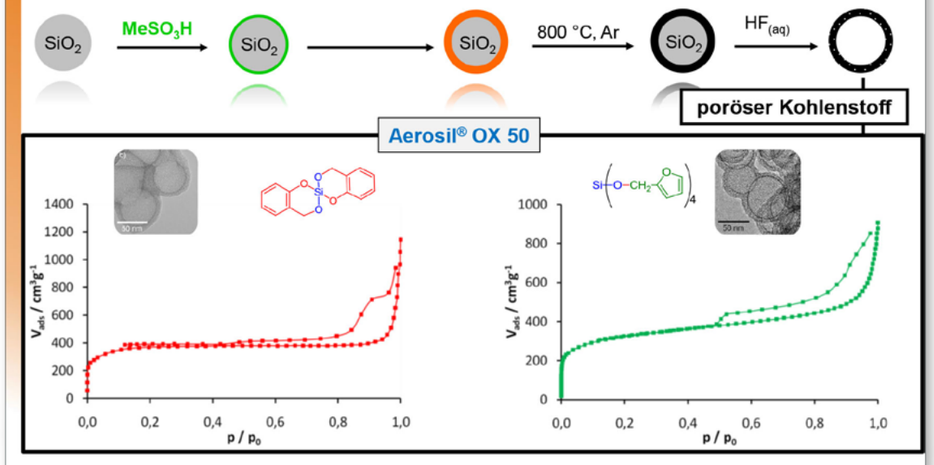
Kontrolle der Porosität



11

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

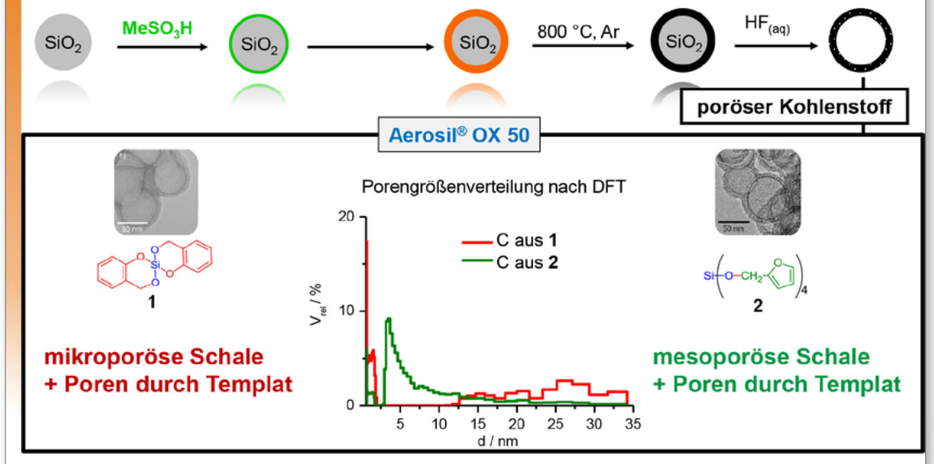
Kontrolle der Porosität



12

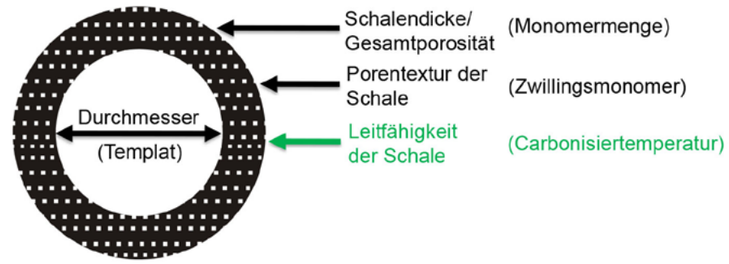
TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Kontrolle der Porosität



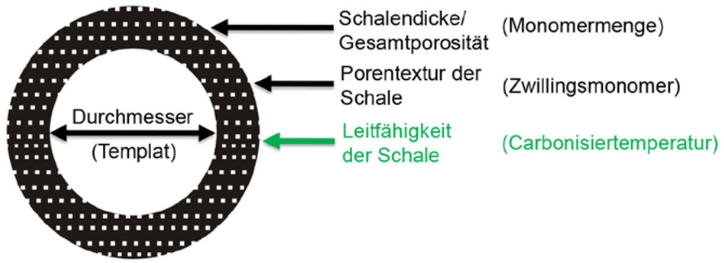
13

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber



14

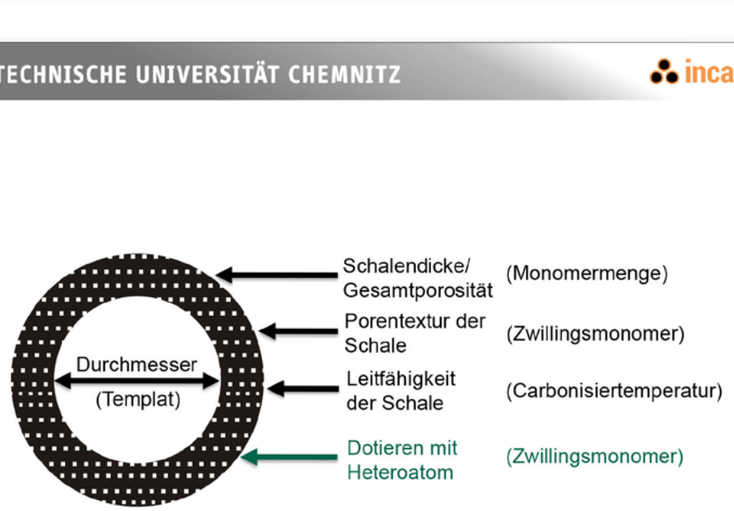
TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber



Templat	T_{CARB} = 800 °C	T_{CARB} = 1100 °C
templatfrei	1560 mS·cm^{-1}	11500 mS·cm^{-1}
Aerosil®300	-	4050 mS·cm^{-1}
Aerosil® OX 50	1360 mS·cm^{-1}	7590 mS·cm^{-1}

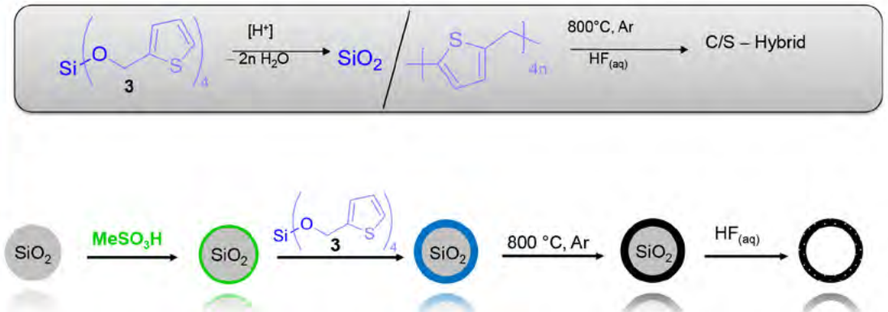
15

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber



16

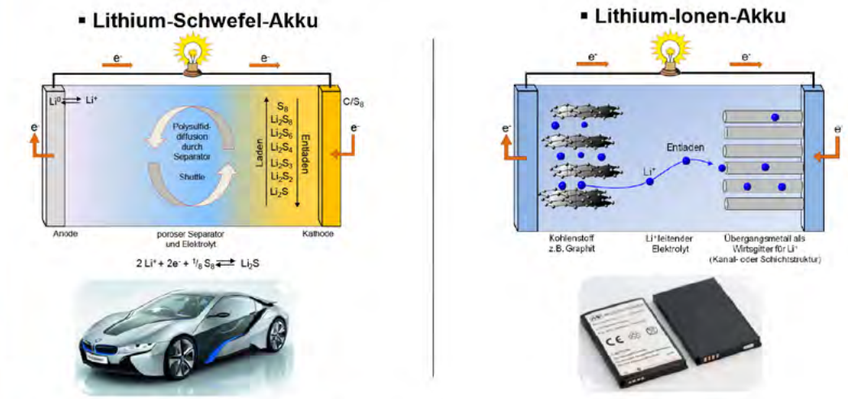
TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber



17

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Anwendung Elektrodenmaterial

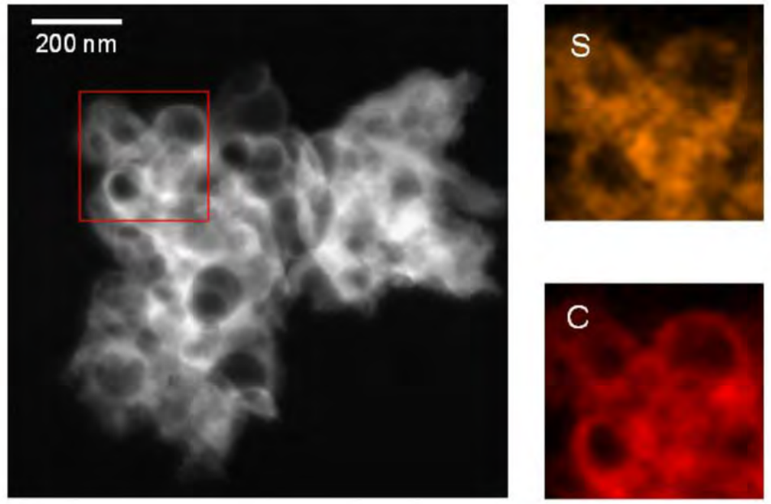


G. He, X. Ji, L. Nazar, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 2878.
P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972.

18

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

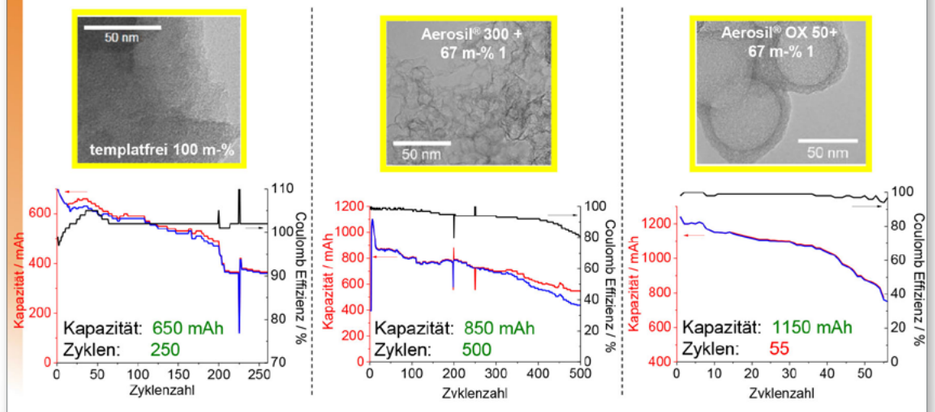
Anwendung Elektrodenmaterial



19

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

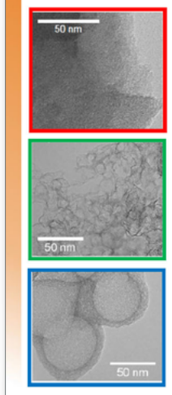
Anwendung Elektrodenmaterial



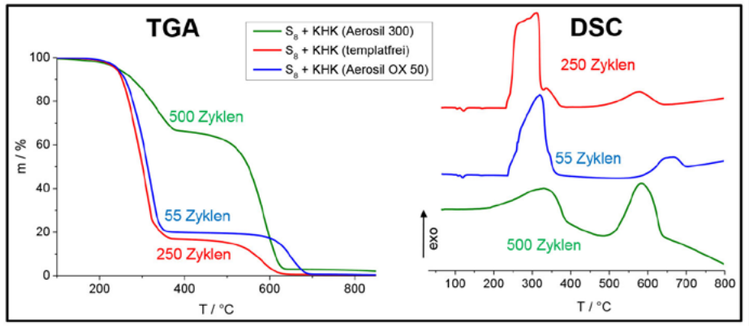
20

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Anwendung Elektrodenmaterial



Prognose der Zyklenstabilität



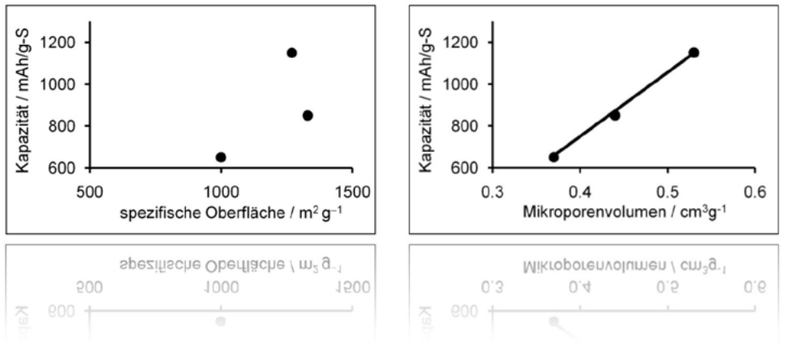
21

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ inca-fiber

Anwendung Elektrodenmaterial

erste Struktur-Eigenschafts-Beziehung

Je höher das **Mikroporenvolumen**, desto höher ist die **Kapazität** der Li-S-Batterie.

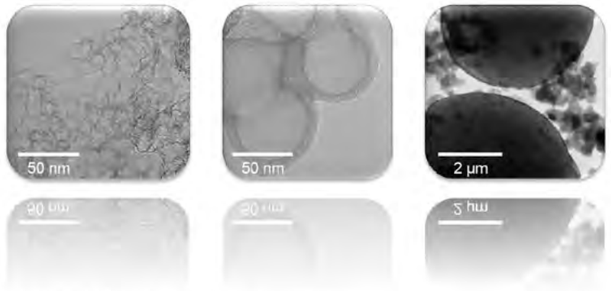


22

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ

inca-fiber

Zusammenfassung/ Ausblick



- **ZwiPo als Modellsystem**
- **Struktur-Eigenschaftsbeziehungen für jeweilige Anwendungen**

- **Übertrag auf HTP-Kohlen**
  a) Eigenschaften analysieren und Anwendung zuordnen
  b) Eigenschaften anpassen

23

TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ

inca-fiber

Danksagung

ZIP Zwillingspolymerisation

DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft

BASF The Chemical Company

Prof. Dr. Stefan Spange

Hydrogen Adsorption
Prof. Dr. Stefan Kaskel, TU Dresden
Lars Borchardt, TU Dresden

Crystallography
Prof. Dr. Heinrich Lang
Dr. Tobias Rüffer

Solid Surfaces Analysis
Prof. Dr. Michael Hietschold
Dr. Steffen Schulze

DFG Research Unit 1497
„Twin Polymerization of organic inorganic hybrid monomers to nanocomposites"

DFG SP 392/31-1
„Cationic Twin Polymerization on polar surfaces"

Federal Cluster of Excellence EXC 1075 "MERGE Technologies for Multifunctional Lightweight Structures"

BASF SE
Dr. Arno Lange
Dr. Szilard Csihony
Dr. Gerhard Cox
Dr. Alexander Panchenko
Dr. Nicole Janssen

24

Michael Kremling, Technische Universität München

HTC-Kohlen als Energieträger für die Vergasung

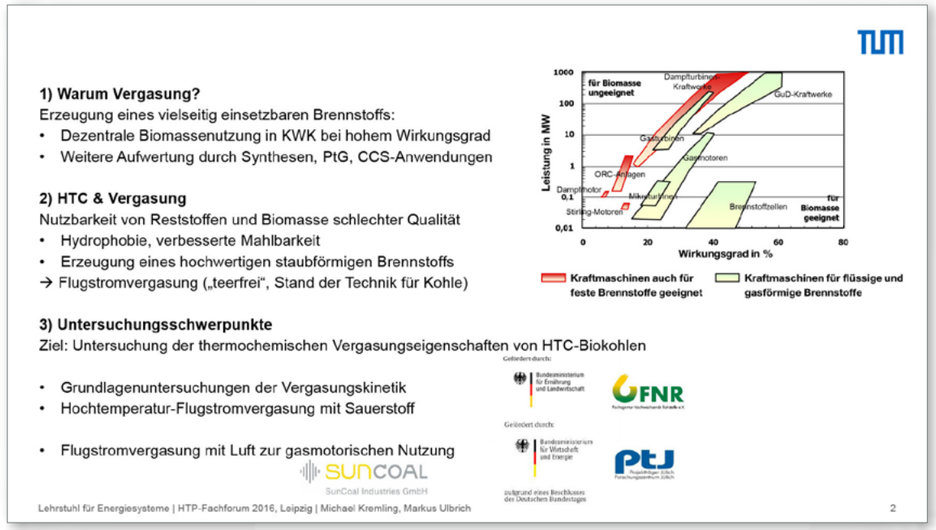
Michael Kremling, Markus Ulbrich, Ludwig Briesemeister
Technische Universität München
Lehrstuhl für Energiesysteme
Boltzmannstraße 15
85748 Garching
Tel.: +49 (0)89 289-16275
E-Mail: michael.kremling@tum.de; markus.ulbrich@tum.de

Im Rahmen des FLUHKE-Projekts wird die energetische Nutzung von biogenen Reststoffen zur motorischen Nutzung in dezentralen Anlagen untersucht. Das für den Gasmotor benötigte Gas wird dabei mittels Flugstromvergasung erzeugt. Diese Vergasungstechnologie zielt darauf ab ein möglichst sauberes, d. h. teerfreies Synthesegas zu erzeugen. Dabei wird ein Betriebspunkt unterhalb der Ascheerweichungstemperatur angestrebt. Für den Prozess wird ein staubförmiger Brennstoff benötigt. Hierfür wird insbesondere die Eignung der hydrothermalen Karbonisierung als Biomasse-Aufbereitungstechnologie untersucht.

Die Untersuchung der Hydrothermalen Karbonisierung erfolgte sowohl im Labor als auch Pilotmaßstab in eigens errichteten Anlagen hinsichtlich Prozessparametern sowie einer detaillierten Vergasungskinetik. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden auf die Vergasung übertragen wobei verschiedene HTC-Biokohlechargen (basierend auf Grünschnitt, Kompost und Buchenholz) an der HTC-Demonstrationsanlage der Firma Suncoal Industries GmbH in Ludwigsfelde und in der lehrstuhleigenen Pilotanlage hergestellt wurden. Dabei konnten optimale Produkteigenschaften in Hinsicht auf die Verwendung im Flugstromvergaser erreicht werden. Insbesondere lag der Fokus auf einer hohen Energiedichte, einer guten Mahlbarkeit, sowie einer guten Fluidisierbarkeit, die für die Förderung und Dosierung am Flugstromvergaser erforderlich ist.

Am Lehrstuhl für Energiesysteme wurden diese Biokohlen in einem 100 kW Flugstromvergaser autotherm bei atmosphärischem Druck vergast. Als Vergasungsmedium wurden vorgeheizte Luft und zusätzlich Wasserdampf verwendet. Durch Optimierung der Betriebsbedingungen konnten sehr niedrige Teergehalte im Produktgas nachgewiesen werden, die eine spätere Gasmotorenanbindung mit sehr geringem Gasreinigungsaufwand ermöglichen. Gleichzeitig konnten Brennstoffumsatz und Vergasungswirkungsgrad optimiert werden und brennstoffspezifisch optimale Betriebsparameter gewonnen werden.

Ziel des Projektes ist es die Grundlagen für ein Scale-Up der Technologie zu legen; hierfür wird das Engineering für eine erste Großanlage (Leistungsgröße ca. 1–3 MW elektrisch) durchgeführt.



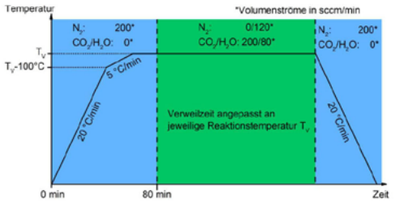
Grundlagenversuche zur Vergasungskinetik

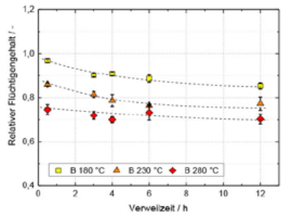
Ermittlung der kinetischen Parameter der HTC-Kohlen:

- Beeinflussung der Vergasungsreaktivität der Biomassen durch HTC
- Gibt es einen optimalen Parametersatz für die Vergasung?

Hintergrund: HTC-Parameter beeinflussen z.B. Flüchtigengehalt und damit die Pyrolyse

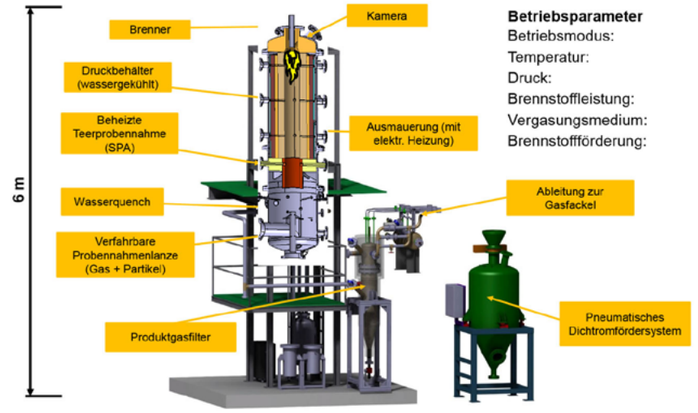
Analyse mittels TGA:





- Pyrolyse anlagennah mit Heizraten > 1000 K/s
- Untersuchung der Reaktivität und Aktivierungsenergie im chemisch limitierten Reaktionsregime
- Max. Temperatur: 1200 °C
- Auflösung: 0.5 µg
- Gasatmosphäre: N2, CO2, H2, H2O, Luft

Versuchsanlage zur autothermen Flugstromvergasung

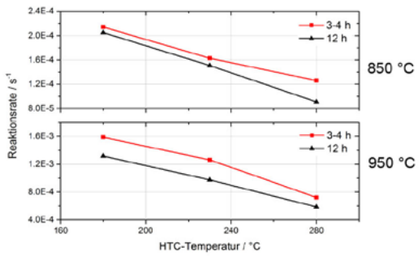


Betriebsparameter

Betriebsmodus:	autotherm
Temperatur:	bis zu 1500 °C
Druck:	bis 5 bar_g
Brennstoffleistung:	70 - 120 kW
Vergasungsmedium:	Luft, O_2, +H_2O, +CO_2
Brennstoffförderung:	10 – 25 kg/h, pneumatisch

Grundlagenversuche zur Vergasungskinetik

Einfluss der Vorbehandlung auf die Reaktion mit H_2O: $C + H_2O \Leftrightarrow CO + H_2$ $\Delta_R H^0 = +131{,}3$ kJ/mol



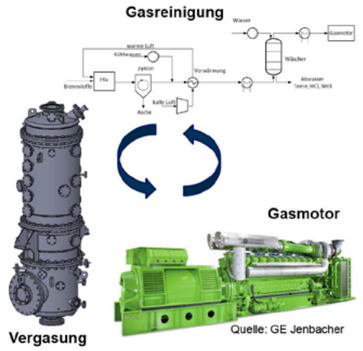
- Verweilzeit und Reaktionstemperatur beeinflussen die Reaktivität der pyrolisierten HTC-Kohlen
- Reaktivität der pyrolisierten HTC-Kohlen sinkt mit steigender Reaktionsintensität
- Aktivierungsenergien der pyrolisierten Kohlen im Bereich 200 – 240 KJ/mol, herabgesetzte Aktivierungsenergien mit steigender Reaktionsintensität

[1]Influence of Reaction Parameters of Hydrothermal Carbonization on the Gasification Performance of Hydrothermally Carbonized Biomass, M.Ulbrich, D.Preßl, S. Fendt, M. Gaderer, H. Spliethoff. 24th European Biomass Conference and Exhibition, 1243-1246

Flugstromvergasung mit Luft - FLUHKE

Ziel: Anwendung der Flugstromvergasung zur dezentralen Stromerzeugung im BHKW

- Eignung der HTC-Kohle für die Flugstromvergasung
- Untersuchung der Produktgasqualität hinsichtlich Gasmotor-Anforderungen
- Optimierung der Betriebsparameter für ausreichenden Umsatz / hohe Vergasungseffizienz / gute Gasqualität



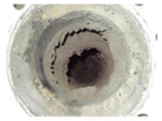
Flugstromvergasung mit Luft

- Autothermer Betrieb möglich
- Nutzbarkeit Schwachgas im Gasmotor

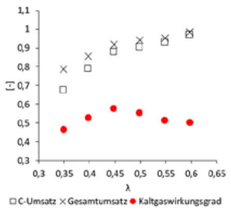
Bsp.: hydrothermal carbonisierter Grasgrünschnitt

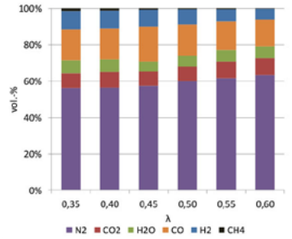
- Erreichte Heizwerte des Gases ca. 4 MJ/Nm³, sehr geringe Methangehalte
- Max. Wandtemperatur < 1100 °C
- Teergehalt < 0,1 g/m³, Teertaupunkte < 15°C → keine Teerreinigung notwendig

Flammenbild Vergasung mit Luft



Anbackungen im Reaktor bei sehr hohen Aschegehalten (>30%)





Fazit

Grundlagenuntersuchungen

- Vorbehandlung durch HTC beeinflusst die Vergasungsreaktion von Biomassen
- Verminderte Reaktionsraten und Aktivierungsenergien mit steigender Reaktionsintensität der HTC

Flugstromvergasung von HTC-Kohle

- Förderung von getrockneter/gemahlener HTC-Kohle mit Dichtstromförderanlage sehr gut möglich (vergleichbar mit Braunkohle)
- Trotz Herabsetzung der Reaktivität gute Umsätze erzielt, optimales λ in gezeigten Versuchen: ~ 0,45

mit Luft

- Eignung des Produktgases zur Nutzung im Gasmotor nachgewiesen
- Sehr hohe Aschegehalte problematisch
- Ausblick: höhere Vorheiztemperaturen

mit O_2

- Sehr gute Gasqualität erzielt
- Teergehalte nicht vernachlässigbar klein (je nach weiterer Nutzung)
- Ausblick: Asche/Schlackeverhalten muss weiter untersucht werden, Beeinflussung Gaszusammensetzung durch Dampfzugabe

Flugstromvergasung mit O_2

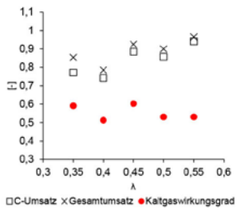
Ziel: Bereitstellung eins hochwertigen Produktgases für Nutzung in Synthesen

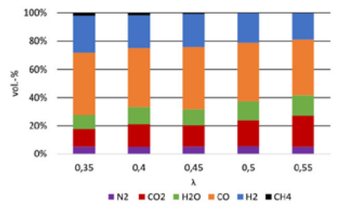
Bsp.: hydrothermal carbonisierter Grasgrünschnitt

- Erreichte Heizwerte des Gases ca. 8 - 10 MJ/Nm³
- Teergehalt 0,05 – 0,5 g/m³, aber Teertaupunkt < - 20°C
- Max. Wandtemperatur > 1400 °C

Flammenbild Vergasung mit O_2

erstarrte Schlacke nach Hochtemperaturversuchen





Lehrstuhl für Energiesysteme
Fakultät für Maschinenwesen
Technische Universität München

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit!

Technische Universität München
Lehrstuhl für Energiesysteme
Boltzmannstr. 15
D-85748 Garching

Michael Kremling, M.Sc.
michael.kremling@tum.de

Markus Ulbrich, M.Sc.
markus.ulbrich@tum.de

„Thermische Nutzung von Biomassen in Hochtemperatur-prozessen“
FKZ 22023911

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

FNR
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

„FLUHKE“
FKZ 03KB074B

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

ptj
Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich

DBFZ

Jakob Köchermann, Deutsches Biomasseforschungszentrum

Beeinflussung der Brennstoffeigenschaften von HTC-Karbonisaten aus biogenen Reststoffen

Jakob Köchermann, Andreas Clemens, Dr. Kati Görsch, Dr. Marco Klemm
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 4234-359
E-Mail: jakob.koechermann@dbfz.de

Die hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist in der Lage nasse, ungetrocknete biogene Reststoffe einzusetzen und in Kohlenstoff angereicherte Brennstoffe umzuwandeln. Die Herstellung dieser sogenannten HTC-Carbonisate wurde in den vergangenen Jahren intensiv diskutiert und vorangetrieben. Erste Anlagen im Demonstrationsmaßstab wurden errichtet und in Betrieb genommen. Als problematisch, insbesondere in Deutschland, wird aktuell die Prozesswasserentsorgung/-verwertung angesehen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Vielzahl organischer Verbindungen im Wasser enthalten sind, welche durch Hydrolyse- und Dehydratisierungsreaktionen der Biomasse entstehen. Insbesondere Wasser, welches innerhalb des HTC-Prozesses rezirkuliert reichert sich stark mit organischen Kohlenwasserstoffen an (Stemann u. a. 2013). Aufgrund dieser Belastung, kann das Prozesswasser nicht ohne einer Aufbereitung unterzogen zu werden entsorgt werden. Ein weiterer Prozessschritt zur Abwasseraufbereitung würde jedoch die anfallenden Betriebs- und Investitionskosten signifikant erhöhen.

Da einige dieser organischen Verbindungen im Prozesswasser interessante Grundstoffe für die Chemieindustrie darstellen, ist eine Möglichkeit die in diesem Kontext diskutiert wird die Abtrennung und Nutzbarmachung dieser Chemikalien.

Der Inhalt dieses Beitrages soll daher die gekoppelte Herstellung von chemisch interessanten Verbindungen und hochwertige HTC-Kohlen ausgehend von biogenen Reststoffen sein. Zu diesem Zweck wurden am DBFZ mit Hilfe eines diskontinuierlichen Rührkesselreaktors einerseits Rezirkulationsversuche mit Landschaftspflegematerial bei Temperaturen von 180 bis 220 °C durchgeführt und andererseits verschiedene biogene Reststoffe wie Miscanthusstroh, Weizenspelzen und Reisspelzen auf ihre Fähigkeit hin untersucht, für einen solch kombinierten Prozessansatz geeignet zu sein.

Die anfallenden Kohlen wurden hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung sowie ihrer Brennstoffeigenschaften untersucht. Die Zusammensetzung des Prozesswasser, insbesondere organische Verbindungen wie Essigsäure, Milchsäure und Furanderivate, wurde mittels Gaschromatographie und HPLC analysiert. Im Ergebnis können Aussagen darüber getroffen werden, welchen Einfluss die Rezirkulation auf die HTC-Kohlequalität und die Zusammensetzung des Prozesswassers hat. Ausgehend von diesen Ergebnissen können Rückschlüsse auf die Umsetzbarkeit solch kombinierter Prozessansätze gezogen werden.

Literatur:

Stemann, J.; Putschew, A.; Ziegler, F. (2013): Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. Bioresource Technology. Bd. 143. S. 139–146.

Hintergrund

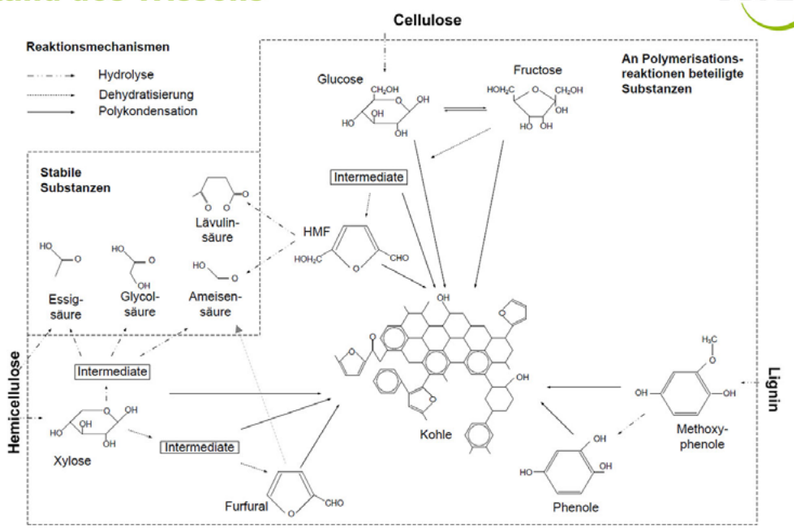
- HTC als Technologie zur Umwandlung biogener Reststoffe in werthaltige Brennstoffe und Chemikalien ist bekannt

- Problem Prozesswasser (PW) :
  - → enthält eine Vielzahl organischer Verbindungen
  - → Einleitung in Abwassernetzwerk ist mit hohen Kosten verbunden

- **Lösungsansatz:**
  - → Reduzierung des PW durch Rezirkulierung (RZ)

3

Stand des Wissens



Quelle (modifiziert): Stemann, J., 2013. Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung (Dissertation). Technische Universität Berlin, Berlin.

4

Stand des Wissens

- Stemann (2013):
  - → **T = 220 °C**, t = 4 h; bis zu 19 RZ-Schritte
  - → Pappelholz, Laub, Gras, Cellulose, Lignin u.a.
  - → **keine Brennstoffanalyse, Versuche nur bei 220 °C**
- Uddin et al. (2014):
  - → T = 200, 230 & 260 °C; t = **5 min**; 9 RZ-Schritte
  - → Kiefernholz
  - → **Versuche nur bei sehr kurzen Verweilzeiten**
- Weiner et al. (2014):
  - → T = 200 t = 16 h, ; 5 RZ-Schritte
  - → Papier
  - → **Versuche nur bei 200 °C**

5

Fragestellung

Welchen Einfluss hat die PW-RZ auf die Brennstoffeigenschaften der Kohle bei unterschiedlichen Temperaturen und was passiert mit dem PW?

6

Hypothesen

1. Die Menge an anfallendem PW verringert sich.
2. PW-RZ hat keinen Einfluss auf den Brennwert der HTC-Kohlen.
3. Im PW reichern sich werthaltige Chemikalien an.

7

Experimentelle Untersuchung

Versuchsplan - Prozesswasserrezirkulierung

Substrat	Rezirkulierungsschritte	TS Suspension [%]	T [°C]	t [h]
LPM(*)	11	15	180	5
	10		220	

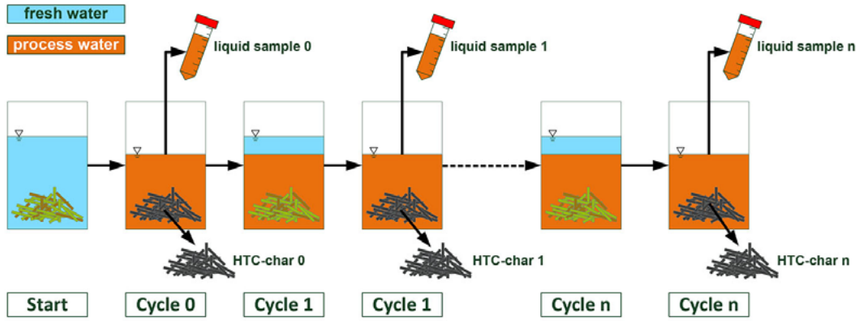
(*) Landschaftspflegematerial

TS	Asche$_{550}$	Brennwert	C	O	H	N	S
[%]	[Ma. % TS]	[MJ/kg TS]	[Ma. % TS]				
72,1	30,3	14,34	37,9	26,2	4,01	1,31	0,29

8

Experimentelle Untersuchung

Rezirkulierung des Prozesswassers

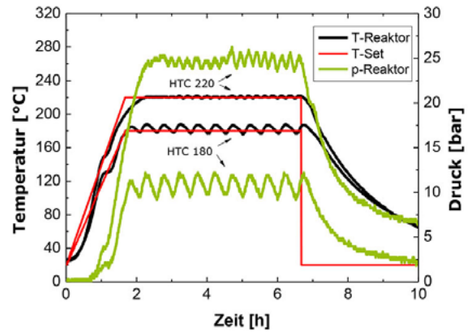


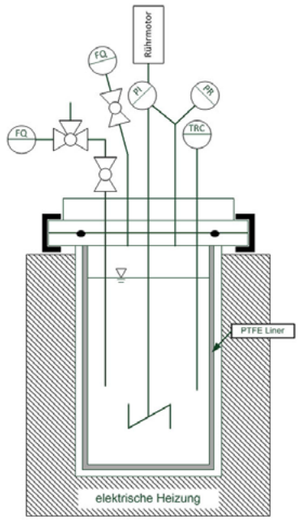
9

Experimentelle Untersuchung

Reaktor

- 500 ml Rührkesselreaktor
- Heizung elektrisch
- Heizrate 1,8 bzw. 2 K min^{-1}
- mit PTFE Inliner





10

Experimentelle Untersuchung

Analytik – HTC-Karbonisate

- Elementaranalyse nach DIN EN 15104
- Aschegehalt bei 550°C nach DIN EN 14775
- Brennwert nach DIN EN 14918

Analytik – HTC-Prozesswasser

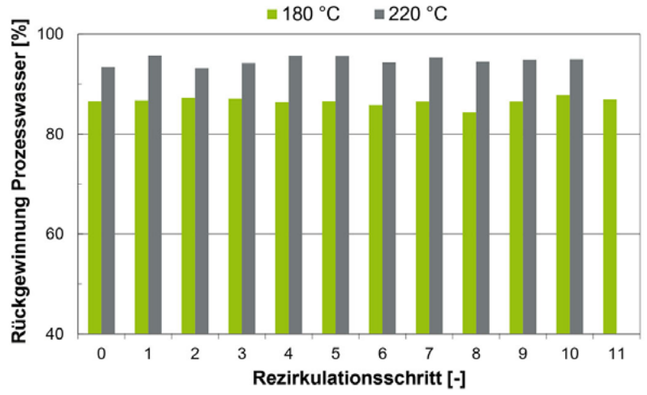
- Headspace Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor → (HS-GC-FID)

11

Ergebnisse

Änderung des PW-Anfalls während der RZ

(ohne Berücksichtigung des in der Kohle enthaltenen Wassers)

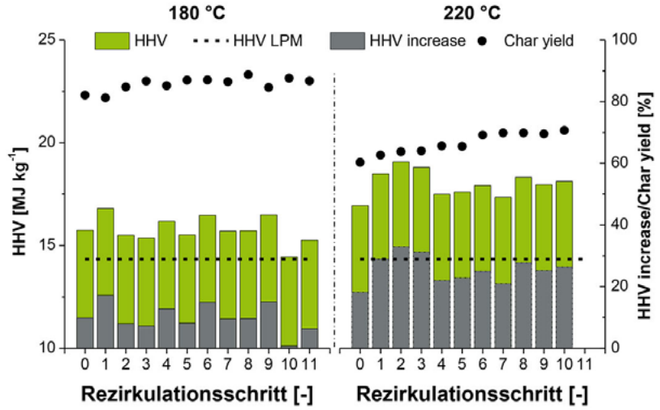


- Rückgewinnung PW bei 220 °C höher als bei 180 °C
- keine PW-Entsorgung während der Versuche

12

Ergebnisse

Änderung der Brennstoffeigenschaften während der RZ

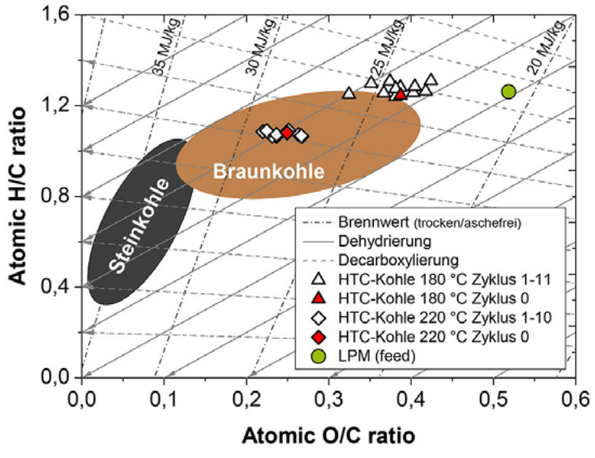


- keine Änderung der Brennstoffeigenschaften über erste RZ hinaus
- Kohleausbeute erhöht sich durch RZ

13

Ergebnisse

Van-Krevelen Diagramm für LPM und HTC-Kohle aus RZ-Versuchen



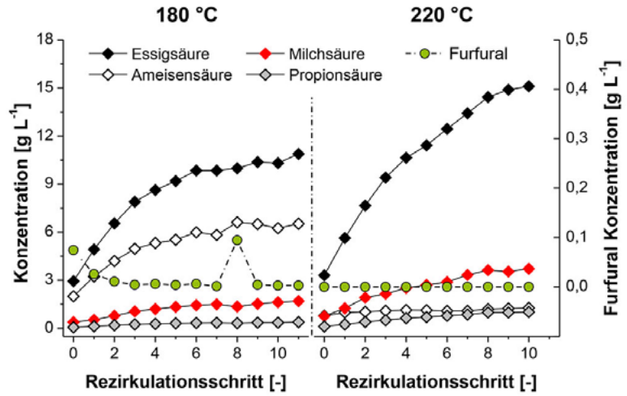
- H/C Verhältnis bei 180°C nahezu konst., aufgrund geringer Biomasse-aufspaltung
- O/C Verhältnis bei 180°C sinkt, aufgrund der Bildung von Ameisensäure
- H/C & O/C Verhältnis bei 220°C sinkt, da Zucker-monomere dehydratisiert werden

14

Ergebnisse

DBFZ

Einfluss der RZ auf die PW-Zusammensetzung



- durch RZ reichert sich hauptsächlich Essigsäure an
- Ameisensäure bei 180 °C 4-fach höher als bei 220 °C (bei RZ 10)

15

Fazit

DBFZ

- keine Prozesswasserentsorgung nötig
- RZ hat keinen zu berücksichtigenden Einfluss auf Brennwert, führt aber zu etwas höheren Kohleausbeuten
- Temperatur, Verweilzeit und Biomasse/Wasser-Verhältnis haben deutlich größeren Einfluss auf Brennstoffeigenschaften (T > t > B/W > RZ)
- Anreicherung werthaltiger Chemikalien (AcOH, Ameisensäure) im PW

16

Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

DBFZ

Smart Bioenergy – Innovationen für eine nachhaltige Zukunft

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Jakob Köchermann
Tel. +49 (0)341 2434 – 359
E-Mail: Jakob.Koechermann@dbfz.de

Dr.-Ing. Marco Klemm
Tel. +49 (0)341 2434 – 537
E-Mail: Marco.Klemm@dbfz.de

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434 – 112
E-Mail: info@dbfz.de
www.dbfz.de

Alfons Kuhles, Grenol GmbH

Dauerbetriebserfahrungen mit einer industriellen HTC-Anlage im kontinuierlichen Verfahren

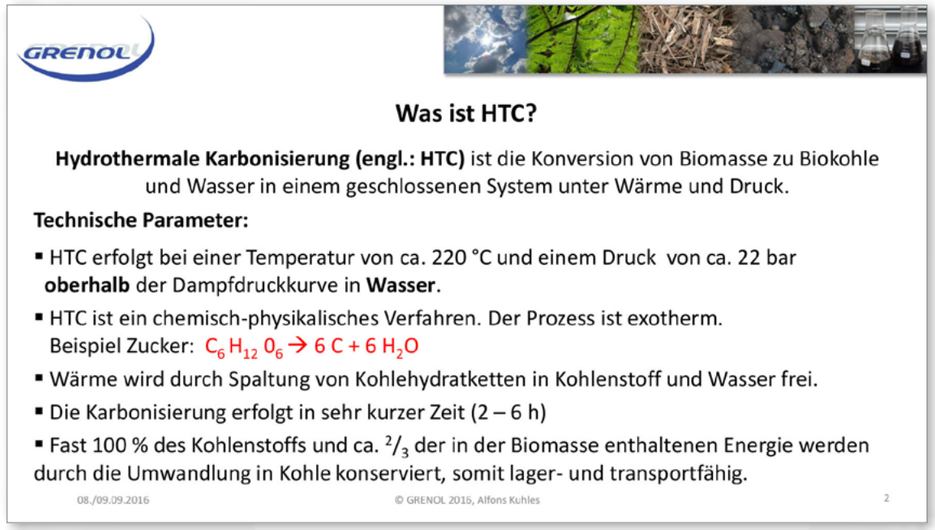
Alfons Kuhles, Dr. Guido Dericks
GRENOL GmbH
Artzbergweg 6
40882 Ratingen
Tel.: +49 (0)2104 2145153
E-Mail: alfons.kuhles@grenol.de

HTC im kontinuierlichen Verfahren ist marktfähig und kann an jedem geeigneten Standort wirtschaftlich umgesetzt werden. Dies folgt aus den Erfahrungen mit dem Dauerbetrieb des HTC-Reaktors im kontinuierlichen Betrieb in Kalkar.

Die HTC-Anlage im kontinuierlichen Verfahren, mit Inputkapazität 10 t/Tag ist ausgelegt für nasse Biomassen (TS-Anteil ca. 10–30 Prozent). Konti-Verfahren bedeutet stetigen Biomasseeintrag mithilfe einer Eintragspumpe, die sich vollautomatisch aus einem Vorratsbehälter bedient, und permanenten Austrag des Kohle-Wasser-Gemischs nach ca. 3–6 Stunden Verweildauer für eine HTC-Kohle, deren Brennwert abhängig vom Inputmaterial zwischen ca. 4 kWh/kg bis 8 kWh/kg Kohle variiert. Der Vorteil gegenüber Batch-Systemen besteht in einer erheblich wirksameren Nutzung der exothermen Energie, die über ein Wärmetauschersystem zum Aufheizen neuer Biomasse verwendet wird. Zudem wird das Material geschont, da die Anlage nicht ständig aufgeheizt und abgekühlt wird. Ende 2013 ging die GRENOL-HTC-Anlage erstmals in Betrieb und wurde zuerst mit Wasser auf ihre Funktionalität getestet. Es folgten zahlreiche Tests mit unterschiedlichen Biomassen, u. a. Biogas-Gärrest, Champost, Rindergülle, Nerzgülle, Zuckerrübenschnitzel, faule Kartoffeln, Klärschlamm, und es wurden mehrere mehrmonatige Funktionstests durchgeführt, um die Belastbarkeit und den Energieverbrauch zu testen. In der Erfahrung mit der HTC-Anlage erwies sich, dass sich jede feuchte Biomasse und jede Biomasse-Mischung, die pumpbar und nicht stückig größer 2–3 cm ist, für die Karbonisierung im derzeitigen GRENOL-HTC-Reaktor in Kalkar eignet. Für Biomassen mit Stückigkeit größer 2–3 cm wird der HTC-Kontireaktor mit einer leistungsfähigeren Pumpe gebaut.

Energiereiche Biomasse wie z. B. Zuckerrübenschnitzel und faule Kartoffeln enthält hinreichend Eigenenergie, dass im Anschluss an den Aufheizvorgang der HTC-Anlage und Biomasse über den Ausgleich von Isolationsverlusten hinaus keine Energie zugeführt werden muss. Auch Material mit geringerem Energiegehalt wie Gärrest aus Landgasanlagen und Klärschlamm eignet sich zum Dauerbetrieb HTC mit dem Konti-System. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass für Neuanlagen im Rahmen einer Machbarkeits- und Planungsstudie alle Parameter des Anlagenbetriebs abhängig von Biomasseeigenschaften/-mischung, -mengen, Standortfaktoren und klimatischen Bedingungen errechnet werden, um die Wirtschaftlichkeit des Anlagenbetriebs zu gewährleisten.

Anhand der gemessenen Temperaturen und des Energieverbrauchs der HTC-Anlage erwies sich das Erfordernis einer Optimierung des Wärmetauschersystems. Hierfür wurde im Herbst 2015 ein optimiertes, verlängertes Wärmetauschersystem installiert. Mit diesem wurde die HTC-Anlage im Frühjahr 2016 mehrmonatigen Tests unterzogen, zunächst mit Wasser für Funktionalität und optimierte Energiebilanz, sowie anschließend mit Klärschlamm zur Erprobung des Betriebs mit Biomasse. Auch hier erwiesen sich die Tests als erfolgreich.

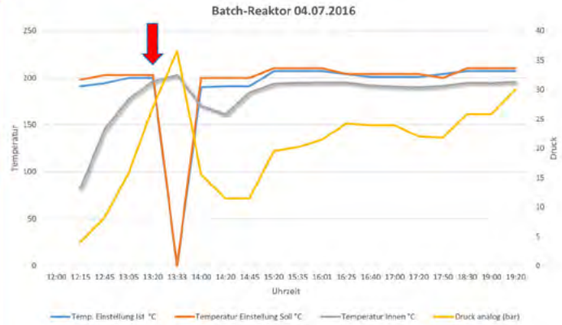


Beispiel: Karbonisation im HTC-Batch-Reaktor

Mit der energiereichen Biomasse (im Beispiel rechts Jatrophaschalen, Vol. 5 l) entwickelt sich bei ca. 200 °C eine starke Exothermie:

Obgleich der Batchreaktor bei ca. 28 bar abgeschaltet wurde, stiegen Temperatur innen & Druck weiter an, bis auf ca. 36 bar. Erst zeitlich verzögert erfolgte der Rückgang von Druck und Temperatur.

Im GRENOL-HTC-Konti-Reaktor wird dieser Effekt der Exothermie mittels eines Wärmetauschersystems zum Aufheizen neuer Biomasse genutzt.



© GRENOL 2016, Alfons Kuhles

GRENOL HTC Basismodul, im kontinuierlichen Verfahren

Seit Dezember 2013
im Betrieb, Kalkar/NRW

08./09.09.2016

© GRENOL 2016, Alfons Kuhles

5

1. HTC-Reaktor im kontinuierlichen Verfahren

- Input von >10 t/d Biomasseinput mit ca. 10-40 % Trockensubstanz-Anteil pro HTC-Basismodul
- ca. 1-3 t/d Kohleoutput (bis zu 20-30% steigerbar)
- ca. 4-8 m³ Prozesswasser mit den Mineralien des Inputstoffes
- max. Betriebsdruck 27 bar, max. Betriebstemperatur 230 °C
- ca. 2,5 m³ Reaktorvolumen, ca. 5h Verweildauer in der Anlage
- Maße des HTC-Basismoduls ohne Peripherie: 12,1 m x 2,5 m x 2,8 m
- transportabel in einem 40“ Container
- effektives Wärmemanagement
- 2 elektrische und 1 mechanisches Sicherheitssystem
- intelligente SPS-Steuerung mit Fehlermeldung per SMS oder Email

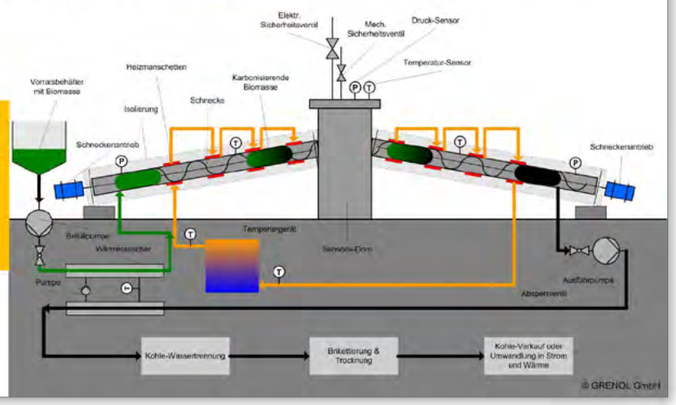
08./09.09.2016

© GRENOL 2016, Alfons Kuhles

4

Funktionsprinzip des GRENOL HTC Basismoduls

Patentiertes Konti-Verfahren: kontinuierlicher Biomasseeintrag, kontinuierliche Ausschleusung des Kohle-Wasser-Gemischs, interne Biomasseförderung



08./09.09.2016

2. Erfahrungen im Dauerbetrieb

- **HTC im kontinuierlichen Verfahren mit industriellem Maßstab ist zur Marktreife entwickelt und kann global an jedem geeigneten Standort mit einem oder mehreren HTC-Basismodulen wirtschaftlich umgesetzt werden**. Dies folgt aus den Erfahrungen mit dem Dauerbetrieb des HTC-Reaktors im kontinuierlichen Betrieb in Kalkar.
- Beginnend Dezember 2013 wurde das HTC Basismodul erprobt, zuerst mit Wasser.
- Es folgten zahlreiche Karbonisationen mit unterschiedlichen Biomassen: u.a. Landgas-Gärrest, Champost, Rindergülle, Nerzgülle, Zuckerrübenschnitzel, faule Kartoffeln, Klärschlamm. Zudem wurden mehrere mehrmonatige Funktionstests durchgeführt, um die Belastbarkeit und den Energieverbrauch der HTC-Anlage zu testen.

➢ **Ergebnis**: Jede feuchte Biomasse und jede Biomasse-Mischung, die pumpbar und nicht stückig größer 2-3 cm ist, eignet sich für die Karbonisierung im derzeitigen GRENOL-HTC-Reaktor in Kalkar. Für Biomassen mit Korngrößen größer 2-3 cm wird der HTC-Kontireaktor mit einer leistungsfähigeren Kolbenpumpe ausgestattet.

2. Erfahrungen im Dauerbetrieb

HTC-Reaktor mit Wärmetauschersystem 2013

Neues, optimiertes Wärmetauschersystem seit 2015

2. Erfahrungen im Dauerbetrieb

➢ Energiereiche Biomassen wie z.B. Zuckerrübenschnitzel oder faule Kartoffeln enthalten hinreichend Eigenenergie, so dass im Anschluss an den Aufheizvorgang von HTC-Anlage und Biomasse über den Ausgleich von Isolationsverlusten hinaus keine Energie zugeführt werden muss: Der HTC-Prozess bleibt in Gang!

➢ Auch Material mit geringerem Energiegehalt wie Gärreste aus Landgasanlagen oder Klärschlamm eignet sich zum Dauerbetrieb HTC mit dem Konti-System.

➢ HTC-Kohle aus energiereicher Biomasse erreicht freilich höhere Brennwerte als energiearme Biomasse. Mit energiereicher Biomasse lassen sich Brennwerte von ca. 8 kW/kg Kohle, mit energiearmer Biomasse ca. 4kW/kg Kohle erreichen.

➢ Um die Wirtschaftlichkeit einer HTC-Anlage zu gewährleisten, wird durch die GRENOL für Neuanlagen mit einer Machbarkeits- und Planungsstudie vorab ein Gesamtkonzept erarbeitet, das alle Parameter abhängig von Biomasseeigenschaften/-mischungen, -mengen, Standortfaktoren und klimatischen Bedingungen berücksichtigt; der ROI für eine Neuanlage in Deutschland beträgt i.d.R. 4-6 Jahre.

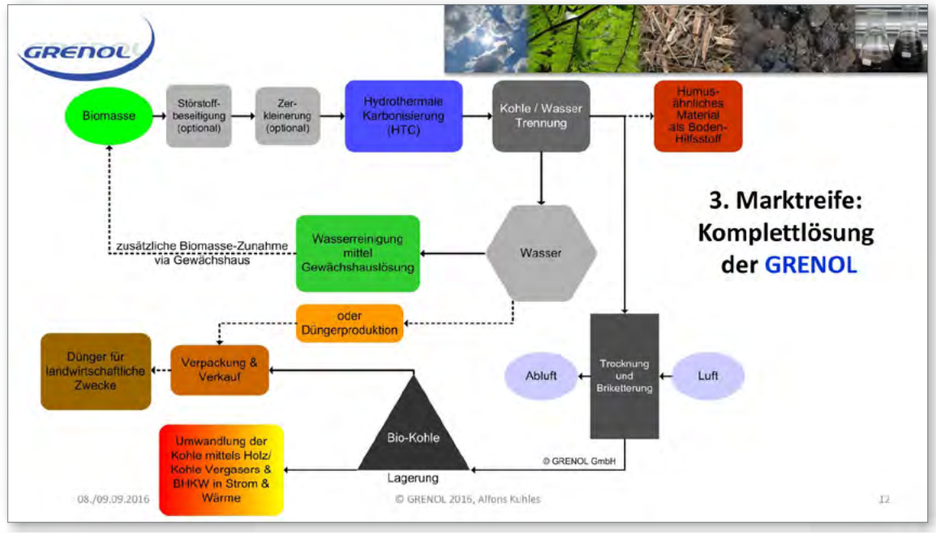
2. Erfahrungen im Dauerbetrieb

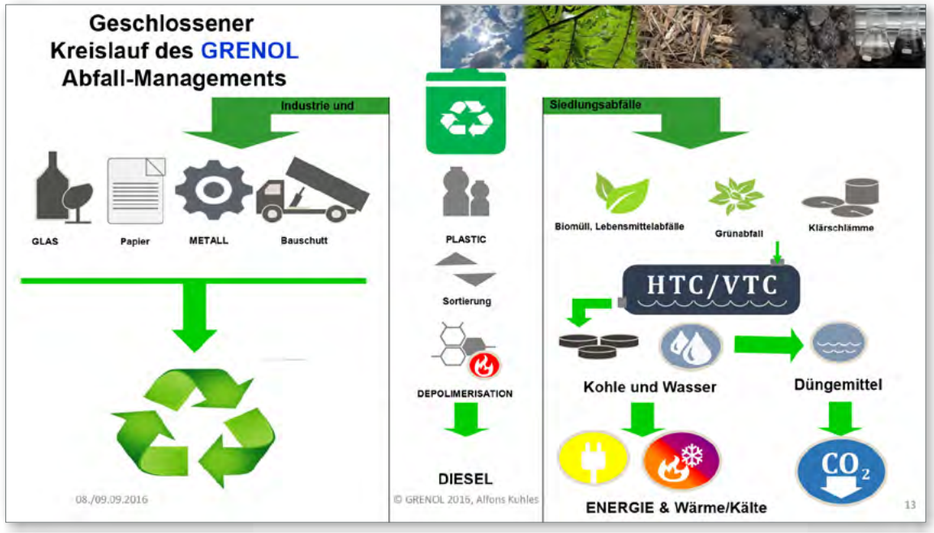
- Anhand der gemessenen Temperaturen und des Energieverbrauchs erwies sich die Notwendigkeit einer Optimierung des Wärmetauschersystems. Zur Erläuterung: HTC findet bei Temperaturen von ca. 200-230 °C und 20-25 bar Druck statt; die Spaltung der Kohlehydratketten setzt erst ab ca. 170 °C ein.
- Für eine verbesserte Energieeffizienz wurde im Herbst 2015 ein optimiertes, verlängertes Wärmetauschersystem am HTC-Reaktor installiert.
- Mit diesem wurde die HTC-Anlage im Frühjahr 2016 mehrmonatigen Tests unterzogen, zunächst mit Wasser für Funktionalität und optimierte Energiebilanz, sowie anschließend mit Klärschlamm zur Erprobung des Betriebs mit Biomasse.

➢ Ergebnis: Mit dem optimierten Wärmetauschersystem lässt sich die Energiebilanz der HTC-Anlage erheblich verbessern. Inputbiomasse lässt sich wesentlich energieeffizienter, somit wirtschaftlicher, zu HTC-Kohleprodukten umwandeln.

3. Marktreife des GRENOL HTC-Konti-Reaktors

- Viele Marktbereiche der erneuerbare Energien sind abhängig von der staatlichen Förderung durch das EEG-Gesetz. Beispiele hierfür sind Windkraftanlagen, PV und Landgas. Mit der Abkehr vom EEG kam es beim Landgas und in der PV-Branche zum völligen Markteinbruch. Seit dem Jahr 2015 hat praktisch kein Zubau neuer Landgasanlagen stattgefunden. Ein Großteil der ca. 8000 Landgasanlagen in D ist von der Pleite bedroht.
- Mit einer Regierungspolitik, die auf Atomkraft und fossile Kohle setzt, statt den Ausbau des Marktes für erneuerbare Energien konsequent voranzutreiben, kommt es in den Bereichen der zukunftsfähigen Erneuerbaren Energien zum Marktzusammenbruch.
- Die GRENOL Gruppe setzt daher auf **Komplettlösungen** für HTC-Anlagen + vielfältige Peripheriegeräte, die genau auf die jeweiligen Biomassen (-menge/-eigenschaften/-mischung), Standortfaktoren und Verwertungsmöglichkeiten (HTC-Kohleprodukte & HTC-Prozesswasser; elektrische & thermische Energie) **ausgerichtet** sind und deren Wirtschaftlichkeit **nicht** von staatlichen Subventionen abhängig ist.





4. Fazit

- GRENOL hat seit Ende 2013 Dauerbetriebserfahrungen mit dem HTC-Kontireaktor (10 t/d Inputkapazität) gesammelt, Karbonisierungen mit unterschiedlichsten Biomassen durchgeführt und die Energieeffizienz der HTC-Anlage mit einem neuem, optimierten Wärmetauschersystem erheblich gesteigert. Im Ergebnis lässt sich jede pumpbare Biomasse mit dem HTC- Kontireaktor zu Kohleprodukten und Wasser umwandeln.
- Das GRENOL-System mit dem HTC-Verfahren im Kontireaktor ist zur Marktreife entwickelt: Es beinhaltet ein Komplettsystem zur Karbonisierung organischer Abfälle mit sämtlichen Prozessschritten, mit der energetische Verwertung der HTC-Kohle (zu elektrischer und thermischer Energie) und des Prozesswassers (im angeschlossenen Gewächshaus oder zur Düngerproduktion durch Nutzung der Abwärme der Stromproduktion).
- Selbst bei energiearmen Inhaltsstoffen (Beispiel Gärreste oder Klärschlamm) ist bei einem Invest von ca. zwei Millionen € ein Überschuss (EBIT) von ca. 400.000,- €/a mit einem ROI von 5 Jahren die Wirtschaftlichkeit gegeben. Zudem werden 2.633 tCO_2/a eingespart.

Danke für Ihre Aufmerksamkeit
KYOCERA Umweltpreis
KYOCERA
Gewinner 2012
Für weitere Informationen oder Fragen senden Sie uns eine E-Mail an
info@GRENOL.de
Kontaktadresse
GRENOL Group
Artzbergweg 6
40882 Ratingen / Germany
Fon: ++49 2104 2145153
Fax: ++49 2104 2145155
Internet: www.GRENOL.de
© GRENOL 2016
15

Marc Buttmann, TerraNova Energy GmbH

TerraNova®Ultra – Klärschlammverwertung statt teurer Entsorgung

Marc Buttmann
TerraNova Energy GmbH
Königsberger Straße 100
40231 Düsseldorf
Tel.: +49 (0)211 54413096
E-Mail: marc.buttmann@terranova-energy.com

Auf einer Kläranlage südlich von Peking wird der Klärschlamm von ca. 1/2 Mio Einwohnern durch das TerraNova®Ultra Verfahren behandelt. Dabei wird in einem vollständig kontinuierlichen Prozess eine Hydrothermale Karbonisierung des Klärschlamms durchgeführt. Das Produkt, eine CO2-neutrale, ultraentwässerte Kohle, wird anschließend energetisch verwertet. Es werden die Betriebsergebnisse der Anlage vorgestellt, die als weltweit erste kommerziell betriebene HTC-Großanlage gilt. In einer Energiebilanzbetrachtung wird der Vorteil des TerraNova®Ultra Verfahrens gegenüber einer thermischen Klärschlammtrocknung dargelegt.

Durch das TerraNova®Ultra Verfahren werden weiterhin die Erfordernisse der Novelle der Klärschlammverordnung zur Phosphorrückgewinnung erfüllt, die bis 2025 zwingend auf deutschen Kläranlagen umgesetzt sein muss. Damit ist es auch zukünftig möglich, den Klärschlamm nach einer Behandlung im TerraNova®Ultra Verfahren zur Energieerzeugung kostengünstig durch Mitverbrennung beispielsweise in Kraftwerken oder Zementwerken zu entsorgen. Die Notwendigkeit zum Bau von Monoverbrennungsanlagen entfällt damit. Es wird das Funktionsprinzip der Phosphorrückgewinnung nach dem TerraNova®Ultra Verfahren beschrieben sowie mögliche Integrationsstrategien auf Kläranlagen.

Zu TerraNova®Ultra:

Bei TerraNova®Ultra handelt es sich um ein Ultra-Entwässerungsverfahren, in dem annähernd 90 % des Wassers energetisch hocheffizient mechanisch herausgepresst werden. Dadurch wird bis zu 80 % weniger Energie benötigt als bei vergleichbaren thermischen Trocknungsverfahren. In Kombination mit einer Schlammfaulung ergeben sich für das TerraNova®Ultra Verfahren weitere Vorteile:

Durch die Rückführung des energiereichen Filtrats wird der Faulgasertrag um 10 % erhöht – und damit die erzeugte elektrische Energie zur Eigenversorgung der Kläranlage. Allein mit der Abwärme der Blockheizkraftwerke kann der Wärmebedarf des TerraNova®Ultra Verfahrens vollständig gedeckt werden. Die Energieeffizienz der gesamten Klärschlammbehandlung bis zur sicheren thermischen Entsorgung wird gegenüber dem Stand der heute verbreiteten Technik um bis zu 80 % verbessert.

Durch das kontinuierliche Verfahren ohne Temperatur und Druckwechsel und den einfachen Aufbau mit minimaler Anzahl bewegter Teile wird eine maximale Zuverlässigkeit im Betrieb erreicht.

Grundprinzip von TerraNova® Ultra: Die Hydrothermale Karbonisierung (HTC)

- Beschleunigung der natürlichen Kohleentstehung auf 2-4 Stunden
- Unter Luftabschluß + Katalysator bei ca. 200°C und >20 bar Druck
- Desintegration der Zellstrukturen
- Carbonisierung zu Kohleschlamm
- „Ultraentwässerung“ zu braunkohleartigem Brennstoff

-> einfache mechanische Abtrennung des Wassers durch partikuläre Kohlestrukturen
-> Rückgewinnung von >50% des Phosphors über HTC Filtrat (optional)

TerraNova energy

TerraNova® Ultra- großtechnische Umsetzung

- In einem „Dampfkochtopf“ stellen wir aus Klärschlamm eine CO2-neutrale Kohle her
- die Kohle läßt sich mit sehr wenig Energie „auswringen“ + als Brennstoff verwenden

TerraNova energy

Die Hydrothermale Karbonisierung (HTC)

Grundprinzip

TerraNova energy

TerraNova® Ultra

Vorteilhafte Klärschlammbehandlung durch Synergie

TerraNova® Ultra löst 3 Probleme der Klärschlammentsorgung

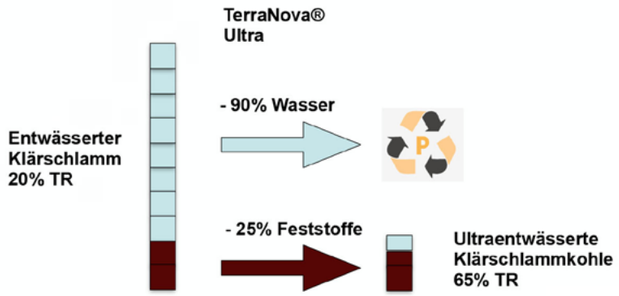
Mengenreduktion	Energieeffizienz	optional: P-Rückgewinnung
80% weniger Entsorgungsmenge durch Ultraentwässerung (damit Ersatz für Trocknung)	80% weniger Energiebedarf als Trocknung 10% Steigerung Faulgasertrag durch Filtrat 40-80% bessere Energie-/Klimabilanz	> 50% P werden über Flüssigphase zurückgewonnen Vorgaben der Novelle AbfKlärV erfüllt Mitverbrennung mit < 2% P auch zukünftig erlaubt

TerraNova energy

TerraNova® Ultra

Vorteil Mengenreduktion

- energiesparende „Ultraentwässerung“ von 90% des im Klärschlamm enthaltenen Wassers
- 80% weniger Energieverbrauch als thermische Klärschlammtrocknung
- Reduktion der Feststoffe um 25% zur Minimierung der Entsorgungsmenge

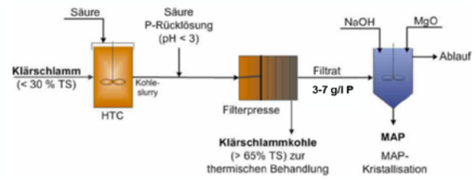


TerraNova energy

TerraNova® Ultra

Vorteil Phosphorrückgewinnung

- Die Phosphorrückgewinnung kann optional ergänzt werden
- Durch Säure-Leaching innerhalb des HTC Verfahrens wird 50-80% des Phosphors in der Wasserphase rückgelöst und die Kohleentstehung beschleunigt
- Für alle Schlämme (Fe, Al, Bio-P) geeignet
- Sehr hohe P-Konzentration im Vergleich zu anderen Verfahren (3-7 g/l P)
- Geringer Säureverbrauch da entwässerter Klärschlamm > 20% TR verwertet wird
- Nachfolgende Fixierung des P durch gängige Verfahren (MAP, Ca-P)
- -> die Klärschlammkohle wird auf < 20g/kg TR Phosphor abgereichert und kann **auch zukünftig in einer Mitverbrennung** energetisch verwertet werden

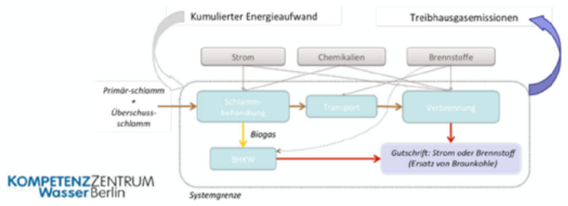


TerraNova energy

TerraNova® Ultra

Vorteil Energieeffizienz

- Nur 18 kWh elektrische Energie pro Tonne Klärschlamm (Thermischer Trockner ca. 85 kWh)
- Nur 130 kWh thermische Energie pro Tonne Klärschlamm (Thermischer Trockner ca. 600 kWh)
- 10% mehr Faulgasertrag und Eigenstromerzeugung durch Mitfaulung des Filtrats
- Im Bilanzvergleich mit konventioneller Behandlung + Entsorgung von Faulschlamm erzielt das TerraNova® Ultra Verfahren zwischen 47% und 79% mehr Energieüberschuß*



KOMPETENZZENTRUM Wasser Berlin

*Ganzheitliche Energie- und Treibhausbilanz von Entsorgungsketten kommunaler Klärschlämme mit hydrothermaler Carbonisierung; Remy, Warneke, Lesjean, 2014

TerraNova energy

TerraNova® Ultra

Besonders wirtschaftlich zur Klärschlammentsorgung

- Gesamtkosten (Kapitalkosten + Betriebskosten + Entsorgung der Klärschlammkohle) sind niedriger als Klärschlammverbrennung
- Weitestgehend unabhängig von steigenden Entsorgungskosten

Anlagengröße (Jahresdurchsatz):	8.000 t Klärschlamm pro Jahr	40.000 t Klärschlamm pro Jahr
Gesamtkosten	45 EUR / t Klärschlamm input	26 EUR / t Klärschlamm input
Gesamtkosten mit optionaler Reinigung des Restwassers	57 EUR / t Klärschlamm input	38 EUR / t Klärschlamm input

Die Kosten beziehen sich auf eine TerraNova® Ultra Anlage ohne Phosphorrückgewinnung

TerraNova energy

TerraNova® Ultra

Besonders wirtschaftlich zur Klärschlammstabilisierung

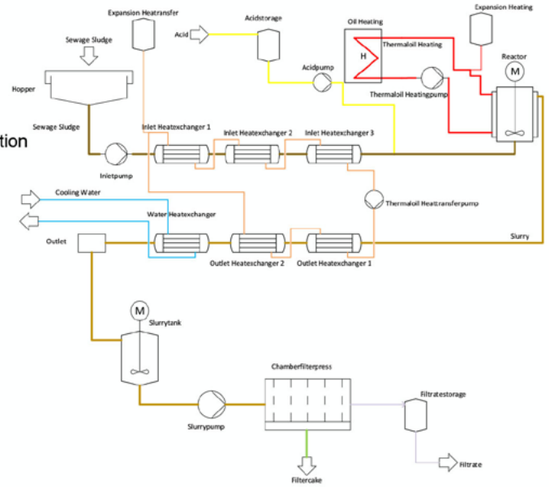
Anlagengröße	12.500 EW	30.000 EW	12.500 EW	30.000 EW
TR % / TR t p.a. Klärschlamm	2,5% / 370 t p.a.	2,5% / 870 t p.a.	2,5% / 370 t p.a.	2,5% / 870 t p.a.
Verfahren	anaerobe Stabilisierung + Faulgas BHKW	anaerobe Stabilisierung + Faulgas BHKW	TerraNova® Ultra + Erdgas BHKW	TerraNova® Ultra + Erdgas BHKW
Kapitalkosten Invest				
Betriebskosten				
Einsparungen im Betrieb				
Eigenenergie-erzeugung				
Entsorgungkosten Klärschlamm				
Jahreskosten	220.000* EUR	350.000* EUR	210.000 EUR	266.000 EUR

*Studie NAwaS 2010, Uni Kaiserlautern, Uni Luxemburg, Ingenieurbüro Dr. Siekmann, Basis 65 EUR Entsorgungskosten pro Tonne entwässerter Klärschlamm

TerraNova energy

TerraNova® Ultra- das Verfahren

- **vollständig kontinuierlicher** Prozess
- minimale Anzahl Pumpen und Ventile
- keine Druck- und Temperaturwechsel
- keine Totzeiten durch Batchwechsel
- kein Kondensatverlust durch Dampfinjektion
- Ultraentwässerung in automatischer Kammerfilterpresse



TerraNova® Ultra

Besonders umweltschonend

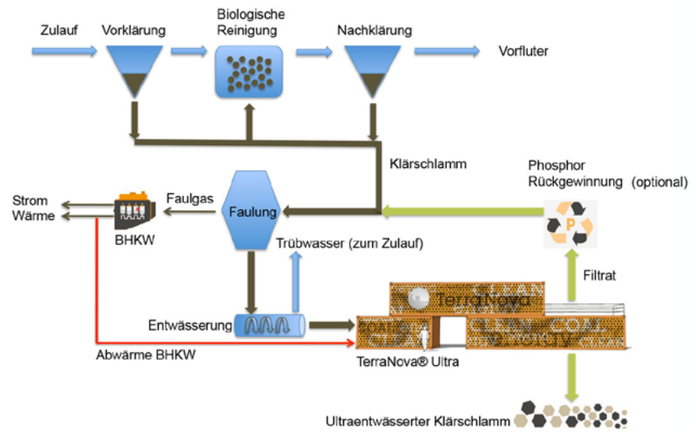
- der Bedarf an Polymeren bei der Entwässerung wird reduziert
- Herstellung eines CO2 neutralen Energieträgers (Klärschlammkohle)
- 1.220 t* CO2 Einsparung durch Ersatz fossiler Kohle (bei einer 100.000 EW Kläranlage)
- entspricht dem CO2 Effekt von ca. 1 km2 Waldfläche

- Organische Schadstoffe werden reduziert**
- Viren, Bakterien werden durch Sterilisation zerstört
- Schwermetalle werden über die Klärschlammkohle thermisch sicher entsorgt

*Bei Substitution von Braunkohle beispielsweise in Zementwerken, 0,36 t CO2/MWh, CO2 Lastschrift des TerraNova® Ultra Verfahrens bereits berücksichtigt
**NEST Projektbericht, TU Hamburg Harburg, IUTA Duisburg

TerraNova energy

TerraNova® Ultra- Integration als letzter Behandlungsschritt



TerraNova energy

TerraNova® Ultra Projekt Jining/China

Ultraentwässerung von 40.000 Jahrestonnen Klärschlamm (Kläranlage mit 500.000 EW)

TerraNova energy

TerraNova® Ultra Projekt Jining/China

Ultraentwässerung von 40.000 Jahrestonnen Klärschlamm (Kläranlage mit 500.000 EW)

- 1. Bauabschnitt für 14.000 t im Dauerbetrieb
- Energieaufnahme für Strom/Wärme unterhalb der Annahmen
- Katalysatorverbrauch unterhalb der Annahmen
- hoher Mineralikanteil des Klärschlamms und der Kohle
- Entwässerungsergebnisse > 70% TR mit Membranfilterpresse
- Chinesisches Betriebspersonal fährt Anlage mit sehr wenig Eingriffen
- Online Monitoring durch TerraNova in Deutschland
- 2. Bauabschnitt für weitere 2 Linien in 2017

TerraNova energy

TerraNova® Ultra

Ausgezeichnete Innovationskraft

TerraNova energy

CLEAN energy beyond COAL

Dr. Christoph Führer, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung

Einsatz der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) für die Behandlung und bodenbezogene Verwertung kommunaler Klärschlämme

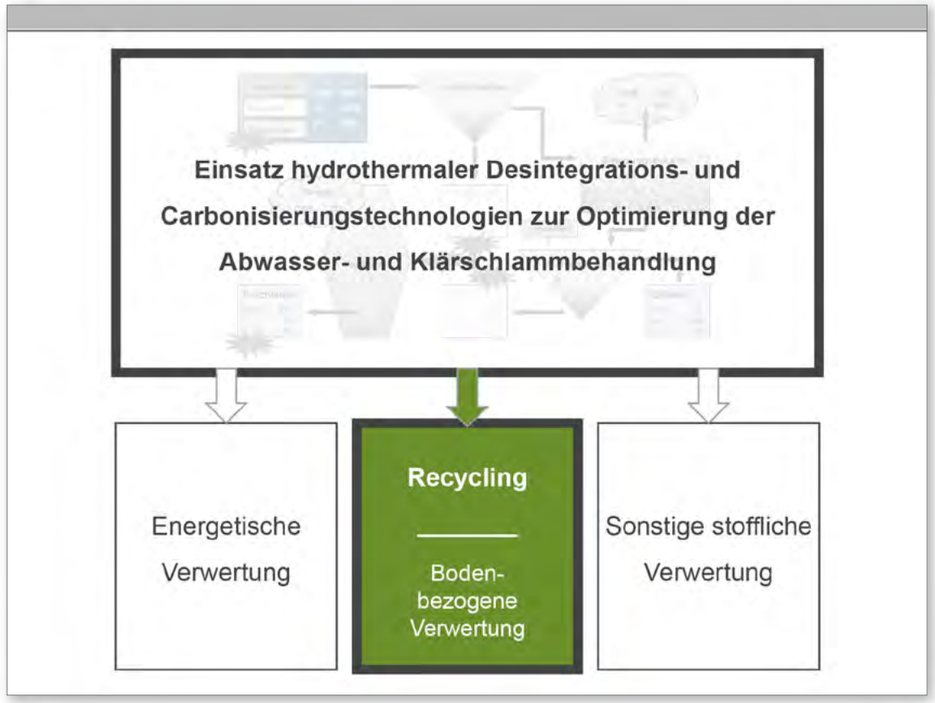
Dr. Christoph Führer[1], Prof. Dr. Michael Bottlinger[2], Dr. Marc Breulmann[1], Marc Buttmann[3], Andreas Clemens[4], Dr. Kathleen Meisel[4], Dr. Andreas Muskolus[5], Dr. Elke Schulz[1], Joris Verstegen[2], Dr. Barbara Weiner[1], Erkan Yalzin[3]
[1] Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, Permoserstraße 15
04318 Leipzig, Tel.: +49 (0)341 235-1878
E-Mail: christoph.fuehner@ufz.de
[2] Hochschule Trier, Institut für Angewandtes Stoffstrommanagement, Postfach 13 80, 55761 Birkenfeld
[3] TerraNova Energy GmbH, Königsberger Straße 100, 40231 Düsseldorf
[4] DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Torgauer Straße 116, 04347 Leipzig
[5] Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin, Philippstraße 13, 10115 Berlin

Gegenstand und Ziel des vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft geförderten Verbundvorhabens CARBOWERT sind die Entwicklung und Bewertung von Verfahren der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) kommunaler Klärschlämme und der bodenbezogenen Verwertung so gebildeter Biokohlen (HTC-Sewchars) im Sinne des Biochar-Konzepts.

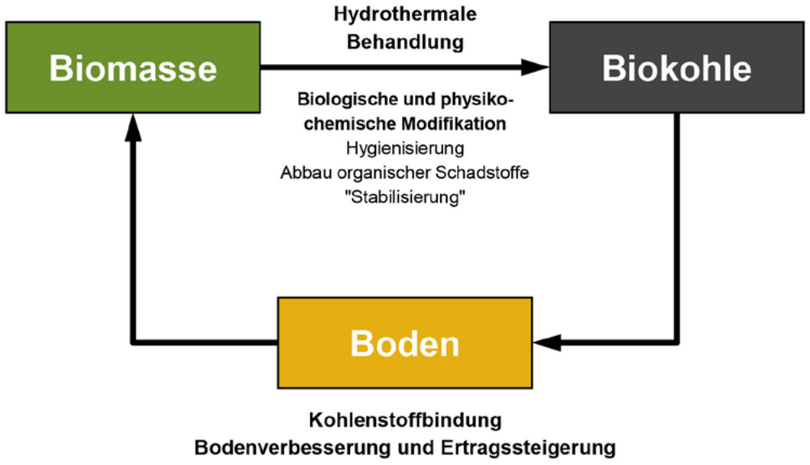
HTC-basierte Sewchar-Systeme sollen den Nutzen des Biochar-Konzepts für den Klimaschutz und die Steigerung landwirtschaftlicher Erträge mit den möglichen Vorteilen des Einsatzes hydrothermaler Verfahren im Sanitärsektor verbinden. Insbesondere durch eine Verbesserung der Entwässerbarkeit und der Biogasausbeuten verspricht die HTC von Klärschlämmen eine Effizienzsteigerung des Betriebs kommunaler Kläranlagen. Die verwertungsbezogenen Vorteile des Sewchar-Konzepts beziehen sich neben der Kohlenstoffsequestrierung und Amelioration von Böden auf die Eliminierung oder Detoxifizierung substratspezifischer biotischer und abiotischer Kontaminanten, wie Humanpathogene, organische Schadstoffe und Schwermetalle. Schließlich verspricht die HTC von Klärschlämmen und der bodenbezogene Einsatz ihrer HTC-Biokohlen (HTCB) die Möglichkeit einer nachhaltigen Kreislaufführung wichtiger Pflanzennährstoffe.

Vor diesem Hintergrund behandelt das aus Vertretern der anwendungsorientierten Forschung und des Anlagenbaus bestehende CARBOWERT-Konsortium die gesamte Prozesskette von Sewchar-Systemen, angefangen von der HTC der Klärschlämme über die Konditionierung der HTCB bis hin zu deren Bodeneinsatz. Die Arbeiten der Verbundpartner dienen in ihrer Gesamtheit der stofflich-energetischen, ökologischen und ökonomischen Bilanzierung und einer qualitativen und quantitativen Analyse HTC-basierter Sewchar-Systeme hinsichtlich ihres möglichen Beitrags zum Ressourcen- und Klimaschutz.

Im Rahmen der Präsentation werden zentrale Ergebnisse des dreijährigen FuE-Projekts vorgestellt und auf der Grundlage ihrer integrativen Betrachtung eine vorläufige Bilanz der Stärken und Schwächen HTC-basierter Sewchar-Systeme gezogen. Angesichts der Diskussion über weitere Restriktionen oder auch ein vollständiges Verbot der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung in Deutschland sollen Effekte der HTC auf die physikochemischen Eigenschaften von HTC-Sewchars und deren Wirkungen auf den Boden und das Pflanzenwachstum in größerer Tiefe behandelt werden. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang neben vergleichenden Untersuchungen des Einflusses von Klärschlämmen und HTCB auf die Bodenfruchtbarkeit und die landwirtschaftlichen Erträge die metabolische Stabilität von HTC-Biokohlen, die für das Potenzial einer Kohlenstoffsequestrierung ausschlaggebend ist, sowie die Eliminierung abwasserbürtiger Schadstoffe im Zuge des Konversionsprozesses. Untersuchungen dieser Aspekte werden ergänzend in zwei Posterbeiträgen behandelt (Breulmann et al., Weiner et al.).



Das Sewchar-Konzept
Hyrothermale Behandlung und Verwertung kommunaler Klärschlämme



Sewchars und Pflanzenwachstum

Feldversuche

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

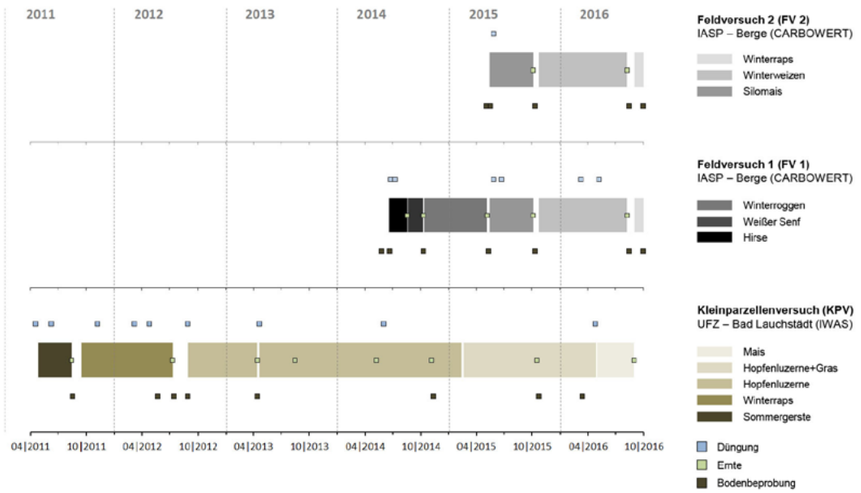
Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung

carbowert

ptble

HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ

Feldversuche mit HTC- und Pyrolyse-Sewchars



Design der Feldversuche in Nauen-Berge

Versuchsanlage (VA)		Faktor 1 | Material	Faktor 2 | Menge (t_{TM} / ha)	Faktor 3 | Düngung -	+
VA 1 | Juni 2014		Kontrollen (-)	-	▪	▪
06/2014 - 08/2014	*Sorghum bicolor x sudanense*				
08/2014 - 10/2014	*Sinapis alba*	Klärschlamm (KS)	5,0	▪	▪ (1)
10/2014 - 04/2015	*Secale cereale*		25,0	▪	
05/2015 - 09/2015	*Zea mays*				
09/2015 - 08/2016	*Triticum aestivum*	HTCB - KS | 180 °C / 2 h (HTCB 1)	5,0	▪	▪ (1)
08/2016 - 05/2017	*Brassica napus*		25,0	▪	
Varianten inkl. Kontrollen (n)	8	HTCB - KS | 210 °C / 8 h (HTCB 2)	5,0	▪	▪ (1)
Versuchswiederholungen (n)	4		25,0	▪	
VA 2 | April 2015		Kontrollen (-)	-	▪	▪
05/2015 - 10/2015	*Zea mays*				
10/2015 - 08/2016	*Triticum aestivum*	Klärschlamm (KS)	25,0		▪
08/2016 - 05/2017	*Brassica napus*				
		HTCB - KS | 210 °C / 4 h (HTCB 3)	25,0		▪
		HTCB - Stroh (ST) | 210 °C / 4 h	25,0	▪	▪
Varianten inkl. Kontrollen (n)	8				
Versuchswiederholungen (n)	4	HTCB - KS+ST | 210 °C / 4 h	25,0	▪	▪

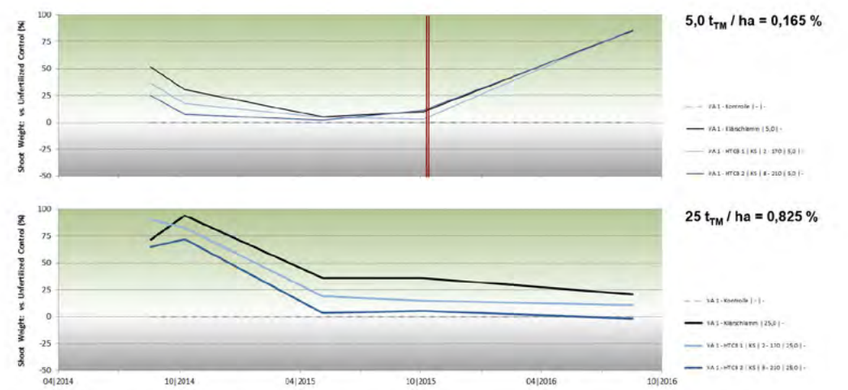
(1) Düngung ab Weizenkultur

Feldversuche Nauen-Berge (2014-2017)

Feldversuch VA 1: Einfluss von Dauer und Temperatur der HTC

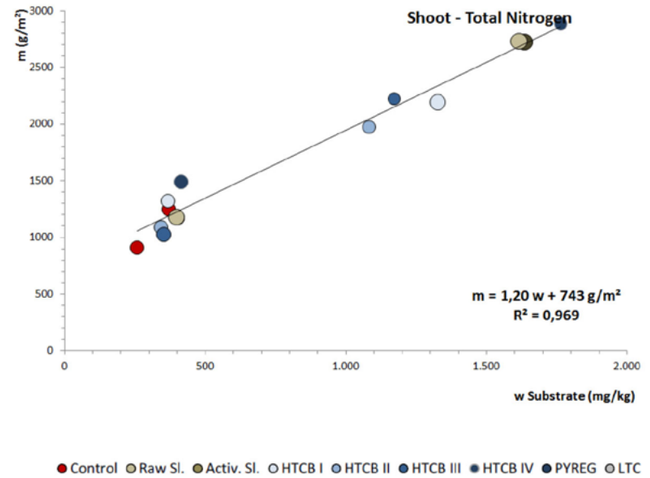
Material	Menge t_{TM} / ha	Mittelwert TG (t/ha)	Mittelwert CV (%)	vs. Control/-Fertilizer Δ (%)	Trend	T-Test	vs. Control/+Fertilizer Δ (%)	Trend	T-Test	vs. Variant Low Conc Δ (%)	Trend	T-Test	vs. Feedstock Δ (%)	Trend	T-Test
Kontrolle | - | -	-	149	11.5												
Kontrolle | - | +	-	202	8,9	35	↑	**									
Klärschlamm | 5,0 | -	5,0	170	5,1	14	↑	n.s.	-16	↓	*						
Klärschlamm | 25,0 | -	25,0	218	3,1	46	↑	***	8	↑	n.s.	28	↑	***			
HTCB 1 | KS | 2 - 170 | 5,0 | -	5,0	160	6,0	7	↑	n.s.	-21	↓	**				-6	↓	n.s.
HTCB 1 | KS | 2 - 170 | 25,0 |	25,0	192	9,0	29	↑	*	-5	↓	n.s.	20	↑	*	-12	↓	*
HTCB 2 | KS | 8 - 210 | 5,0 | -	5,0	164	10,9	10	↑	n.s.	-19	↓	*				-4	↓	n.s.
HTCB 2 | KS | 8 - 210 | 25,0 |	25,0	175	10,9	17	↑	n.s.	-13	↓	n.s.	7	↑	n.s.	-20	↓	**

Feldversuch VA 1: Einfluss von Dauer und Temperatur der HTC



Material	Menge t_{TM} / ha	Düngung NPK	Sorghum bicolor x sudanense - 08 / 2014 TG (t/ha)	CV (%)	Δ (%)	Trend	T-Test	Sinapis alba - 10 / 2014 TG (t/ha)	CV (%)	Δ (%)	Trend	T-Test	Secale cereale - 05 / 2015 TG (t/ha)	CV (%)	Δ (%)	Trend	T-Test	Zea mays - 10 / 2015 TG (t/ha)	CV (%)	Δ (%)	Trend	T-Test
Kontrolle | - | -	-	-	7,5	23,0				20,6	12,1				24,6	15,0				96,6	13,9			
Kontrolle | - | +	-	+	6,2	22,0				36,9	6,5	79	↑	***	34,0	13,2	38	↑	*	125	12,5	29	↑	*
Klärschlamm | 5,0 | -	5,0	-	11,4	14,3	51	↑	*	26,8	15,5	30	↑	*	25,9	11,7				106	9,2			
Klärschlamm | 25,0 | -	25,0	-	13,0	14,2	72	↑	**	40,0	8,1	94	↑	***	33,4	8,9	36	↑	**	131	3,8	36	↑	**
HTCB 1 | KS | 2 - 170 | 5,0 | -	5,0	-	10,3	17,3				24,2	15,8				25,7	16,6				99,5	2,4			
HTCB 1 | KS | 2 - 170 | 25,0 | -	25,0	-	14,4	19,7	91	↑	**	37,6	6,4	83	↑	***	29,2	14,1				111	0,0			
HTCB 2 | KS | 8 - 210 | 5,0 | -	5,0	-	9,4	16,1				22,1	10,8				25,1	14,6				107	18,8			
HTCB 2 | KS | 8 - 210 | 25,0 | -	25,0	-	12,4	34,6				35,4	13,1	72	↑	**	25,4	20,9				102	7,3			

Korrelation Wachstum von Raps vs. Stickstoffangebot

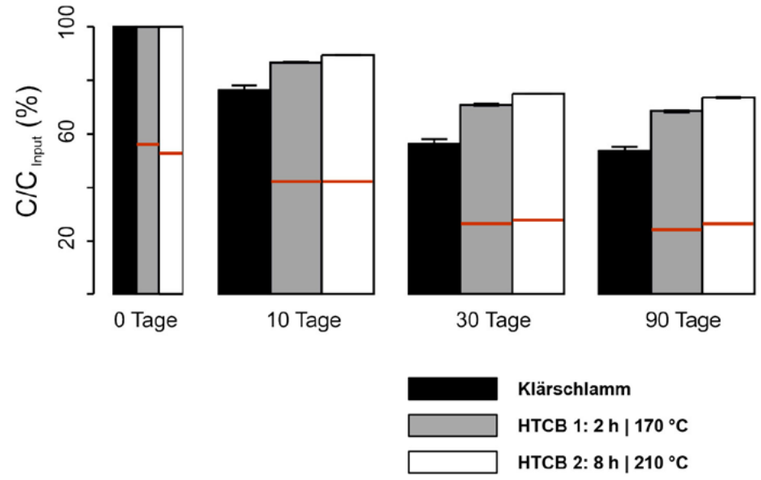


Kohlenstoffsequestrierung

Mineralisierung von Klärschlamm und HTCB

Gefördert durch: Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages | Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung | carbowert | ptble | HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ

Mineralisierung von Klärschlamm und HTCB



Stoffbilanzen der HTC von Klärschlamm

Einfluss von Dauer und Temperatur der HTC

Gefördert durch: Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages | Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung | carbowert | ptble | HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ

Stoffbilanzen der HTC von Klärschlamm

	HTC-Parameter			Anteil an Klärschlamm-TR (% m/m)		
	t (h)	T (°C)	pH	HTC-Biokohle [1]	Prozesswasser [2]	NK-Gase [3]
HTC 1 - SS	2,0	170	4,0	**73,8**	25,9	0,3
HTC 2 - SS	8,0	210	4,0	**66,8**	27,6	5,6

Element	Anreicherung / Abreicherung [1] $\Delta w = (w_{HTCB} - w_{KS})/w_{KS}$ (% m/m)		Anteil des Ausgangsmaterials [1] $\Delta m = (m_{HTCB}-m_{KS})/m_{KS}$ (% m/m)		Zusätzlich adsorbiertes Material (% m/m)	
	HTCB 1	**HTCB 2**	**HTCB 1**	**HTCB 2**	**HTCB 1**	**HTCB 2**
C	-14	-8	63,4	61,8	5,5	3,5
N	-45	-51	40,9	32,8	23,3	26,8
K	-33	-39	49,5	40,6	12,6	10,6
P	9,4	23,1	80,7	82,2	1,7	0,16
MW SM	26,2	34,5	92,7	88,3	0,70	0,32

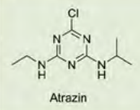
[1] HTCB >0,45 µm [2] HTCPW <0,45 µm [3] Nicht kondensierbare Gase [4] Ohne adsorbierte Anteile

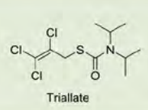
Abbau organischer Schadstoffe

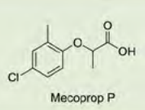
Gefördert durch:
Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung
carbowert
ptble
HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ

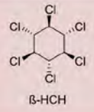
Abbau organischer Schadstoffe

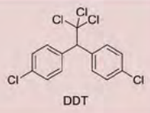
Pestizide



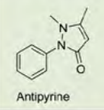


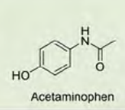


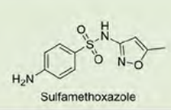


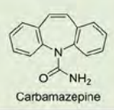


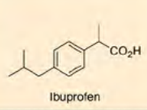
Pharmazeutika

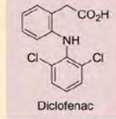




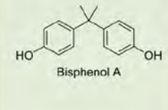


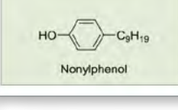




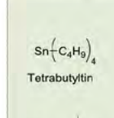


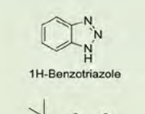
Xenohormone

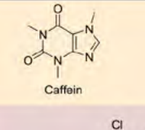


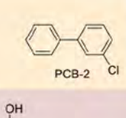


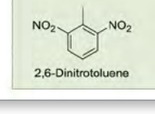
Sonstige

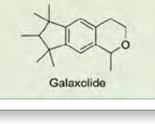


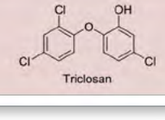












Zusammenfassung

Abbau organischer Schadstoffe
Kohlenstoffbindung
Bodenverbesserung und Ertragssteigerung

Gefördert durch:
Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung
carbowert
ptble
HELMHOLTZ ZENTRUM FÜR UMWELTFORSCHUNG UFZ

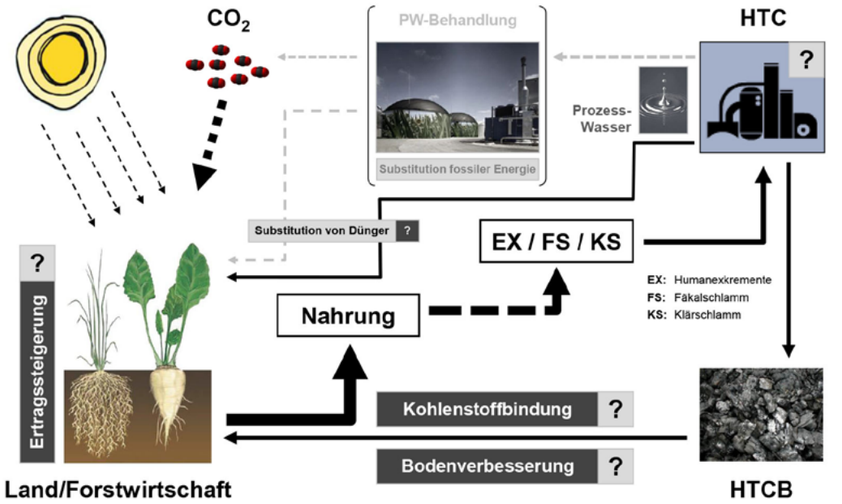
Das HTC-basierte Sewcharkonzept

Das HTC-basierte Sewcharkonzept

UFZ-Dptm. Bodenökologie (BOOEK)

Langzeitverhalten von HTCB in Böden: Effekte auf die mikrobielle Bodenbiomasse, Potenzial zur Kohlenstoffbindung und Minderung von CO_2- und N_2O-Emissionen

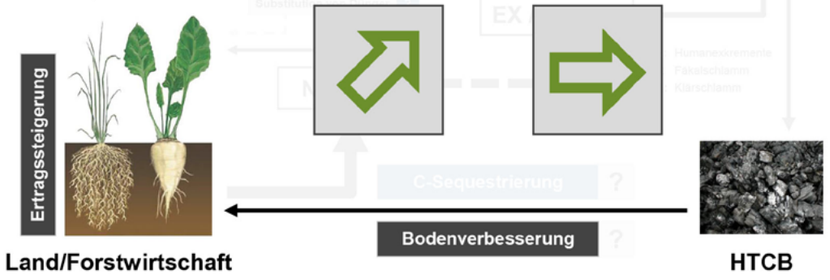
Das HTC-basierte Sewcharkonzept



Das HTC-basierte Sewcharkonzept

UFZ-Dptm. Umwelt- und Biotechnologisches Zentrum (UBZ)

Physikochemische Eigenschaften von HTCB und Effekte auf den Boden und die Pflanzenentwicklung



carbowert

Helmholtzzentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ

Dr. Marc Breulmann
Dr. Christoph Führner
Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke
Dr. Elke Schulz
Dr. Manfred van Afferden
Dr. Barbara Weiner

Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH – DBFZ

Dipl-Ing. Andreas Clemens
Dipl.-Ing. Martin Dotzauer
Dr. Kathleen Meisel
Dipl.Ing. Benjamin Wirth

Hochschule Trier, Institut für Angewandtes Stoffstrommanagement – IfaS

Prof. Dr. Michael Bottlinger
M.Sc. Oliver Stein
M.Sc. Joris Verstegen

TerraNova Bionergy GmbH

Dipl.-Ing. Marc Buttmann
Dipl.-Ing. Erkan Yalcin

Institut für Angewandte Stadtökologische Projekte a. d. Humboldt-Universität Berlin – IASP

Dr. Andreas Muskolus

Gefördert durch:
Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung
ptble

Benjamin Wirth, Deutsches Biomasseforschungszentrum

HTC-Prozesswasser – von der Entsorgung zur Nutzung

Benjamin Wirth
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434-449
E-Mail: benjamin.wirth@dbfz.de

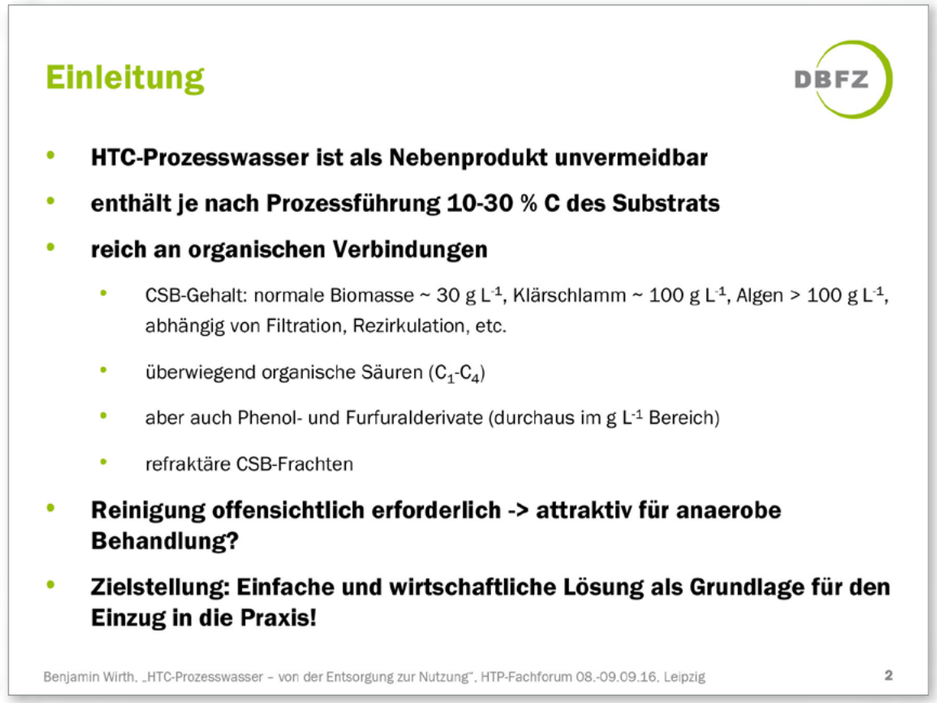
Versuche zur hydrothermalen Carbonisierung (HTC) von Biomasse im Labormaßstab greifen meist auf eine elektrische Beheizung der Versuchsreaktoren zurück. Im Falle des up-scalings und der ultimativen Anwendung in der Praxis scheint eine Beheizung mittels Heißdampf deutlich ökonomischer und energetisch sinnvoller. Die Zuführung von heißem Dampf im Überschuss führt daraufhin zu einer Ansammlung von Kondensat. Dieses Kondensat trägt vor allem die wasserdampfflüchtigen Intermediate der HTC mit sich.

Da bereits in der Vergangenheit erfolgreich gezeigt werden konnte, dass HTC-Prozesswasser sehr erfolgversprechend anaerob behandelt werden kann, war es nun Ziel dieser Studie das Verhalten während des anaeroben Abbaus von HTC-Kondensat näher zu untersuchen. Dabei sollten primär Handlungsempfehlungen generiert werden, um anzuzeigen, ob es mögliche Synergien bei einer gemeinsamen Behandlung von HTC-Prozesswasser und HTC-Kondensat gibt oder ob eine getrennte Behandlung von Vorteil ist.

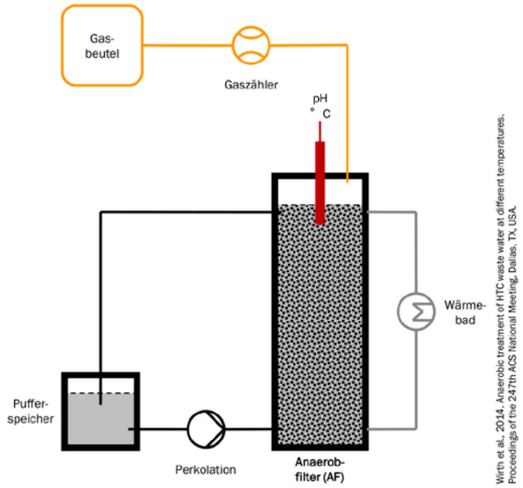
Bei der Mono-Vergärung von HTC-Kondensat zeigte sich eine deutlich verlängerte Anlaufphase von 15 Tagen. Im Gegensatz zur Behandlung von HTC-Prozesswasser zeigten erhöhte Vergärungstemperaturen (55 °C verglichen mit 37 °C) leicht negative Effekte bei der Entfernung von Phenol und CSB insgesamt. Dennoch konnten nach 5 Wochen deutlich erhöhte Methanerträge von 0,7 L gTOC-1 verglichen mit knapp 0,5 L gTOC-1 bei der Behandlung von HTC-Prozesswasser beobachtet werden. Phenol als nur ein Beispiel für einen möglichen Hemmstoff reicherte sich nach und nach in beiden Systemen an und wurde erst nach der Beendigung der kontinuierlichen Fütterung vollständig abgebaut.

Insgesamt lassen die Versuche den Schluss zu, dass eine gemeinsame anaerobe Vergärung von HTC-Prozesswasser und HTC-Kondensat durchaus sinnvoll erscheint. Eine mögliche Hemmung durch Phenole und andere Hemmstoffe im HTC-Kondensat kann durch eine Verdünnung mit HTC-Prozesswasser gepuffert werden. Zudem wird das Risiko einer Ammoniumhemmung durch HTC-Prozesswasser bei einer Verdünnung mit HTC-Kondensat vermindert. Weiterhin ist ein langfristig stabiler Betrieb der Mono-Vergärung von HTC-Kondensat durch den extrem geringen Gehalt an Spurenelementen und Stickstoffverbindungen nicht gewährleistet. Auch hier bietet sich eine Synergie bei der gemeinsamen Behandlung mit HTC-Prozesswasser.

Neben der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit der Lösung einer gemeinsamen anaeroben Behandlung von HTC-Prozesswasser und HTC-Kondensat sollten weitere Studien auch das Potential zur Produktion von Basischemikalien aus beiden Prozessflüssigkeiten getrennt betrachten.



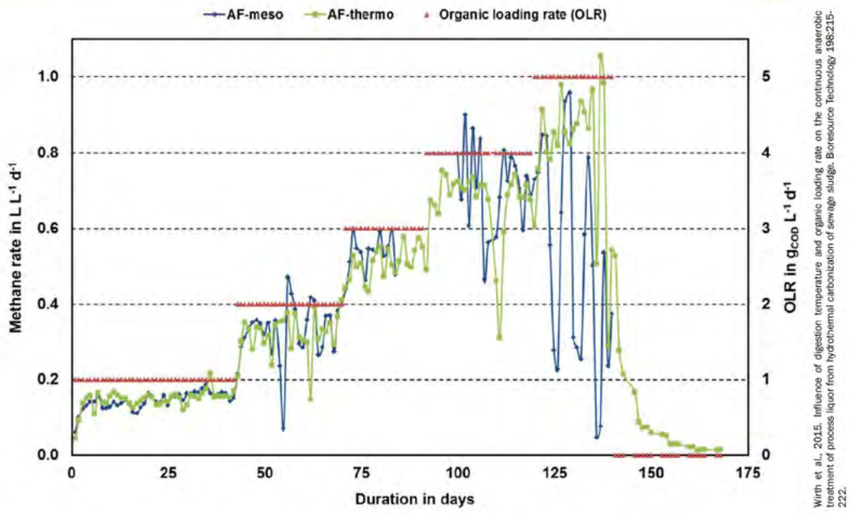
Versuchsaufbau & -durchführung



Wirth et al., 2014. Anaerobic treatment of HTC waste water at different temperatures. Proceedings of the 247th ACS National Meeting, Dallas, TX, USA.

- **zunächst Versuche mit HTC-Prozesswasser aus Klärschlamm**
- **2 identische Systeme (meso- & thermophil)**
- **schrittweise Steigerung der Raumbelastung -> Absenkung der Verweil-zeit**

Ergebnisse



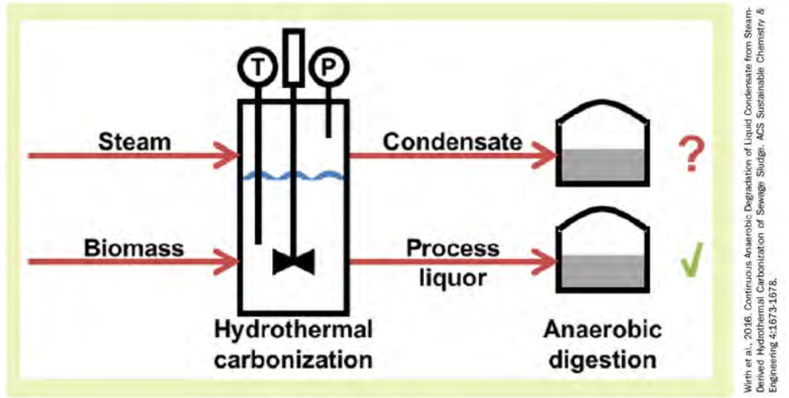
Wirth et al., 2015. Influence of digestion temperature and organic loading rate on the continuous anaerobic treatment of process liquor from hydrothermal carbonization of sewage sludge. Bioresource Technology 198:215-222.

Zwischenfazit

- **spezifische Ausbeuten von etwa 0,17 L_{CH4} g_{CSB}^{-1}**
- **Methangehalt im Biogas bei etwa 70 $\%_{vol}$**
- **sehr konstanter Betrieb auch nach Belastungssteigerungen möglich**
- **Grenzen der Mono-Vergärung noch nicht ausgeschöpft**
  - Auswirkung Co-Substrat (insbesondere Klärschlamm)?
  - Optimierung durch Nährstoffzugabe oder -verdünnung?
- **etwa 50 % des CSB lassen sich konstant zu Methan abbauen (Abbaugrad insgesamt bei etwa 70 %)**
- **Vorteile einer höheren Vergärungstemperatur bisher nicht festzustellen**

- **HTC-Prozesswasser ≠ HTC-Prozesswasser**

HTC-Kondensat



Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Dried Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

HTC-Prozesswasser vs. HTC-Kondensat

parameter [unit][a]	HTC condensate	HTC process liquor[15]
pH value [−][16]	4.3	4.7
total solids (TS) [$\%_{wt}$][15]	0.1	3.4
volatile solids (VS) [$\%_{TS}$][15]	77.7	76.0
chemical oxygen demand (COD) [g L^{-1}][16]	12.7	34.3
total organic carbon (TOC) [g L^{-1}][16]	3.7	13.4

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

vergleichsweise „dünner“ und weniger stark belastet

HTC-Prozesswasser vs. HTC-Kondensat

parameter [unit][a]	HTC condensate	HTC process liquor[15]
pH value [−][16]	4.3	4.7
total solids (TS) [$\%_{wt}$][15]	0.1	3.4
volatile solids (VS) [$\%_{TS}$][15]	77.7	76.0
chemical oxygen demand (COD) [g L^{-1}][16]	12.7	34.3
total organic carbon (TOC) [g L^{-1}][16]	3.7	13.4
total ammonia nitrogen (TAN) [g L^{-1}][15]	0.1	1.0
total Kjeldahl nitrogen (TKN) [g L^{-1}][15]	0.2	2.8

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

weniger Nährstoffe

HTC-Prozesswasser vs. HTC-Kondensat

parameter [unit][a]	HTC condensate	HTC process liquor[15]
pH value [−][16]	4.3	4.7
total solids (TS) [$\%_{wt}$][15]	0.1	3.4
volatile solids (VS) [$\%_{TS}$][15]	77.7	76.0
chemical oxygen demand (COD) [g L^{-1}][16]	12.7	34.3
total organic carbon (TOC) [g L^{-1}][16]	3.7	13.4
total ammonia nitrogen (TAN) [g L^{-1}][15]	0.1	1.0
total Kjeldahl nitrogen (TKN) [g L^{-1}][15]	0.2	2.8
acetic acid [g L^{-1}][16]	1.4	2.1
phenol [mg L^{-1}][14]	124.8	<3.1
cresol [mg L^{-1}][14]	<3.1	<3.1
catechol [mg L^{-1}][14]	45.9	<3.1
guaiacol [mg L^{-1}][14]	38.5	<3.1
furfural [mg L^{-1}][14]	228.9	<3.1
5-HMF [mg L^{-1}][14]	<3.1	<3.1

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

höhere Konzentrationen potentieller Hemmstoffe

Ergebnisse

deutlich höhere Methangehalte im mesophilen System

week[c]	gas rate [L L^{-1} d^{-1}]	y_{CH4}[d] [$\%_{vol}$]
1	0.021 (±0.018)	82.8 (±0.0)
2	0.108 (±0.026)	84.4 (±0.8)
3	0.161 (±0.015)	83.1 (±1.3)
4	0.202 (±0.034)	80.7 (±0.6)
5	0.232 (±0.045)	75.4 (±1.5)
6	0.082 (±0.022)	77.8 (±0.0)
7	0.009 (±0.002)	78.0 (±0.0)
8	0.003 (±0.002)	78.0 (±0.0)

week	gas rate [L L^{-1} d^{-1}]	y_{CH4} [$\%_{vol}$]
1	0.034 (±0.024)	56.4 (±0.0)
2	0.127 (±0.023)	60.0 (±3.7)
3	0.228 (±0.038)	68.1 (±2.8)
4	0.244 (±0.056)	69.2 (±0.2)
5	0.240 (±0.064)	68.6 (±0.4)
6	0.049 (±0.033)	76.2 (±0.0)
7	0.010 (±0.003)	73.5 (±0.0)
8	0.000 (±0.000)	73.5 (±0.0)

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

Ergebnisse

DBFZ

schleppendere Anlaufphase

	mesophilic AF[b]		
week[c]	gas rate [L L^{-1} d^{-1}]	y_{CH4}[d] [$\%_{vol}$]	methane rate [L L^{-1} d^{-1}]
1	0.021 (±0.018)	82.8 (±0.0)	0.017 (±0.015)
2	0.108 (±0.026)	84.4 (±0.8)	0.091 (±0.022)
3	0.161 (±0.015)	83.1 (±1.3)	0.134 (±0.014)
4	0.202 (±0.034)	80.7 (±0.6)	0.163 (±0.029)
5	0.232 (±0.045)	75.4 (±1.5)	0.176 (±0.036)
6	0.082 (±0.022)	77.8 (±0.0)	0.064 (±0.017)
7	0.009 (±0.002)	78.0 (±0.0)	0.007 (±0.002)
8	0.003 (±0.002)	78.0 (±0.0)	0.002 (±0.002)
	thermophilic AF		
week	gas rate [L L^{-1} d^{-1}]	y_{CH4} [$\%_{vol}$]	methane rate [L L^{-1} d^{-1}]
1	0.034 (±0.024)	56.4 (±0.0)	0.019 (±0.014)
2	0.127 (±0.023)	60.0 (±3.7)	0.077 (±0.017)
3	0.228 (±0.038)	68.1 (±2.8)	0.155 (±0.023)
4	0.244 (±0.056)	69.2 (±0.2)	0.169 (±0.038)
5	0.240 (±0.064)	68.6 (±0.4)	0.165 (±0.043)
6	0.049 (±0.033)	76.2 (±0.0)	0.037 (±0.025)
7	0.010 (±0.003)	73.5 (±0.0)	0.007 (±0.002)
8	0.000 (±0.000)	73.5 (±0.0)	0.000 (±0.000)

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

Ergebnisse

DBFZ

höhere spezifische Ausbeuten

	mesophilic AF[b]				
				methane yield [L g^{-1}]	
week[c]	gas rate [L L^{-1} d^{-1}]	y_{CH4}[d] [$\%_{vol}$]	methane rate [L L^{-1} d^{-1}]	COD	TOC
1	0.021 (±0.018)	82.8 (±0.0)	0.017 (±0.015)	0.022	0.075
2	0.108 (±0.026)	84.4 (±0.8)	0.091 (±0.022)	0.114	0.394
3	0.161 (±0.015)	83.1 (±1.3)	0.134 (±0.014)	0.167	0.578
4	0.202 (±0.034)	80.7 (±0.6)	0.163 (±0.029)	0.204	0.705
5	0.232 (±0.045)	75.4 (±1.5)	0.176 (±0.036)	0.220	0.761
6	0.082 (±0.022)	77.8 (±0.0)	0.064 (±0.017)	–	–
7	0.009 (±0.002)	78.0 (±0.0)	0.007 (±0.002)	–	–
8	0.003 (±0.002)	78.0 (±0.0)	0.002 (±0.002)	–	–
	thermophilic AF				
				methane yield [L g^{-1}]	
week	gas rate [L L^{-1} d^{-1}]	y_{CH4} [$\%_{vol}$]	methane rate [L L^{-1} d^{-1}]	COD	TOC
1	0.034 (±0.024)	56.4 (±0.0)	0.019 (±0.014)	0.024	0.082
2	0.127 (±0.023)	60.0 (±3.7)	0.077 (±0.017)	0.096	0.333
3	0.228 (±0.038)	68.1 (±2.8)	0.155 (±0.023)	0.193	0.670
4	0.244 (±0.056)	69.2 (±0.2)	0.169 (±0.038)	0.211	0.730
5	0.240 (±0.064)	68.6 (±0.4)	0.165 (±0.043)	0.206	0.713
6	0.049 (±0.033)	76.2 (±0.0)	0.037 (±0.025)	–	–
7	0.010 (±0.003)	73.5 (±0.0)	0.007 (±0.002)	–	–
8	0.000 (±0.000)	73.5 (±0.0)	0.000 (±0.000)	–	–

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

Ergebnisse

DBFZ

höherer CSB-Umsatz zu Methan

	COD conversion to methane [%][b]	
week[cf]	weekly	cumulated
1	6.9	6.9
2	36.1	21.5
3	52.9	32.0
4	64.6	40.1
5	69.8	46.1
6	–	50.1
7	–	50.7
8	–	50.8

	COD conversion to methane [%]	
week	weekly	cumulated
1	7.6	7.6
2	30.5	19.0
3	61.3	33.1
4	66.8	41.6
5	65.3	46.3
6	–	48.7
7	–	49.2
8	–	49.2

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

Ergebnisse

DBFZ

geringerer Abbaugrad CSB insgesamt

	mesophilic AF[a]			
	COD conversion to methane [%][b]		degradation of dissolved COD [%][c]	
week[d]	weekly	cumulated	weekly	cumulated
1	6.9	6.9	9.4	9.4
2	36.1	21.5	60.9	35.2
3	52.9	32.0	62.7	44.3
4	64.6	40.1	71.6	51.2
5	69.8	46.1	67.7	54.5
6	–	50.1	–	63.0
7	–	50.7	–	63.8
8	–	50.8	–	64.6
	thermophilic AF			
	COD conversion to methane [%]		degradation of dissolved COD [%]	
week	weekly	cumulated	weekly	cumulated
1	7.6	7.6	0.9	0.9
2	30.5	19.0	34.2	17.5
3	61.3	33.1	71.3	35.5
4	66.8	41.6	66.7	43.3
5	65.3	46.3	57.8	46.2
6	–	48.7	–	53.2
7	–	49.2	–	57.1
8	–	49.2	–	58.5

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

Ergebnisse

Phenolabbau erst bei fehlender alternativer C-Quelle

mesophilic AF[a]							
	COD conversion to methane [%][b]		degradation of dissolved COD [%][c]			phenol degradation [%]	
week[d]	weekly	cumulated	weekly	cumulated	phenol effluent conc. [mg L^{-1}]	weekly	cumulated
1	6.9	6.9	9.4	9.4	40.0	0.0	0.0
2	36.1	21.5	60.9	35.2	57.0	23.6	9.5
3	52.9	32.0	62.7	44.3	56.7	55.1	24.7
4	64.6	40.1	71.6	51.2	55.4	57.8	33.0
5	69.8	46.1	67.7	54.5	55.7	55.0	37.4
6	–	50.1	–	63.0	<3.1	–	56.6
7	–	50.7	–	63.8	<3.1	–	57.6
8	–	50.8	–	64.6	<3.1	–	57.6

thermophilic AF							
	COD conversion to methane [%]		degradation of dissolved COD [%]			phenol degradation [%]	
week	weekly	cumulated	weekly	cumulated	phenol effluent conc. [mg L^{-1}]	weekly	cumulated
1	7.6	7.6	0.9	0.9	41.6	0.0	0.0
2	30.5	19.0	34.2	17.5	57.9	24.0	7.6
3	61.3	33.1	71.3	35.5	70.4	20.9	12.1
4	66.8	41.6	66.7	43.3	73.0	37.0	18.3
5	65.3	46.3	57.8	46.2	75.5	35.0	21.6
6	–	48.7	–	53.2	6.8	–	46.5
7	–	49.2	–	57.1	3.2	–	47.8
8	–	49.2	–	58.5	<3.1	–	48.5

Wirth et al., 2016. Continuous Anaerobic Degradation of Liquid Condensate from Steam-Derived Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 4:1673-1678.

Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

HTC-Prozesswasser – von der Entsorgung zur Nutzung

Ansprechpartner

M. Sc. Benjamin Wirth
Tel. +49 (0)341 2434 – 449
E-Mail: benjamin.wirth@dbfz.de

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434 – 112
E-Mail: info@dbfz.de
www.dbfz.de

Fazit und Ausblick

- **höhere Temperaturen bei Behandlung von HTC-Kondensat problematischer**
- **HTC-Prozesswasser und –Kondensat lassen sich sehr gut anaerob abbauen**
- **getrennte Behandlung von beiden Prozesswasserströmen wenig attraktiv**
- **mögliche Synergien bei gemeinsamer Behandlung bisher nur abgeschätzt (Nährstoffe, Hemmstoffe, etc.) -> perspektivisch sehr positiv**
- **Auswirkung Kreislaufführung im Klärwerk?**
- **Potential für Basischemikalien oder Nährstoffrückgewinnung vor oder nach anaerober Behandlung nutzen?**

André Brosowski, Deutsches Biomasseforschungszentrum

Rest- und Rohstoffpotenziale zur Verwertung in HTP

André Brosowski
DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434-718
E-Mail: andre.brosowski@dbfz.de

Mit dem Fokus auf Rest- und Abfallstoffe konnte zuletzt das vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) geförderte Projekt »Biomassepotenziale von Rest- und Abfallstoffen – Status quo in Deutschland« den aktuellen Stand zum Ressourcenangebot und dessen Nutzung für insgesamt 93 Einzelbiomassen präsentieren. Auf Basis der vorliegenden Projektergebnisse können 151,1 Mio. t TS als theoretisches Biomassereststoffpotenzial identifiziert werden. Abzüglich des nicht nutzbaren Anteils (43,1 Mio. t TS) aufgrund von Restriktionen und dem Anteil einer unklaren Datenlage (ca. 9,7 Mio. t TS) ergibt sich ein technisches Potenzial von 98,4 Mio. t TS. Nicht alle der betrachteten Biomassen sind jedoch für den Einsatz in hydrothermalen Prozessen geeignet oder sinnvoll. Vom technischen Potenzial können 29,4 Mio. t TS als geeignet beschrieben werden.

Derzeit sind davon rund 20,3 Mio. t TS in anderen Stoffströmen gebunden und stehen momentan nicht zur Verfügung. Das bisher ungenutzte Potenzial beträgt insgesamt 30,9 Mio. t TS, wovon 9,1 Mio. t TS tierische Exkremente für hydrothermale Prozesse geeignet wären. Die restlichen Mengen setzen sich aus Waldrestholz, Getreidestroh und Landschaftspflegeholz zusammen. Aufgrund der in Deutschland geltenden Verwertungs- und Entsorgungspflicht stehen im Bereich der Siedlungsabfälle und industriellen Reststoffe derzeit keine ungenutzten Potenziale zur Verfügung. Ein zusätzliches, signifikantes Potenzial für hydrothermale Prozesse liegt im Bereich der kommunalen und industriellen Klärschlämme sowie der halmgutartigen Landschaftspflegematerialien (LPM). Die Datenlage für die derzeitige Nutzung von Klärschlämmen und für das Aufkommen sowie die Nutzung von LPM ist vergleichsweise unsicher. Insgesamt liegt das Potenzial bei schätzungsweise 7,7 Mio. t TS.

Die zukünftige Nutzung des bisher ungenutzten Potenzials ist von zahlreichen Faktoren abhängig. Hierzu gehören z. B. die regionale Verfügbarkeit der Reststoffe, effiziente und verfügbare Technologien sowie tragfähige Wirtschaftlichkeitskonzepte. Theoretisch und unabhängig von wirtschaftlichen Rahmenbedingungen stünden für den Einsatz in hydrothermalen Prozessen derzeit rund 16,8 Mio. t TS zur Verfügung. Würde diese Menge ausschließlich hydrothermalen Prozessen zugeführt werden, würde sich ein überschlägiger Primärenergiebeitrag in Höhe von 141 PJ ergeben. Daraus könnte ca. 1,1 % des deutschen Primärenergieverbrauchs (13.306 PJ in 2015) gedeckt werden. Weiterhin könnten auch bereits etablierte Stoffströme um hydrothermale Kaskaden erweitert werden. Welche Möglichkeiten und Auswirkungen damit verbunden sind, kann zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht ausreichend bewertet werden. Weitere erhebliche Potenziale sind auch auf internationaler Ebene zu erwarten. Hierzu ist weitere Forschung und vor allem eine intensive Zusammenarbeit zwischen Industrie, Politik und Wissenschaft erforderlich.

Was müssen wir wissen?

- **Welche Reststoffe, Nebenprodukte und Abfälle stehen zur Verfügung?**
- **Wie ist die aktuelle Nutzung?**
- **Welche Stoffstromanpassungen führen zu einer Effizienzsteigerung?**

Bildnachweis (v.l.n.r.):
Thorben Wengert/pixelio.de, Roman Ibeschitz/pixelio.de , nonameman/Fotolia.com, Paulwip /pixelio.de

Was wissen wir?

Zahlreiche Studien, zahlreiche Ergebnisse

Was wissen wir?

BIOPOT - Eine institutionenübergreifende Studie

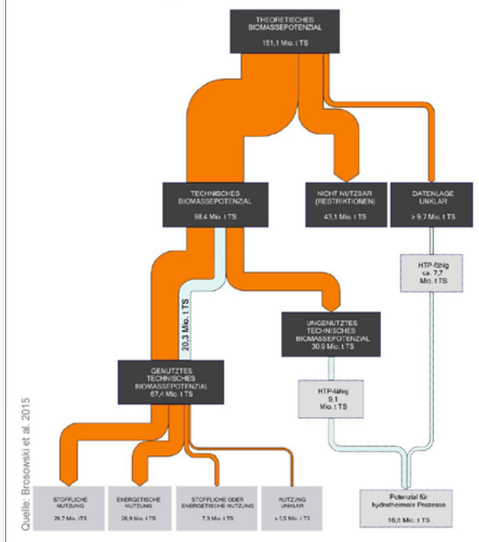
- **Führende Wissenschaftler haben gemeinsam überlegt, wie existierende Ergebnisse miteinander vergleichbar gemacht werden können**
- **Erarbeitung einer konsistenten Datenbasis für 93 Einzelbiomassen**
- **Umfangreiche und transparente Datensammlung ist öffentlich verfügbar**

Reststoffe aus Holz- und Forstwirtschaft	Land-wirtschaftliche Nebenprodukte	Siedlungs-abfälle	Industrielle Reststoffe	Reststoffe von sonstigen Flächen

151 Millionen t TS

Was wissen wir?

BIOPOT - Projektergebnisse

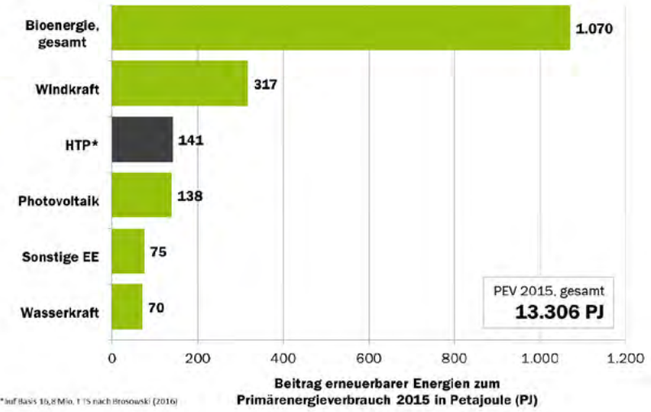


Quelle: Brosowski et al. 2015

- Mit Fokus auf „Hydrothermale Prozesse“ergeben sich im Reststoffbereich nach derzeitigem Kenntnisstand rund **16,8 Mio. t TS ungenutzte Potenziale**
- Bereits etablierte Stoffströme (20,3 Mio. t TS) könnten um sinnvolle **Kaskaden** ergänzt werden

Welche Bedeutung könnte HTP erreichen?

Aus ungenutzter Biomasse und unklaren Stoffströmen



*inf Basis 10,8 Mio. TTS nach Brosowski (2016)

Quelle: Erneuerbare Energien in Zahlen. BMWi (2016)

Welche Bedeutung könnte HTP erreichen?

Aus Anpassung von Stoffströmen

- **Effizienzsteigerung durch Kaskadennutzung**
  - Industrielle Abfälle aus der Lebensmittelproduktion.....ca. 11,5 Mio. t TS
  - Landwirtschaftliche Nebenprodukte..... ca. 4,6 Mio. t TS
  - Biogene Siedlungsabfälle.....ca. 4,2 Mio. t TS

Quelle: Brosowski et al. (2015)

- **Höherwertige Nutzung?**
  - Minderwertige Abfälle zu Festbrennstoffen
  - Homogene Reststoffe zu flüssige Energieträger und Grundchemikalien
  - Marktprodukte zu Feinchemikalien

Wie gut sind die verfügbaren Daten?

Datenqualität verfügbarer Informationen

- **Biomassenutzung über bestehende Monitoring-Systeme gut dokumentiert**
- **Biomasseangebot nur durch Einzelprojekte schlaglichtartig untersucht**

- **Erstmals umfangreicher Abgleich von Angebot und Nutzung durch BIOPOT**
  - ✓ **Für 7 von 10 Tonnen kann die Datenqualität als gut bezeichnet werden**
  - ✓ **Für 3 von 10 Tonnen ist die Datenqualität mangelhaft**
  - ✓ **Für 16 der 93 betrachteten Biomassen liegen keine Daten vor**
  - ✓ **Die Ergebnisse können bisher nicht zu einem einheitlichen Bezugsjahr oder zu Zeitreihen zusammengeführt werden**

Wie werden die Daten verbessert?

Monitoring Bioökonomie am 01.07.2016 gestartet

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

THÜNEN

DBFZ

Dimension 1: Ressourcenbasis und Nachhaltigkeit

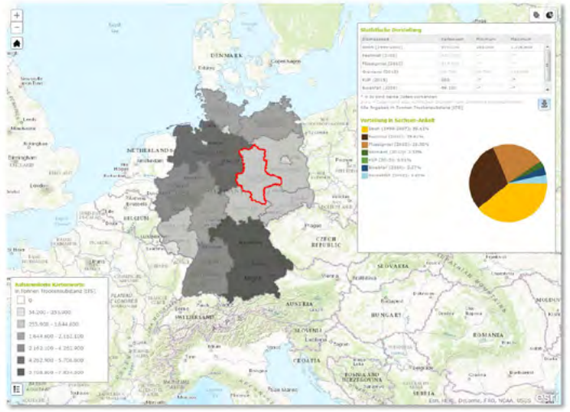
- Ressortforschung des BMEL konzeptioniert und etabliert umfangreiches Roh- und Reststoffmonitoring in den Bereichen Agrar- und Forstproduktion sowie Fischerei

- Umfangeiche und kontinuierliche Berichterstattung über Angebot und Nutzung biogener Ressourcen ab 2018

Bildnachweis (v.o.n.u.):
Rainer Sturm/pixelio.de, Antonio Gravante/Fotolia.com, nonameman/Fotolia.com, Roman Ibeschitz/pixelio.de

Wie werden die Daten verbessert?

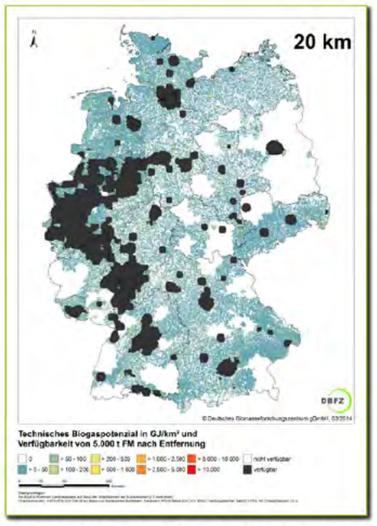
BIOENERGIE-ATLAS am 08.08.2016 gestartet



www.dbfz.de/biomassepotenziale

Ausblick Datenverwendung

Standortplanung für Konversionsanlagen



Frage:

Wo sind 5.000 t Bioabfall in einer bestimmten Entfernung vorhanden?

Möglichkeiten

- Eingrenzung von Schwerpunktregionen
- Ermittlung von Transportentfernungen
- Identifikation des wirtschaftlichen Potenzials einer Biomasse
- Wirtschaftlichkeitsbewertungen für Konversionsanlagen

Zusammenfassung

- Auf Basis einer aktuellen Meta-Studie stehen Reststoffe im Umfang von **16,8 Mio. t TS** für den Einsatz in HTP zur Verfügung
- Weitere 20,3 Mio. t TS befinden sich in einer Nutzung, welche durch **HTP-Kaskaden** effizienter werden könnte
- Das deutschlandweite **„Monitoring Bioökonomie“** wird die Datenbasis für alle relevanten Roh- und Reststoffe deutlich aufwerten
- Es bleibt spannend!

Deutsches Biomasseforschungszentrum

gemeinnützige GmbH

Smart Bioenergy – Innovationen für eine nachhaltige Zukunft!

Ansprechpartner

Dipl.-Geogr. André Brosowski
Tel. +49 (0) 341 2434 – 718
E-Mail: andre.brosowski@dbfz.de

Download unter
www.dbfz.de/biomassepotenziale

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434 – 112
E-Mail: info@dbfz.de
www.dbfz.de

ABSTRACTS UND POSTER

Dr. Barbara Weiner, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung

Hydrothermale Carbonisierung und Nassoxidation von Klärschlamm

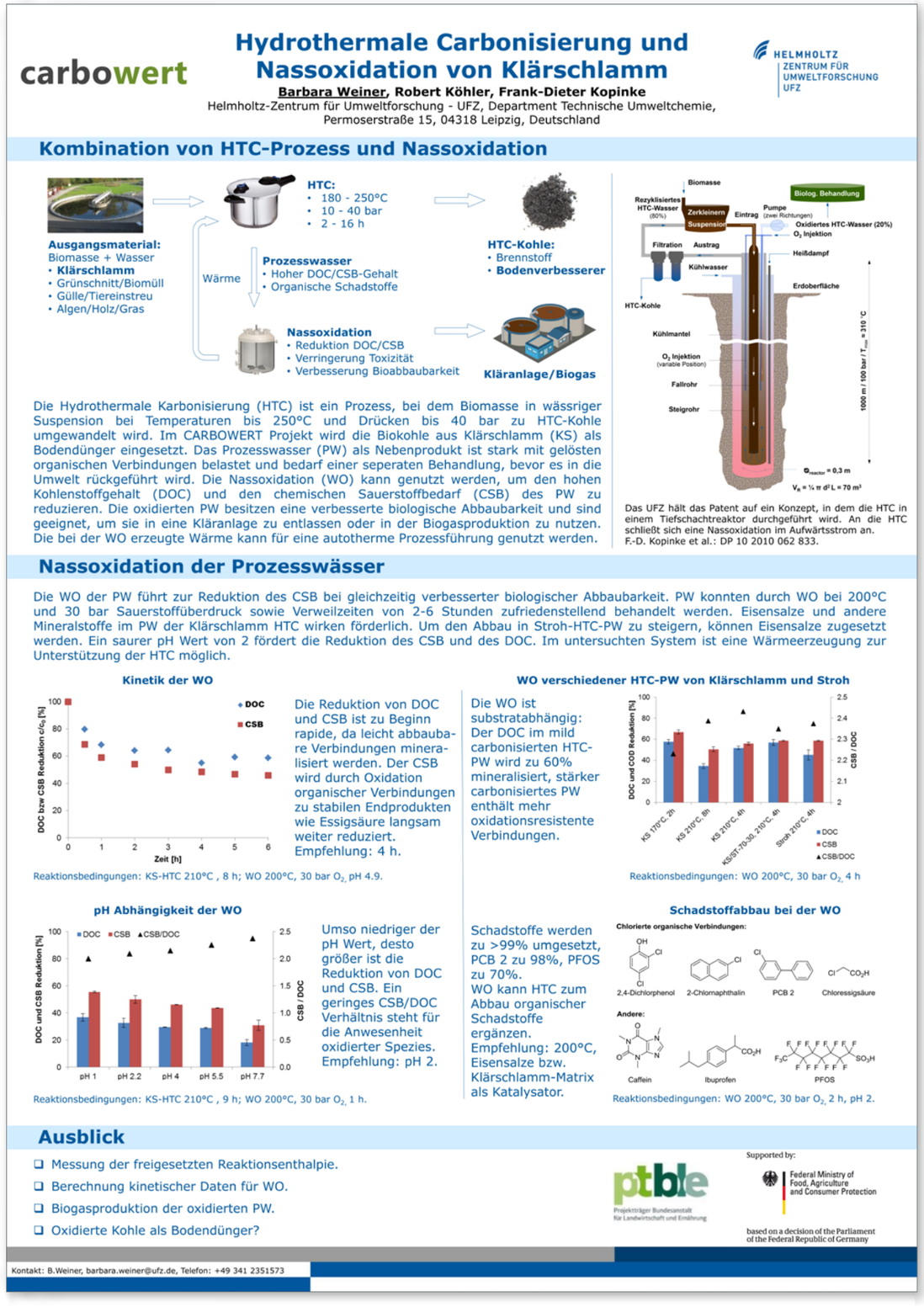
Dr. Barbara Weiner, Dr. Robert Köhler, Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke
Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 235 1573
E-Mail: barbara.weiner@ufz.de

Als Substrate für die hydrothermale Carbonsierung (HTC) sind vor allem Stoffe aus biogenen Abfallströmen interessant. Diese stehen nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion und weisen aktuell kein Biomassseverwertungpotenzial auf. Im Verbundprojekt CARBOWERT wurde daher Klärschlamm als Substrat bei der HTC mit dem Ziel eingesetzt, eine wertvolle Biokohle als Bodendünger zu produzieren. Klärschlämme enthalten neben Schwermetallen viele organische Mikroschadstoffe (Pharmazeutika, Pestizide und Tenside), die grosse Besorgnis erregt haben. Wenn HTC-Kohle aus Klärschlamm als Bodendünger eingesetzt werden soll, muss diese frei von toxischen Komponenten sein. Hydrothermale Verfahren besitzen das Potenzial, eine Reihe organischer Schadstoffe abzubauen (Weiner et al.; vom Eyser et al.). Jedoch haben sich insbesondere chlorierte aromatische Verbindungen sowie perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren unter hydrothermalen Bedingungen als stabil erwiesen. Ein Wechsel vom reduzierenden HTC-Milieu hin zu oxidativen Bedingungen konnte diese Einschränkungen überwinden. Ein geeigneter Prozess dafür ist die Nassoxidation mit Sauerstoff, die in einem ähnlichen Temperatur- und Druckregime wie die HTC selbst stattfindet, jedoch mit Zusatz von Sauerstoff. Bei Temperaturen von 200 °C für 1 bis 2 Stunden Reaktionszeit und bei 30 bar Sauerstoffpartialdruck werden ausgewählte Schadstoffe umgesetzt.

Die Kombination von HTC und Nassoxidation ist auch aus anderen Gesichtspunkten von Interesse: Durch die exotherme Oxidation wird Wärme freigesetzt, die dem HTC-Prozess prozessintern zugeführt werden kann. Gleichzeitig werden der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und der gelöste organische Kohlenstoffgehalt der Prozesswässer erniedrigt, was zu geringeren Kosten bei der Abwasserbehandlung im Vergleich mit der unbehandelten Einleitung des PW ins Klärwerk führt. Im Projekt wurden die Bedingungen für die Nassoxidation verschiedener HTC-Prozesswässer optimiert. So konnten PW der Klärschlamm-HTC bei 200 °C und 30 bar Sauerstoffüberdurck sowie Verweilzeiten von 2 bis 6 Stunden zufriedenstellend behandelt werden. Bei der Nassoxidation wurden einige Bestandteile des PW zu CO_2 mineralisiert, messbar an der Reduktion des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes um 30–60 %. Andere Bestandteile wurden zu stabilen Endprodukten, wie Essig- und Ameisensäure, umgesetzt. Dabei wurde der CSB insgesamt um bis zu 70 % reduziert. Die oxidierten PW wiesen eine gute aerobe biologische Abbaubarkeit auf und waren gute Substrate für die Genese von Biomethan.

Literatur:

Weiner, B.; Baskyr, I.; Poerschmann, J. ; Kopinke, F.-D. (2013): Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants. Chemosphere. Bd. 92. S. 674–680.
vom Eyser, C.; Palmu, K.; Schmidt, T.C.; Tuerk, J. (2015): Pharmaceutical load in sewage sludge and biochar produced by hydrothermal carbonization. Sci. Total Environ. Bd. 537. S. 180–186.



Michael Wagner, Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG

Kontinuierliche Emissionsüberwachung bei der Verbrennung biogener Kohlen

Michael Wagner, Monique Lehmann, Katrin Schumacher
Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG
Zwenkauer Straße 159
04420 Markranstädt
E-Mail: wagner@foedisch.de

Gasanalysatoren werden in industriellen Anlagen sowohl für die Prozessüberwachung und Optimierung als auch für die behördenrelevante Emissionsüberwachung eingesetzt. Dabei sind die Einsatzgebiete und Messaufgaben vielseitig. Sie reichen von der Verwendung in Heizkraftwerken und Verbrennungsanlagen, in Raffinerien und chemischen Industrieanlagen bis hin zum Einsatz in Klärwerken, Papierfabriken und in der Zementindustrie. Moderne Emissionstechnik muss flexibel, präzise und für vielfältige Anwendungen adaptierbar sein. Aufgabe der Emissionstechnik-Hersteller, wie der Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG, ist es, durch stetige Weiterentwicklungen die Geräte an diese steigenden und sich verändernden Anforderungen anzupassen.

Bei der Verbrennung biogener Kohlen wird eine erhebliche Veränderung der Abgasmatrix als bei herkömmlichen Anlagen erwartet. Die Überwachung der Abgasparameter ist für die Optimierung bzw. die Bilanzierung des Prozesses von großer Bedeutung. Deshalb ist die kontinuierliche Messung und Überwachung der Schadstoffe erforderlich. Grundsätzlich wird dabei die extraktive oder insitu-Messung bzw. Heißgas- oder Kaltgasanalyse unterschieden. Zur potenziellen Anwendung kommen Messgeräte mit unterschiedlichen physikalischen Prinzipien, wie zum Beispiel:

- Flammenionisationsdetektor für die Messung von organischen Verbindungen
- Bifrequenzmessverfahren für infrarotaktive Gase
- Gasfilterkorrelation für infrarotaktive Gase
- Elektrochemische Zellen für beispielsweise Schwefelwasserstoff

Des Weiteren müssen die geltenden Gesetzgebungen gemäß TA Luft und 13. BImSchV berücksichtigt werden, welche unter anderen die Randbedingungen und Grenzwerte festlegen.

Insgesamt zielt das Poster auf die Veranschaulichung des Standes heutiger Gasmesstechnik ab, die in analytischer Weise auf den Prozess der Verbrennung biogener Kohlen hin adaptiert wird. Die technologischen Herangehensweise für diese Lösung unter Berücksichtigung der geltenden Gesetzgebung bilden das Hauptaugenmerk des Posters. Dabei greift die Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG auf Erfahrungen aus 25 Jahren in der Entwicklung, Herstellung und Vertrieb von Emissionsmesstechnik von Stäuben und Gasen für Kraftwerksanalgen, Müllverbrennungsanlagen, Krematorien u. a. andere Industrieanlagen zurück.

Dr. Födisch
Umweltmesstechnik AG

Unternehmen im Konzernverbund: ALLTEC®

Kontinuierliche Emissionsüberwachung bei der Verbrennung biogener Kohlen

Technologisch betrachtet können biogene Kohlen als substituierender Brennstoff bei der Co-Verbrennung den CO_2-Ausstoß in Energieerzeugungsanlagen minimieren und somit die Klimabilanz deutlich verbessern. Zudem wird der korrosive Schwefelgehalt im Rauchgas reduziert, der beim Einsatz fossiler Brennstoffe zu Anlagenschäden führt. Die Überwachung, sowohl anlagen- als auch umweltschädlicher Emissionen, erfolgt per Heiß- oder Kaltgasanalyse.

Anwendbare physikalische Messprinzipien

- Elektrochemische Zellen z. B. für O_2, H_2S
- Bifrequenzmessverfahren / Gasfilterkorrelation für infrarote Gase
- Analyse organischer Verbindungen anhand eines Flammenionisationsdetektor

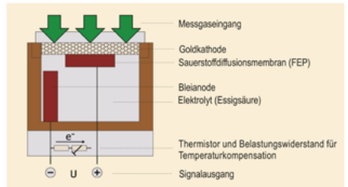


Abb.1: Arbeitsweise der Sauerstoffmesszelle

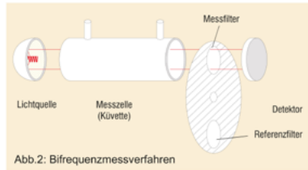


Abb.2: Bifrequenzmessverfahren

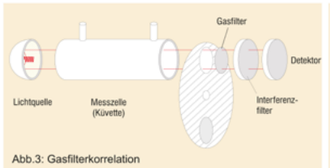


Abb.3: Gasfilterkorrelation

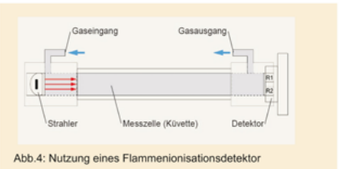


Abb.4: Nutzung eines Flammenionisationsdetektor

Adaptierbare Messtechnik

MCA 10

- 12 Komponten-Heißgasanalysator
- Messung im Rauchgas (z. B. von CO, NO, N_2O, NO_2, NH_3, CH_4, HCL, SO_2, HF, C_{ges}) und Messung von CO_2, H_2O, O_2 zur kontinuierlichen Prozessüberwachung

Abb.5: Mobile Variante und Systemvariante des Mehrfachkomponenten-analysators MCA 10

MGA 12

- Simultane Messung von bis zu fünf Gaskomponenten
- Universell einsetzbares Messgerät insbesondere in Feuerungsanlagen mit unterschiedlichen Brennstoffarten

Abb.6: MGA 12

OMD 14

- Vielseitige, kostengünstige Messung der Sauerstoffkonzentration in Rauch- und Prozessgasen

Abb.7: Sauerstoffmessgerät OMD 14

Präsentation: DBFZ-Jahrestagung | HTP-Fachforum am 08. September 2016 in Leipzig
Autor(en): Michael Wagner | Monique Lehmann | Katrin Schumacher
Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG
Zwenkauer Straße 159 | 04420 Markranstädt | Germany

Tel.: +49 34205 755-0
Fax: +49 34205 755-40
E-Mail: info@foedisch.de
Internet: www.foedisch.de

Benjamin Wirth, Deutsches Biomasseforschungszentrum

Hydrothermale Behandlung von Klärschlamm – Potential für Entwässerung, Nährstoffrecycling und Energieeinsparung?

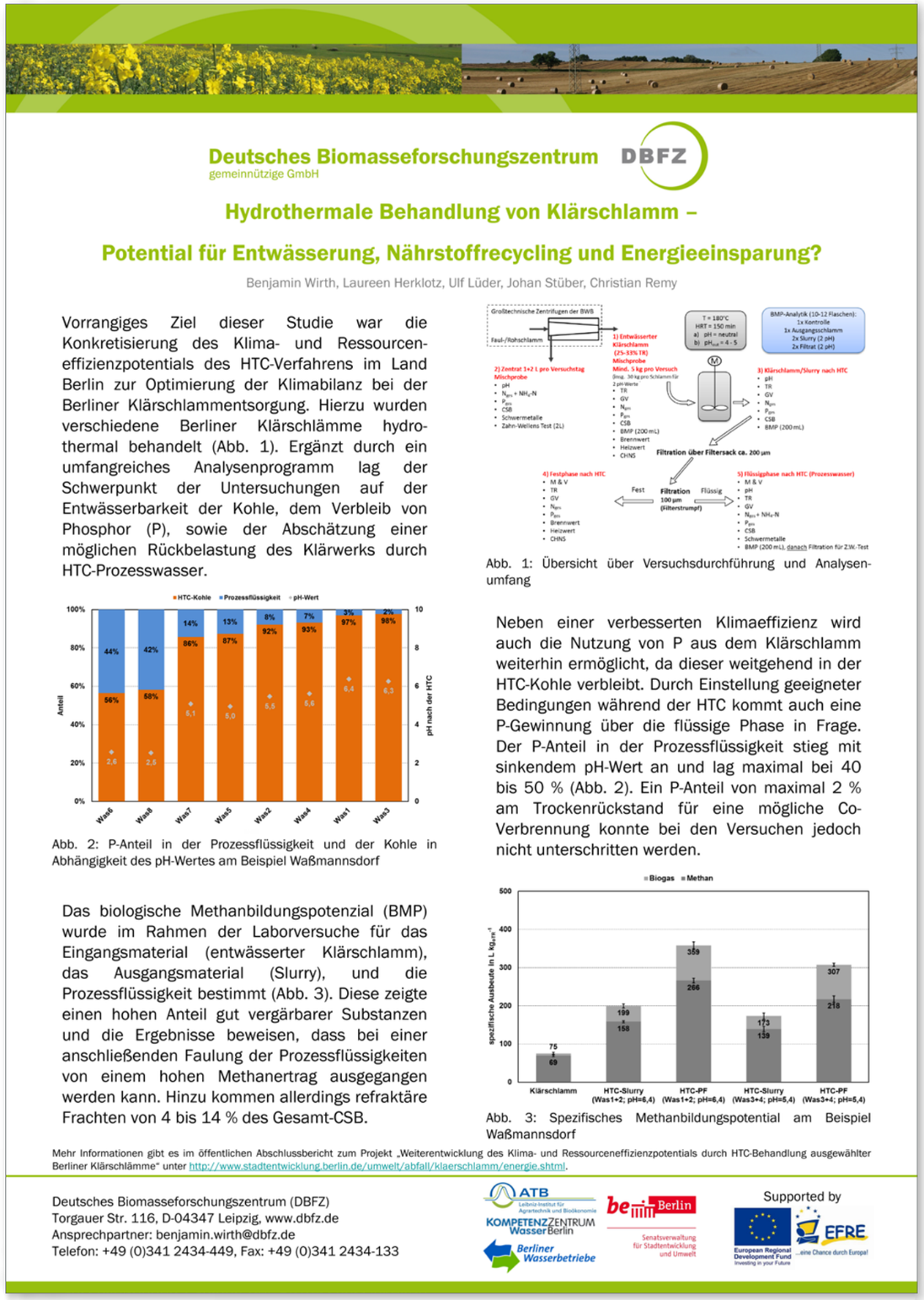
Benjamin Wirth[1], Laureen Herklotz[2], Ulf Lüder[2], Johan Stüber[3], Dr. Christian Remy[3]
[1] DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116, 04347 Leipzig, Tel.: +49 (0)341 2434-449
E-Mail: benjamin.wirth@dbfz.de
[2] Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e. V. (ATB), Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam
[3] Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Cicerostraße 24, 10709 Berlin

Klärschlamm ist das Hauptnebenprodukt bei der industriellen oder kommunalen Abwasserbehandlung. Je nach Herkunft kann Klärschlamm zudem unterschiedlich stark mit Schwermetallen und Rückständen von Arznei- und Pflanzenschutzmitteln belastet sein. Die Regularien bei der Entsorgung von Klärschlamm werden dabei immer strikter, sodass etablierte Entsorgungswege immer seltener bedient werden können. Im Fokus steht immer häufiger die Mono- oder Co-Verbrennung von Klärschlamm. Für den Einsatz als Brennstoff muss der Klärschlamm vielfach vorgetrocknet werden und zudem über immer größere Distanzen transportiert werden. Auch das Thema Phosphorrecycling ist ein treibender Faktor für die bewährten Klärschlammentsorgungstechnologien.

Genau an dieser Stelle eröffnen sich Möglichkeiten des Einsatzes hydrothermaler Prozesse. Die hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist bekanntermaßen in der Lage die Entwässerbarkeit besonders nasser Einsatzstoffe zu erhöhen. Zudem kann auch der Verbleib von Nährstoffen je nach Prozessführung einen Ausgangspunkt für nachgeschaltete Rückgewinnungskonzepte darstellen. In dieser Studie – co-finanziert von der Europäischen Union (Europäischer Fond für Regionale Entwicklung – EFRE) – wurden hierfür nun vier verschiedene Klärschlämme aus dem Großraum Berlin mittels HTC gewandelt. HTC-Versuche für 150 min bei 180 °C wurden durch anschließende Untersuchungen zum biologischen Methanbildungspotential der Prozesswässer ergänzt. Die Durchführung einer Vielzahl von Laborversuchen bildete im Anschluss daran die Grundlage für die Modellierung verschiedener Szenarien zur Energie- und Klimabilanz verglichen mit dem Ist-Zustand.

Neben der deutlich verbesserten Trockensubstanzgehalte der behandelten Klärschlämme auf bis zu 60 % konnte zudem auch die Verteilung von Phosphor und Spurenelementen durch eine pH-Anpassung deutlich beeinflusst werden. Die Methanpotentiale der Prozesswässer von bis zu 219 L kg_{CSB}-1 nach 20 Tagen eröffnen zudem eine mögliche Steigerung der Energieausbeute aktuell bestehender Faultürme. Ergebnisse der Energiebilanzierung an sich zeigen zudem eine Energieeinsparung von bis zu 3 GJ t-1 trockenen Klärschlamms. Dadurch sind auch Einsparungen in der Klimabilanz von bis zu 333 $kgCO_2$,eqt-1 trockenen Klärschlamms zu erreichen.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse ein vielversprechendes Potential der HTC in puncto Entwässerung des Klärschlamms und Verbesserung der Energie- und Klimabilanz. Beim Thema Phosphorrecycling lässt sich durch die HTC zumindest für aktuelle Technologien kein Vorteil erzielen. Wichtige Punkte für zukünftige Untersuchungen sind vor allem wirtschaftliche Aspekte der Verknüpfung von HTC und Klärwerk sowie eine grundlegendere Untersuchung zur möglichen Rückbelastung des Klärwerks mit refraktärem CSB aus dem HTC-Prozesswasser.



Hendrik Multhaupt, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg

Eigenschaften von aktivierten HTC-Kohlen aus verschiedenen Biomassen hergestellt unter Vorliegen von Salz-Wasser-Gemischen

Hendrik Multhaupt, Prof. Dr. Michael Wark
Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11
26129 Oldenburg
E-Mail: hendrik.multhaupt@uni-oldenburg.de; michael.wark@uni-oldenburg.de

Im Rahmen des in den letzten Jahren erneuerten Interesses an der Umsetzung von Biomasse mittels hydrothermaler Carbonisierung (HTC) ist unter anderem die potenzielle werkstoffliche Nutzung der aus Bioabfällen gewonnenen Hydrokohlen von großem Interesse. Die unter normalen Bedingungen, d. h. milde Temperaturen um 200 °C, autogenem Druck und Zeiten von wenigen Stunden bis mehreren Tagen, in einem Autoklaven hergestellten Kohlen besitzen jedoch meist nur geringe innere Oberflächen bzw. so gut wie keine Porosität. Dadurch ist ihr Potenzial für viele Einsatzgebiete, wie z. B. als Adsorbentien für Gase und Flüssigkeiten oder als Füllmaterialen, stark eingeschränkt.

Fechler et al. konnten 2013 erstmalig zeigen, dass durch die Verwendung von einfachen Salz-Wasser-Gemischen (z. B. Lithiumchlorid und Zinkchlorid mit Wasser) als Reaktionsmedium bei der hydrothermalen Carbonisierung von D-Glucose, einem Modellbaustein für Biomasse, bereits bei 180 °C Kohlen mit hohen spezifischen Oberflächen erhalten werden können (Höchstwert 673 m^2/g). Darüber hinaus deuten Ergebnisse von Ma et al. aus dem Jahre 2015 darauf hin, dass die Nutzung von salinen Bedingungen (Zinkchlorid mit Wasser) auch bei der HTC mit komplexeren Biomassen als Ausgangssubstrate (Maiskolben) zu einer Optimierung der Oberfläche führen kann, wenn auch in einem deutlich geringerem Umfang (69 m^2/g). Der Mechanismus bleibt dabei in beiden Fällen jedoch noch weitgehend unbekannt.

Die Ergebnisse unserer aktuellen Forschung deuten darauf hin, dass sich dieser Ansatz in gewissem Umfang auch auf weitere komplexere Biomassen (z. B. Kokosnussschalenmehl, Grünschnitt) übertragen lässt. Eine noch geringe, aber signifikante Erhöhung der spezifischen Oberfläche (ohne Salz: 5,57 m^2/g, mit Salz: 87,6 m^2/g) konnte über Adsorptionsuntersuchungen mit Stickstoff nachgewiesen werden. Die Isothermen (Abb. 1) und weitere Adsorptionsuntersuchungen mit Farbstoffen (Methylenblau, Methylorange) deuten auf die Bildung von Mesoporen, die größer als 2 nm sind, hin. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (REM, TEM) zeigen, dass sich über das Aufbrechen von Grundgerüststrukturen kleinere Partikel bilden. IR-Spektren demonstrieren die Umwandlung von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Kohlen. Des Weiteren konnten wir feststellen, dass die spezifischen Oberflächen mittels einer anschließenden, optionalen Aktivierung durch Wasserdampf bei höheren Temperaturen (500–650 °C) durch Entwicklung von Mikroporosität (Anstieg der Adsorption bei niedrigen relativen Drücken, obere zwei Isothermen in Abb. 1) weiter auf spezielle Anforderungen angepasst werden können, wobei hier jedoch ein Verlust von Oberflächenfunktionalität in Kauf genommen werden muss.

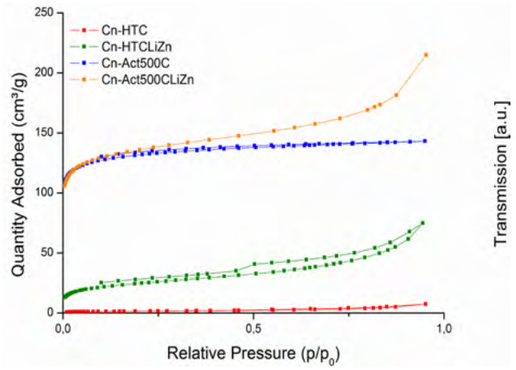


Abb. 1: N_2-Sorptionsisothermen von Kohlen aus Kokosnussschalenmehl (Cn; einfache HTC, HTC mit $LiCl/ZnCl_2$, HTC-Kohle aktiviert, HTC-mit $LiCl/ZnCl_2$ aktiviert)

Literatur:

Fechler, N.; Wohlgemuth, S. A.; Antonietti, M. (2013): J. Mater. Chem. A. 1. S. 9418–9421.
Ma, H.; Li, J. B.; Liu, W. W.; Miao, M.; Cheng, B. J.; Zhu, S. W. Bioresource Technology. 2015. 190. S. 13–20.

Properties of activated HTC-biochars obtained in the presence of salt water mixtures

H. Multhaupt, M. Wark
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Institut für Chemie, Technische Chemie 1, D-26111 Oldenburg

Introduction

In recent years the method of hydrothermal carbonization (HTC) has received increasing popularity for the conversion of biowaste to valuable carbonaceous materials.[1] This is achieved by coalification of biomass at mild temperatures (~ 200 °C) and autogenic pressures on a timescale of hours and days.[2-5] The obtained biochars usually possess low surface areas[1,6], however, it was shown that in the HTC for the molecular biomass model substance D-glucose the porosity can be increased by using water containing eutectic mixtures of commonly available salts (e.g. LiCl with $ZnCl_2$) as reaction medium.[7] In the here discussed work biochars from waste materials (dried dandelion, sawdust, coconut shell powder) formed by HTC in the presence of a eutectic salt water mixture ($LiCl/ZnCl_2$ (*LiZn*)), either as-formed or after additional activation by a subsequent hydrothermal treatment, are compared to those received by common methods.

Results

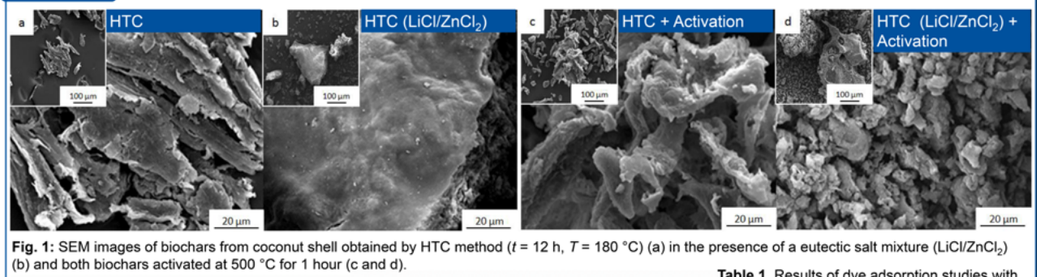


Fig. 1: SEM images of biochars from coconut shell obtained by HTC method (t = 12 h, T = 180 °C) (a) in the presence of a eutectic salt mixture ($LiCl/ZnCl_2$) (b) and both biochars activated at 500 °C for 1 hour (c and d).

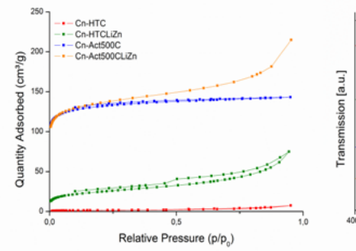


Fig. 2: N_2 sorption isotherms of biochars from coconut shell (■ - simple HTC (t = 12 h, T = 180 °C), ■ - same with salt added, ■ - simple HTC steam activated (t = 1 h, T = 500 °C), ■ - salt added HTC steam activated (t = 1 h, T = 500 °C).

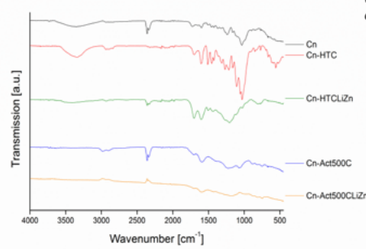


Fig. 3: FTIR spectra of a raw material (coconut) and its HTC coals (*Cn-HTC* & *Cn-HTCLiZn*) and activated coals (*Cn-Act500C* & *Cn-Act500CLiZn*) either with and without $LiCl/ZnCl_2$ present.

Table 1. Results of dye adsorption studies with the dye adsorbed, i.e. removed from solution, as q_e (MB - methylene blue; MO - methyl orange).

Sample	q_e [mg/g] MB	MO
Cn-HTC	35.73	9.65
Cn-Act650C	5.91	
Cn-HTCLiZn	70.13	42.15
Cn-Act650CLiZn	24.36	
Dd-HTCLiZn	60.24	
Dd-Act500CLiZn	10.61	
Sd-HTCLiZn	60.33	
Sd-Act500CLiZn	13.52	

Cn - chars from coconut coir dust
Dd - chars from dried dandelion
Sd - chars from sawdust
C_0/C_e - initial/equilibrium dye concentration [mg/l]
V - volume of used dye solution [l]
m - weight of the adsorbent [g]

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Conclusions

- $LiCl/ZnCl_2$ water mixtures as a reaction medium for the HTC of various complex biomass materials result in altered biochar properties
- Change in surface morphologies, i.e. increase in roughness (SEM), and organic groups (FTIR)
- Increase in surface area (N_2-sorption) (commonly: < 10 m^2/g, under saline conditions: up to 87.60 m^2/g)
  - due to particle break-up and possible introduction of minor micro- and mesoporosity
- Physical activation by steam further increases the surface area up to 743 m^2/g coupled with a partial loss of surface functionality
- As-received (non-activated) biochars show higher potential for the removal of pollutant compounds from solutions (dye adsorption capacities for MB and MO)

References

[1] M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 103-116.
[2] Y. Gong, H. Wang, Z. Wei, L. Xie, Y. Wang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2014**, 2, 2435–2441.
[3] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S.-H. Yu, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 1–16.
[4] G.K. Parshetti, S.K. Hoekman, R. Balasubramanian, *Bioresource Technology*, **2013**, 135, 683-689.
[5] J.A. Libra, K.S. Ro, C. Kammann, A. Funke, N.D. Berge, Y. Neubauer, M.-M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern, K.-H. Emmerich, *Biofuels*, **2011**, 2, 89–124.
[6] A. Budai, L. Wang, M. Gronli, L.T. Strand, M.J. Antal, S. Abiven, A. Dieguez-Alonso, A. Anca-Couce, D.P. Rasse, *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 62, 3791-3799.
[7] N. Fechler, S.-A. Wohlgemuth, P. Jäker, M. Antonietti, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1, 9418-9421.

Franziska Bauer, ifn Forschungs- und Technologiezentrum GmbH

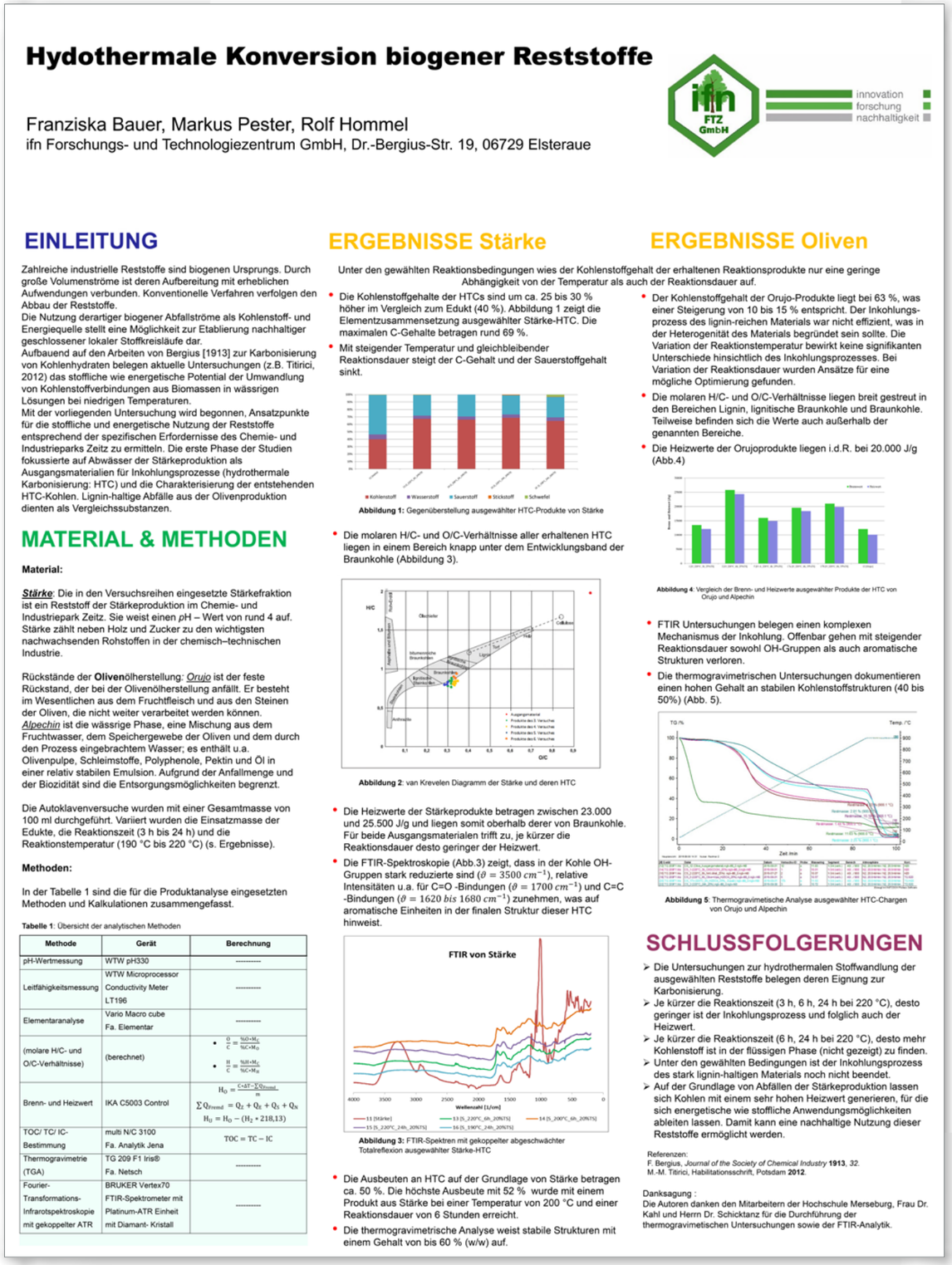
Hydothermale Konversion biogener Reststoffe

Franziska Bauer, Markus Pester, Rolf Hommel
ifn Forschungs- und Technologiezentrum GmbH
Dr.-Bergius-Straße 19
06729 Elsteraue
E-Mail: forschung@ifn-ftz.de

Reststoffe aus der Verarbeitung landwirtschaftlicher Produkte im Bereich der Lebensmittelindustrie sowie anderer verarbeitenden Bereiche stellen eine große Ressource für die energetische und stoffliche Verwertung dieser dar. Während die energetische Nutzung durch die Einspeisung in die Biogasproduktion eine große Beachtung erfährt, die Kompostierung ebenso entwickelt ist, fehlen für die stoffliche Nutzung dieser Reststoffe weitestgehend praktikable und effiziente Prozesse. Eine Möglichkeit, derartige Reststoffe der stofflichen Verwertung zugänglich zu machen, können hydrothermale Prozesse sein. Es ergeben sich somit Möglichkeiten zur Inkohlung, Gewinnung von Ölen und Gasen. Die dabei entstehende wässrige Phase kann eine Quelle für weiterführende stoffliche Anreicherungen und Modifikationen sein. Es ist daher erforderlich, eine große Bandbreite von Reststoffen unter hydrothermalen Bedingungen zu charakterisieren, deren Spezifika zur bestimmen. Darüber hinaus stellt der Einsatz von Reststoffen eine betriebswirtschaftlich sinnvolle Option dar. Weiterhin lassen sich mögliche durch die Reststoffe verursachte negative Effekte auf die Umwelt reduzieren, Entsorgungsprobleme partiell lösen.

Aus diesem Grund wurden für die Untersuchungen Reststoffe aus der Olivenölproduktion ausgewählt, die partiell ein großes Entsorgungsproblem darstellen: Alpechin, das Abwasser der Olivenölproduktion, das mit einem hohen Gehalt an Polyphenolen vor erheblicher ökotoxikologischer Relevanz ist. Weiterhin wurde Orujo eingesetzt, ein fester Rückstand, der bei der Olivenölherstellung anfällt, im Wesentlichen aus dem Fruchtfleisch und den Steinen der Oliven besteht und nicht weiterverarbeitet werden kann. Im Vergleich dazu wurden Abfälle aus der Stärkeproduktion auf ihre Eignung als Edukt für hydrothermale Prozesse getestet.

In der ersten hier präsentierten Phase der Untersuchungen wurde der Schwerpunkt auf das Potential dieser Materialien zur Inkohlung gelegt. Unter variierten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Dauer, Katalysatorzugabe) wurde die Karbonisierung untersucht. Die festen Produkte wurden hinsichtlich ihrer energetischen und stofflichen Eigenschaften charakterisiert, Möglichkeiten zur Optimierung der Reaktionsbedingungen untersucht. Die gewonnenen Bio-Kohlen wiesen Heizwerte bis 26.000 J/g auf. Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse lassen sich Ableitungen für eine neue interessante Variante der Entsorgung dieser Reststoffe im Sinne der stofflichen Nutzung vornehmen.



Hydothermale Konversion biogener Reststoffe

Franziska Bauer, Markus Pester, Rolf Hommel
ifn Forschungs- und Technologiezentrum GmbH, Dr.-Bergius-Str. 19, 06729 Elsteraue

innovation forschung nachhaltigkeit

EINLEITUNG

Zahlreiche industrielle Reststoffe sind biogenen Ursprungs. Durch große Volumenströme ist deren Aufbereitung mit erheblichen Aufwendungen verbunden. Konventionelle Verfahren verfolgen den Abbau der Reststoffe.
Die Nutzung derartiger biogener Abfallströme als Kohlenstoff- und Energiequelle stellt eine Möglichkeit zur Etablierung nachhaltiger geschlossener lokaler Stoffkreisläufe dar.
Aufbauend auf den Arbeiten von Bergius [1913] zur Karbonisierung von Kohlenhydraten belegen aktuelle Untersuchungen (z.B. Titirici, 2012) das stoffliche wie energetische Potential der Umwandlung von Kohlenstoffverbindungen aus Biomassen in wässrigen Lösungen bei niedrigen Temperaturen.
Mit der vorliegenden Untersuchung wird begonnen, Ansatzpunkte für die stoffliche und energetische Nutzung der Reststoffe entsprechend der spezifischen Erfordernisse des Chemie- und Industrieparks Zeitz zu ermitteln. Die erste Phase der Studien fokussierte auf Abwässer der Stärkeproduktion als Ausgangsmaterialien für Inkohlungsprozesse (hydrothermale Karbonisierung: HTC) und die Charakterisierung der entstehenden HTC-Kohlen. Lignin-haltige Abfälle aus der Olivenproduktion dienten als Vergleichssubstanzen.

MATERIAL & METHODEN

Material:

Stärke: Die in den Versuchsreihen eingesetzte Stärkefraktion ist ein Reststoff der Stärkeproduktion im Chemie- und Industriepark Zeitz. Sie weist einen *p*H – Wert von rund 4 auf. Stärke zählt neben Holz und Zucker zu den wichtigsten nachwachsenden Rohstoffen in der chemisch–technischen Industrie.

Rückstände der **Oliven**ölherstellung: *Orujo* ist der feste Rückstand, der bei der Olivenölherstellung anfällt. Er besteht im Wesentlichen aus dem Fruchtfleisch und aus den Steinen der Oliven, die nicht weiter verarbeitet werden können. *Alpechin* ist die wässrige Phase, eine Mischung aus dem Fruchtwasser, dem Speichergewebe der Oliven und dem durch den Prozess eingebrachtem Wasser; es enthält u.a. Olivenpulpe, Schleimstoffe, Polyphenole, Pektin und Öl in einer relativ stabilen Emulsion. Aufgrund der Anfallmenge und der Biozidität sind die Entsorgungsmöglichkeiten begrenzt.

Die Autoklavenversuche wurden mit einer Gesamtmasse von 100 ml durchgeführt. Variiert wurden die Einsatzmasse der Edukte, die Reaktionszeit (3 h bis 24 h) und die Reaktionstemperatur (190 °C bis 220 °C) (s. Ergebnisse).

Methoden:

In der Tabelle 1 sind die für die Produktanalyse eingesetzten Methoden und Kalkulationen zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht der analytischen Methoden

Methode	Gerät	Berechnung
pH-Wertmessung	WTW pH330	----------
Leitfähigkeitsmessung	WTW Microprocessor Conductivity Meter LT196	----------
Elementaranalyse	Vario Macro cube Fa. Elementar	----------
(molare H/C- und O/C-Verhältnisse)	(berechnet)	$\frac{O}{C} = \frac{\%O \cdot M_C}{\%C \cdot M_O}$; $\frac{H}{C} = \frac{\%H \cdot M_C}{\%C \cdot M_H}$
Brenn- und Heizwert	IKA C5003 Control	$H_O = \frac{C \cdot \Delta T - \sum Q_{Trend}}{m}$; $\sum Q_{Trend} = Q_Z + Q_R + Q_S + Q_N$; $H_U = H_O - (H_2 * 218{,}13)$
TOC/ TC/ IC-Bestimmung	multi N/C 3100 Fa. Analytik Jena	$TOC = TC - IC$
Thermogravimetrie (TGA)	TG 209 F1 Iris® Fa. Netsch	----------
Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie mit gekoppelter ATR	BRUKER Vertex70 FTIR-Spektrometer mit Platinum-ATR Einheit mit Diamant- Kristall	----------

ERGEBNISSE Stärke

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wies der Kohlenstoffgehalt der erhaltenen Reaktionsprodukte nur eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur als auch der Reaktionsdauer auf.

- Die Kohlenstoffgehalte der HTCs sind um ca. 25 bis 30 % höher im Vergleich zum Edukt (40 %). Abbildung 1 zeigt die Elementzusammensetzung ausgewählter Stärke-HTC. Die maximalen C-Gehalte betragen rund 69 %.
- Mit steigender Temperatur und gleichbleibender Reaktionsdauer steigt der C-Gehalt und der Sauerstoffgehalt sinkt.

Abbildung 1: Gegenüberstellung ausgewählter HTC-Produkte von Stärke

- Die molaren H/C- und O/C-Verhältnisse aller erhaltenen HTC liegen in einem Bereich knapp unter dem Entwicklungsband der Braunkohle (Abbildung 3).

Abbildung 2: van Krevelen Diagramm der Stärke und deren HTC

- Die Heizwerte der Stärkeprodukte betragen zwischen 23.000 und 25.500 J/g und liegen somit oberhalb derer von Braunkohle. Für beide Ausgangsmaterialen trifft zu, je kürzer die Reaktionsdauer desto geringer der Heizwert.
- Die FTIR-Spektroskopie (Abb.3) zeigt, dass in der Kohle OH-Gruppen stark reduzierte sind ($\vartheta = 3500\ cm^{-1}$), relative Intensitäten u.a. für C=O -Bindungen ($\vartheta = 1700\ cm^{-1}$) und C=C -Bindungen ($\vartheta = 1620\ bis\ 1680\ cm^{-1}$) zunehmen, was auf aromatische Einheiten in der finalen Struktur dieser HTC hinweist.

Abbildung 3: FTIR-Spektren mit gekoppelter abgeschwächter Totalreflexion ausgewählter Stärke-HTC

- Die Ausbeuten an HTC auf der Grundlage von Stärke betragen ca. 50 %. Die höchste Ausbeute mit 52 % wurde mit einem Produkt aus Stärke bei einer Temperatur von 200 °C und einer Reaktionsdauer von 6 Stunden erreicht.
- Die thermogravimetrische Analyse weist stabile Strukturen mit einem Gehalt von bis 60 % (w/w) auf.

ERGEBNISSE Oliven

- Der Kohlenstoffgehalt der Orujo-Produkte liegt bei 63 %, was einer Steigerung von 10 bis 15 % entspricht. Der Inkohlungsprozess des lignin-reichen Materials war nicht effizient, was in der Heterogenität des Materials begründet sein sollte. Die Variation der Reaktionstemperatur bewirkt keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich des Inkohlungsprozesses. Bei Variation der Reaktionsdauer wurden Ansätze für eine mögliche Optimierung gefunden.
- Die molaren H/C- und O/C-Verhältnisse liegen breit gestreut in den Bereichen Lignin, lignitische Braunkohle und Braunkohle. Teilweise befinden sich die Werte auch außerhalb der genannten Bereiche.
- Die Heizwerte der Orujoprodukte liegen i.d.R. bei 20.000 J/g (Abb.4)

Abbildung 4: Vergleich der Brenn- und Heizwerte ausgewählter Produkte der HTC von Orujo und Alpechin

- FTIR Untersuchungen belegen einen komplexen Mechanismus der Inkohlung. Offenbar gehen mit steigender Reaktionsdauer sowohl OH-Gruppen als auch aromatische Strukturen verloren.
- Die thermogravimetrischen Untersuchungen dokumentieren einen hohen Gehalt an stabilen Kohlenstoffstrukturen (40 bis 50%) (Abb. 5).

Abbildung 5: Thermogravimetische Analyse ausgewählter HTC-Chargen von Orujo und Alpechin

SCHLUSSFOLGERUNGEN

- Die Untersuchungen zur hydrothermalen Stoffwandlung der ausgewählten Reststoffe belegen deren Eignung zur Karbonisierung.
- Je kürzer die Reaktionszeit (3 h, 6 h, 24 h bei 220 °C), desto geringer ist der Inkohlungsprozess und folglich auch der Heizwert.
- Je kürzer die Reaktionszeit (6 h, 24 h bei 220 °C), desto mehr Kohlenstoff ist in der flüssigen Phase (nicht gezeigt) zu finden.
- Unter den gewählten Bedingungen ist der Inkohlungsprozess des stark lignin-haltigen Materials noch nicht beendet.
- Auf der Grundlage von Abfällen der Stärkeproduktion lassen sich Kohlen mit einem sehr hohen Heizwert generieren, für die sich energetische wie stoffliche Anwendungsmöglichkeiten ableiten lassen. Damit kann eine nachhaltige Nutzung dieser Reststoffe ermöglicht werden.

Referenzen:
F. Bergius, *Journal of the Society of Chemical Industry* **1913**, *32*.
M.-M. Titirici, Habilitationsschrift, Potsdam **2012**.

Danksagung :
Die Autoren danken den Mitarbeitern der Hochschule Merseburg, Frau Dr. Kahl und Herrn Dr. Schicktanz für die Durchführung der thermogravimetischen Untersuchungen sowie der FTIR-Analytik.

Björn Rößiger, Fraunhofer CBP

Hydrothermale Umsetzung von Lignin zu Bio-Aromaten – Skalierung und Prozessevaluierung

Björn Rößiger, Robert Röver, Gerd Unkelbach, Dr. Daniela Pufky-Heinrich
Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP
Am Haupttor (Tor 12, Bau 1251)
06237 Leuna
Tel.: +49 (0)3461 43-9187
E-Mail: bjoern.roessiger@igb.fraunhofer.de

Lignin besitzt durch seine aromatische Grundstruktur ein enormes Potential alsachhaltiger Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Die stoffliche Nutzung erfordert jedoch weiterhin eine Entwicklung geeigneter Verfahren, um die im Lignin enthaltenen aromatischen Bausteine für Anwendungen verfügbar zu machen. Durch eine hydrothermale Umsetzung des Makromoleküls können verschiedene Fraktionen aromatischer Produkte erhalten werden, die teilweise direkt als Rohstoffe, z. B. für Phenol-Formaldehyde-Harze und Epoxide verwendet, oder zu aromatischen Plattformchemikalien wie Benzol, Toluol und Xylol umgewandelt werden können. In der Literatur werden verschiedene Methoden für die Umsetzungsverfahren, wie Hydrolyse, oxidative und reduktive Spaltungen oder enzymatische Reaktionen beschrieben. Im technischen Maßstab ist aktuell nur die oxidative Spaltung zu Vanillin realisiert. Für andere Verfahrensansätze gibt es bis heute keinen industriellen Prozess [1,2].

Das Verfahren der basenkatalysierten Depolymerisation (base-catalyzed depolymerization, BCD) von Lignin unter kontinuierlichen Reaktionsbedingungen wurde am Fraunhofer ICT entwickelt und optimiert und zur Skalierung in den Pilotmaßstab ans Fraunhofer CBP übertragen. Der Spaltprozess erfolgt in verdünnter alkalischer Lösung bei Temperaturen bis zu 350 °C und einem Druck von 250 bar in einer kontinuierlichen Fahrweise mit Durchsätzen bis zu 20 kg/h. In Abhängigkeit der Prozessbedingungen wird Lignin in niedermolekulare mono-, di- und oligomere Alkylphenole gespalten. Eine Kohlebildung wird hierbei nicht beobachtet [3]. Nach mechanischer und thermischer Trennung und Aufreinigung des Rohprodukts erhält man eine monomerreiche flüssige Ölfraktion (BCD-Öl) sowie eine oligomerreiche Feststofffraktion (BCD-Oligomere).

In Parameterstudien wurden sowohl Organosolv-Lignin als auch technisches Kraft-Lignin hinsichtlich ihrer Eignung für basenkatalysierte Spaltungen im Pilotmaßstab untersucht. Mit zunehmender Prozessintensität (Temperatur, Verweilzeit) steigt der Depolymerisationsgrad, d. h. die Ausbeute und der Monomergehalt des BCD-Öls nehmen zu, gleichzeitig nehmen die Ausbeute und die molare Masse der BCD-Oligomere ab. Detaillierte Ergebnisse und Trends verschiedener Versuchskampagnen werden gezeigt und miteinander verglichen. Weitere Untersuchungen konzentrieren sich auf die reaktions-technische Optimierung, die Entwicklung eines material- und energieeffizienten Downstream-Verfahrens mit industrierelevantem Equipment sowie die Integration des Gesamtprozesses als Technologiemodul in ein Bioraffineriekonzept.

Quellen:

[1] Hirth, T.; Unkelbach, G.; Zibek, S.; Staiger, N.; Leschinsky, M. (2012). Holztechnologie. 53 (2). S. 46–51.
[2] Pufky-Heinrich, D.; Unkelbach, G. (2014). adhäsion. 4. S. 16–19.
[3] Schmiedl, D.; Endisch, S.; Pindel, E.; Rückert, D.; Reinhardt, S.; Unkelbach, G.; Schweppe, R. (2012). Erdöl Erdgas Kohle. 128 (10). S. 357–363.

Fraunhofer CBP

FRAUNHOFER-ZENTRUM FÜR CHEMISCH-BIOTECHNOLOGISCHE PROZESSE CBP

HYDROTHERMALE UMSETZUNG VON LIGNIN ZU BIO-AROMATEN – SKALIERUNG UND PROZESSEVALUIERUNG

Björn Rößiger, Robert Röver, Gerd Unkelbach, Daniela Pufky-Heinrich
Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP, Am Haupttor (Tor 12, Bau 1251), D-06237 Leuna, bjoern.roessiger@igb.fraunhofer.de, Telefon +49 3461 43-9187, Fax +493461 43-9199, www.cbp.fraunhofer.de

Lignin als biobasierter Rohstoff

In der Zellstoffindustrie fallen jährlich weltweit mehr als 50 Mio Tonnen ligninreiche Rückstände an, die aktuell nur zu 2 % stofflich genutzt werden [1]. Dabei besitzt Lignin, aufgrund seiner aromatischen Grundstruktur, ein enormes Potenzial als Ausgangsstoff für die Herstellung von Bio-Aromaten [2].

Aufspaltung von Lignin zu aromatischen Strukturen

Am Fraunhofer ICT wurden intensive Untersuchungen zur basenkatalysierten Depolymerisation (engl. base-catalyzed depolymerization, BCD) von Lignin durchgeführt und im Labormaßstab optimiert [3]. Der BCD-Prozess erfolgt in wässrigen oder alkoholischen Systemen bei 250 bar, Temperaturen zwischen 250 und 350 °C und kurzen Verweilzeiten zwischen 300 und 900 s. Dabei werden die Ether-Bindungen im Lignin hydrolysiert und niedermolekulare mono-, di- und oligomerer Alkylphenole gebildet.

Nach der chemischen Spaltung werden die aromatischen Bruchstücke durch Ansäuerung freigesetzt und anschließend durch mechanische und thermische Trennverfahren in eine monomerreiche Ölfraktion (BCD-Öl) und eine oligomerreiche Phenolfraktion (BCD-Oligomere) separiert und aufgereinigt (s. Abb. 1).

Skalierung des Verfahrens am Fraunhofer CBP

Das entwickelte BCD-Verfahren wurde am Fraunhofer CBP erfolgreich in den Pilotmaßstab übertragen. Die alkalische Lösung wird dabei mit einer Kapazität von bis zu 20 kg/h prozessiert (s. Abb. 2).

Abb. 2: Pilotanlage zur basenkatalysierten Depolymerisierung von Lignin.

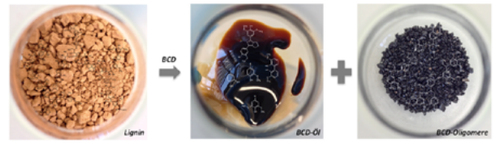


Abb. 1: BCD-Öl und BCD-Oligomere als Produkte der basenkatalysierten Lignin-Depolymerisierung.

In Parameterstudien wurde der Einfluss der Temperatur und Verweilzeit auf die Depolymerisierung von Organosolv-Lignin und Kraftlignin im Pilotmaßstab untersucht. Die Ausbeuten der isolierten Aromatenfraktionen wurden gravimetrisch bestimmt. Die BCD-Oligomere wurden hinsichtlich der molaren Massen mittels HPLC-SEC analysiert. Außerdem wurden die Gehalte der monomeren Spaltprodukte Guaiacol, Catechol und Syringol im BCD-Öl mittels GC-MS/FID charakterisiert.

Mit zunehmender Prozessintensität steigt die Ausbeute an BCD-Ölen bei gleichzeitiger Abnahme der molaren Masse der BCD-Oligomere und Zunahme des Monomergehalts im BCD-Öl (s. Abb. 3). Ein sehr hoher Grad der Depolymerisierung wurde mit Kraftlignin bei 300 °C und 750 s erreicht (s. Tab. 1).

Ausblick

Der prinzipiellen Machbarkeit der Skalierung des BCD-Prozesses schließt sich eine Optimierung des Verfahrens hinsichtlich einer stoff- und energieeffizienten Verfahrensauslegung und Produktoptimierung an. Neben der Bereitstellung von Probemengen für Folgeprozesse soll hierbei vor allem die Integration der basenkatalysierten Spaltung als Technologiemodul in eine Bioraffinerie evaluiert werden.

Tab. 1: Ausbeute, Molmasse, Guaiacol- und Catecholgehalt im BCD-Öl nach der basenkatalysierten Depolymerisierung von Kraftlignin (Molmasse 1488 g/mol) bei einer Temperatur von 300 °C und einer Verweilzeit von 750 s.

	Ausbeute [Ma.-%]	Molmasse [g/mol]	Guaiacolgehalt [Ma.-%]	Catecholgehalt [Ma.-%]
BCD-Öl	14.5	163	8.6	23.6
BCD-Oligomere	58.8	609	-	-

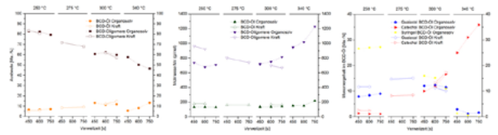


Abb. 3: Einfluss von Temperatur (250, 275, 300, 340 °C) und Verweilzeit (450, 600, 750 s) auf die Ausbeuten, die Molmassen und den Monomergehalt der BCD-Öle und BCD-Oligomere aus der basenkatalysierten Depolymerisierung von Kraft- (Molmasse 1488 g/mol) und Organosolv-Lignin (Molmasse 1006 g/mol).

Literatur
[1] J. Puls, W. G. Glasser, Lignin - Retrospect and Prospect, Gölzower Fachgespräche, **2009**, 31, 42-44.
[2] D. Pufky-Heinrich, G. Unkelbach, Aromatische Molekülbausteine aus Lignin, adhäsion, **2014**, 4, 14-17.
[3] D. Schmiedl, S. Endisch, E. Pindel, D. Rückert, S. Reinhardt, G. Unkelbach, R. Schweppe, „Base catalyzed degradation of lignin for the generation of oxy-aromatic compounds – possibilities and challenges", Erdöl Erdgas Kohle, **2012**, 128 (10), 357-363.

Förderung
Wir danken dem Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) und der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) für die Förderung des Projekts »Lignoplast«, Förderkennzeichen 22014212.

Gefördert durch: Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
FNR Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

Heiner Brookman, HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst

Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Gärresten zur Entschärfung von regionalen Nährstoffüberschüssen

Heiner Brookman[1], Jan Ohlert[2], Axel Brehm[2], Fabian Gievers[1], Achim Loewen[1]
[1] HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst
Fachgebiet Nachhaltige Energie- und Umwelttechnik (NEUTec)
Rudolf Diesel-Straße 12
37075 Göttingen
Tel.: +49 (0)551 5032-269
E-Mail: heiner.brookman@hawk-hhg.de
[2] Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg, Technische Chemie I, Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, 26129 Oldenburg

In landwirtschaftlichen Veredelungsregionen bestehen zunehmend Nährstoffüberschüsse. Wirtschaftsdünger werden – mit oder ohne Aufbereitung – in Ackerbauregionen abtransportiert. Durch Carbonisierung von Gülle und Gärrest und anschließendes Abpressen der HTC-Kohle aus dem Slurry können Nährstoffe stark aufkonzentriert und so die Transportwürdigkeit erhöht werden.

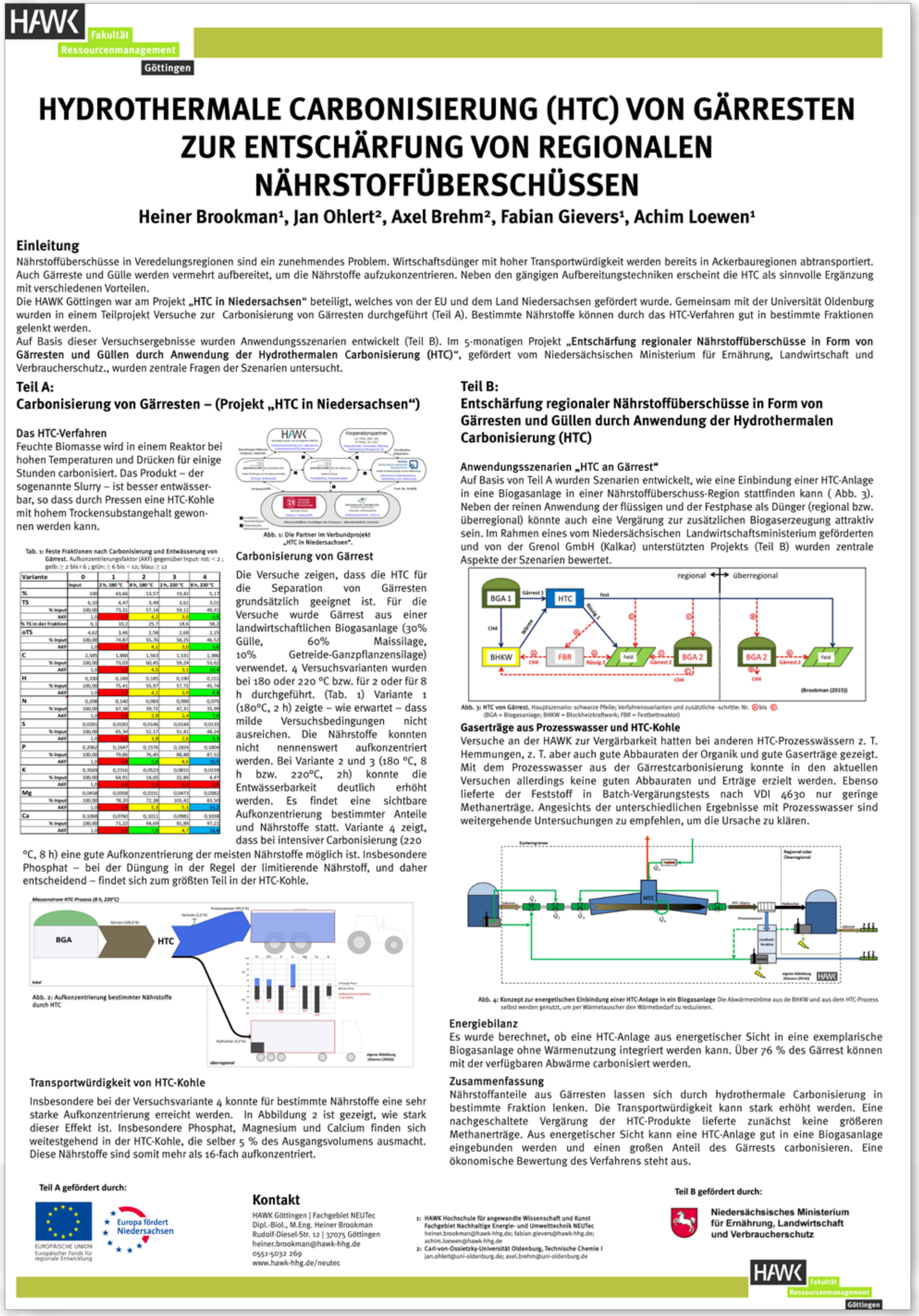
Es wurden HTC-Batchansätze in vier Varianten durchgeführt (2 bzw. 8 h; 180 bzw. 220 °C). Als Substrat diente Gärrest aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage mit typischem Substratmix. Der Feststoffanteil des Inputs konnte stark komprimiert werden, in dem zum einen ein großer Anteil der Trockensubstanz (49 bis 73 %) aus dem Input in die HTC-Kohle gebracht werden. Intensivere HTC-Bedingungen führten dabei zu den geringeren Werten, teilweise bedingt durch Umsetzung der Biomasse während der Carbonisierung.

Zudem konnten geringe Wassergehalte in der HTC-Kohle (abgepresst, ungetrocknet) erreicht werden bis 41 %. Die Transportwürdigkeit ist somit deutlich erhöht – sofern die Nährstoffe enthalten sind, die aus der Region abzutransportieren sind.Die besten Ergebnisse wurden bei dem Ansatz Nr. 4 mit 8 h Carbonisierungszeit bei 220 °C erreicht. Die HTC-Kohle machte 5,2 % der Masse des Inputs aus und enthielt 49,3 % der Trockensubstanz des Inputs enthalten. Ein Teil der Biomasse wird bei diesen Bedingungen aber umgesetzt in Wasser und CO_2.

Entscheidend ist, welche Nährstoffe sich zu welchem Anteil in der HTC-Kohle finden. Insbesondere Phosphat konnte in Ansatz Nr. 4 gut abgetrennt werden mit 87,5 %, bezogen auf die Menge im Input. Auch Calcium und Magnesium wurden gut abgetrennt (97,2 bzw. 83,5 %). Stickstoff liegt vor allem als Ammonium vor und ist, wie auch Kalium als K+, in der wässrigen Phase gelöst. Dieser Anteil lässt sich per HTC, aber ebenso mit alternativen Verfahren, wie Separation und Zentrifugation, schwer aufkonzentrieren. Stickstoff fand sich daher zu 36,0 % in der Kohle, Kalium zu 4,47 %. Abhängig von der Endversion der aktuell in Novellierung befindlichen Düngeverordung, ist Phosphat bei vielen Böden in Veredelungsregionen limitierend, da meist bereits eine gute Phosphatversorgung vorliegt und eine weitere Düngung nicht zulässig ist.

Entscheidend ist, ob eine Gülle- und Gärrestaufbereitung ökonomisch möglich ist. HTC-Pilotanlagen bestehen, jedoch keine Praxisanlagen. Zudem benötigt der Prozess viel Wärme beim Anfahren – bei kontinuierlichem Betrieb kann eine effiziente Wärmerückgewinnung den Bedarf jedoch erheblich reduzieren. An Biogasanlagen mit ungenutzten Abwärmekontingenten kann die Energie jedoch preiswert verfügbar sein. Diese Fragen sind zu klären.

In einem Kleinprojekt bei NEUTec werden erste weitere Aspekte untersucht, wie z. B. die Möglichkeit, aus dem Prozesswasser Biogas zu erzeugen. Erfahrungen mit anderen HTC-Prozesswässern zeigten z. T. Hemmungen, z. T. aber auch eine gute Vergärbarkeit, abhängig von den eingesetzten Substraten. Im Vortrag werden die Versuchsergebnisse im Detail vorgestellt und eine Einordnung in die Praxis vorgenommen.



HAWK Fakultät Ressourcenmanagement Göttingen

HYDROTHERMALE CARBONISIERUNG (HTC) VON GÄRRESTEN ZUR ENTSCHÄRFUNG VON REGIONALEN NÄHRSTOFFÜBERSCHÜSSEN

Heiner Brookman[1], Jan Ohlert[2], Axel Brehm[2], Fabian Gievers[1], Achim Loewen[1]

Einleitung

Nährstoffüberschüsse in Veredelungsregionen sind ein zunehmendes Problem. Wirtschaftsdünger mit hoher Transportwürdigkeit werden bereits in Ackerbauregionen abtransportiert. Auch Gärreste und Gülle werden vermehrt aufbereitet, um die Nährstoffe aufzukonzentrieren. Neben den gängigen Aufbereitungstechniken erscheint die HTC als sinnvolle Ergänzung mit verschiedenen Vorteilen.

Die HAWK Göttingen war am Projekt **„HTC in Niedersachsen"** beteiligt, welches von der EU und dem Land Niedersachsen gefördert wurde. Gemeinsam mit der Universität Oldenburg wurden in einem Teilprojekt Versuche zur Carbonisierung von Gärresten durchgeführt (Teil A). Bestimmte Nährstoffe können durch das HTC-Verfahren gut in bestimmte Fraktionen gelenkt werden.

Auf Basis dieser Versuchsergebnisse wurden Anwendungsszenarien entwickelt (Teil B). Im 5-monatigen Projekt **„Entschärfung regionaler Nährstoffüberschüsse in Form von Gärresten und Güllen durch Anwendung der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC)"**, gefördert vom Niedersächsischen Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz., wurden zentrale Fragen der Szenarien untersucht.

Teil A:
Carbonisierung von Gärresten – (Projekt „HTC in Niedersachsen")

Das HTC-Verfahren

Feuchte Biomasse wird in einem Reaktor bei hohen Temperaturen und Drücken für einige Stunden carbonisiert. Das Produkt – der sogenannte Slurry – ist besser entwässerbar, so dass durch Pressen eine HTC-Kohle mit hohem Trockensubstangehalt gewonnen werden kann.

Abb. 1: Die Partner im Verbundprojekt „HTC in Niedersachsen".

Tab. 1: Feste Fraktionen nach Carbonisierung und Entwässerung von Gärrest. Aufkonzentrierungsfaktor (AKF) gegenüber Input: rot: < 2 ; gelb: ≥ 2 bis < 6 ; grün: ≥ 6 bis < 12; blau: ≥ 12

Variante	0	1	2	3	4
	Input	2 h, 180 °C	8 h, 180 °C	2 h, 220 °C	8 h, 220 °C
%	100	43,66	13,57	19,42	5,17
TS	6,10	4,47	3,49	3,61	3,01
% Input	100,00	73,31	57,14	59,12	49,31
AKF	1,0	1,7	4,2	3,0	9,5
% TS in der Fraktion	6,1	10,2	25,7	18,6	58,2
oTS	4,62	3,46	2,58	2,69	2,15
% Input	100,00	74,87	55,76	58,25	46,52
AKF	1,0	1,7	4,1	3,0	9,0
C	2,585	1,888	1,563	1,531	1,386
% Input	100,00	73,03	60,45	59,24	53,62
AKF	1,0	1,7	4,5	3,1	10,4
H	0,330	0,249	0,185	0,190	0,151
% Input	100,00	75,41	55,97	57,72	45,74
AKF	1,0	1,7	4,1	3,0	8,8
N	0,208	0,140	0,083	0,099	0,075
% Input	100,00	67,38	39,72	47,31	35,99
AKF	1,0	1,5	2,9	2,4	7,0
S	0,0281	0,0183	0,0146	0,0144	0,0135
% Input	100,00	65,34	52,17	51,41	48,24
AKF	1,0	1,5	3,8	2,6	9,3
P	0,2062	0,1647	0,1576	0,1824	0,1804
% Input	100,00	79,86	76,45	88,48	87,52
AKF	1,0	1,8	5,6	4,6	16,9
K	0,3569	0,2316	0,0523	0,0815	0,0159
% Input	100,00	64,91	14,65	22,84	4,47
AKF	1,0	1,5	1,1	1,2	0,9
Mg	0,0458	0,0358	0,0331	0,0473	0,0382
% Input	100,00	78,20	72,38	103,42	83,50
AKF	1,0	1,8	5,3	5,3	16,2
Ca	0,1068	0,0760	0,1011	0,0981	0,1038
% Input	100,00	71,22	94,69	91,89	97,21
AKF	1,0	1,6	7,0	4,7	18,8

Carbonisierung von Gärrest

Die Versuche zeigen, dass die HTC für die Separation von Gärresten grundsätzlich geeignet ist. Für die Versuche wurde Gärrest aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage (30% Gülle, 60% Maissilage, 10% Getreide-Ganzpflanzensilage) verwendet. 4 Versuchsvarianten wurden bei 180 oder 220 °C bzw. für 2 oder für 8 h durchgeführt. (Tab. 1) Variante 1 (180°C, 2 h) zeigte – wie erwartet – dass milde Versuchsbedingungen nicht ausreichen. Die Nährstoffe konnten nicht nennenswert aufkonzentriert werden. Bei Variante 2 und 3 (180 °C, 8 h bzw. 220°C, 2h) konnte die Entwässerbarkeit deutlich erhöht werden. Es findet eine sichtbare Aufkonzentrierung bestimmter Anteile und Nährstoffe statt. Variante 4 zeigt, dass bei intensiver Carbonisierung (220 °C, 8 h) eine gute Aufkonzentrierung der meisten Nährstoffe möglich ist. Insbesondere Phosphat – bei der Düngung in der Regel der limitierende Nährstoff, und daher entscheidend – findet sich zum größten Teil in der HTC-Kohle.

Massenstrom HTC-Prozess (8 h, 220°C)

Abb. 2: Aufkonzentrierung bestimmter Nährstoffe durch HTC

Transportwürdigkeit von HTC-Kohle

Insbesondere bei der Versuchsvariante 4 konnte für bestimmte Nährstoffe eine sehr starke Aufkonzentrierung erreicht werden. In Abbildung 2 ist gezeigt, wie stark dieser Effekt ist. Insbesondere Phosphat, Magnesium und Calcium finden sich weitestgehend in der HTC-Kohle, die selber 5 % des Ausgangsvolumens ausmacht. Diese Nährstoffe sind somit mehr als 16-fach aufkonzentriert.

Teil B:
Entschärfung regionaler Nährstoffüberschüsse in Form von Gärresten und Güllen durch Anwendung der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC)

Anwendungsszenarien „HTC an Gärrest"

Auf Basis von Teil A wurden Szenarien entwickelt, wie eine Einbindung einer HTC-Anlage in eine Biogasanlage in einer Nährstoffüberschuss-Region stattfinden kann (Abb. 3). Neben der reinen Anwendung der flüssigen und der Festphase als Dünger (regional bzw. überregional) könnte auch eine Vergärung zur zusätzlichen Biogaserzeugung attraktiv sein. Im Rahmen eines vom Niedersächsischen Landwirtschaftsministerium geförderten und von der Grenol GmbH (Kalkar) unterstützten Projekts (Teil B) wurden zentrale Aspekte der Szenarien bewertet.

Abb. 3: HTC von Gärrest. Hauptszenario: schwarze Pfeile; Verfahrensvarianten und zusätzliche -schritte: Nr. ① bis ⑥. (BGA = Biogasanlage; BHKW = Blockheizkraftwerk; FBR = Festbettreaktor)

Gaserträge aus Prozesswasser und HTC-Kohle

Versuche an der HAWK zur Vergärbarkeit hatten bei anderen HTC-Prozesswässern z. T. Hemmungen, z. T. aber auch gute Abbauraten der Organik und gute Gaserträge gezeigt. Mit dem Prozesswasser aus der Gärrestcarbonisierung konnte in den aktuellen Versuchen allerdings keine guten Abbauraten und Erträge erzielt werden. Ebenso lieferte der Feststoff in Batch-Vergärungstests nach VDI 4630 nur geringe Methanerträge. Angesichts der unterschiedlichen Ergebnisse mit Prozesswasser sind weitergehende Untersuchungen zu empfehlen, um die Ursache zu klären.

Abb. 4: Konzept zur energetischen Einbindung einer HTC-Anlage in ein Biogasanlage Die Abwärmeströme aus de BHKW und aus dem HTC-Prozess selbst werden genutzt, um per Wärmetauscher den Wärmebedarf zu reduzieren.

Energiebilanz

Es wurde berechnet, ob eine HTC-Anlage aus energetischer Sicht in eine exemplarische Biogasanlage ohne Wärmenutzung integriert werden kann. Über 76 % des Gärrest können mit der verfügbaren Abwärme carbonisiert werden.

Zusammenfassung

Nährstoffanteile aus Gärresten lassen sich durch hydrothermale Carbonisierung in bestimmte Fraktion lenken. Die Transportwürdigkeit kann stark erhöht werden. Eine nachgeschaltete Vergärung der HTC-Produkte lieferte zunächst keine größeren Methanerträge. Aus energetischer Sicht kann eine HTC-Anlage gut in eine Biogasanlage eingebunden werden und einen großen Anteil des Gärrests carbonisieren. Eine ökonomische Bewertung des Verfahrens steht aus.

Teil A gefördert durch: EUROPÄISCHE UNION Europäischer Fonds für regionale Entwicklung; Europa fördert Niedersachsen

Kontakt
HAWK Göttingen | Fachgebiet NEUTec
Dipl.-Biol., M.Eng. Heiner Brookman
Rudolf-Diesel-Str. 12 | 37075 Göttingen
heiner.brookman@hawk-hhg.de
0551-5032 269
www.hawk-hhg.de/neutec

1: HAWK Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst Fachgebiet Nachhaltige Energie- und Umwelttechnik NEUTec
heiner.brookman@hawk-hhg.de; fabian.gievers@hawk-hhg.de; achim.loewen@hawk-hhg.de
2: Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg, Technische Chemie I
jan.ohlert@uni-oldenburg.de; axel.brehm@uni-oldenburg.de

Teil B gefördert durch: Niedersächsisches Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Gero C. Becker, Universität Hohenheim

Phosphat-Fraktionierung nach SMT-Protokoll - Klärschlamm und dessen Karbonisate aus HTC und Pyrolyse

Gero C. Becker [1], *Axel Funke* [2], *Nancy Anton* [1], *Maria Wunderlich* [1], *Andrea Kruse* [1,2]
[1] *Universität Hohenheim*, [2] *Karlsruher Institut für Technologie*
Universität Hohenheim
Garbenstraße 9
70599 Stuttgart
Tel.: +49 (0)711 459-247 05
E-Mail: gero.becker@uni-hohenheim.de

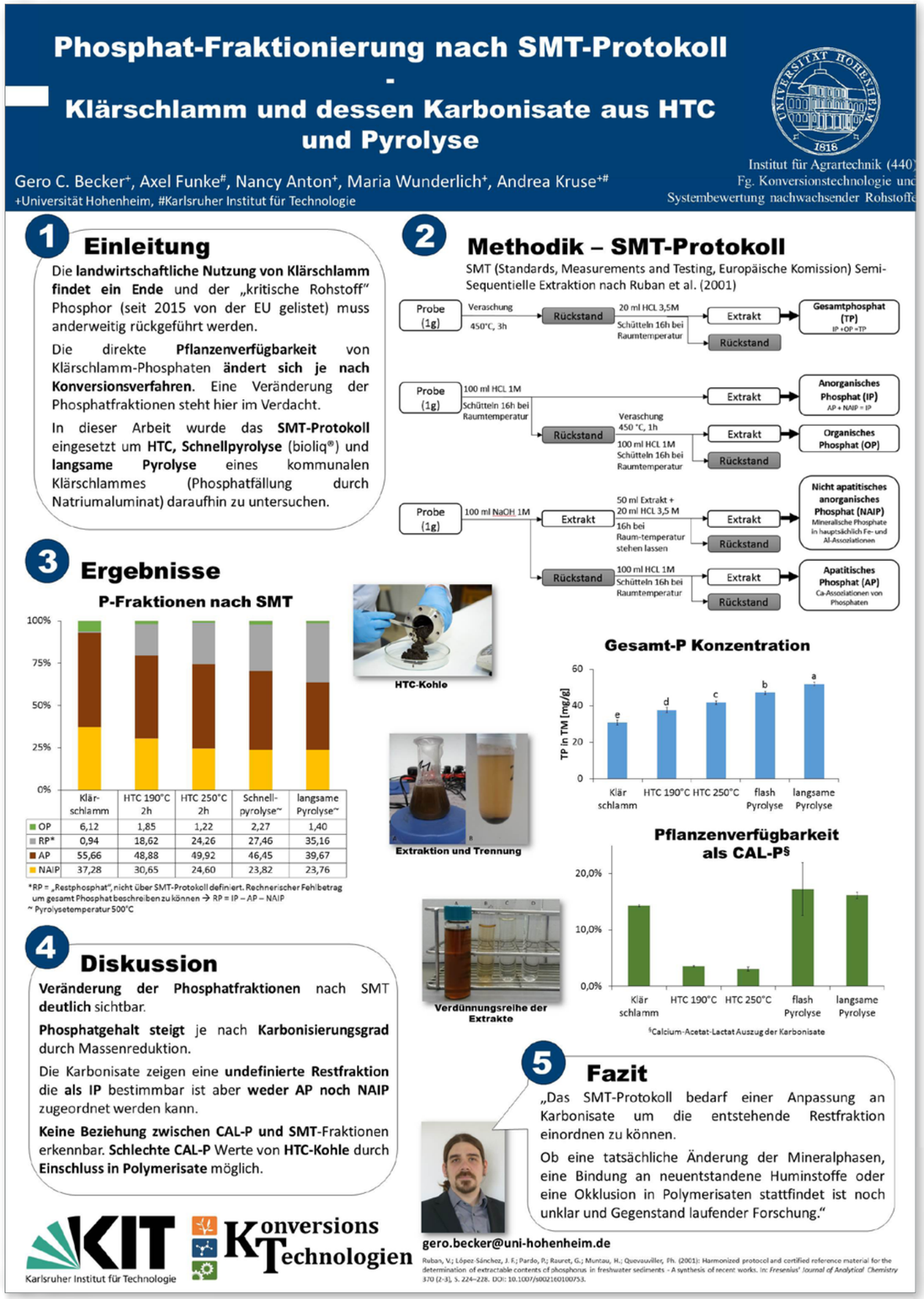
Der Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm ist bald auch in Deutschland beschlossene Sache. Der kritische Rohstoff Phosphor ist in Klärschlamm (gebunden als Phosphat) jedoch so konzentriert vorhanden, dass eine Rückgewinnung Pflicht wird.

Die Entwicklung effizienter Verfahren steht dabei schon seit geraumer Zeit im Fokus der aktuellen Forschung im Bereich der hydrothermalen Karbonisierung, was auch zu Verfahren wie AVA-cleanphos geführt hat. Hier wird die verbesserte Abtrennung von Phosphaten nach säure Elution von HTC-Kohlen ausgenutzt. Auch die Pyrolyse von Klärschlamm bietet die Möglichkeit, Phosphate gebunden in Biokohlen in den Boden rückzuführen. Pflanzversuche zeigten eine verbesserte Pflanzenverfügbarkeit der Phosphate ebenso wie die HTC-Kohlen eine verbesserte Säurelöslichkeit zeigten. Eine vollständige Beschreibung der Vorgänge die zu diesen Effekten führen steht aber bis heute aus.

In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen eine einheitliche analytische Methode für die Bestimmung von Phosphat Fraktionen auf verschiedene Klärschlamm Karbonisate anzuwenden. Es wurde das SMT-Protokoll (Standards Measurements and Testing Program of the European Comission) angewendet, dass zwar ursprünglich für die ökologische Bewertung von Süßwasser Sedimenten aufgestellt wurde, seine Anwendbarkeit für Klärschlamm aber schon unter Beweis gestellt hat. Das SMT-Protokoll unterscheidet dabei nach einer teilweisen, sequentiellen Extraktion zwischen organisch gebundem Phosphat (OP), anorganischem Phosphat (IP), sowie der Unterteilung von IP in die beiden Fraktionen apatitisches Phosphat (AP, Calcium-Assoziationen) und nicht apatatisches anorganisches Phosphat (NAIP, hauptsächlich Eisen und Aluminium-Assoziation)

Es konnte gezeigt werden, dass während der Karbonisierung ein Großteil der OP zu IP umgewandelt wird. Die hohen Temperaturen der Karbonisierung erklären dies gut. Es findet jedoch auch eine Änderung in der Mineralphasenzusammensetzung statt. Da die Fraktionen AP und besonders NAIP sehr grobe Einteilungen darstellen ist eine Erklärung hier schwierig. Während die Anteile der anorganischen Fraktionen sich verändern, entsteht eine Fraktion die von der Methodik nicht direkt erfasst werden kann und als „Restphosphat“ bezeichnet werden muss. Diese Fraktion existiert im SMT Protokoll nur rechnerisch da sie den Fehlbetrag der gemessenen Fraktionen im Bezug zum Gesamtphosphat-Gehalt darstellt. Diese Fraktion war beim Ausgangsmaterial <1% während sie im Extremfall (langsame Pyrolyse) ca. 35% Betrug.

Die Anwendung des SMT-Protokolls ist vielversprechend, es berücksichtigt jedoch nicht gänzlich die Adsorption von Phosphaten an Kohle Oberflächen, sowie die mögliche Okklusion von Phosphat in Kohlepartikeln. Eine Weiterentwicklung der Methodik muss auf die Minimierung der unbekannten Rest Phase abzielen, und kann dann wertvolle Informationen liefern die eine Phosphat Rückgewinnung über Karbonisierungs-Verfahren besser steuerbar machen.



Xueli Zhao, Universität Hohenheim

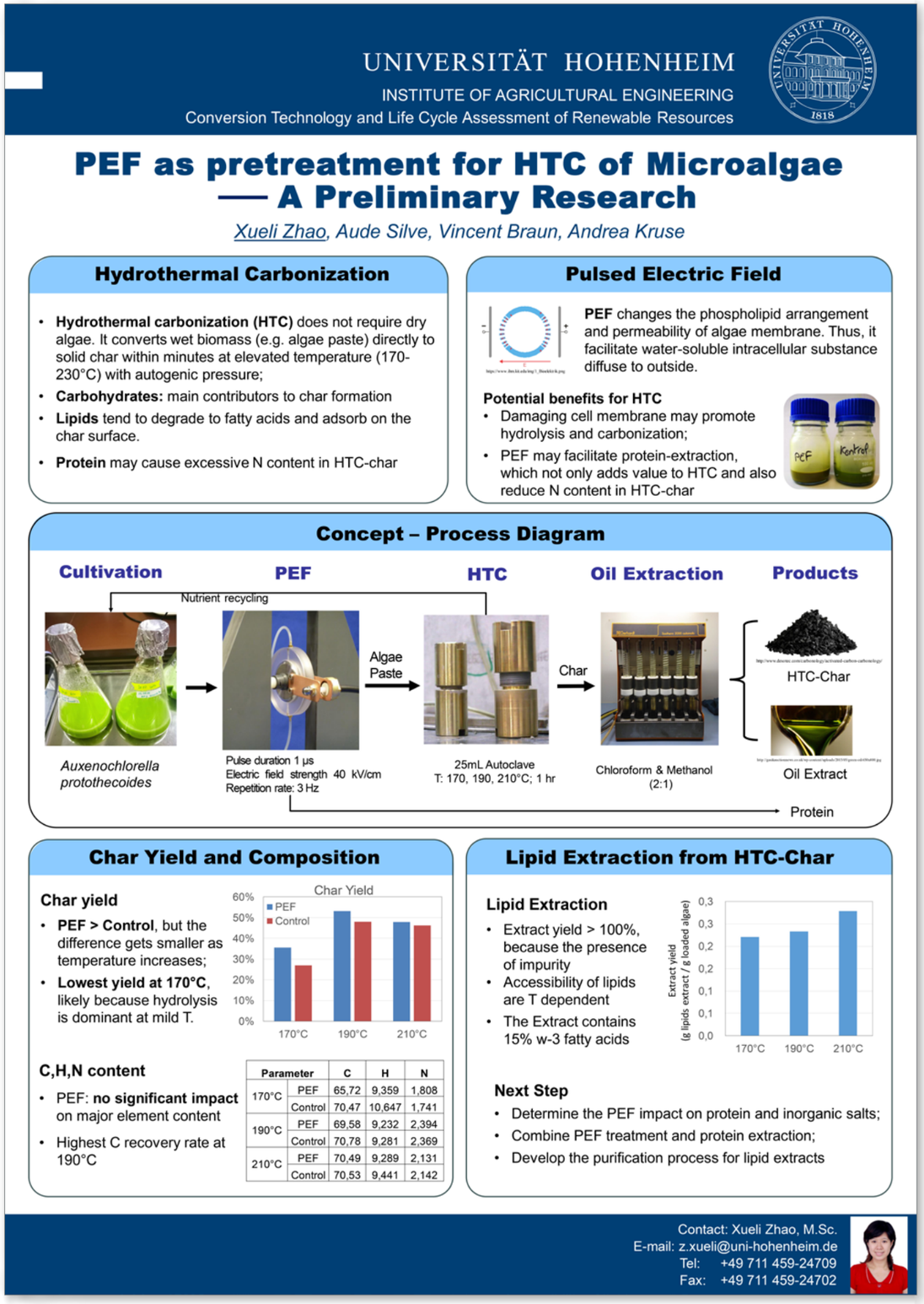
PEF as pretreatment for HTC of Microalgae - A Preliminary Research

Xueli Zhao, Aude Silve, Vincent Braun, Andrea Kruse
Universität Hohenheim
Garbenstraße 9
70599 Stuttgart
Tel.: +49 (0)711 459-247 09
E-Mail: Z.Xueli@uni-hohenheim.de

Die Hydrothermale Karbonisierung (HTC) wandelt unterschiedliche Biomassen bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit von Wasser und selbst generierendem Druck zu Energie angereicherten Kohleprodukten. Die kohlenstoffhaltigen Produkte haben das Potenzial, in funktionellen Kohlenstoff umgewandelt zu werden. Der hohe Wassergehalt der Mikroalgenbiomasse macht sie zu einem vielversprechenden Ausgangsmaterial für den HTC-Prozess. Es wurde nachgewiesen, dass die in den Mikroalgen enthaltenen Lipide nichts zum Prozess der Karbonisierung beitragen. Stattdessen werden sie zu Fettsäuren hydrolysiert und lagern sich während des HTC-Prozesses an der Oberfläche der kohlenstoffhaltigen Produkte an. Infolgedessen können die Fettsäuren mithilfe von organischen Lösungsmitteln auf eine einfache Weise zurückgewonnen werden und gleichzeitig kohlenstoffhaltige Produkte hergestellt werden.

In dieser Studie wurden die drei Mikroalgenarten Nannochloropsis oculata, Chlorella vulgaris und Spirulina platensis untersucht. Es wurden HTC-Versuche mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (170 bis 230 °C) und verschiedenen Verweilzeiten (10 bis 60 min) durchgeführt, um den Einfluss dieser Parameter auf die Ausbeute der Kohle, deren Eigenschaften und Wiedererhalt der Lipide zu bestimmen.

Nach den HTC-Versuchen wurde der totale Lipidgehalt aller Mikroalgen und die daraus hergestellten Kohlen mithilfe der Bligh-Dyer-Methode bestimmt. Die Kohlen, die bei 190 °C hergestellt wurden, hatten den höchsten Lipidgehalt. Interessanterweise ist der Lipidgehalt in allen Kohlen der Mikroalgen zwei- bis dreimal höher als der der Mikroalgen selbst, was darauf hinweist, dass nicht nur Fettsäuren, sondern auch kleine organische Komponenten wiedergewonnen wurden. Deshalb wurde eine GC-MS durchgeführt, um die Zusammensetzung der Extrakte zu bestimmen. Im Vergleich zu den Kohlen, die Lipide enthalten, weisen die Mikroalgenkohlen, denen Lipide extrahiert wurden, signifikant weniger Kohlenstoff und Wasserstoff auf, jedoch enthalten sie mehr Stickstoff und Asche. Um ein besseres Verständnis von der Struktur der Kohle und dem Abbauverhalten der Kohleprodukte zu gewinnen, wurden jeweils für die Kohlen, die Lipide enthalten und denen, den Lipide extrahiert wurden, thermogravimetrische Analysen und Oberflächenstrukturanalysen durchgeführt. Den Ergebnissen zufolge haben die Kohlen, denen Lipide extrahiert wurden, eine relativ hohe Oberfläche und weniger flüchtige Bestandteile.



REFERENTENPROFILE

Bär, Fabian

Technische Universität Darmstadt
Ernst-Berl-Institut
Alarich-Weiss-Straße 8
64287 Darmstadt

Fabian Bär
Tel.: +49 (0)6151 16237 00
E-Mail: h.vogel@tc1.tu-darmstadt.de

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Wichtigste berufliche Stationen:

- 2008 - 2013: Studium der Chemie, TU Darmstadt
- 2013: Promotion AK Prof. Vogel, TU Darmstadt

Aktuelle Position heute:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Doktorand

Statement

Mit der Hydrothermalen Carbonisierung kann Biomasse als nachwachsender Rohstoff zur Energiespeicherung umgewandelt werden. Aufgrund der Komplexität von Biomasse werden forschungsseitig Modellsubstanzen oder Einzelbestandteile verwendet, um die ablaufenden Reaktionen rational zu verstehen. Dieser Beitrag behandelt die Umsetzung von Furfal, als ein Beispiel eines Abbauprodukts von Biomasse während der HTC. Ziel ist es, die Umwandlung von Kohlenhydraten genauer zu beschreiben, damit der Betrieb einer Anlage auf sich ändernde Parameter, wie die Zusammensetzung des Ausgangsstoffes oder Zielproduktes, angepasst werden kann.

Bauer, Franziska [Poster]

ifn Forschungs- und Technologiezentrum GmbH
Dr.-Bergius-Straße 19
06729 Elsteraue

Franziska Bauer
Tel.: +49 (0)3441 53 88 45
E-Mail: forschung@ifz-ftz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
Studium an der Hochschule Merseburg, Fachrichtung Chemie- und Umwelttechnik

Aktuelle Position heute:
Bachelorstudentin (Bachelor of engineering) der ifn FTZ GmbH

Statement

Unsere Untersuchungen belegen die Einsetzbarkeit biogener Reststoffe in hydrothermalen Prozessen. Es ist möglich, Inkohlungsprozesse nachzubilden und hochwertige HTC-Kohlen herzustellen.

Weitere Arbeiten werden sich auf folgende Aspekte konzentrieren:

- Charakterisierung spezifischer Eigenschaften der HTC-Kohlen
- Qualifizierung der wasserlöslichen Reaktionsprodukte
- Herstellung flüssiger Energieträger und deren Raffination auf der Grundlage verfügbarer recyclebarer biogener Reststoffe.

Ziel ist es, einen Beitrag zur Optimierung Stoff- und Energiekreisläufe im Industriepark zu leisten.

Becker, Gero [Poster]

Universität Hohenheim
Garbenstraße 9
70599 Stuttgart

Gero C. Becker
Tel.: +49 (0)711 45 9-2 47 05
E-Mail: gero.becker@uni-hohenheim.de

Aktuelle Position heute:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Universität Hohenheim,
Fachgebiet Konversionstechnologie und Systembewertung nachwachsender Rohstoffe

Statement

Aktueller Forschungsschwerpunkt von Gero Becker ist die Verteilung von Phosphaten während und nach einer hydrothermalen Behandlung von phosphatreichen Reststoffen, sowie die Möglichkeit der Rückgewinnung über gezielte Fällung von düngefähigen Phosphaten wie Magnesium Ammonium Phosphat (Struvit).

Böttger-Hiller, Falko

inca-fiber GmbH
Annaberger Straße 240
09125 Chemnitz

Dr. Falko Böttger-Hiller
Tel.: +49 (0)176 23 25 24 50
E-Mail: Boettger-Hiller@inca-fiber.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 2008: Diplomarbeit „Polymerisierbare Wolframverbindungen“
- 2012: Promotion „Nanostruktierter Kohlenstoff durch Zwillingspolymerisation an Hart-Templaten“
- 2012 - 2013: PostDoc, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik
- 2014 - 2015: Leitender Wissenschaftler, Beckmann-Institut für Technologieentwicklung e.V.
- 2015: Projektleiter, EXIST Forschungstransfer: „inca-fiber Galvanische Metallisierung von Kohlenstofffasern“

Aktuelle Position:
Geschäftsführer der inca-fiber GmbH

Statement

Die Einsatzgebiete für Kohlenstoff sind vielfältig. Ziel muss es immer wieder sein, das bestgeeignete Material der gewünschten Anwendung zuzuführen. Eine Klassifizierung von Kohlenstoff mit dessen mannigfaltigen Erscheinungsformen birgt große Vorteile. Das Erstellen von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen hat sich als probates Mittel für eine zielgerichtete Zuführung neuer Kohlenstoffmaterialien zum geeigneten Anwendungsszenario bewährt.

Brookman, Heiner [Poster]

HAWK Göttingen
Fachgebiet NEUTec
Rudolf-Diesel-Straße 12
37075 Göttingen

Heiner Brookman
Tel.: +49 (0)551 503 22 69
E-Mail: Heiner.Brookman@hawk-hhg.de

Wichtigste berufliche Stationen:
wissenschaftlicher Mitarbeiter bei:
- Universität Osnabrück – mikrobiologische Forschung
- nova-Institut GmbH Hürth – Autor Bereich Nawaros/ Bioenergie
- VAFB e. V. Jena – Bioenergie-Vernetzung und -Beratung
- Labor zur prozessbiologischen Beratung von Biogasanlagen

Aktuelle Position heute:
seit 2013 wissenschaftlicher Mitarbeiter der HAWK Göttingen

Statement

Labor- und Technikumsversuche zeigen, dass die HTC für verschiedene Anwendungsbereiche geeignet sein kann – wie z.B. für die vorgestellte Erhöhung der Transportwürdigkeit von Wirtschaftsdüngern. Eine Hürde ist die Umsetzung in den Praxismaßstab: die Verfahrenstechnik muss entwickelt, umgesetzt und optimiert werden und dabei finanzierbar sein. Entscheidend ist auch der Energiebedarf als wichtiger Kostenfaktor sowie die Verwertung des Prozesswassers, die gesichert sein muss. In öffentlich geförderten Pilotprojekten sollten diese und andere offene Punkte überprüft werden, um die Technik in die Praxisreife zu überführen

Brosowski, André

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

André Brosowski
Tel.: +49 (0)341 243 4-7 18
E-Mail: Andre.Brosowski@dbfz.de

Aktuelle Position heute:
Projektleiter im Bereich Bioenergiesysteme am DBFZ

Statement

Die biogenen Ressourcen sind begrenzt. Machen wir das Beste daraus!

Buttmann, Marc

TerraNova Energy GmbH
Königsberger Straße 100
40231 Düsseldorf

Marc Buttmann
Tel.: +49 (0)211 54 41 30 96
E-Mail: Marc.Buttmann@terranova-energy.com

Wichtigste berufliche Stationen:
- verschiedene leitende Positionen in der Endress + Hauser Gruppe, zuletzt Mitglied der Geschäftsleitung
- Leitung der Krohne Water Solutions GmbH

Aktuelle Position heute:
Gründer und Geschäftsführer der TerraNova Energy GmbH,
in dieser Position seit 2009

Gremientätigkeit:
Vorstand des Bundesverbandes Hydrothermale Carbonisierung (BV-HTC)

Statement

Mit dem TerraNova® Ultra HTC-Verfahren wird die Klärschlammmenge um 80% reduziert und der Faulgasertrag einer Kläranlage um 10% erhöht. Durch die optionale Rückgewinnung des Phosphors aus dem Klärschlamm kann dieser auch weiterhin zur Energieerzeugung mitverbrannt werden. TerraNova Energy hat die weltweit erste kommerzielle HTC Anlage in Jining/China errichtet.

Führer, Christoph

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Dr. Christoph Führner
Tel.:+49 (0)341 235-1878
E-Mail: Christoph.Fuehner@ufz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Ökologie und Ökosystemforschung des Albrecht-von-Haller-Instituts für Pflanzenwissenschaften der Universität Göttingen; Promotion zur bodenbezogenen Vegetationsdifferenzierung nährstoffarmer, kalkreicher Standorte
- Wissenschaftlicher Mitarbeiter der EKO Plant GmbH, Neu-Eichenberg. Leitung der FuE-Arbeiten zur Behandlung kommunaler Klärschlämme in schilfbewachsenen Vererdungsanlagen

Aktuelle Position heute:
- Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Senior Scientist des Departments Umwelt- und Biotechnologisches Zentrum (UBZ) im Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, in dieser Position seit 2009
- Leitung und Koordination des BMEL-Verbundvorhabens CARBOWERT, in dieser Position seit: Oktober 2013
- Fachausschuss Biokohle des ANS (Arbeitskreis für die Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen e. V.)

Statement

Hydrothermale Prozesse werden seit Mitte des 20. Jahrhunderts eingesetzt, um die Biogasausbeute und die mechanische Entwässerbarkeit von Klärschlämmen zu erhöhen. Ungeklärt ist bis heute, ob eine vorgeschaltete Hydrothermale Carbonisierung (HTC) auch einen Nutzen für die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung hat und darüber der Einsatz sog. Sewcharsysteme ökologische und ökonomische Vorteile verspricht. Das Verbundprojekt CARBOWERT behandelt die diesbezüglich relevanten konversions- und verwertungsbezogenen Aspekte. Schadstoffeliminierung, Nährstoffrecycling sowie Kohlenstoffsequestrierung der Böden sind hierbei von besonderer Bedeutung.

Glowacki, Romann

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Romann Glowacki
Tel.: +49 (0)341 2434-464
E-Mail: Romann.Glowacki@dbfz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- Studium der Holzwirtschaft an der Universität Hamburg
- Glunz AG, Rohstoffeinkauf und Zertifizierung (Holzwerkstoffindustrie)

Aktuelle Position heute:
Innovationskoordinator am DBFZ,
in dieser Position seit: 2010

Gremientätigkeit:
Koordination des Themengebietes „Energie“ im BMBF-Spitzencluster „BioEconomy“

Statement

Das Angebot biogener nachwachsender Rohstoffe ist begrenzt. Die steigende Nachfrage aus der Energie-, Holz- und zukünftig auch Chemieindustrie führt zu steigenden Rohstoffpreisen. Ein Lösungsansatz zur Entschärfung dieser Konkurrenzsituation ist die Schaffung intelligenter Koppelproduktionsprozesse. Hier werden in verknüpften Verfahren bio-basierte stoffliche Erzeugnisse zusammen mit Energieträgern hergestellt. Ein ergänzender Weg ist die neuartige Verknüpfung von Stoffströmen in einer Bioökonomie. Konzepte und Verfahren der bio-basierten Wirtschaft bergen ein enormes Innovationspotential. Durch branchenübergreifende Kooperation kann es in den nächsten Jahren gelingen, wegweisende neue Technologiekombinationen und Verfahren in den Markt zu bringen. So können neue Wertschöpfungsketten der Biomasseverarbeitenden Industrie geschaffen und bestehende optimiert werden.

Klemm, Marco

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Dr. Marco Klemm
Tel.: +49 (0)341 2434-537
E-Mail: Marco.Klemm@dbfz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 1999 - 2009: TU Dresden, zuletzt als Arbeitsgruppenleiter “Bioenergietechnik“
- 2004: Promotion an der TU Dresden „Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation“
- aktuell: Vorlesungstätigkeit an der TU Chemnitz und der Universität Leipzig

Aktuelle Position heute:
Arbeitsgruppenleiter im Bereich Bioraffinerien am DBFZ,
in dieser Position seit 2009

Gremientätigkeit:
VDI Arbeitskreis „Erzeugung von Biomassekarbonisaten“ in der Kommission Reinhaltung der Luft

Statement

Hydrothermale Prozesse sind hervorragend geeignet, um zur Koppelproduktion von Energieträgern und stofflichen Erzeugnissen beizutragen. Außerdem stehen reststoffbasierte, feuchte Biomassen in keiner Konkurrenz zu anderen Nutzungsoptionen wie der Nahrungsmittelproduktion und tragen somit zu einer hohen sozialen Akzeptanz dieses ressourcenschonenden Bioenergieträgers bei.

Köchermann, Jakob

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Jakob Köchermann
Tel.: +49 (0)341 2434-359
E-Mail: Jakob.Koechermann@dbfz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- Studium Chemieingenieurwesen am KIT und an der TU Dresden
- Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Bioraffinerien am DBFZ

Aktuelle Position:
Doktorand am DBFZ

Statement

Mit der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) ist es möglich biogene Reststoffe gleichzeitig in hochwertige Brennstoffe und Basischemikalien umzuwandeln. Die Kohlequalität und Chemikalienausbeute hängt dabei von den Prozessbedingungen, der Verfahrensweise als auch von der eingesetzten Biomasse ab. Für die Entwicklung eines integrierten Prozesses zur simultanen Brennstoff- und Chemikalienerzeugung müssen daher alle Einflussfaktoren berücksichtigt werden.

Kröger, Michael

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Michael Kröger
Tel.: +49 (0)341 2434-432
E-Mail: Michael.Kroeger@dbfz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 1998 - 2003: Software- and System Engineer bei Siemens
- 2003 - 2007: Studium Energie- und Umwelttechnik an der HTWK Leipzig
- 2010 - 2012: Studium Maschinenbau an der HTWK Leipzig
- Seit 2008 wissenschaftlicher Mitarbeiter am DBFZ

Aktuelle Position:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Bioraffinerien am DBFZ,
in dieser Position seit 2008

Gremientätigkeit:
Mitarbeit in CEN/BT/WG 218 (Standardisierung "Algen")

Statement

Hydrothermale Prozesse bieten die Möglichkeit, Biomassen zu verwenden, die aufgrund ihrer Konsistenz bisher wenig Beachtung gefunden haben. Je nach genutztem Inputmaterial und verwendeter Prozessparameter sind unterschiedlichste Produkte möglich.

Kremling, Michael

Technische Universität München
Lehrstuhl für Energiesysteme
Boltzmannstraße 15
85748 Garching

Michael Kremling
Tel.: +49 (0)89 289-16275
E-Mail: Michael.Kremling@tum.de

Lehrstuhl für Energiesysteme

Wichtigste berufliche Stationen:
- 2004 - 2007: Duales Studium Maschinenbau
- 2007 - 2009: Entwicklungsingenieur Wärmerückgewinnung
- 2009 - 2011: Masterstudium Energy Science & Technology

Aktuelle Position:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energiesysteme der TU München,
in dieser Position seit 2012

Statement

Am Lehrstuhl für Energiesysteme der TU München wird im Rahmen von zwei Projekten die energetische Nutzung von hydrothermal karbonisierten Biomassen untersucht. Eine Nachwuchsgruppe beschäftigt sich mit der Optimierung der HTC-Prozessparameter für die Vergasung und der Flugstromvergasung der HTC-Kohlen mit O2. Für das qualitativ hochwertige Produktgas stehen die verschiedensten Nutzungsmöglichkeiten zur Auswahl. Im FLUHKE Projekt wird dagegen die Flugstromvergasung von industriellen HTC-Kohlen mit Luft untersucht. Ziel ist eine direkte motorische Nutzung des Produktgases.

Kuhles, Alfons

GRENOL GmbH
Artzbergweg 6
40882 Ratingen

Alfons Kuhles
Tel.: +49 (0)2104 214 51 53
E-Mail: Alfons.Kuhles@grenol.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 1980 - 1985: Agrarstudium Weihenstephan
- Seit 1988: Selbstständiger Landwirt
- Seit 2008: Geschäftsführer der GRENOL Gruppe
- 2012: Gewinner des Kyocera-Umweltpreises mit der GRENOL Gruppe
- 2012: Erster HTC-Reaktor im Konti-Verfahren mit 1 Tonne Biomasseinput/Tag
- 2014: Erster HTC-Reaktor im Konti-Verfahren mit 10 Tonnen Biomasseinput/Tag

Aktuelle Position:
Geschäftsführer der GRENOL GmbH

Gremientätigkeit:
Seit 2013 Vorstandsmitglied für Öffentlichkeitsarbeit im Bundesverband Hydrothermale Carbonisierung (BV-HTC)

Statement

HTC im kontinuierlichen Verfahren ist zur Marktreife entwickelt und kann global an jedem geeigneten Standort wirtschaftlich betrieben werden. Dies ergibt sich aus den Erfahrungen im mehrjährigen Dauerbetrieb des HTC-Konti-Reaktors am Standort Kalkar.

Der Fokus der GRENOL GmbH ist die Planung, Konzeption und (im Netzwerkverbund) Umsetzung von HTC-Anlagen im industriellen Maßstab, mit einem oder mehreren HTC-Basismodulen, mit dem patentierten Konti-Verfahren, unter Einbeziehung der Anlagenperipherie, d.h. sämtlicher Schritte des Karbonisierungsprozesses, Verwertung des HTC-Prozesswassers und energetische Verwertung der HTC-Kohleprodukte.

Lieske, Antje

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung IAP
Geiselbergstraße 69
14476 Potsdam

Dr. Antje Lieske
Tel.: +49 (0)331 568 13 29
E-Mail: Antje.Lieske@iap.fraunhofer.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- Studium Synthesechemie Humbold-Universität Berlin
- Promotion TU Berlin zu polymeren Tensiden
- Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer-IAP, (zunächst Prozessentwicklung Heterophasenpolymerisationen,
- seit 2005 zusätzlicher Forschungsschwerpunkt Polymere aus NaWaRo)

Aktuelle Position:
Abteilungsleiterin Polymersynthese

Statement

Forschungsschwerpunkt: Materialentwicklung und -optimierung von (Bio) Kunststoffen und Prozessentwicklung für Polymersynthesen

Müller-Langer, Franziska

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Dr. Franziska Müller-Langer
Tel.: +49 (0)341 2434-423
E-Mail: Franziska.Mueller-Langer@dbfz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- Studium Maschinenbau mit Schwerpunkt Energietechnik an der TU Bergakademie Freiberg, Promotion an der TU Hamburg (Thema Biokraftstoffe); tätig u.a. bei Siemens AG und Aristoteles Universität Thessaloniki
- Projektleiterin und später Arbeitsgruppenleiterin am Institut für Energetik und Umwelt gemeinnützige GmbH
- Seit 2008 Leiterin des Geschäftsbereichs Bioraffinerien mit dem Forschungsschwerpunkt Verfahren für chemische Bioenergieträger und Kraftstoffe

Aktuelle Position:
Bereichsleiterin Bioraffinerien, in dieser Position seit 2008

Gremientätigkeit (Auswahl):
Beiratsmitglied Förderkreis Abgasnachbehandlungstechnologien für Dieselmotoren e.V. (FAD e.V.);
Wissenschaftlicher Beirat (Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim ATB, APECS e.V.);
Independent Scientific Advisory Board (BioFuelNet Canada Inc.)

Statement

Wichtige Bausteine für die Umsetzung der Ziele der Bioökonomiestrategie sind die Erforschung und Entwicklung innovativer Technologieansätze für möglichst flexibel arbeitende, hocheffiziente und nachhaltige Bioraffinerie-konzepte. Ein zukunftsträchtiger Bestandteil mit Blick auf die nachhaltige Verwertung von insbesondere biogenen Rest- und Abfallstoffen sind hydro-thermale Verfahren.

Multhaupt, Hendrik [Poster]

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11
26129 Oldenburg

Hendrik Multhaupt
Tel.: +49 (0)441 798-3727
E-Mail: Hendrik.Multhaupt@uni-oldenburg.de

Aktuelle Position:
Doktorand

Statement

Forschungsschwerpunkte: Carbonisierung, Aktivierung, Katalyse, Salz-Wasser-Gemische, Biomasse

Nelles, Michael

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Prof. Dr. Michael Nelles
Tel.: +49 (0)341 2434-112
E-Mail: Michael.Nelles@dbfz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- Promotion zum Dr. mont., Fachbereich Industrieller Umweltschutz (Universität Leoben/Österreich)
- Professor und Leiter des Fachbereichs Technischer Umweltschutz (Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst Hildesheim/Holzminden/Göttingen; Fakultät Ressourcenmanagement, Göttingen)

Aktuelle Position heute:
Wissenschaftlicher Geschäftsführer des DBFZ, in dieser Position seit 2012
Professor, Inhaber des Lehrstuhls für Abfall- und Stoffstromwirtschaft an der Universität Rostock, in dieser Position seit 2006

Gremientätigkeit (Auswahl):
- Gastprofessuren in China, u.a. am Institut für Erneuerbare Energien an der Petroleum Universität Peking
- Mitglied im Vorstand Bioeconomy e.V., BMBF-Exzellenz-Cluster Bioökonomie, Leuna,
- Mitglied der Leitungsgruppe Forschung des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL)

Statement

Biogene Rest- und Abfallstoffe spielen auf dem Weg zu einer Bioökonomie und zum Ausbau der Energie aus Biomasse eine wesentliche Rolle. Hydrothermale Prozesse bieten neue Möglichkeiten für die Nutzung dieser Ausgangssubstanzen und eröffnen Wege zu neuen Produkten aus Biomasse. Deshalb ist die weitere Arbeit an der Erforschung und Entwicklung dieser Prozesse von großer Bedeutung für das DBFZ.

Pufky-Heinrich, Daniela

Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP
Am Haupttor (Tor 12, Bau 1251)
06237 Leuna

Dr. Daniela Pufky-Heinrich
Tel.: +49 (0)3461 43-9103
E-Mail: Daniela.Pufky-Heinrich@cbp.fraunhofer.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 1996 - 2002: Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena und der University of Northumbria at Newcastle upon Tyne, Großbritannien
- 2002 - 2005: Dissertation im Fachbereich Technische Chemie an der Ruprecht Karls Universität Heidelberg in Zusammenarbeit mit dem Karlsruhe Institute of Technology (KIT) zum Thema "Kupfervermittelte oxidative Heterocyclisierungen“
- 2006 - 2008: Post-Doc an der Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie
- 2008 - 2011: Wissenschaftlerin und Projektleiterin am Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB in Stuttgart

Aktuelle Position:
- Seit 2011: Leiterin der Arbeitsgruppe Chemische Verfahren am Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP in Leuna, stellvertretende Zentrumsleiterin

Statement

Reißmann, Daniel

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau

Daniel Reißmann
Tel.: +49 (0)340 21 03 26 99
E-Mail: Daniel.Reissmann@uba.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 2007 - 2013: Studium der Wirtschaftswissenschaften und des Nachhaltigkeitsmanagement, Universität Leipzig und Karl-Franzens Universität Graz
- 2013 - 2015: Clustermanager Cluster Energie- und Umwelttechnik, Stadt Leipzig
- seit 2013: Projektmitarbeiter am Leibniz-Institut für ökologische Raumentwicklung (IÖR), Dresden
- seit 2016: Externer Doktorand am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) und der Universität Leipzig
- seit 2016: Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau

Aktuelle Position:
- Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Umweltbundesamt
- Externer Doktorand am UFZ/Universität Leipzig
- Projektmitarbeiter am IÖR

Statement

Seit 2015 wird am Umweltbundesamt auf Initiative der Hausleitung eine übergreifende und interdisziplinäre Arbeitsgruppe zum Themengebiet "Urbaner Umweltschutz" aufgebaut. Ziel ist es, eine Forschungs- und Beratungsagenda für das UBA bzw. das gesamte Umweltressort zu erstellen, welche besonders umweltschutzrelevante Themen im urbanen Kontext identifizieren soll, die möglichst interdisziplinär und ganzheitlich bearbeitet werden müssen und die Beteiligung einer Vielzahl unterschiedlicher Fachdisziplinen erfordern. Ich forsche im Rahmen dieser AG schwerpunktmäßig zum Themenbereich "Urbane Stoffströme/urbaner Metabolismus" und bin Teil des Koordinationsteams.

Rößiger, Björn [Poster]

Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP
Am Haupttor (Tor 12, Bau 1251)
06237 Leuna

Björn Rößiger
Tel.: +49 (0)3461 43-91 87
E-Mail: Bjoern.Roessiger@igb.fraunhofer.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 2012 - 2015: Hochschule Merseburg, Studiengang Chemie- und Umweltingenieurwesen, Studienrichtung Chemische Verfahrenstechnik, Abschluss M.Eng.
- 2009 - 2012: Berufsakademie Riesa, Studiengang Labor- und Verfahrenstechnik, Studienrichtng Umwelttechnik, Abschluss B. Sc.

Aktuelle Position:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Arbeitsgruppe Chemische Verfahren,
in dieser Position seit:2016

Statement

Lignin besitzt durch seine aromatische Grundstruktur ein enormes Potential als nachhaltiger Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Durch eine hydrothermale Umsetzung können verschiedene Fraktionen aromatischer Produkte erhalten werden, die teilweise direkt als Rohstoffe, z.B. für Phenol-Formaldehyde-Harze verwendet, oder zu aromatischen Plattformchemikalien umgewandelt werden können. Die stoffliche Nutzung erfordert jedoch weiterhin eine intensive Forschung, um ökonomische Verfahren mit hohem Wirkungsgrad zu entwickeln und dadurch die industrielle Umsetzung vorzubereiten.

Ulbrich, Markus

Technische Universität München
Lehrstuhl für Energiesysteme
Boltzmannstraße 15
85748 Garching

Markus Ulbrich
Tel.: +49 (0)89 289-1 62 75
E-Mail: Markus.Ulbrich@tum.de

Lehrstuhl für Energiesysteme

Wichtigste berufliche Stationen:
- 2007 - 2012: Studium Chemieingenieurswesen an der TU München

Aktuelle Position:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Energiesysteme,
in dieser Position seit 2012

Statement

Am Lehrstuhl für Energiesysteme der TU München wird im Rahmen von zwei Projekten die energetische Nutzung von hydrothermal karbonisierten Biomassen untersucht. Eine Nachwuchsgruppe beschäftigt sich mit der Optimierung der HTC-Prozessparameter für die Vergasung und der Flugstromvergasung der HTC-Kohlen mit O2. Für das qualitativ hochwertige Produktgas stehen die verschiedensten Nutzungsmöglichkeiten zur Auswahl. Im FLUHKE Projekt wird dagegen die Flugstromvergasung von industriellen HTC-Kohlen mit Luft untersucht. Ziel ist eine direkte motorische Nutzung des Produktgases.

Unkelbach, Gerd

Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP
Am Haupttor (Tor 12, Bau 1251)
06237 Leuna

Gerd Unkelbach
Tel.: +49 (0)3461 43-91 00
E-Mail: Gerd.Unkelbach@cbp.fraunhofer.de

Fraunhofer CBP

Wichtigste berufliche Stationen:
- 2000 - 2004: Chemiestudium an der Fachhochschule Bonn-Rhein-Sieg.
- Diplomarbeit am Fraunhofer Institut für chemische Technologie (ICT)
- Ab 2005: Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Abteilung Umwelt-Engineering am ICT
- Seit Mitte 2008: Leitung der Arbeitsgruppe Reaktions- und Trenntechnik

Aktuelle Position:
Leitung des Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP,
in dieser Position seit 2012

Gremientätigkeit:
Mitglied versch. Arbeitskreise bei Dechema und ProcessNet, Mitglied der American Chemical

Statement

Wagner, Michael [Poster]

Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG
Zwenkauer Straße 159
04420 Markranstädt

Michael Wagner
Tel.: +49 (0)34205 755-0
E-Mail: Wagner@foedisch.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 2001 - 2005: Studium Mechatronik Fachhochschule Merseburg | Abschluss: Diplom-Ingenieur (FH) Mechatronik, Thema der Diplomarbeit: Entwicklung eines kontinuierlichen Feuchtemessgerätes auf Grundlage der Variation der elektrischen Leistung eines Peltiergaskühlers
- 2005 - 2011: Entwicklungsingenieur, Dr. Födisch Umweltmesstechnik Abteilung F&E

Aktuelle Position:
Produktingenieur Kaltgasanalyse, Dr. Födisch Umweltmesstechnik Abteilung Gasanalytik,
in dieser Position seit 2011

Gremientätigkeit:
Mitglied Sachverständigenausschusses „Amalganabscheider“, Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt);
Co-Autor „Gasmesstechnik in Theorie und Praxis“, Prof. Wiegleb, Springer Verlag Kapitel 17.2 Geruchserkennung in Brauereien mittels elektronischer Nase

Statement

Weiner, Barbara [Poster]

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

Dr. Barbara Weiner
Tel.: +49 (0)341 235-1573
E-Mail: Barbara.Weiner@ufz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- Postdoc, Environmental Chemistry, University of Toronto, Kanada
- Promotion, Chemie, University of Groningen, Niederlande
- Studium der Chemie, Universität Freiburg

Aktuelle Position:
Wissenschaftliche Mitarbeiterin am UFZ, in dieser Position seit 2009

Statement

Die Kombination von HTC und Nassoxidation stellt ein nützliches Konzept zur Behandlung von Biomasseabfallströmen dar: Eine Vielzahl organischer Schadstoffe wird zerstört, der chemische Sauerstoffbedarf und der gelöste organische Kohlenstoffgehalt der Prozesswässer wird erniedrigt, und durch die exotherme Oxidation wird Wärme freigesetzt, die dem HTC Prozess prozessintern zugeführt werden kann.

Wirth, Benjamin [Poster / Vortrag]

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Benjamin Wirth
Tel.: +49 (0)341 2434-449
E-Mail: benjamin.wirth@dbfz.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- Studium der Physikalischen Ingenieurwissenschaften TU Berlin
- Doktorand Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.

Aktuelle Position:
Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Bioraffinerien am DBFZ

Statement

HTC-Prozesswässer sind immer mehr als Wertstoff zu verstehen. Die hohe Belastung mit organischen Verbindungen macht eine Aufreinigung unabdingbar auch wenn Teile der Prozesswässer im Prozess rezirkuliert werden können. Da die Gewinnung von Basischemikalien erst ab gewissen Konzentrationen ökonomisch sinnvoll ist, ist eine Aufreinigung mit Hilfe von anaeroben Verfahren durch die Produktion von Biogas/Methan eine durchaus lohnenswerte und relativ einfache Alternative. Der Erfolg erster Versuchsreihen spricht zudem für diesen Ansatz.

Zhao, Xueli [Poster]

Universität Hohenheim
Garbenstraße 9
70599 Stuttgart

Xueli Zhao
Tel.: +49 (0)711 4592-4709
E-Mail: Z.Xueli@uni-hohenheim.de

Wichtigste berufliche Stationen:
- 2013 - 2014: Wissenschaftliche Hilfskraft, Institut Agrartechnik, Universität Hohenheim; Thema: Hydrothermal Kabonisierung

Aktuelle Position:
Doktorandin im Institut Agrartechnik, Universität Hohenheim. Forschungsprojekt: Hydrothermale Karbonisierung von Mikroalgen, in dieser Position seit 2014

Statement

Mein Forschungsprojekt lautet „HTC von Mikroalgen“. Die Ergebnisse des ersten Jahres sind im (englischsprachigen) Poster zusammengefasst. Der Schwerpunkt liegt auf der HTC zweier Mikroalgenarten (Nannochloropsis oculata und Chlorella Vulgaris) und der Wiedergewinnung von Lipiden aus der hydrothermal hergestellten Kohle. Während der HTC werden Lipide zu Fettsäuren zerlegt und zurückgewonnen, indem organische Lösungsmittel verwendet wurden. Allgemein ist die HTC eine gute Vorbehandlungsmethode für die Lipidextraktion aus Algen. Die Mikroalgen werden somit leichter aufgerissen und dehydratisiert, während gleichzeitig energiereiche Kohle hergestellt wird.

ANHANG

Veranstalter

Veranstalter der HTP-Fachtagung ist die DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH.

Unser Auftrag

Das DBFZ wurde 2008 durch das ehemalige Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) mit dem Ziel gegründet, eine zentrale Forschungseinrichtung für alle relevanten Forschungsfelder der Bioenergie einzurichten und die Ergebnisse der sehr vielschichtigen deutschen Forschungslandschaft in diesem Sektor zu vernetzen. Der wissenschaftliche Auftrag des DBFZ ist es, die effiziente Integration von Biomasse als eine wertvolle Ressource für eine nachhaltige Energiebereitstellung wissenschaftlich im Rahmen angewandter Forschung umfassend zu unterstützen. Dieser Auftrag umfasst technische, ökologische, ökonomische, soziale sowie energiewirtschaftliche Aspekte entlang der gesamten Prozesskette (von der Produktion über die Bereitstellung bis zur Nutzung). Die Entwicklung neuer Prozesse, Verfahren und Konzepte wird durch das DBFZ in enger Zusammenarbeit mit industriellen Partnern begleitet und unterstützt. Gleichzeitig erfolgt eine enge Vernetzung mit der öffentlichen deutschen Forschung im Agrar-, Forst- und Umweltbereich wie auch mit den europäischen und internationalen Institutionen. Gestützt auf diesen breiten Forschungshintergrund soll das DBFZ darüber hinaus wissenschaftlich fundierte Entscheidungshilfen für die Politik erarbeiten.

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel. +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133
info@dbfz.de

Teilnehmerliste

Teilnehmerliste

Nr.	Titel	Name	Vorname	Institution
1.		Anton	Nancy	Helmholtz Zentrum für Umweltforschung - UFZ
2.		Bär	Fabian	TU Darmstadt
3.		Bartsch	Henry	Institut für Holztechnologie Dresden gGmbH
4.		Bauer	Franziska	ifn FTZ GmbH
5.	Prof. Dr. Dr	Becker	Gero	Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
6.		Bernstein	Irena	CLEANTECH Initiative Ostdeutschland/RKW Sachsen GmBH
7.	Dr.	Böttger-Hiller	Falko	inca-fiber TU Chemnitz
8.	Dr.	Breulmann	Marc	Helmholtz Zentrum für Umweltforschung - UFZ
9.		Brosowski	André	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
10.		Buttmann	Marc	TerraNova Energy GmbH
11.		Clemens	Andreas	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
12.	Dr.	Fühner	Christoph	Helmholtz Zentrum für Umweltforschung - UFZ
13.		Gievers	Fabian	HAWK
14.		Glowacki	Roman	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
15.	Dr.	Görsch	Kati	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
16.		Hadulla	Adam	Environmental Process Engineer
17.		Hartmann-Schüler	Martin	Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
18.	Dr.	Hommel	Rolf	ifn FTZ GmbH
19.	Dr.	Jänisch	Thorsten	Fraunhofer ICT
20.	Dr.	Klee	Ulrich	Martin-Luther Universität Halle
21.	Dr.	Klemm	Marco	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
22.		Klemm	Diana	BECKMANN-INSTITUT für Technologieentwicklung e.V.
23.		Köchermann	Jakob	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
24.		Kremling	Michael	TU München
25.		Kröger	Michael	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
26.	Dr.	Krzack	Steffen	TU Bergakademie Freiberg
27.		Kuhles	Alfons	Grenol GmbH
28.		Lehnig	Marcus	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
29.		Letalik	Christian	C.A.R.M.E.N. e.V.
30.	Dr.	Libra	Judy	Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V.
31.	Dr.	Lieske	Antje	Fraunhofer IAP
32.	Dr.	Müller-Langer	Franziska	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
33.		Multhaupt	Hendrik	Carl von Ossietzky University Oldenburg
34.		Podschun	Jacob	SunCoal Industries GmbH
35.	Dr.	Pufky-Heinrich	Daniela	Fraunhofer-Zentrum für Chemisch Biotechnologische Prozesse CBP
36.		Reissmann	Daniel	Umweltbundesamt
37.		Rößiger	Björn	Fraunhofer-Zentrum für Chemisch Biotechnologische Prozesse CBP
38.		Schindler	Anett	LAV Markranstädt GmbH
39.	Dr.	Schneider	Jens	DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
40.		Serfass	Klaus	Bundesverband Hydrothermale Carbonisierung e.V.
41.		Siemon	Dominik	SunCoal Industries GmbH
42.		Teitge	Stefan	Universität Rostock
43.	Dr.	Tschentscher	Roman	SINTEF Materials & Chemistry
44.		Ulbrich	Markus	TU München
45.		Unkelbach	Gerd	Fraunhofer CBP / BioEconomy e.V.
46.		Wagner	Michael	Dr. Födisch Umweltmesstechnik AG
47.	Prof.	Wark	MIchael	Carl von Ossietzky University Oldenburg
48.		Weißbach	Gunter	Hochschule Magdeburg-Stendal
49.		Werner	Maja	ATB
50.		Wilhelm	Steffen	Sigmar Mothes Hochdrucktechnik GmbH
51.	Dr.	Winkler	Michael	Mineralölwirtschaftsverband e.V.
52.		Winter	Johannes	WinRo Energy GmbH
53.		Wirth	Peter	Kommunale Wasserwerke Leipzig GmbH
54.		Wirth	Benjamin	ATB / DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
55.		Wollmerstädt	Hendrik	TU Bergakademie Freiberg
56.		Wustlich	Felix	TH Köln
57.		Zhao	Xueli	Universität Hohenheim

Veranstalter:

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Telefon: +49 (0)341 2434-112
Telefax: +49 (0)341 2434-133
E-Mail: info@dbfz.de
www.dbfz.de

www.htp-inno.de

Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Gefördert durch:

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages