# Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH



Tagungsreader (1997)

# 3. HTP-Fachforum

Biobasierte hydrothermale Prozesse – Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung



2

#### **IMPRESSUM**

#### Herausgeber:

 ${\tt DBFZ\ Deutsches\ Biomasse for schungszentrum\ gemeinn\"utzige\ GmbH}$ 

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 Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

### Geschäftsführung:

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

### DBFZ Tagungsreader, Nr. 9

3. HTP-Fachforum Biobasierte hydrothermale Prozesse – Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung

am 12.-13. September 2017 Leipzig: DBFZ, 2017 ISSN: 2199-9856 (online) ISBN: 978-3-946629-23-8

Datum der Veröffentlichung: 06. Dezember 2017

**Bilder:** DBFZ (Paul Trainer), Jan Gutzeit. Die Rechte für Abbildungen im Rahmen von Abstracts und Präsentationen liegen beim Referenten. **Gestaltung:** Stefanie Bader / **DTP:** Paul Trainer

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

**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

# 3. HTP-Fachforum

# Biobasierte hydrothermale Prozesse – Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung

12.-13. September 2017 | Leipzig: DBFZ, 2017

3. HTP-Fachforum

# Inhaltsverzeichnis

Grußwort der Veranstalter8
PLENUM
Prof. Dr. mont. Michael Nelles, DBFZ  Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfall- bzw. Kreislaufwirtschaft
Prof. Dr. Herbert Vogel, TU Darmstadt  Chemie in nah- und überkritischem Wasser (SCW) – Grenzen und Perspektiven
Dr. Jörg Rothermel, Verband der Chemischen Industrie e.V.  Role of Bioeconomy and Biobased Raw Materials in the Raw Material Strategy of the Chemical Industry
Prof. Dr. Nicolaus Dahmen, Karlsruher Institut für Technologie Internationale Trends der direkten thermochemischen Biomasseverflüssigung
SESSION INTERNATIONALES
Dr. Mark Wright, Iowa State University  Partial deoxygenation of lobiolly pine bio-oils from a continous pilot-scale HTL process
Dr. Bushra Al-Duri, University of Birmingham  Clear Water and High Grade Energy from Hazardous Waste by Supercritical Water:  From Fundamentals to Applications
Dr. Patrick Biller, Aarhus University Denmark  Overview and results of the hydrothermal liquefaction facilities at Aarhus University
PhD Judit Sandquist, SINTEF Energi Activities in Hydrothermal Liquefaction and Carbonization in Norway
Monika Bosilj, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme  Hydrothermal Carbons in the Context of Herogeneous Catalysis
SESSION WISSENSCHAFT
Alexander Zurbel, TU Bergakademie Freiberg  Hydrothermale Depolymerisation von Lignin zur selektiven Gewinnung phenolischer Species
Dr. Ursel Hornung, Karlsruher Institut für Technologie  Grenzen der hydrothermalen Verflüssigung
Tim Woriescheck, Carl von Osietzky Universität Oldenburg  HTC-Prozesswasseranalyse von Rinder- und Schweinegüllen
Dr. Thorsten Jänisch, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie  Catalytic Oxidation of HTC-Waste water in Super Critical H <sub>2</sub> 0
Hendrik Multhaupt, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  Hydrothermale Carbonisierung in Gegenwart von Additiven mit dem Ziel  der Oberflächenmodifikation

### **SESSION WIRTSCHAFT**

Erkan Yalcin, TerraNova Energy GmbH  Phosphorrückgewinnung mit dem TerraNova® Ultra Verfahren
Stepan Kusche, AVA Green Chemistry Development  Behandlung kommunaler/industrieller Abwässer/Abfälle mittels HTC-Prozess
Dr. Daniela Pufky-Heinrich, Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse  Verfahren zur Isolierung und Aufreinigung von Chemikalien aus hydrothermal  behandelten Prozesswässern
Andreas Clemens, DBFZ Ökologische und ökonomische Bewertung der HTC von Klärschlamm für die energetische und landwirtschaftliche Nutzung
Jakob Köchermann, DBFZ <b>Hydrothermale Behandlung von Organosolv-Hemicellulose zur Gewinnung von Furfural</b>
Hendrik Etzold, DBFZ/Arne Gröngröft, DBFZ <b>Zukunftserwartungen von HTP – Auswertung der Umfrage</b>
POSTERPRÄSENTATIONEN  Christian Bartsch, Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse  Revalorization of the volatile fraction from the superheated steam torrefaction  of indigenous biomass into platform chemicals
Jorge De Vivo, Universidad de la República  Hydrochar from water hyacinth obtained in Myanmar's Inle Lake
Adam Hadulla, Technische Hochschule Köln  HTC-Anlage :metabolon
Dr. Ursel Hornung, Karlsruhe Institut für Technologie  Grenzen der Hydrothermalen Verflüssigung
Alexander Zurbel, Institut für Technische Chemie, TU Bergakademie Freiberg  Hydrothermale Depolymerisation von Lignin zur Gewinnung aromatischer Grundstoffchemikalien 298
Dr. Thomas Kohl, Aalto University  Non-catalytic hydrothermal liquefaction for CHP and fuel production –  Preliminary techno-economic assessment
Benjamin Wirth, DBFZ  Hydrothermale Behandlung von Aufzuchtresten der Insektenproduktion und ganzen Larven –  Identifikation von Trends und Korrelationen mittels statistischer Versuchsplanung
Dr. Carsten Zetzl, Technische Universität Hamburg  Seqeuntielle Auftrennung und Vollständige Verwertung lignozellulosehaltiger  Biomasse im Hochdruck-Festbett 304

Jakob Köchermann/Dr. Marco Klemm, DBFZ Hydrothermal Carbonization: Influence of Process Water Recicurlation on Hydrochars	
and Liquid Phase	306
Roy Nitzsche/Arne Gröngröft/Matthias Kraume, DBFZ/TU Berlin	
Flux and fouling characteristics of ultrafiltration membranes during separation and	207
purification of beech wood hydrolysates from organosolv pulping	307
DrIng. Franziska Müller-Langer, DBFZ Forschungsschwerpunkt "Verfahren für chemische Bioenergieträger und Kraftstoffe"	308
. orosiangesemer, pamie "consumon na encomo encomo encomo granda manacione minim	
REFERENTENPROFILE	
Dr. Al-Duri, Bushra	311
Bartsch, Christian	311
Dr. Biller, Patrick	312
Bosilij, Monika	312
Clemens, Andreas	313
Prof. Dr. Dahmen, Nicolaus	313
De Vivo, Jorge	314
Etzold, Hendrik	314
Gröngröft, Arne	315
Hadulla, Adam	315
Dr. Hornung, Ursel	316
Dr. Jänisch, Torsten	316
Dr. Klemm, Marco	317
Köchermann, Jakob	317
Dr. Kohl, Thomas	318
Kusche, Stepan	318
Dr. Müller-Langer, Franziska	319
Multhaupt, Hendrik	319
Prof. Dr. Nelles, Michael	320
Nitzsche, Roy	320
Dr. Pufky-Heinrich, Daniela	321
Dr. Rothermel, Jörg	321
PhD Sandquist, Judit	322
Prof. Dr. Vogel, Herbert	322
Wirth, Benjamin	323
Woriescheck, Tim	323
Dr. Wright, Mark	324
Yalcin, Erkan	324

Teilnehmerliste	328
Veranstalter	327
ANHANG	
Zurbel, Alexander	325
Dr. Zetzl, Carsten	325













Weitere Fotos unter: https://www.flickr.com/photos/139453872@N08/albums

8

### **Grußwort der Veranstalter**

Sehr geehrte Referenten und Teilnehmer des HTP-Fachforums 2017,

dank Ihrer Mitwirkung konnte auch unsere diesjährige Veranstaltung wieder ein voller Erfolg werden. An zwei Tagen konnten wir rund 80 Teilnehmer begrüßen und damit an die Erfolge der letzten Jahren anknüpfen, ja gegenüber 2016 gelang sogar eine deutliche Steigerung des Zuspruchs. Vertreter aus der Wissenschaft und verschiedenen Bereichen der Industrie, von Anlagenbauern, der Ent- und Versorgungsbranche, von Biomasseverarbeitern, der (biogenen) Kohlenstoff veredelnde Industrie der Energiewirtschaft und der Chemieindustrie konnten neueste Ergebnisse der Forschung aber auch Fortschritte in der Umsetzung diskutieren.

Dabei war auch dieses Jahr die gesamte Wertschöpfungskette der hydrothermalen Umwandlung - angefangen von den Ausgangsstoffen, über die Prozesse und deren technologische Umsetzung bis hin zu den Produkten sowie die jeweils damit verbundenen Rand- und Rahmenbedingungen vertreten. Der Trend der vergangen Jahre, dass insbesondere die Nutzung hydrothermaler Prozesse in der Entsorgungstechnik und chemische Produkte auf Interesse stoßen setzte sich fort. Einen neuen Aspekt für die Zukunft stellen darüber hinaus sicher Verfahren zur Bereitstellung von Funktionswerkstoffen, wie als Trennmittel, Katalysatorträger, Füllstoffe oder Adsorpentien, dar. In Bereich der landwirtschaftlichen Anwendung hat sich wiederum die Rückgewinnung von Nährstoffen wie Stickstoff und Phosphor als entscheidend erwiesen.

Hydrothermale Prozesse bieten als Plattformtechnologie die Basis für eine Vielzahl neuer Wertschöpfungsketten, die es zu erschließen gilt. Die Integration dieser Prozessströme in die stofflich-energetische Koppelproduktion der Bioökonomie eröffnet ein großes Marktpotenzial für Produkte und entsprechende Verfahrenstechnologien.



Dr. Marco Klemm, DBFZ

Die Ergänzung mit einer internationalen Session und die zweisprachige Durchführung englisch-deutsch mit Simultanübersetzung hat sich als große Bereicherung erweisen. Ein besonderer Dank gilt deshalb Prof. Dr. Dahmen und dem IEA Task 34.

Wir freuen uns auf das HTP-Fachforum 2018 und danken den Teilnehmern 2017 für Anregungen zur Programmgestaltung. Wir werden unser Bestes versuchen, häufig nachgefragte Punkte wie Korrosionsprobleme entsprechend abzubilden.

lhr

**Dr. Marco Klemm** 

Deutsches Biomasseforschungszentrum

n. Klerm

# Plenum

11

Prof. Dr. mont. Michael Nelles, DBFZ

## Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfall- bzw. Kreislaufwirtschaft

Prof. Dr. mont Michael Nelles

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116

04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-112

E-Mail: michael.nelles@dbfz.de

Die Entsorgungswirtschaft muss sich zunehmend an den Vorgaben nachhaltiger Ressourcen- und Klimaschutzziele ausrichten. Eine der zentralen globalen Zukunftsaufgaben ist dabei die Sicherstellung einer nachhaltigen, d.h. ökonomisch, ökologisch und sozial tragfähigen Versorgung mit Rohstoffen und Energie. In beiden Bereichen kann die Kreislaufwirtschaft einen wichtigen Beitrag leisten.

Eine nachhaltige wirtschaftliche Entwicklung kann es nur geben, wenn die Wirtschaft im Wesentlichen über das Recycling mit den notwendigen Rohstoffen versorgt wird. Während im Jahr 1995 etwa 2% Industrie-Rohstoffe durch die Abfallwirtschaft bereitgestellt wurden, liegen wir heute bei etwa 20%. Insbesondere in Asien werden große Anstrengungen unternommen, eine umweltverträgliche Abfallwirtschaft aufzubauen und derzeit ähnliche Entwicklungsphasen durchlaufen, die wir in Deutschland zum großen Teil hinter uns haben.

Vor diesem Hintergrund lässt sich für den Stand der Kreislaufwirtschaft in Deutschland ein positives Zwischenfazit ziehen: Deutschland ist ein internationales Vorbild im Bereich der Kreislaufwirtschaft, aber wenn wir das bleiben wollen, müssen wir uns weiterentwickeln! Handlungsbedarf in Deutschland gibt es u.a. bei der Entsorgung von biogenen Fraktionen der Siedlungsabfälle. Die stoffliche und energetische Verwertung der getrennt gesammelten Bioabfälle inkl. Landschaftspflegematerial, der organischen Anteile im Restabfall, des Klärschlamms sowie weiterer biogener industrieller und landwirtschaftlicher Reststoffe muss weiter optimiert werden. Riesig sind außerdem die Herausforderungen im internationalen Kontext, da der Aufbau der Abfallwirtschaft in

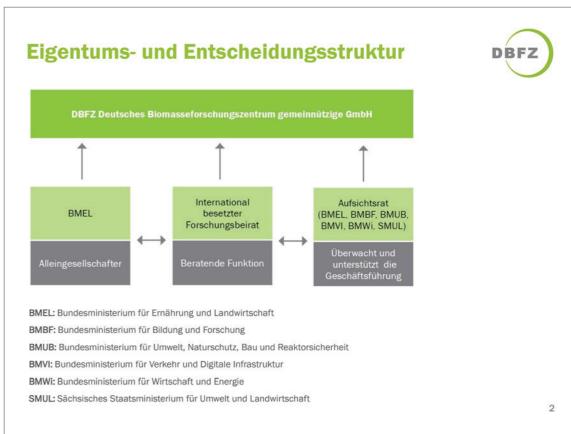
vielen Ländern noch in den Kinderschuhen steckt. Es besteht somit ein großer Bedarf an alternativen Prozessen und Verfahren, die einen Beitrag zur effizienten Nutzung der biogenen Abfallströme leisten können. Ziel muss dabei die Schaffung hochwertiger Produkte, wie veredelte Brennstoffe, Kraftstoffe, Chemikalien sein, um die Potenziale im Abfall mit der höchstmöglichen Wertschöpfung zu nutzen. Dabei soll die Lösung technisch, energetisch, ökonomisch und ökologisch vorteilhaft sein und sich auf die Situation außerhalb Deutschlands übertragen lassen. Hydrothermale Verfahren sind für diese Stoffströme ein Erfolg versprechender Lösungsansatz.

Die Hydrothermale Carbonisierung ermöglicht eine Umwandlung in einen hochwertigen, kohleähnlichen Brennstoff. Dabei bedingt die mögliche weitgehende mechanische Entwässerung der HTC-Kohle deutliche Energieeinsparungen gegenüber einer Trocknung der Abfallstoffe. Mit der HTC ist nach neuesten Entwicklungen eine Chemikaliengewinnung zur weiteren Steigerung der Wertschöpfung koppelbar. Sollen Chemikalien oder flüssige Kraftstoffe Zielprodukt sein, so ist dies auf der Basis eines weitgehenden hydrothermalen Abbaus der biogenen Bestandteile der Abfälle erreichbar. Auch andere Lösungen, wie die hydrothermale Vergasung zur Gewinnung von Wasserstoff oder Methan, sind weltweit in Entwicklung. Aufgrund der Bedeutung der hydrothermalen Prozesse und der noch zur klärenden Forschungsfragen stellen sie einen bedeutenden Arbeitsschwerpunkt des DBFZ dar.

### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Dr. Marco Klemm





## **DBFZ-Auftrag gemäß Gesellschaftsvertrag**



"Anwendungsorientierte Forschung und Entwicklung im Bereich der energetischen und integrierten stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe in der Bioökonomie unter besonderer Berücksichtigung innovativer Techniken der wirtschaftlichen Auswirkungen und der Umweltbelange"

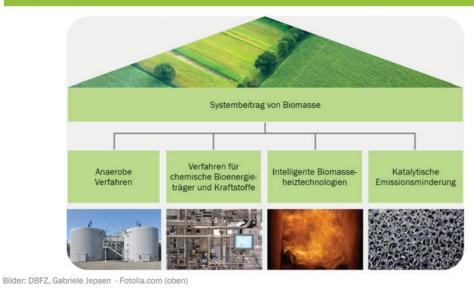
"Mission des DBFZ: Eine umfassende anwendungsnahe und technologieorientierte Forschung zur effizienten und nachhaltigen Integration der wertvollen Ressource Biomasse in das gegenwärtige und zukünftige Energiesystem sowie als integraler Bestandteil der Bioökonomie von morgen."

3

## Das DBFZ-F&E-Konzept - Smart Bioenergy



**Smart Bioenergy** steht für eine nachhaltige Nutzung der Biomasse als Baustein dezentraler Energieversorgungssysteme, auf dem Weg in eine biobasierte Wirtschaft



## **Bauliche Entwicklung des DBFZ bis 2019**







Stand: August 2017

Endausbau 2019

Fotos: Michael Moser Images, Schulz und Schulz Architekten GmbH

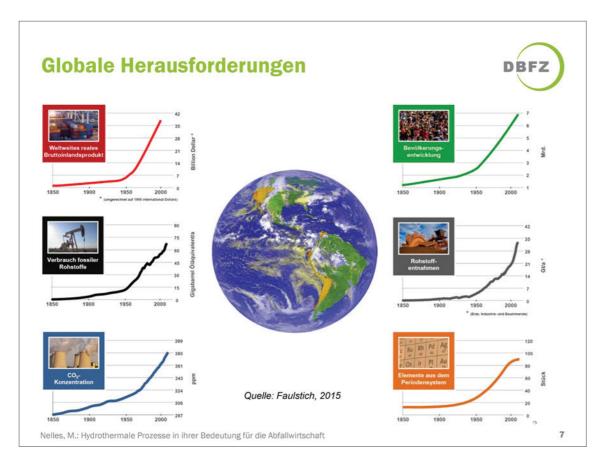


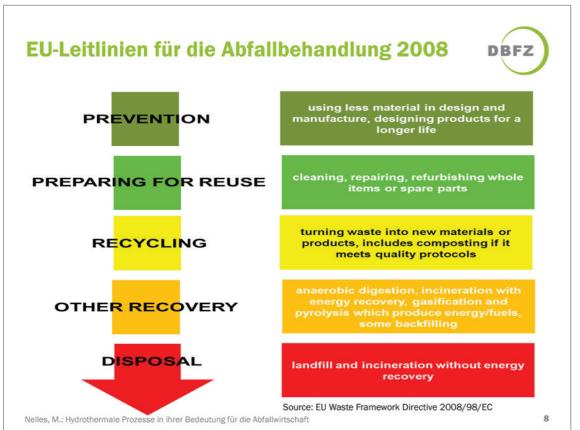
Bisherige Entwicklung, Stand und Herausforderungen der
Abfall- bzw. Kreislaufwirtschaft in der
EU und Deutschland

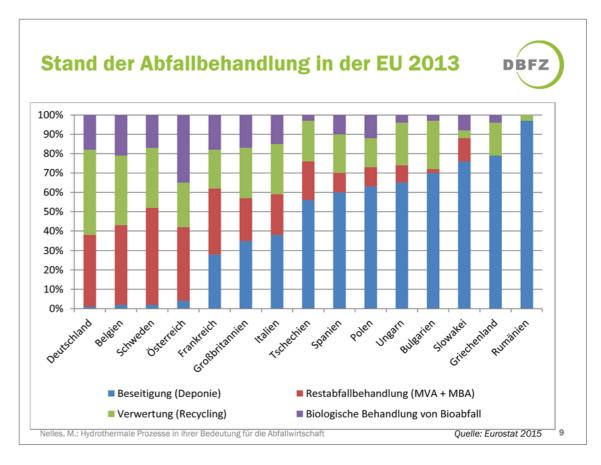
6

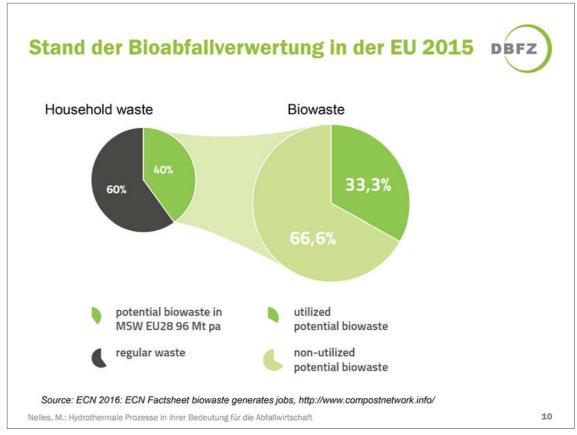
3. HTP-Fachforum

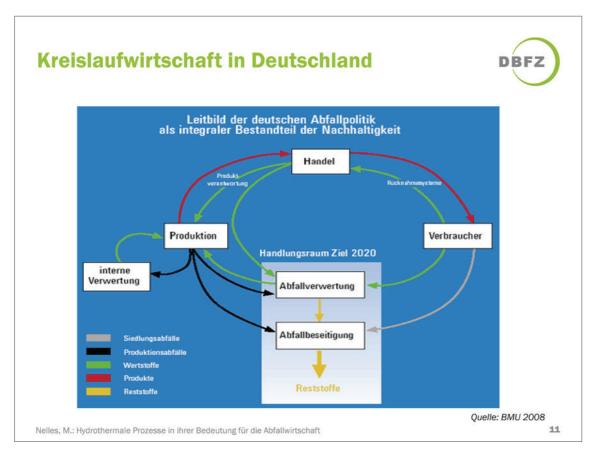
3. HTP-Fachforum



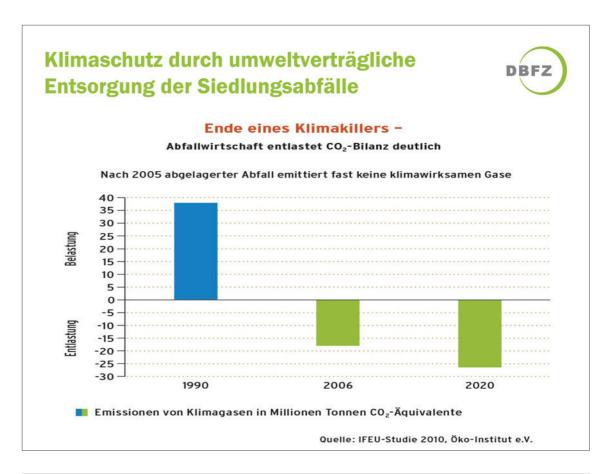


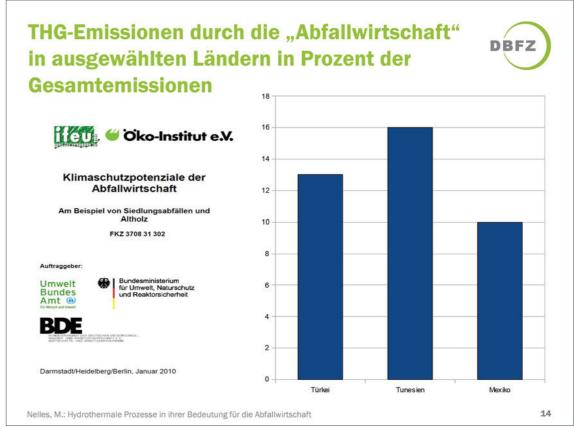




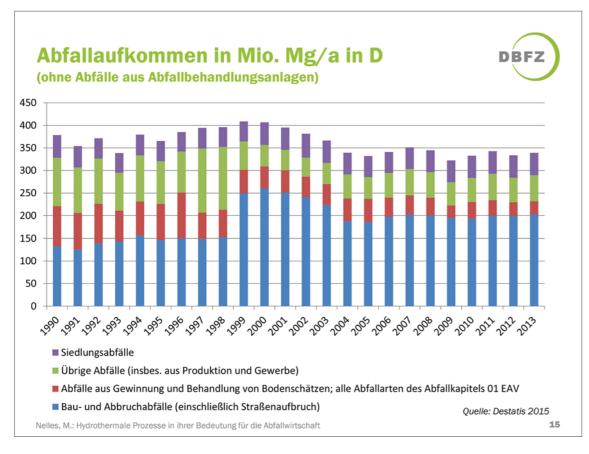






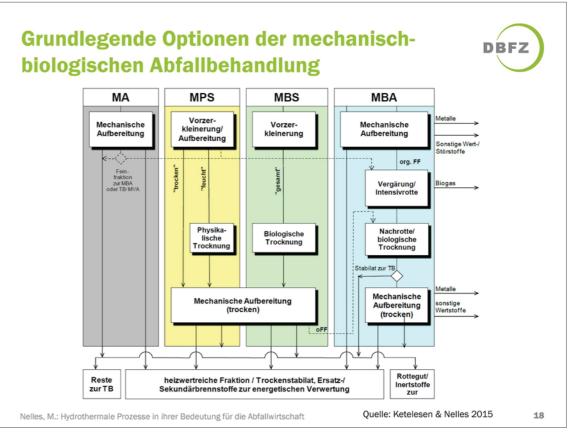


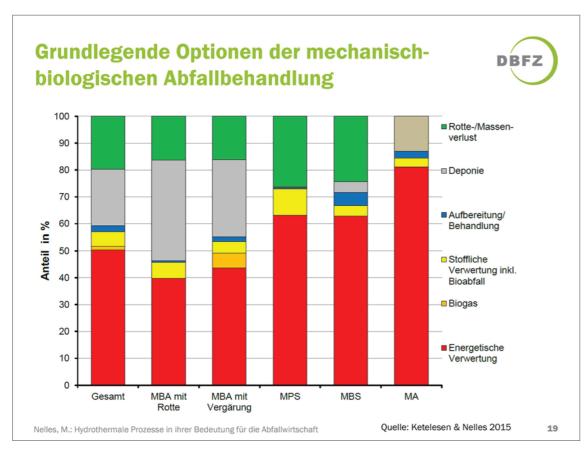
Prof. Dr. mont. Michael Nelles, DBFZ

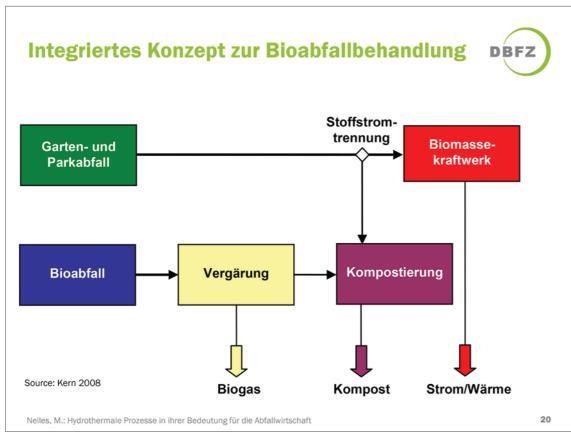




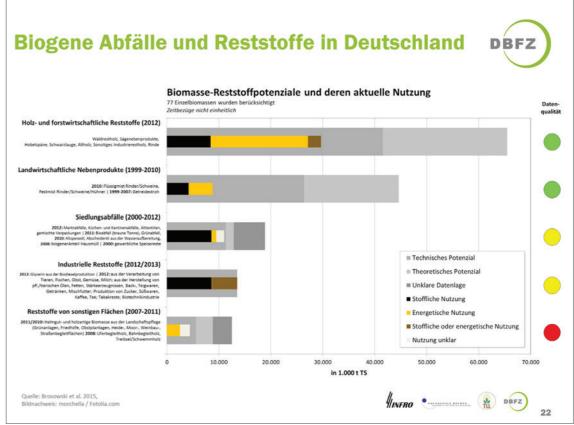




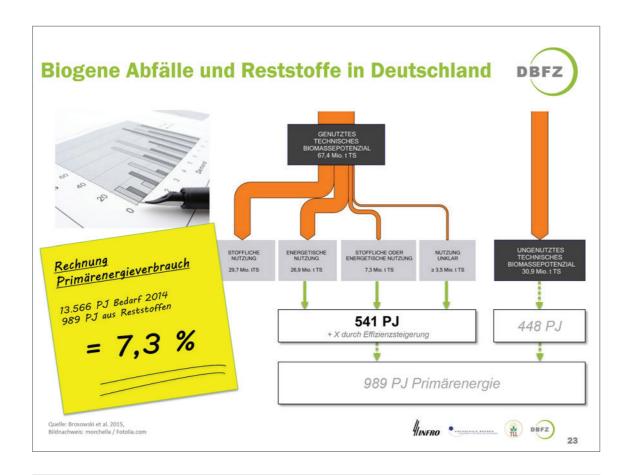








Prof. Dr. mont. Michael Nelles, DBFZ





Hydrothermale Prozesse in der
Abfall- bzw. Kreislaufwirtschaft

**Ausgangssituation** 



- Für wesentliche Abfallstoffströme sind Nutzungswege wie Verbrennung bzw. Vergärung und Kompostierung nur bedingt geeignet
- Diese Substanzen besitzen einen zu hohen Wassergehalt für eine energieeffiziente Verbrennung
- Häufig sind diese Abfälle auch nicht einfach und mit hoher Gasausbeute vergärbar und/oder die Gärreste sind nicht verwertbar
- Beispiele sind: ausgefaulter Klärschlamm, Landschaftspflegematerial (Zweige, Laub), verunreinigte Bioabfälle, biogener Anteil des Restabfalls und biogene industrielle Reststoffe
- Damit ist die Nutzung der in diesen Stoffströmen steckenden Potenziale noch ausbaufähig
- Es besteht Bedarf an alternativen Prozessen und Verfahren, die einen Beitrag zur Lösung der genannten Probleme leisten können

Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

## **Zielstellung und Lösungsansatz**



- Entwicklung und Implementierung von alternativen Lösungen
- Ziel sind dabei hochwertige Produkte, wie veredelte Brennstoffe, Kraftstoffe, Chemikalien, ...
- Der eingesetzte Prozess soll technisch, energetisch, ökonomisch und ökologisch vorteilhaft sein
- Wichtig sind dabei dezentrale Lösungen und Verfahren, die sich auf die Situation außerhalb Deutschlands übertragen lassen
- ⇒ Hydrothermale Verfahren sind ein Erfolg versprechender Lösungsansatz

Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

# Überblick hydrothermaler Verfahren



### **Ausgansstoffe**

Bioabfall

biogene

Hausmüllfraktionen

Landschaftspflegematerial

Klärschlamm

landwirtschaftliche Nebenprodukte

biogene industrielle Reststoffe

# hydrothermale Verfahren

Carbonisierung 180 – 250 °C, 10 – 40 bar 1,5 – 6 h, saurer pH-Bereich

Verflüssigung 250 – 350°C, 50 – 200 bar 5 – 15 min, basischer pH-Bereich

Vergasung 600 – 700°C, 250 – 300 bar 1 – 5 min, neutraler pH-Bereich

> mehrstufige Verfahren Mischverfahren andere Katalysatoren

### **Produkte**

feste Brennstoffe

flüssige Brennstoffe

gasförmige Brennstoffe

Produkte für die Landwirtschaft

Materialien

Chemikalien

Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

27

# **Hydrothermale Carbonisierung (HTC)**





T = 180 - 250 ° C p = 10 - 40 bar

HTC

t = 1.5 - 6 Stunden



### Ausgangsstoffe:

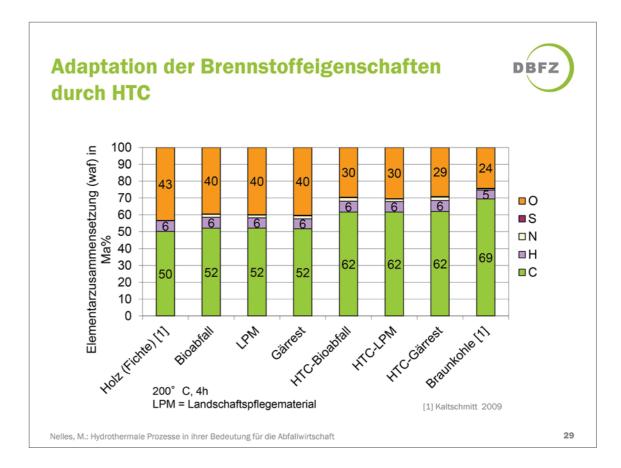
- biogene Rest- und Abfallstoffe
- Landwirtschaftliche und industrielle Nebenprodukte

### Produkte:

- Hauptprodukt: fest
   → Brennstoff,
   stoffliche Nutzung
- Nebenprodukte: flüssig und gasförmig

Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

8



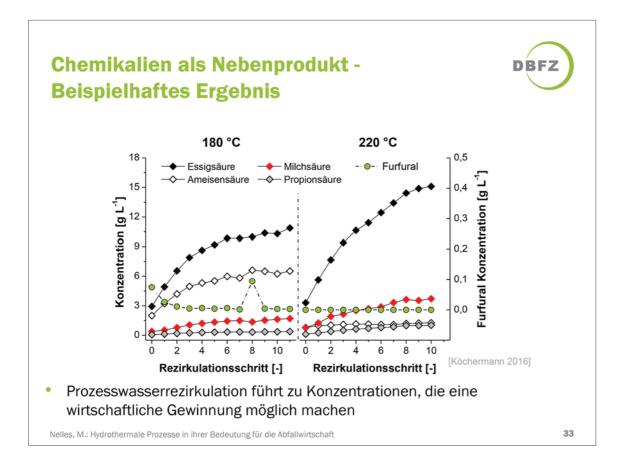
# Besondere Vorteile der HTC für die Klärschlammnutzung



- Deutliche Verbesserung der mechanischen Entwässerbarkeit (HTC-Kohle bis > 70 % TS, Klärschlamm 20 bis 30 % TS)
- Deutliche Verbesserung der Energieeffizienz durch geringeren Trocknungswärmebedarf, Energieeinsparung bis 80 % gegenüber Klärschlammtrocknung
- Vereinheitlichtes, lagerstabiles, hygenisiertes Produkt, verbesserte Verbrennungs- und Vergasungseigenschaften
- Überschaubarer technischer Aufwand, damit für kleine Anlagen wirtschaftlich realisierbar (ab 300 - 500 t/a Kohle aus Klärschlamm)
- Verschiedene Möglichkeiten der Phosphorrückgewinnung sind koppelbar, Schadstoffentfrachtung ist möglich
- Kommerzielle Anlage für 35.000 t<sub>os</sub>/a entwässerter Klärschlamm in Betrieb [Lustenberger 2017]

Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

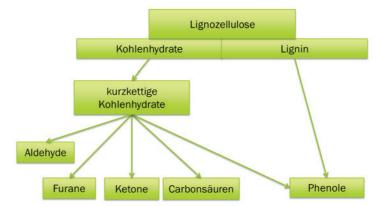
# 



### **Kraftstoff- und Chemikalienproduktion**



 Ein weitgehender hydrothermaler Abbau ist die Basis für die Produktion von Chemikalien und Kraftstoffen als Hauptprodukt:



 Kraftstoff- und Chemikaliengewinnung durch weitere Reaktionsschritte und Trennverfahren

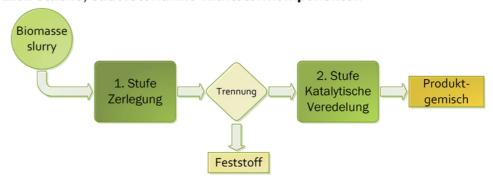
Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

34

# Mehrstufige hydrothermale Verflüssigung



Ziel: stabile, sauerstoffarme Kraftstoffkomponenten



- Biomasseslurry mit max. 20 % Feststoff
- 1. Stufe hydrothermaler Abbau der Biomasse
- 2. Stufe heterogen katalysierte Veredelung, z.B. durch Hydrierung mit internen Wasserstoffquellen

Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

### **Fazit**



- Hydrothermale Prozesse HTP bieten vielfältige Möglichkeiten die bisher schwer nutzbaren Stoffströme einer hochwertigen Anwendung zuzuführen, z. B.
  - Brennstoffe
  - Flüssige Kraftstoffe
  - Chemikalien
  - Gasförmige Energieträger
- Dafür laufen derzeit eine Vielzahl von Forschungs-, Entwicklungs- und Vermarktungsaktivitäten ab
- Erste Anlagen sind auf dem Weg zum kommerziellen Betrieb
- Weiterhin viele Aufwendungen für Forschung und Entwicklung notwendig

Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

36

### **Deshalb: HTP am DBFZ**



- Wichtiger Teil des Forschungsschwerpunktes "Verfahren für chemische Bioenergieträger und Kraftstoffe"
- Ziel: Feste Kohlenstoffträger, Chemikalien und Kraftstoffe
- Weiterentwicklung von hydrothermalen Prozessen und Verfahren
- Labor- und Technikumsversuche
- Biomasse-Screening
- Mehrstufige und integrierte Ansätze
- Prozesswassernutzung
- Bilanzierung, ökonomische und ökologische Bewertung
- Untersuchung und Optimierung der energetischen Produktanwendung

Nelles, M.: Hydrothermale Prozesse in ihrer Bedeutung für die Abfallwirtschaft

3. HTP-Fachforum

# Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH



Smart Bioenergy - Innovationen für eine nachhaltige Zukunft

### **Ansprechpartner**

Prof. Dr. mont. Michael Nelles Dr.-Ing. Franziska Müller-Lange Dr.-Ing. Michael Seiffert Dr.-Ing. Marco Klemm DBFZ Deutsches
Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

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

www.dbfz.de

Prof. Dr. Herbert Vogel, TU Darmstadt

# Chemie in nah- und überkritischem Wasser (SCW) – Grenzen und Perspektiven

Prof. Dr.-Ing. G. Herbert Vogel
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 8
64287 Darmstadt

Tel.: +49 (0)6151 16 23700 E-Mail: h.vogel@tc1.tu-darmstadt.de

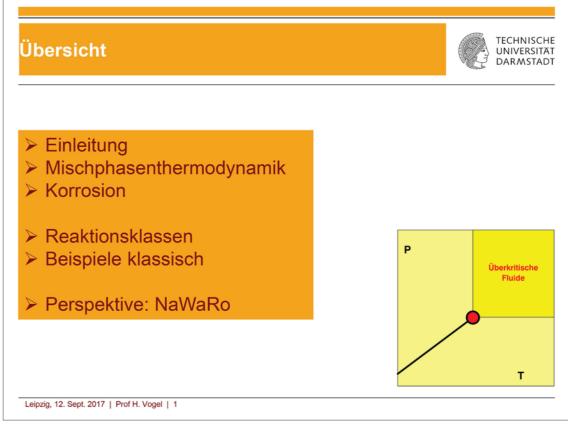
Viele technisch relevante Synthesen sind mit dem Selektivitäts/Umsatz-Problem behaftet, d.h. ausgehend von den Edukten und Produkten führen Reaktionswege auch zu unerwünschten Nebenprodukten (Reaktionsnetz). Reaktionen, die mit nahezu 100 % Ausbeute ablaufen, sind selten. Wichtige Handwerkszeuge des Chemikers, diese Reaktionsnetzwerke bzgl. des gewünschten Produktes zu optimieren, sind neben den klassischen Prozessparametern Temperatur, Druck und Konzentration normalerweise Katalysatoren. Eine zusätzliche Optimierungsschraube, an der jeder präparative Chemiker gerne dreht, ist die Wahl des Reaktionsmediums, also des Lösungsmittels. Allerdings ist ein Lösungsmittelwechsel für den technischen Chemiker in der Verfahrensentwicklung mit einem sehr großen Aufwand verbunden, da die gesamte Aufarbeitung geändert werden muss.

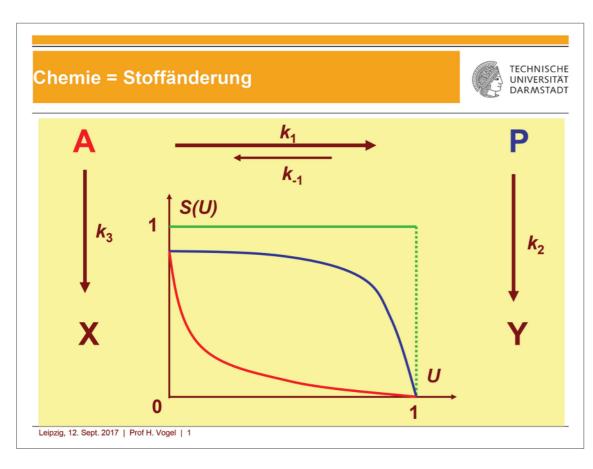
Ein wesentlicher Vorteil der Chemie in nah- und überkritischem Wasser (SCW) ist die Möglichkeit ohne
Lösungsmittelwechsel die Eigenschaften des Reaktionsmediums allein durch Änderung von Druck und
Temperatur in weiten Bereichen einzustellen und
die Reaktion so zu optimieren. Besonders deutlich
ist dies am Verlauf der relativen statischen Dielektrizitätskonstanten und des pKW-Wertes als Funktion
von Temperatur und Druck zu sehen, zwei Stoffdaten, die die Polarität und die Säure/Base-Katalyseeigenschaften entscheidend beeinflussen. So ist zum
Beispiel nah- und überkritisches Wasser im Gegensatz zu normalem Wasser ein ausgezeichnetes wasserentziehendes Agens. Dazu werden Beispiele aus
dem Bereich der Kohlenhydrate vorgestellt. Weiter-

hin kann die Kinetik der Reaktion im überkritischen Gebiet durch Variation des Druckes (kinetischen Druckeffekt) stark beeinflusst werden. Viele organische unpolare Stoffe (z.B. Cyclohexan) und Gase (z.B. Sauerstoff) sind zudem gut in SCW löslich, so dass Stofftransporthemmungen durch Phasengrenzen entfallen.

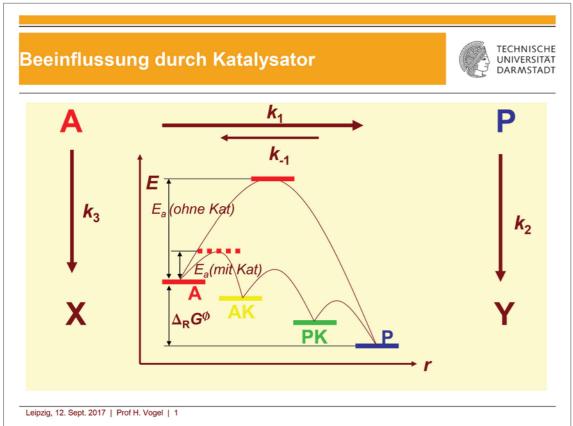
Die geschilderten Möglichkeiten basieren letztendlich auf der molekularen Struktur des Wassers, das eine einzigartige räumliche Struktur über Wasserstoffbrücken bilden kann. Änderungen dieser Struktur führen zu großen Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Zusammengefasst besitzt SCW ein hohes Potential bzgl. der Optimierung chemischer Synthesen. Nachteilig ist aber das Arbeiten bei hohem Druck (hohe Investitionskosten), die Korrosionsproblematik (teure Werkstoffe) sowie der Mangel an kinetischen und thermodynamischen Daten. Daher darf die angewandte Forschung auf dem Gebiet der Chemie in SCW nicht auf die Synthesechemie beschränkt bleiben, sondern es sind gleichzeitig die Materialprobleme und die thermodynamischen Fragestellungen in die Forschung mit einzubeziehen.

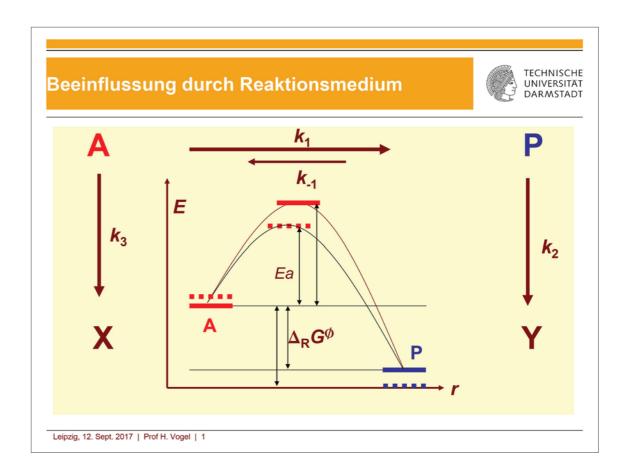


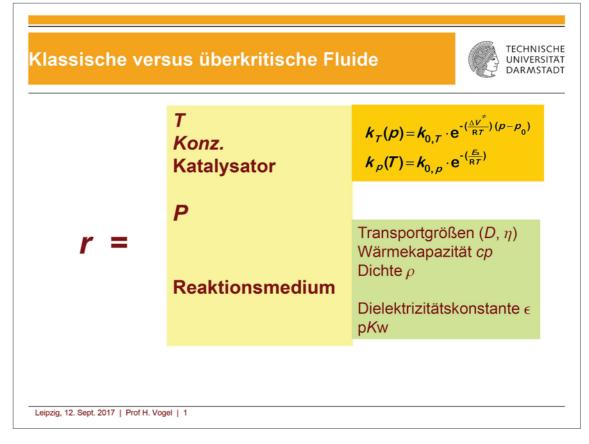


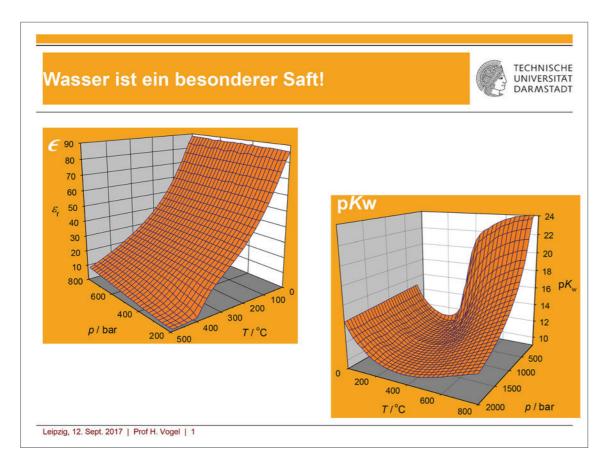


Prof. Dr. Herbert Vogel, TU Darmstadt

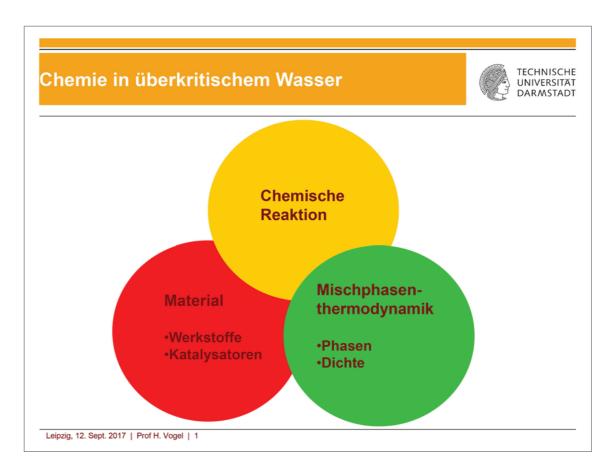


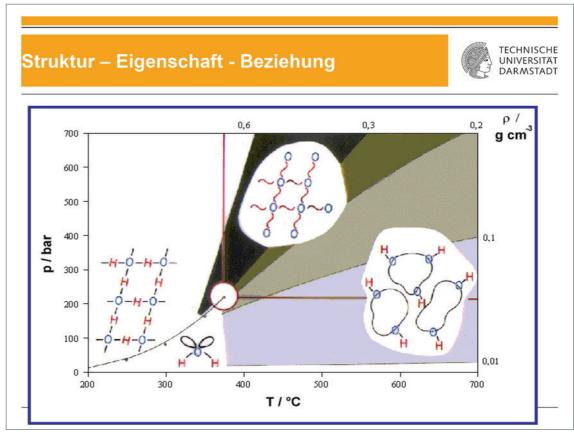


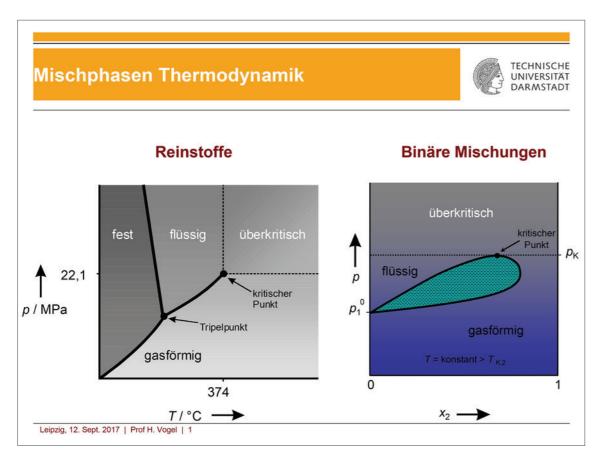


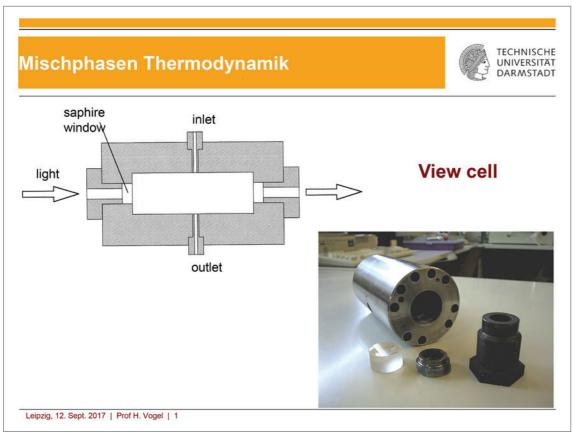


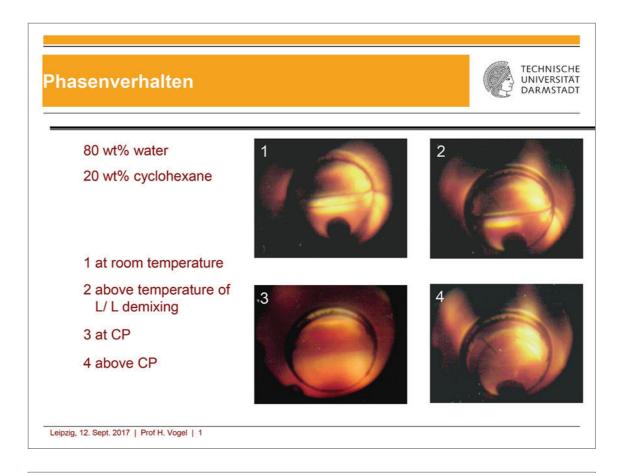


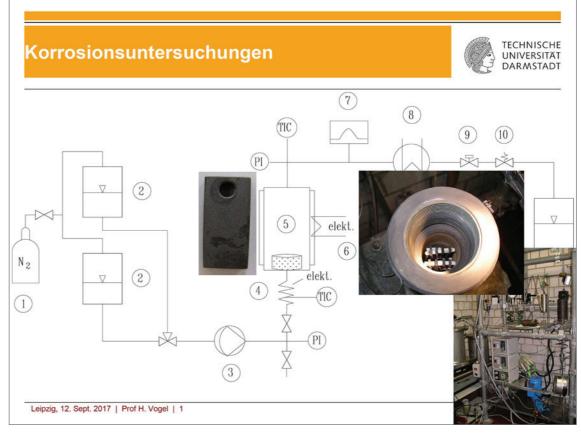


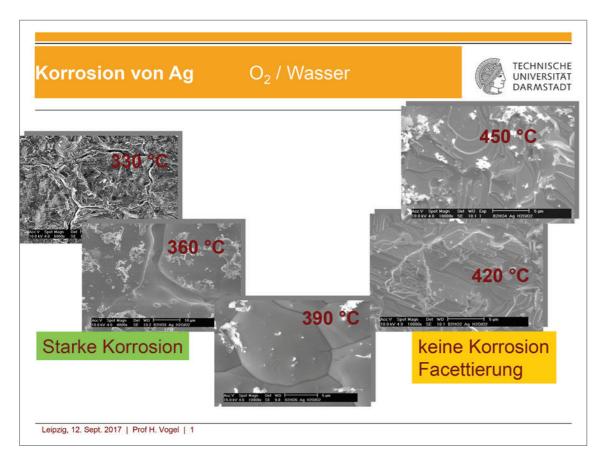


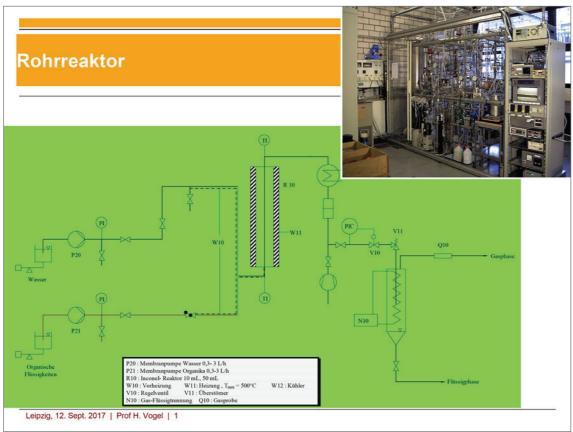


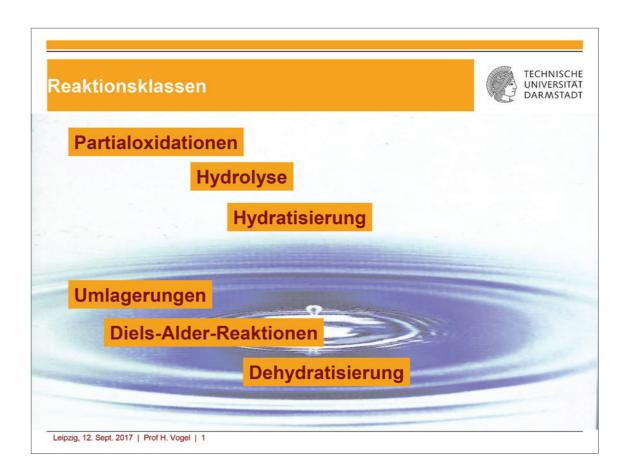


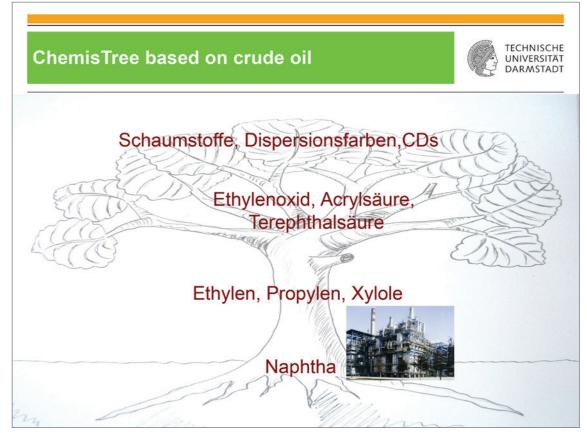


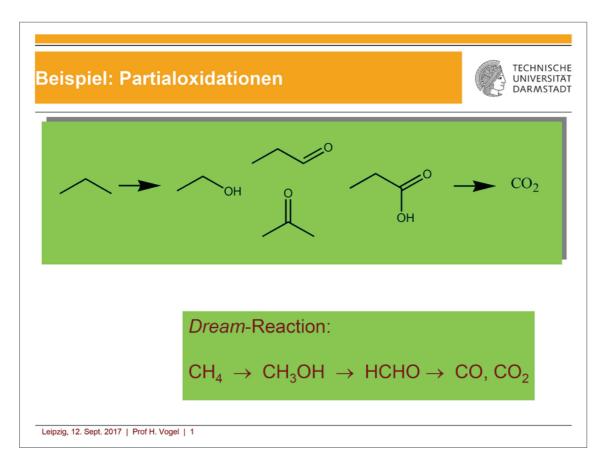


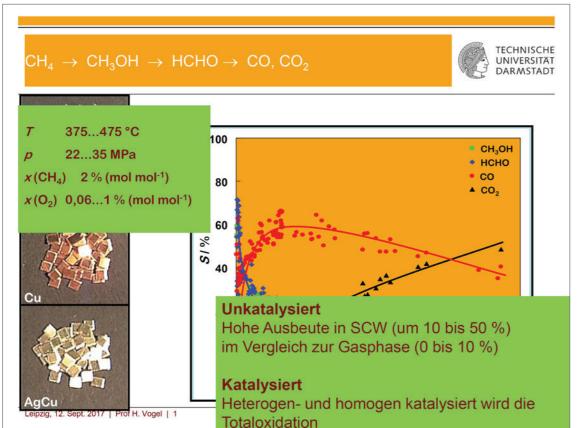


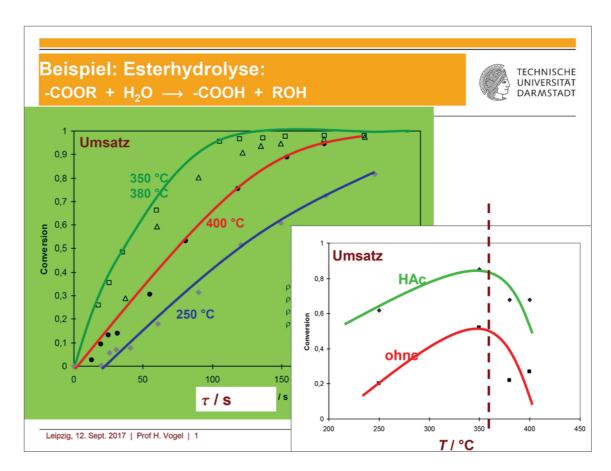


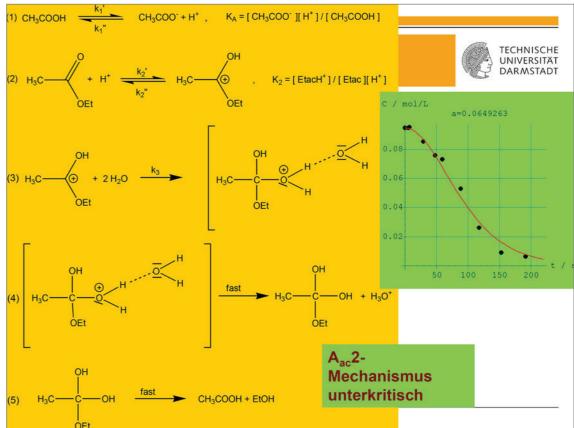


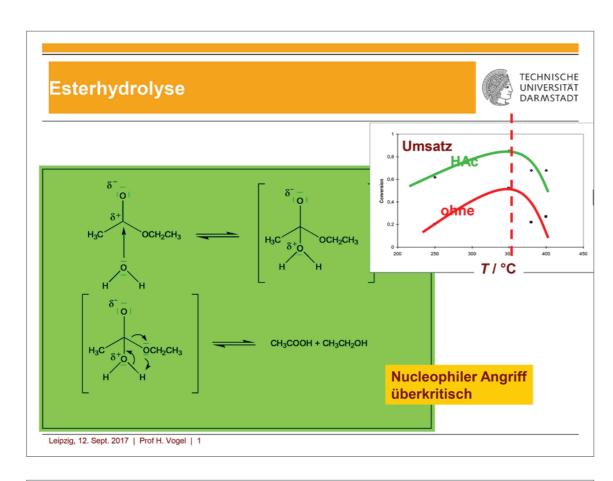


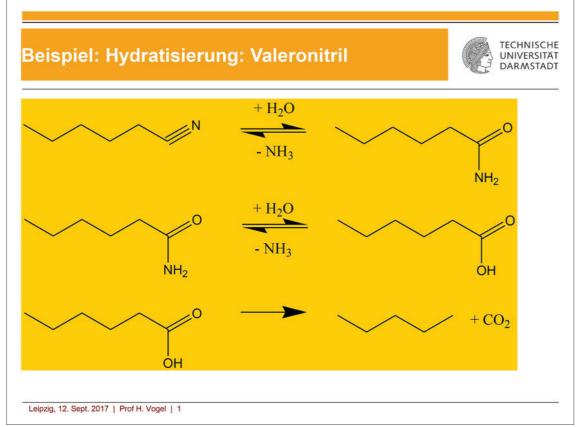


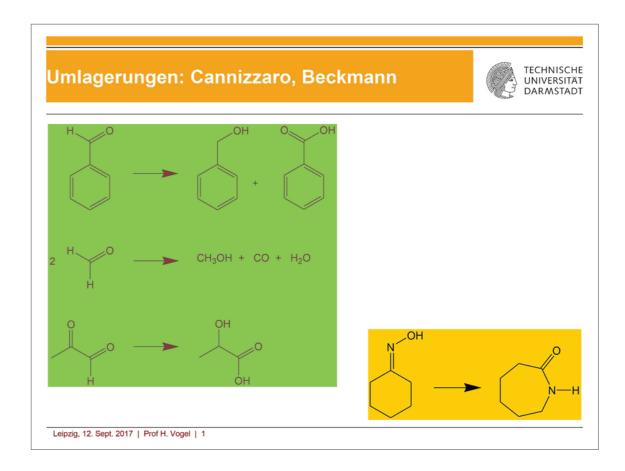


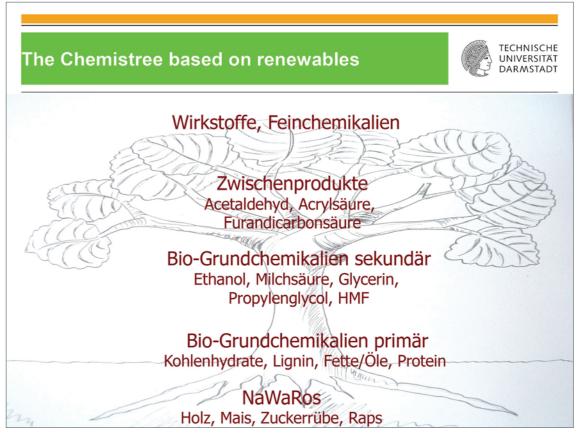












Prof. Dr. Herbert Vogel, TU Darmstadt



Dr. Jörg Rothermel, Verband der Chemischen Industrie e.V.

# **Role of Bioeconomy and Biobased Raw Materials in** the Raw Material Strategy of the Chemical Industry

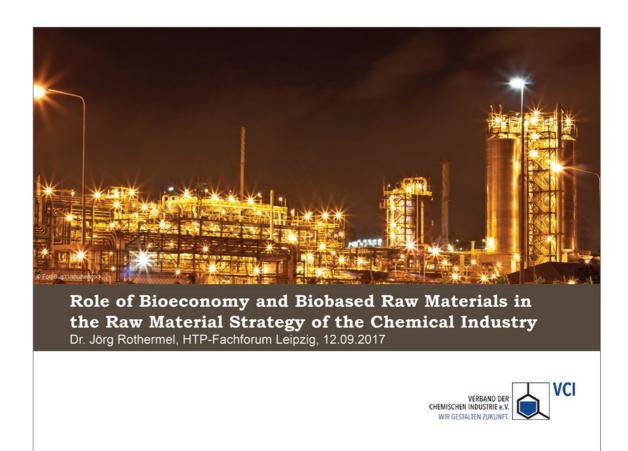
Dr. Jörg Rothermel Verband der Chemischen Industrie Mainzer Landstraße 55 60329 Frankfurt Tel.: +49 (0)69 2556 1463

E-Mail: Rothermel@VCI. de

Die chemische Industrie ist die einzige Industrie, die Kohlenstoff als Element bzw. kohlenstoffhaltige Rohstoffe als Ausgangsmaterialien für ihre organischen Produkte nutzt. Derzeit wird der Kohlenstoffbedarf der deutschen Chemie durch rund 17 Mio. Tonnen fossiler Rohstoffe (im Wesentlichen Erdölderivate und Erdgas) und durch 2,6 Mio. Tonnen nachwachsende Rohstoffe unterschiedlicher Art gedeckt. Dabei hat die Chemie die biobasierten Rohstoffe, die schon vor der Kohle-und Erdölchemie die Basis bildeten, nie völlig verlassen und in den letzten Jahrzehnten deren Anteil sogar gesteigert. Die Herausforderungen, die sich aus den weltweit zunehmenden Diskussionen, Vorgaben und regulatorischen Systemen für einen verstärkten Klimaschutz und zur Ressourceneffizienz und verstärkte Kreislaufführung (Circular Economy) ergeben, führen dazu, dass sich die Chemie immer stärker mit einer alternativen Kohlenstoffversorgung auseinandersetzt. Dabei spielt die Bioökonomie durchaus eine wichtige Rolle und zwar aus zwei wesentlichen Gründen: Zum einen stellen biobasierte Rohstoffe eine zwar ebenfalls limitierte, aber regenerative Kohlenstoffquelle dar. Zum anderen besitzt die chemische Industrie mit ihren immer stärker an Bedeutung gewinnenden biotechnologischen Verfahren ideale Möglichkeiten für die Verarbeitung dieser Rohstoffe.

Bioökonomie und Nutzung nachwachsender Rohstoffe ordnen sich dabei aber in eine Gesamtbetrachtung auch anderer Rohstoffoptionen ein. Ebenfalls stark an Bedeutung gewinnen die Betrachtungen zur Nutzung von CO<sub>2</sub> als Kohlenstoffquelle in sog. CCU-(Carbon Captur and Utilisation) Verfahren.

Im Grunde stellt auch die Nutzung nachwachsender Rohstoffe eine Nutzung von CO<sub>2</sub> über CCU dar, wenn der Weg der Bindung von CO<sub>2</sub> aus der Atmosphäre in Biomasse als der Carbon Capture-Schritt verstanden wird und die Nutzung der nachwachsenden Rohstoffe als Utilisation-Schritt. Dabei ist sicherlich von Vorteil, wenn die bereits von der Natur vorgenommenen Syntheseleistung in Nachwachsenden Rohstoffen als Grundlage für die weitere Verarbeitung zu Chemieprodukten dienen kann. Es werden aber auch zunehmend Überlegungen zur technischen Abscheidung von CO<sub>2</sub> zunächst aus höher konzentrierten Punktquellen aber auch aus der Atmosphäre und der direkten technischen Nutzung des CO angestellt. Ein wichtiger Faktor dabei ist Verfügbarkeit von regenerativ, in der Regel durch Elektrolyse aus Wasser erzeugtem Wasserstoff. Welche Optionen mit welchen Anteilen an der künftigen Chemie-Produktion partizipieren werden, wird entscheidend von den globalen regulatorischen und den daraus auch resultierenden wirtschaftlichen Rahmenbedingungen abhängen.

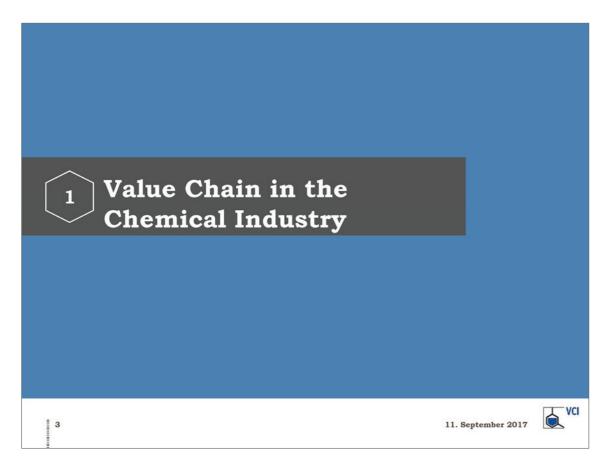


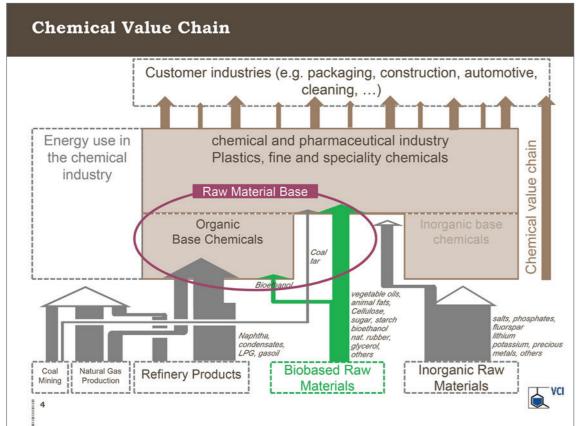


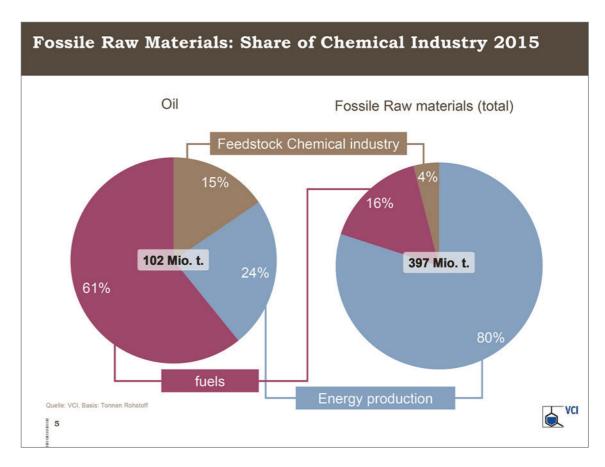
- 1. Value Chain in the Chemical Industry
- 2. Regulatory Framework
- 3. Role of Bioeconomy
- 4. Raw Materials Options
- 5. Results and Outlook

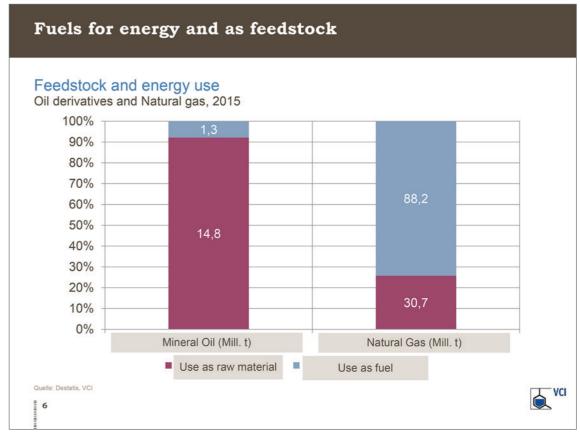
11. September 2017









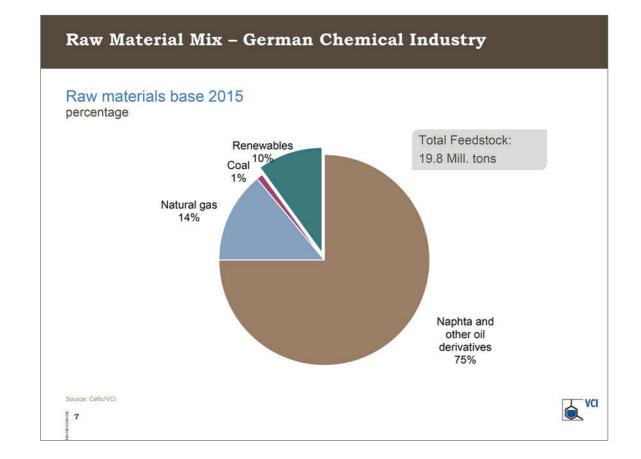


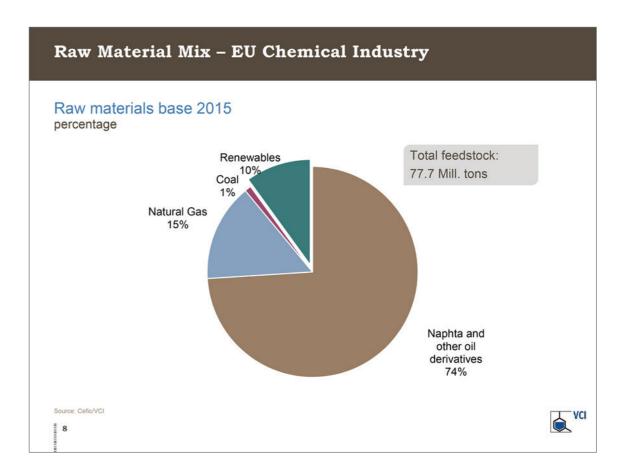
### Motivation to use alternative C-Sources

- Climate Change policy: "Decarbonisation/Green House gas neutrality"
  - energy intensive chemical production is highly greenhouse gas relevant
  - emissions from:
    - energy demand: heat production and electricity consumption
    - processes
    - products (at the end of the life cycle)
- Sustainability of limited fossile resources
  - Peak-Oil?

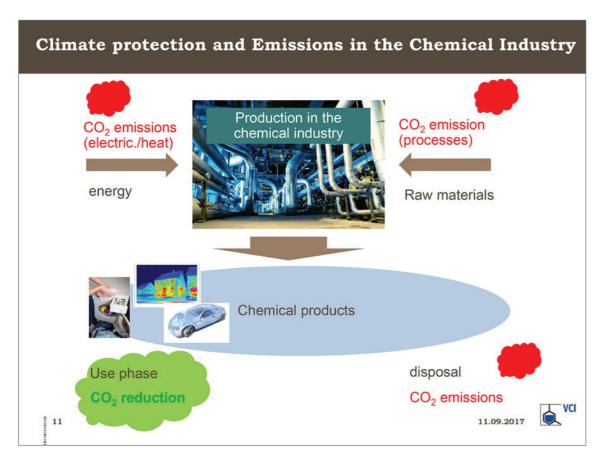
- Circular Economy
- Economical aspects
  - Economics: competition of raw material in prices
  - Price increase of limited fossile raw materials because of decreasing availability?

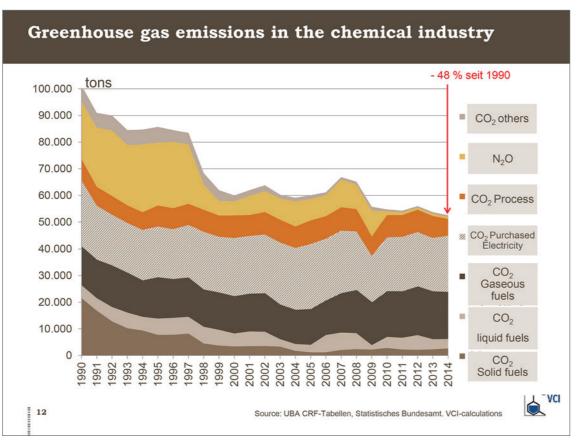


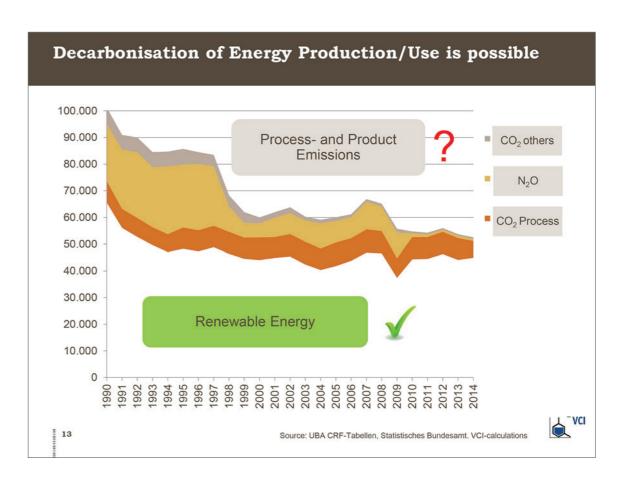


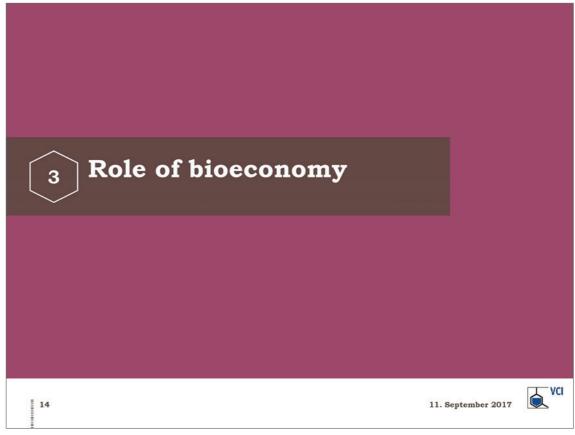












### Bioeconomy in the chemical industry

### Production of biomass

- fertilizer
- plant protection
- green biotechnology

### Use of biomass

Renewable raw materials in the chemical production

### Processing of biomass

biotechnological processes

15

11. September 2017



### Motivation to use renewable raw materials

### New and innovative products

- New performance, new applications
- Useful feedstock for biotechnological processes

### Alternative C-source

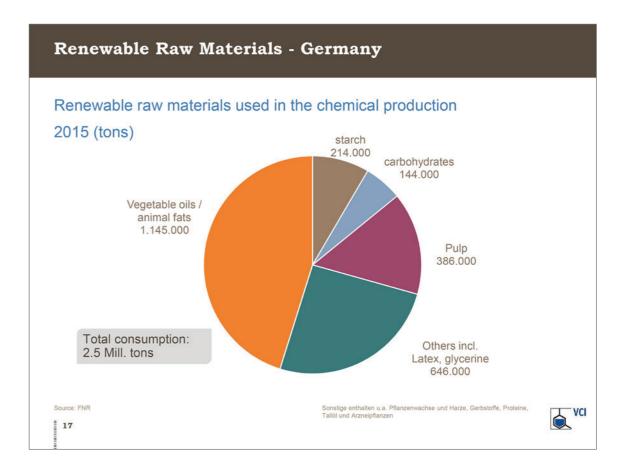
- diversification of the raw materials base
- price advantages

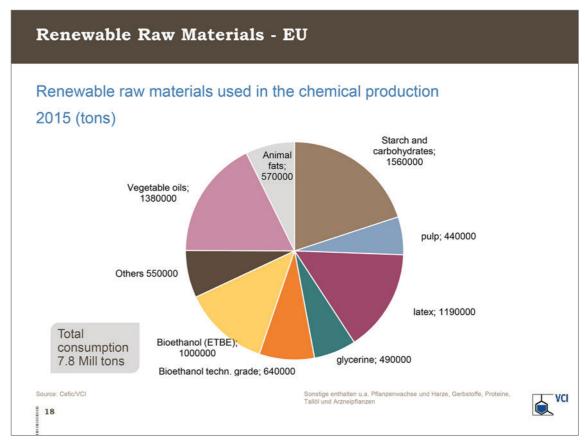
### Challenges from climate change regulation

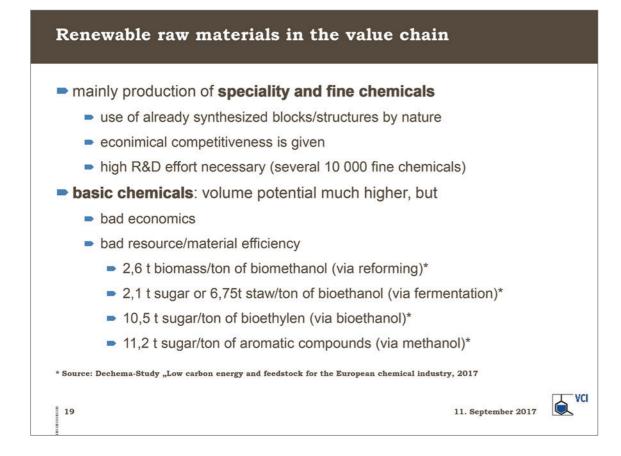
Only available renewable C-source (except CO<sub>2</sub>)



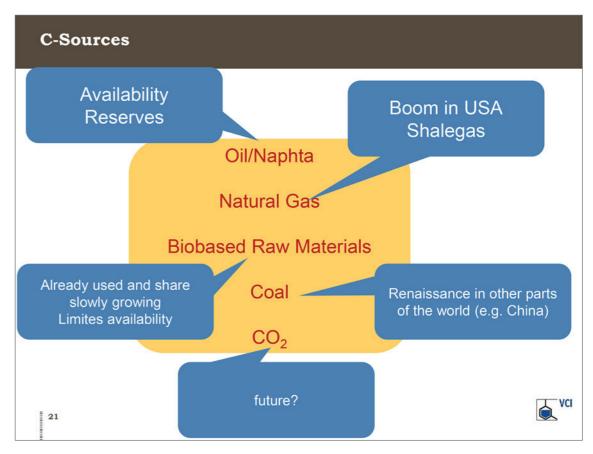


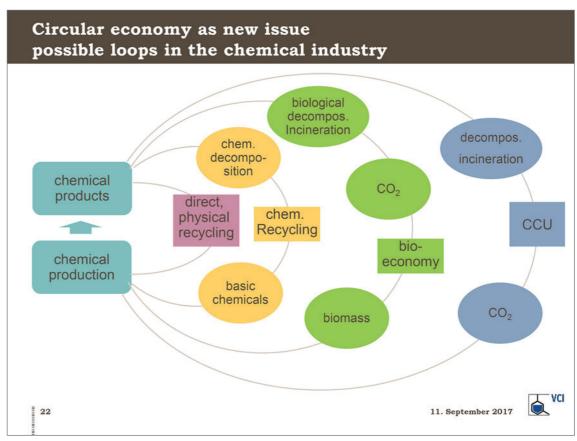


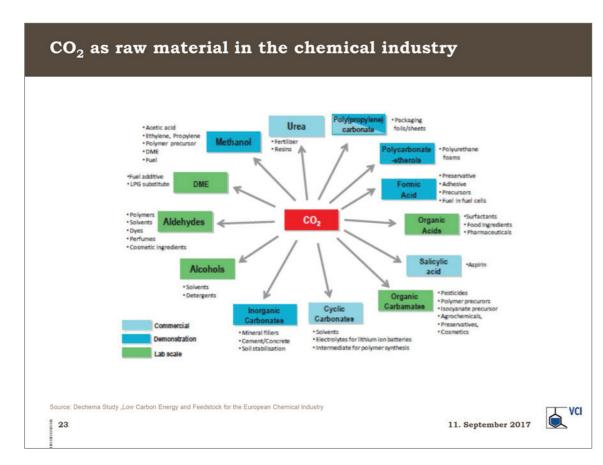


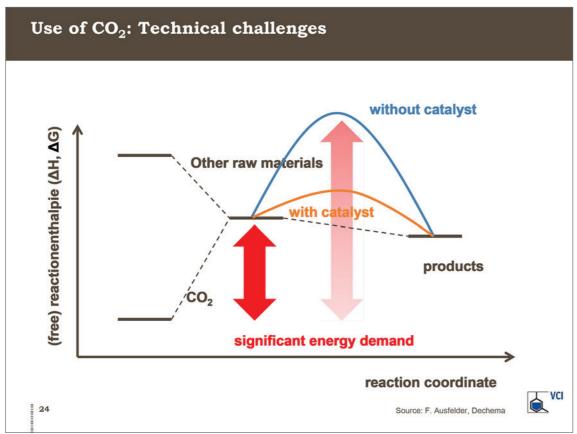


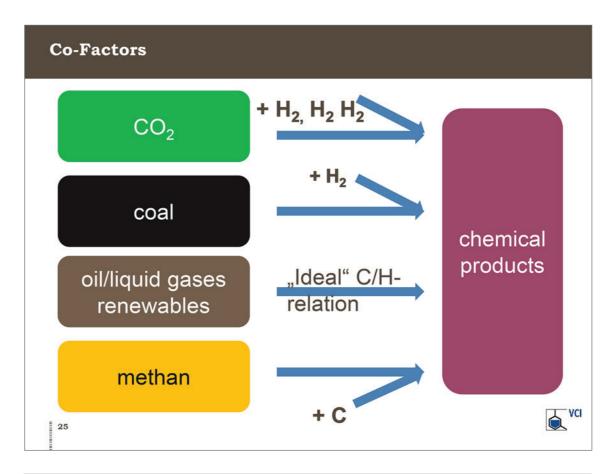


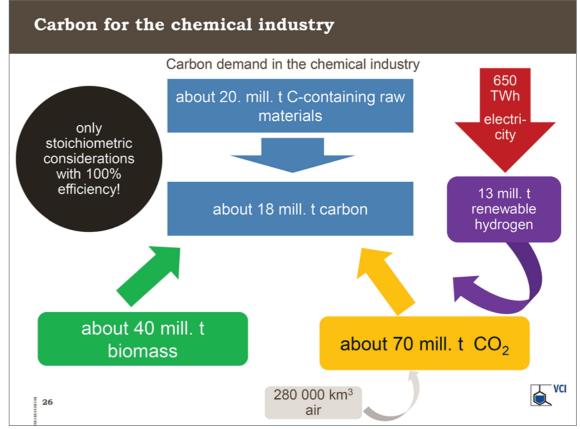












### Use of CO<sub>2</sub>: Challenges

- CO<sub>2</sub>-availability:
  - point sources (e.g. power plants): limited over time
  - to get CO<sub>2</sub> from athmosphere is extremly energy intensive
- CO₂ is an energy sink
  - huge demand of renewable energy
- hydrogrene as co-factor necessary
  - CO<sub>2</sub>-free production is highly energy intensive
- catalyst systems ("imitation" of nature)
  - still to develop, high R&D demand

27



## Comparison of different raw materials options

	fossile	biomass	CO <sub>2</sub>
availibility	high	limited	decreasing
economics	high	basis: low	low
		speciality:medium	
energy demand	high	basic: high	very high
		speciality:medium	
	12.10	basic: very low	12010
Raw materials efficiency	high	speciality:medium	high
flimate protection	low	high	(very) high
28			



# **Results and Outlook**

29

11. September 2017



### **Results and Outlook**

- Independet of any decarbonisation discussion the chemical industry will need carbon for the production also in future
- Use of fossile Carbon-sources will have a high relevance in mid term and long term considerations
  - Use of alternative C-sources will proceed
- biomass/renewable raw materials already have a significant share which will grow
  - contribution of renewables to decarbonisation have to be reassessed in the context of actual CO<sub>2</sub> rating of biomass
  - Use of other alternatives, especially CO<sub>2</sub> will strongly depend on technological developments and on sufficient availibility of renewable energy (electricity)





Prof. Dr. Nicolaus Dahmen, Karlsruher Institut für Technologie

# Internationale Trends der direkten thermochemischen Biomasseverflüssigung

Prof. Dr. Nicolaus Dahmen
Karlsruher Institut für Technologie
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen
Tel.: +49 (0)721 608 22596

E-Mail: nicolaus.dahmen@kit.edu

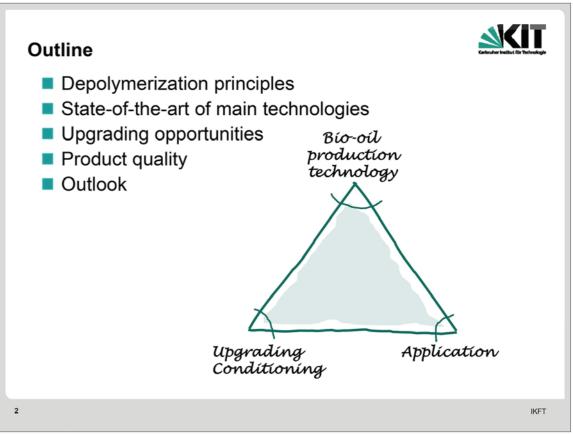
Durch thermochemische Verflüssigung von Biomasse können energiereiche, industriell verarbeitbare Zwischenprodukte erzeugt werden, die weiter zu Kraftstoffen oder chemischen Produkten aufgearbeitet werden können. Zu den thermochemischen Verfahren der Direktverflüssigung zählen die Schnellpyrolyse, Hydrosolvolyse und hydrothermale Verflüssigung, mit denen trockene und "nasse" Biomassen hauptsächlich zu flüssigen Bioölen umgewandelt werden. Je nach Art des Einsatzstoffes und der geplanten Anwendung des Produkts wurde in den letzten Jahrzehnten eine Reihe von Prozessen entwickelt, einschließlich einer anwendungsspezifischer Konditionierung. Ein katalytisches Upgrading ist dann erforderlich, wenn die Produktqualität der von fossilen Produkten möglichst ähnlich sein soll. Es dient daher vor allem der Senkung des Sauerstoffgehalts sowie der Einstellung eines für die jeweilige Anwendung sinnvollen Siedeverhaltens. In wissenschaftlicher Hinsicht sind die Unterschiede zwischen den o.g. Verfahren interessant. So führt die hydrothermale Verflüssigung zu Produkten mit deutlich niedrigerem Sauerstoffgehalt, als z. B. die Schnellpyrolyse. Dabei spielt das Wasser als Reaktionsmedium und reagierende Komponente eine wesentliche Rolle. Daher unterscheidet sich auch die molekulare Zusammensetzung der Vielkomponenten-Produkte deutlich. Die auf diesem Gebiet weltweit laufenden Forschungsarbeiten und Verfahrensentwicklungen werden durch die IEA Bioenergy Task 34 "Direct thermal liquefaction" auf internationaler Ebene beobachtet. Sie ermittelt und dokumentiert den Stand der Technik in ihren Mitgliedsstaaten. Von ihr initiierte Ringversuche stellen die Vergleich-

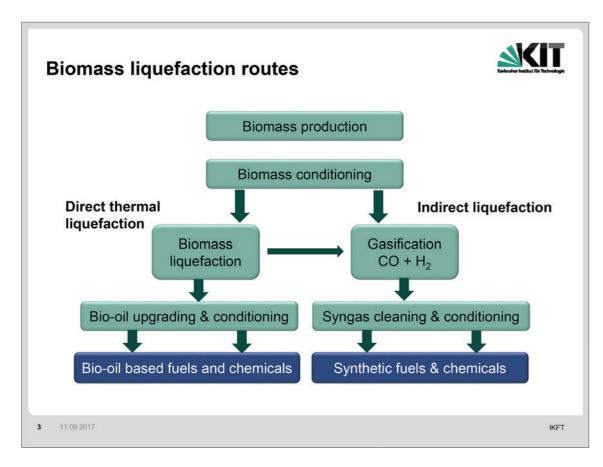
barkeit von Versuchsergebnissen und Produkteigenschaften sicher. Nachdem sich die Arbeit der Task lange Jahre ausschließlich auf die Schnellpyrolyse bezogen haben, wurde das Verfahrensspektrum nun auf alle thermochemischen Prozesse erweitert, deren Hauptprodukt ein flüssiger Brennstoff ist.

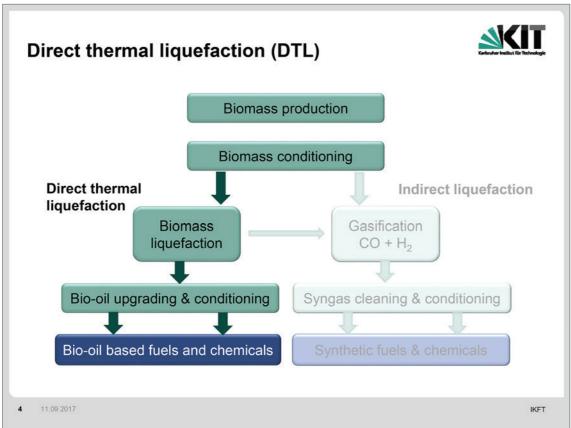
Der Vortrag stellt die derzeit im Rahmen der IEA Task betrachteten Verfahren zur thermochemischen Direktverflüssigung von Biomasse vor und beleuchtet die jeweilige Produktcharakteristik. In einer Übersicht werden mögliche Produktanwendungen vorgestellt sowie die dazu erforderlichen Schritte der Konditionierung bzw. eines katalytischen Upgrading erläutert.

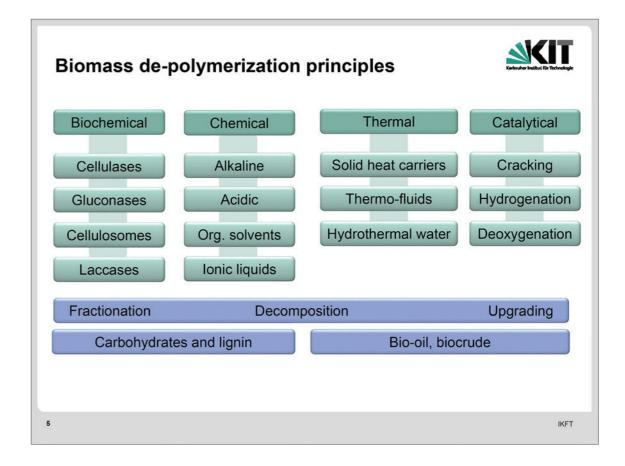
Gemeinsamkeiten der Verfahren werden ebenso angesprochen, wie auch wichtige Unterschiede. Dabei zeigen die Ergebnisse des zuletzt am Beispiel der Schnellpyrolyse durchgeführten Round Robin deutlich die Bandbreite der Produkteigenschaften, die sich durch den Einsatz unterschiedlicher Reaktoren und spezifischen Prozessdesigns ergibt. Zuletzt werden wesentliche Unterschiede zwischen der Schnellpyrolyse und der hydrothermalen Verflüssigung heraus gearbeitet, die zeigen, wie thermochemische Verfahren zur Direktverflüssigung sich komplementär ergänzen können.

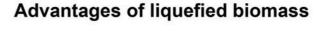












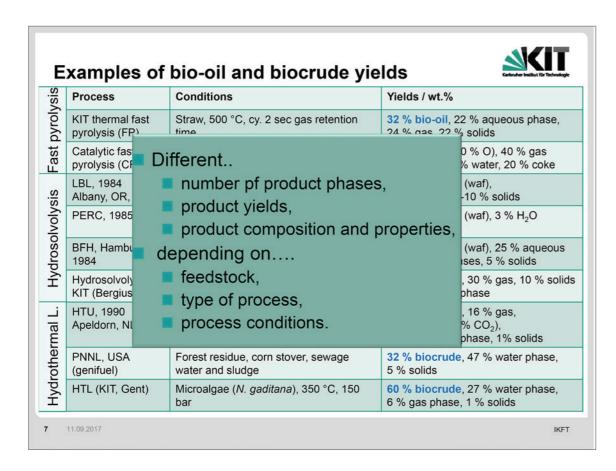


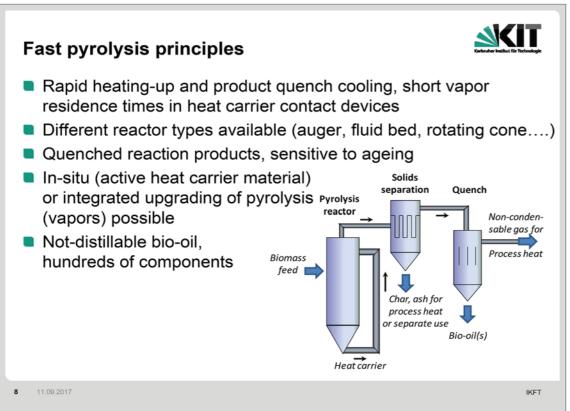
- Stable intermediates for further use in energy and chemistry applications
- Increased energy density compared to biomass
- Easier transport and storage
- Decoupling of biomass production and utilization

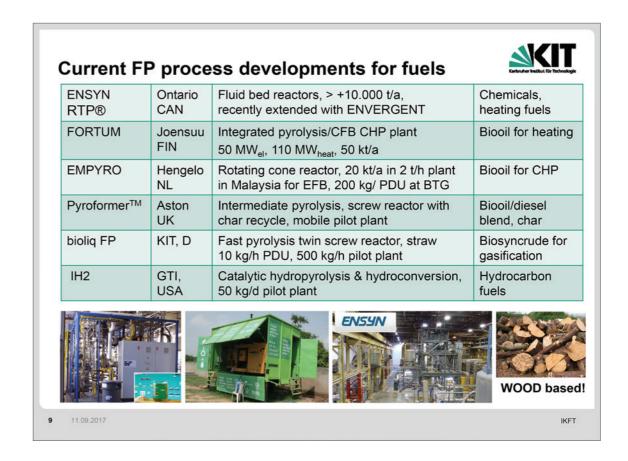


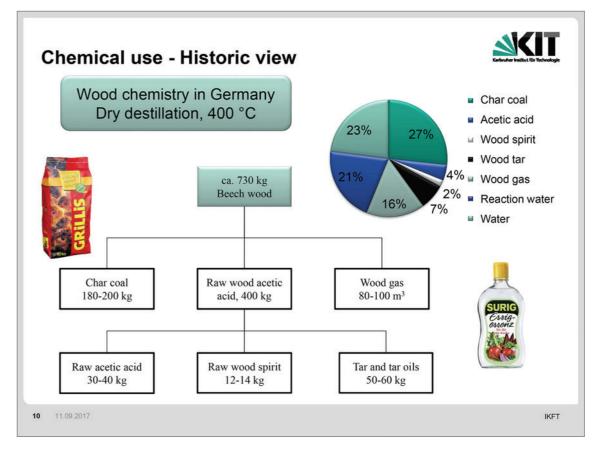
- Today: Maintain as much energy as possible in the liquid
- Tomorrow: Maintain as much carbon as possible

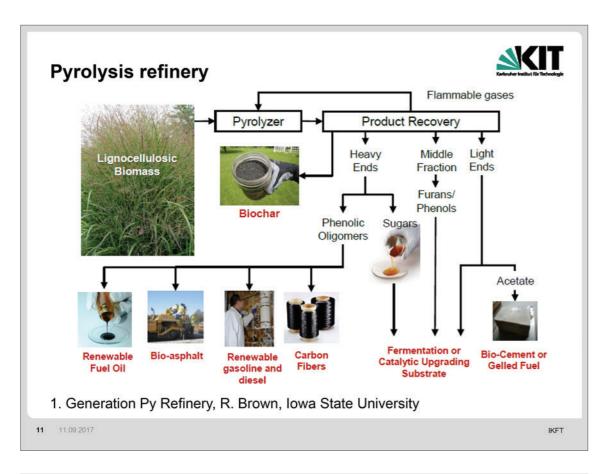
6 11.09.2017

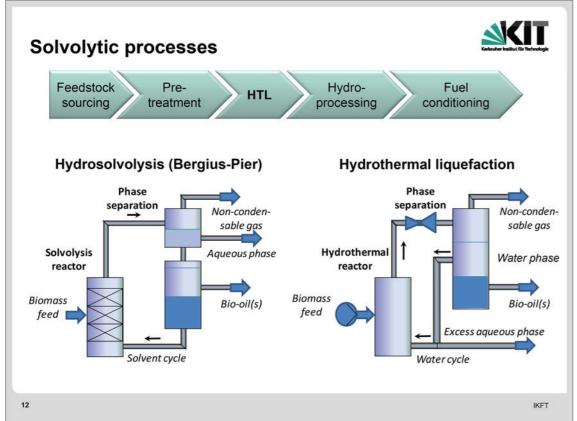


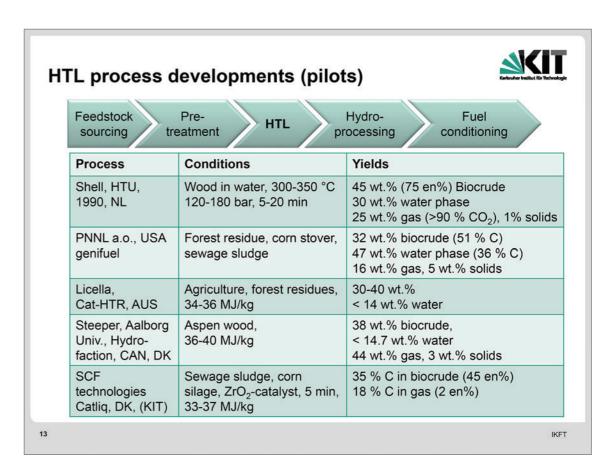














# IEA Bioenergy Task 34

- Facilitate information exchange with stakeholders
- Provide support for commercialization through standards development
- Validate applicable analytical methods for product evaluation (round robin)

 Support techno-economic assessment of liquefaction technologies

A lot of successful work has done so far on fast pyrolysis leading to ASTN and CEN standards for combustion fuels!

Finland
Germany
USA
Note Internal Control Cont

### Round robin example Comparison of fast pyrolysis bio-oils produced by different technologies at 15 partner institutions ■BFB/EF + HVF ▲ screw aqueous bio-oil 1.100 "homogeneous" BFB: bubbling fluid bed organic bio-oil EF+HVF: entranied flow + hot vapor filtration 1.000 D.Elliott et al., Energy Fuels 2017 IKFT

### Homogeneity – a most important issue

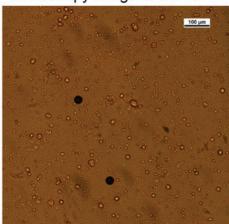
 Essential for storage, temperature behavior.....

- Water content is decisive!
- ASTM D7544-12: ... a pyrolysis liquid biofuel must remain uniform in medium term storage (3 months).
- VTT criterion proposal: less than 5% relative difference in water content between top and bottom for a 7 day standing test.

This type of research needs also to be done for solvolytically produced bio-crude!

Diascopic bright field microscopy image of bio-oil

**VIT** 



Water content: 24.4 %, Solids content: 0.08 %, Ash content: 0.01 % (F. Preto, CANMET)

IKFT

**S** 

### Process and product related issues

- Uniformity/Homogeneity
- Contaminants (Solids/Ash)
- Corrosion

17 11.09.2017

- Fuel properties: density, ignition, flash point, lubricity, ......
- Feasibility of chemicals recovery
- Upgrading/conditioning
- Process design/scale up
- Process understanding

Near critical region

Sub-critical region

Super-critical region

The super

**18** 11.09.2017

**19** 11.09.2017

# Take home messages A broad range of biomass thermal liquefaction technologies is being developed Fast pyrolysis achieved first-of-its-kind state HTL and other solvolytic processes: TRL 4-6 Stronger focus on product properties needed Joint work on analytical methods, protocols and standards recommended Joint/support activities of IEA Bioenergy

# Session Internationales

IKFT

Dr. Mark Wright, Iowa State University

# Partial deoxygenation of lobiolly pine bio-oils from a continous pilot-scale HTL process

Dr. Mba Mark Wright Iowa State University 2078 Black Engineering 50011 Ames, Iowa Phone: +1 515 2940913

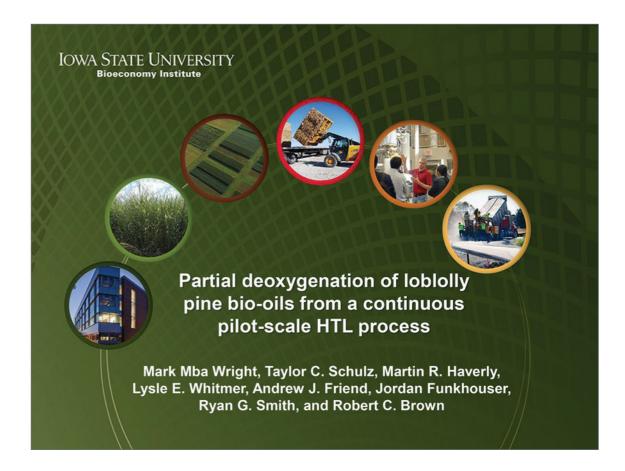
E-Mail: markmw@iastate.edu

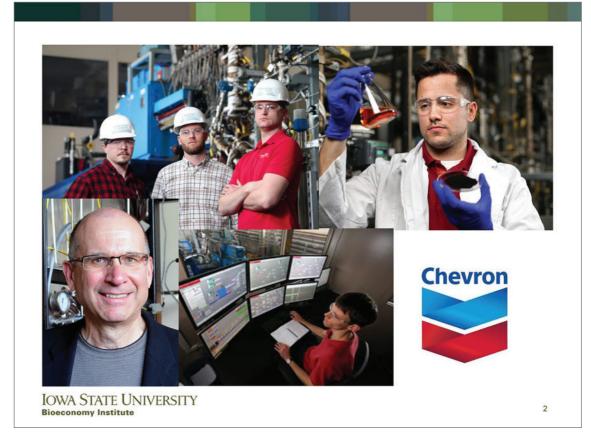
lowa State University has developed a pilot-scale continuous hydrothermal liquefaction process operating at up to 1 kg/h biomass. The process utilizes an inexpensive but proprietary hydrocarbon solvent, temperatures of 280–400 degrees C, and up to 48 bars of pressure. Biomass conversion rates of more than 80 wt.% were achieved with a 50 wt.% conversion to bio-oil. Following separation, the bio-oil fractions have moisture contents of less than 1.1 wt. %. The project addresses many challenges associated with HTL including biomass feeding, bio-oil fractionation, and solids removal. There are on-go-

ing efforts to investigate the fundamental chemistry behavior underlying the process in order to maximize the yields of valuable phenolic compounds. Techno-economic analysis is being conducted to understand the commercialization potential of this process and identify key engineering challenges to reduce costs. This presentation will describe details of the experimental work and summarize results from the cost analysis.

### Persons involved in the lecture:

Robert C. Brown





# **Liquefaction Background**

Dept. of Energy<sup>1</sup>

- Albany, OR facility
- 7 wt. % slurry of Douglas fir in recycled wood oil<sup>2</sup>
- 50 wt. % bio-oil yield, encountered pumping issues<sup>2</sup>

Univ. of Arizona<sup>2</sup>

- Extruder enabled higher feed wood content
- 40 wt. % birch flour in wood oil
- 50 60 wt. % bio-oil yield with 7 10 wt. % oxygen

Univ. of Sherb.<sup>3</sup>

- 18 20 wt. % slurry of poplar in creosote
- 50 60 wt. % bio-oil yield with 21 29 wt. % oxygen
- · Attempted atmospheric bio-oil distillation

IOWA STATE UNIVERSITY

3

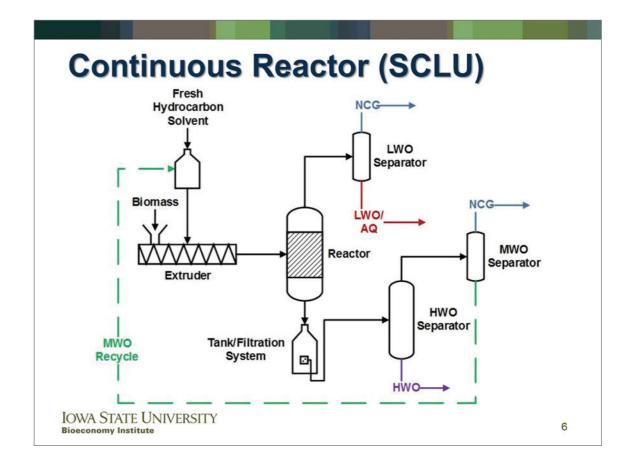
Dr. Mark Wright, Iowa State University

# **Project Objectives**

- Overall
- Generate "green crude" via continuous biomass liquefaction to bio-oil (without catalyst/reducing gas) and subsequent hydroprocessing
- Upgrade "green crude" to gasoline and diesel fuels
- Project Benchmarks
- Convert biomass with 50% bio-oil yield
- Generate bio-oil with oxygen content <20 wt. %
- Recycle wood oil product for use as solvent, displacing initial hydrocarbon solvent

IOWA STATE UNIVERSITY
Bioeconomy Institute

Definition of Terms				
Initialism	Name	<b>Primary Components</b>		
SCLU	Small continuous liquefaction unit	-		
NCG	Non-condensable gases	CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>		
AQ	Aqueous products	Fed/product H <sub>2</sub> O and light acids		
LWO	Light wood oil	Lighter phenolic monomers and solvent components		
MWO	Medium wood oil	Phenolic monomers and solvent		
нwо	Heavy wood oil	Heavier solvent components and phenolic monomers, phenolic oligomers, sugars		



## **Biomass Characterization**



Proximate Analysis (wt. %)

Moisture ~5

Volatiles (AF/MF) 84.4

Fixed Carbon (AF/MF) 15.6

Ash (MF) 3.71

Ultimate Analysis
(wt. %, AF/MF)

C 52.0
H 5.37
O 42.6
N 0.05
S 0.02

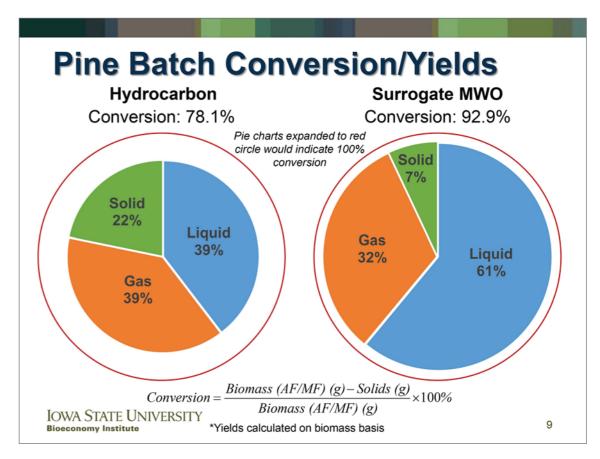
IOWA STATE UNIVERSITY

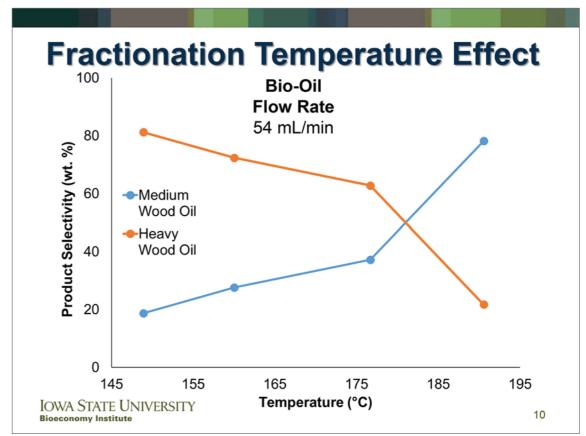
7

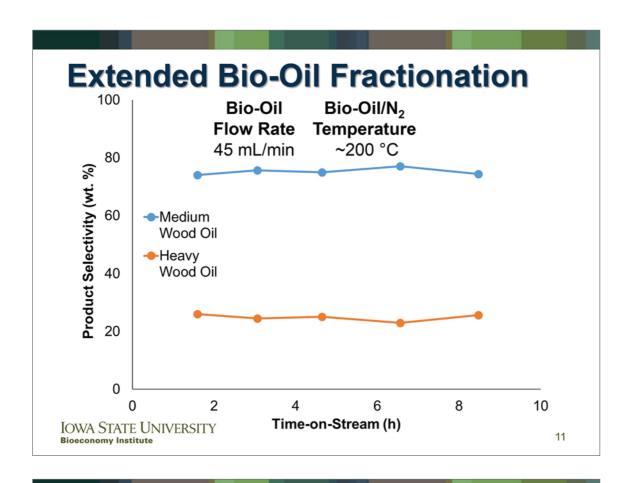
# **Preliminary Experiments in Batch Reactor**

- Determined effect of hydrocarbon and surrogate MWO solvent during batch liquefaction
- Creosote containing cresol, guaiacol, xylenol, and catechol used as surrogate MWO solvent
- Ground ¼" chips to make pine flour
- · Reaction conditions
- T: 280 400 °C
- P: 27 48 bar
- Solvent-to-biomass ratio: 4:1
- · Reaction time: 25 min

IOWA STATE UNIVERSITY Bioeconomy Institute







## **Phenolic Content of MWO**

 Medium wood oil phenolic monomer content determined to be 1.2 – 2.2 wt. %

Phenolic monomer products identified by GC-FID

Guaiacol

IOWA STATE UNIVERSITY

 4-Alkylguaiacols OCH<sub>3</sub>

# **Early Challenges to Project**

### **Biomass** Feeding

- Extruder operation with dry biomass led to increased wear
- Placement of solvent injection extended extruder lifetime

**IOWA STATE UNIVERSITY** 

### **Bio-Oil Fractionation**

- High process temperatures caused MWO separator clogging
- Temperature reduction extended bio-oil fractionation

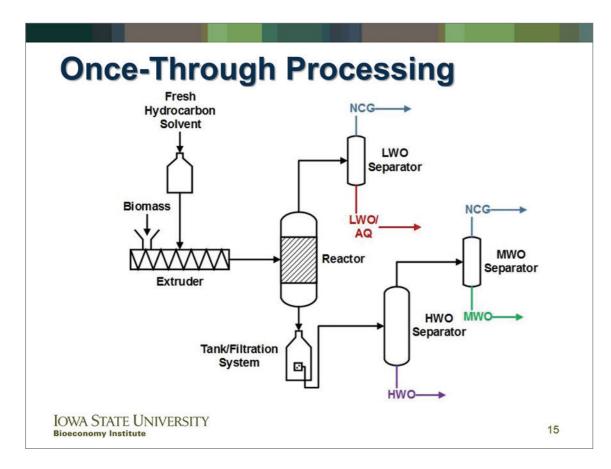
### **Solids** Removal

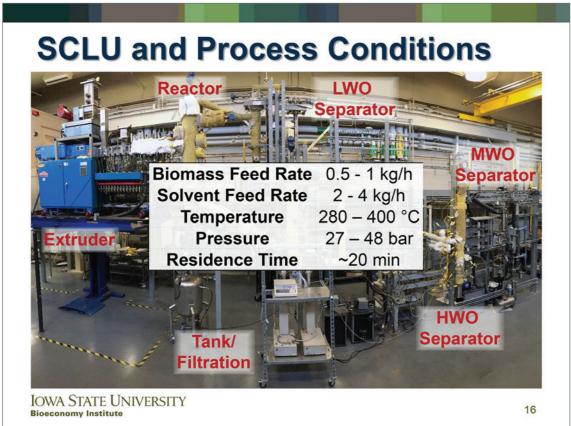
- Initial in-line filtration limited SCLU operation time
- Utilization of mixing tank enabled longterm SCLU operation

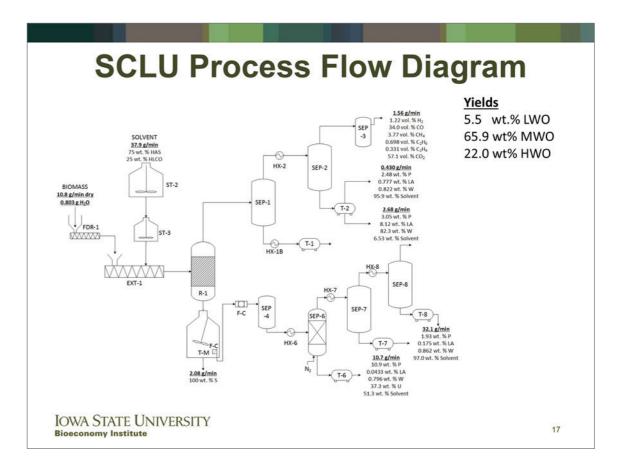
13

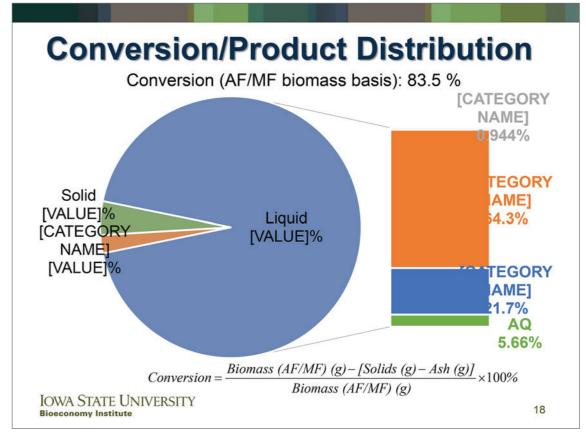
# **Once-Through Biomass Processing in Hydrocarbon** Solvent

**IOWA STATE UNIVERSITY** 



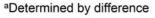






# **Elemental Analysis of Bio-Oil**

		Carried Constitution			
1.08	0.760	0.914			
Elemental Analysis (wt. %, MF/AF)					
88	85.4	86.3			
6.56	6.87	6.55			
4.4	6.58	5.8			
	88 6.56	88 85.4 6.56 6.87			



Solvent-Free Bio-Oil Anal	ysis
Bio-Oil Yield (wt. %)	48.0



**HWO** 

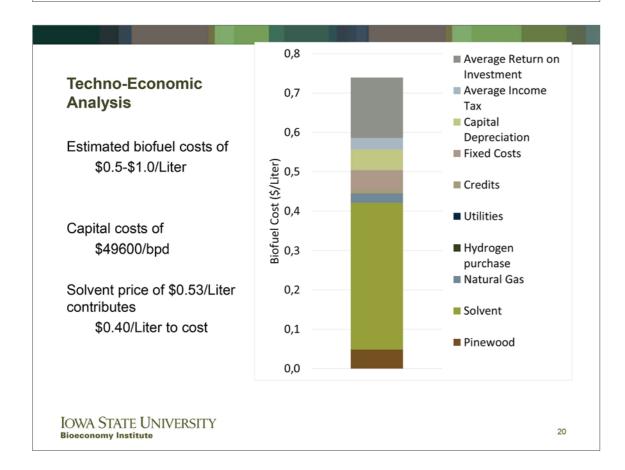
**Product** 



MWO Product

IOWA STATE UNIVERSITY
Bioeconomy Institute

19



# **Summary and Future Work**

- Summary
- Demonstrated increased conversion/yield with surrogate MWO solvent during batch liquefaction of pine
- Demonstrated continuous pilot-scale loblolly pine liquefaction and fractionation with full mass closure
- Achieved >80% biomass conversion, ~50 wt. % bio-oil yield, and ~30 wt. % oxygen content
- Future Work
- Elucidate effects of increased phenolic content on operating conditions (conversion, filtration, and fractionation)
- · Implement MWO direct recycle

IOWA STATE UNIVERSITY

21

# **Acknowledgements**

- This work was supported by the U.S. Department of Energy and Chevron U.S.A., Inc. through Chevron Technology Ventures under award DE-EE0005974
- · Bioeconomy Institute Research Staff
- Dr. Marge Rover
- Patrick Johnston
- Patrick Hall
- · Chevron U.S.A., Inc. Engineers
- · Dr. Steve Sciamanna
- Dr. Michelle Young

IOWA STATE UNIVERSITY
Bioeconomy Institute

### References

- Elliott, D.C.; Beckman, D.; Bridgwater, A.V.; Diebold, J.P.; Gevert, S.B.; Solanausta, Y. Developments in Direct Thermochemical Liquefaction of Biomass: 1983-1990. Energy Fuels 1991, 5, 399-410.
- Chornet, E.; Overend, R. P. Biomass Liquefaction: An Overview. In *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*; Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K., Eds.; Elsevier Applied Science Publishers: London, 1985; pp. 967-1002.
- 3. Vanasse, C.; Chornet, E. Liquefaction of Lignocellulosics in Model Solvents: Creosote Oil and Ethylene Glycol. *Can. J. Chem. Eng.* **1988**, *66*, 112-120.

IOWA STATE UNIVERSITY

23

## **Questions?**

markmw@iastate.edu

IOWA STATE UNIVERSITY
Bioeconomy Institute

24

# Supplemental Information

IOWA STATE UNIVERSITY Bioeconomy Institute

25

# **Background Process Conditions**

- DOE Biomass Liquefaction Experimental Facility in Albany, OR<sup>1,2</sup>
- · Pittsburgh Energy Research Center process
- Plug flow reactor
- 25 kg/h Douglas fir in hydrocarbon and wood oil
- 330 370 °C
- 210 bar
- Presence of CO, H<sub>2</sub>, and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

IOWA STATE UNIVERSITY
Bioeconomy Institute

90 Dr. Mark Wright, Iowa State University

# **Background Process Conditions**

- Extruder-fed liquefaction at University of Arizona<sup>2</sup>
- 5 14 kg/h white birch flour in wood oil
- 375 400 °C
- 55 210 bar
- Presence/absence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CO

IOWA STATE UNIVERSITY Bioeconomy Institute

27

# **Background Process Conditions**

- Slurry liquefaction/fractionation at University of Sherbrooke<sup>2</sup>
- 4 kg/h pre-treated poplar in creosote and ethylene glycol
- 320 350 °C
- 40 70 bar<sup>3</sup>
- 40 55 wt. % bio-oil yield in using ethylene glycol solvent<sup>3</sup>
- 20 30 wt. % oxygen in ethylene glycol-derived bio-oil<sup>3</sup>

IOWA STATE UNIVERSITY

Dr. Bushra Al-Duri, University of Birmingham

### Clear Water and High Grade Energy from Hazardous Waste by Supercritical Water: From Fundamentals to Applications

Dr. Bushra Duri

The University of Birmingham

B15 2TT School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Edgbaston

Phone: +44 (0)121 414 3969 E-Mail: **B.al-duri@bham.ac.uk** 

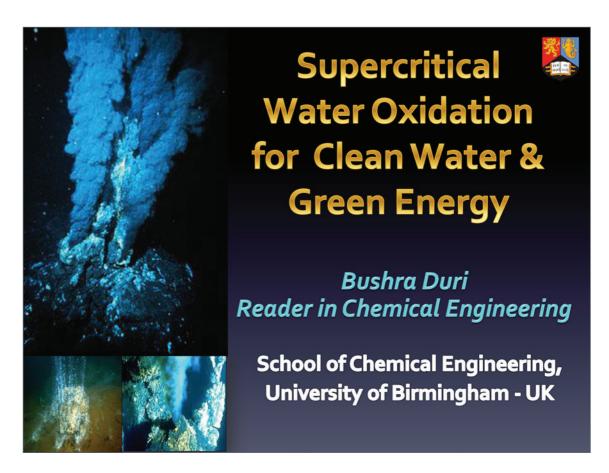
SCWO is an advanced hydrothermal process whereby organics are brought in contact with an oxidant (air, oxygen or hydrogen peroxide) under medium temperatures (400–450  $^{\circ}$ C) and elevated pressures (25 MPa), to produce CO $_{2}$ , H $_{2}$ O and low concentrations of benign mineral salts. It is a green and clean process, capable of complete destruction of persistent organics, with zero emission, minimal ashes and clean water as product. As an exothermic process, it produces high-grade energy in the form of heat/electricity.

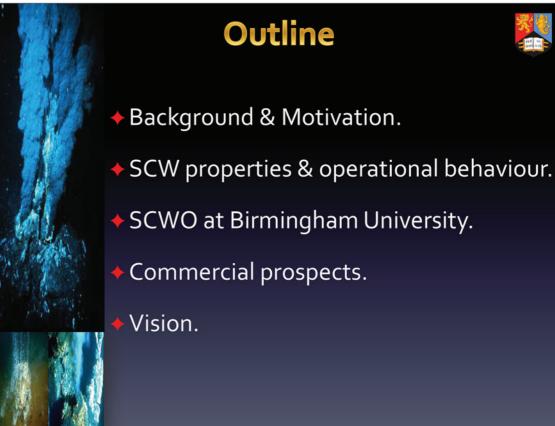
SCWO takes advantage of the unique chemistry of water above its critical point (374.8°C and 22.1 MPa). Supercritical water is miscible with all organic compounds, biopolymers and gases rendering it a superior solvent for many hydrocarbon reactions for organic waste destruction that would not be possible otherwise. This work presents supercritical Water Oxidation (SCWO) as the next generation to incineration for the treatment of hazardous, chemically stable hydrocarbons found in pharmaceutical, petrochemical, and municipal wastes. The work gives an overview of SCWO: its main features, advantages and challenges en route to commercialisation, and then focuses on the research carried out by the Group at Birmingham. N-containing hydrocarbons are selected due to their abundance in all kinds of hazardous wastes (clinical, petrochemical and pharmaceutical), in addition to the interesting nature of Nitrogen chemistry and the recalcitrant nature of ammonia, posing a special challenge to destruction. Experimental results, kinetics investigations and modelling studies were carried out on selected aliphatic and heterocyclic hydrocarbons namely dimethyl formami-

de and DBU, SCWO was conducted in a continuous plug flow reactor using hydrogen peroxide as oxidant. The effect of temperature (400-575°C), oxidant ratio (80%-200% stoichiometric ratio), residence time (2-10 s), and organic concentration (5-30 mM) were investigated. Also, single- and multi-injection of oxidant is presented as a means to improve conversion. Another aspect is addition of ispropyl alcohol as co-fuel, to improve energy efficiency and oxidation. Results did show that splitting the oxidant and adding co-fuel can both improve the process efficiency and minimise the presence of the recalcitrant ammonia. Furthermore, the process is energetically feasible and capable of producing high-grade energy in the form of steam, to be converted to electricity. Reaction rate constants and energies of activation were calculated. Modelling studies namely energy calculations were carried out on DBU and cellulose experimental data and using MATLAB and PRO/II, proved the self-sufficiency of SCWO, and its feasibility to produce highgrade steam to produce electricity.

### Persons involved in the lecture:

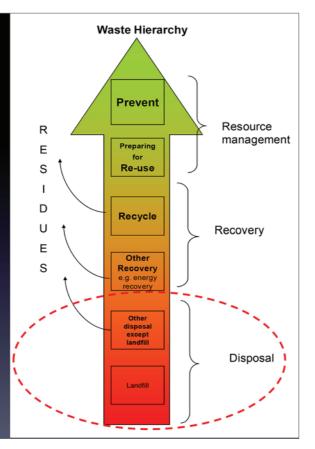
Dr. lain Kings, Dr Faihan Alsoqyani (two Ex-PhD-Students)



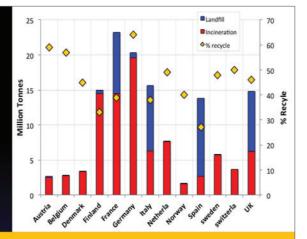




- The circular economy concept & the waste hierarchy prioritises waste prevention, recycling & recovery over disposal.
- Waste that cannot be prevented, reused or recycled, must be disposed of.
- This covers hazardous, non-biodegradable waste, e.g. medical, nuclear, chemical...



- In Europe incineration increased from 76.9 to 81 m tonnes from 2010 to 2014.
- Distribution is uneven: France, Germany & the Netherlands, account for more than half the total incineration capacity.



- ◆ Incineration produces toxic emissions (NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, dioxins & metal vapours). It is highly energy intensive due to drying requirements.
- ◆ Landfill occupies land (expensive). Disposed waste decays, releasing toxins into the soil, waters and air.

# Why SCWO?



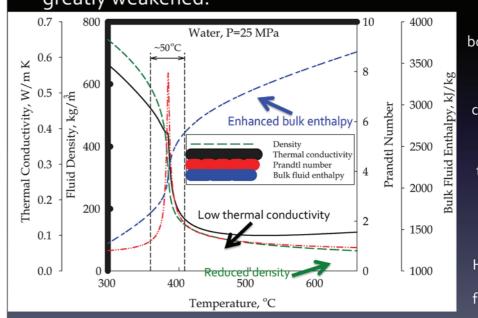
- ◆ SCWO converts all organics to water, benign gases & minerals with > 99% removal efficiency in very short time.
- It gives zero emission & minimal ash (< 3%) mainly salts.
- SCWO releases sufficient energy to self-sustain & recover.

- Clean & compact. Could be built on site eliminating transport.
- Can be combined with other technologies, e.g. biorefineries & nuclear waste destruction.
- Applicable for valuable metal recovery from wastes.

# Thermo-physical Properties



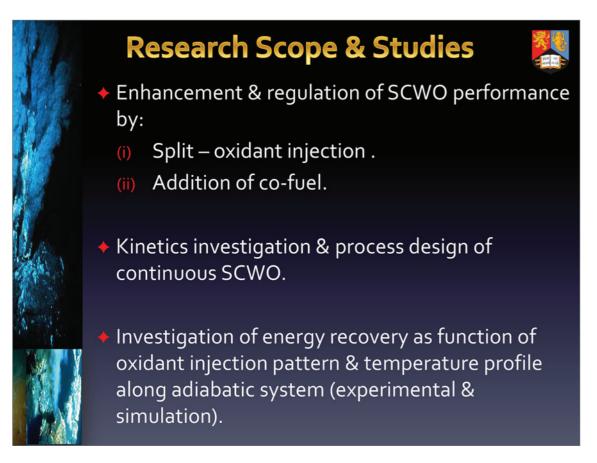
Above  $T_C$  (374°C) &  $P_C$  (22.1 Mpa), H- bonds in SCW are greatly weakened.

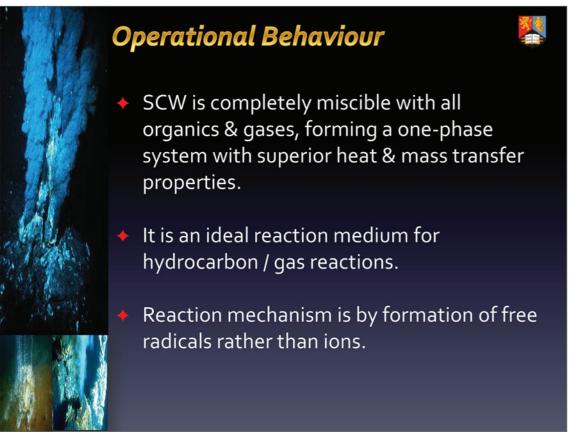


Weak H bonds greatly lower ion factor & thermal conductivity

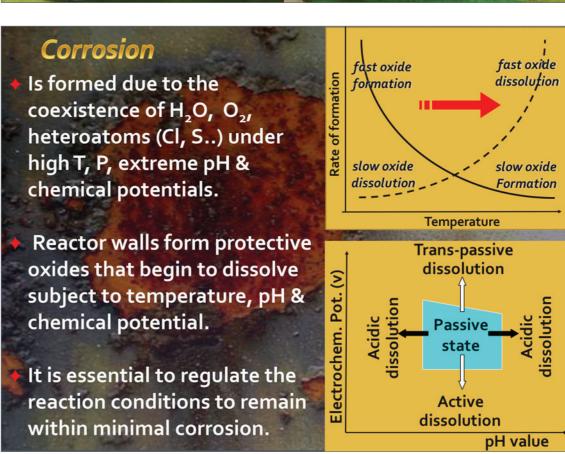
High temperature reduces density to 1/5<sup>th</sup>

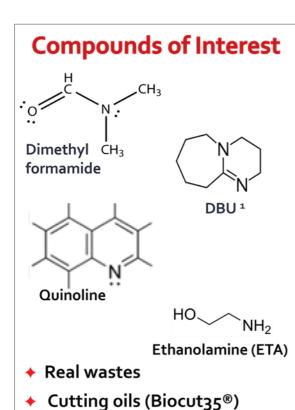
High pressure raises bulk fluid enthalpy





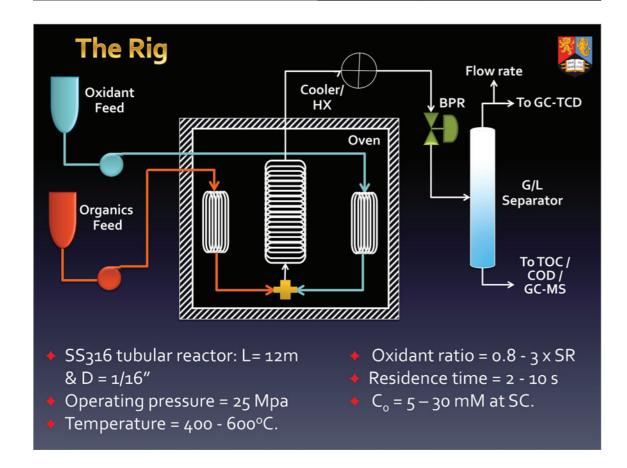


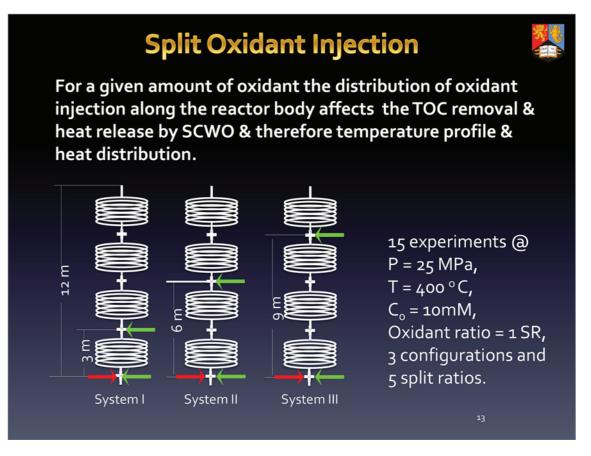


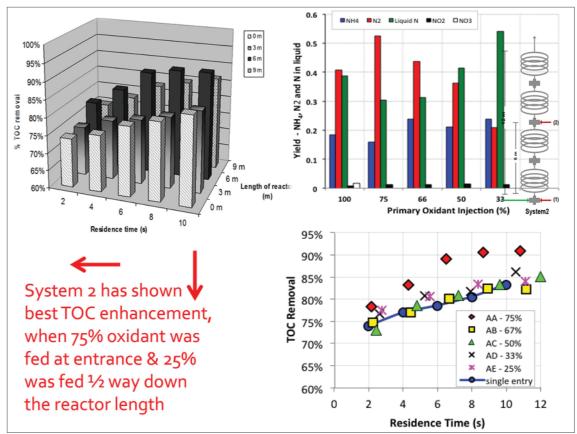


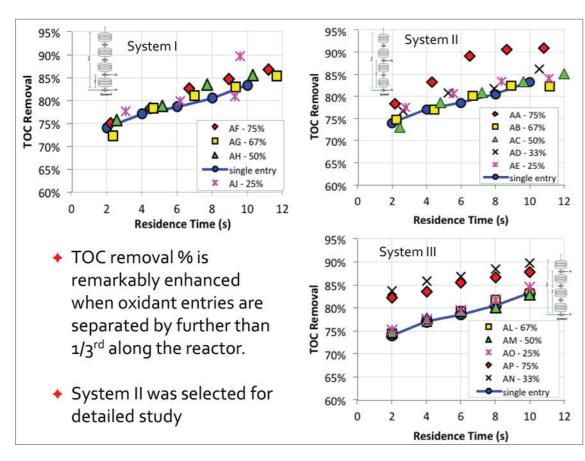
<sup>1</sup>1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene

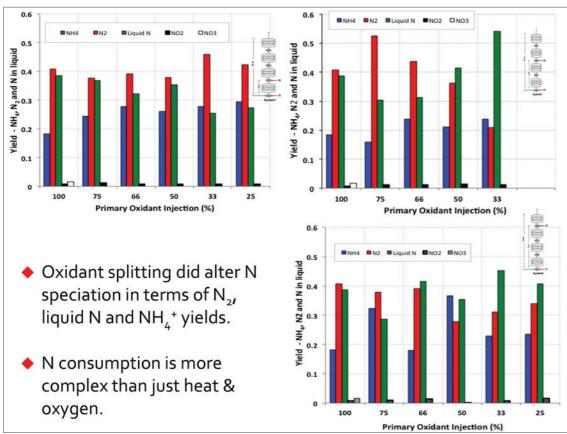
- N containing hydrocarbons feature most chemical, pharmaceutical, medical & municipal wastes.
- Formation of recalcitrant ammonia is troublesome.
- N chemistry is interesting & relatively scarce in literature.









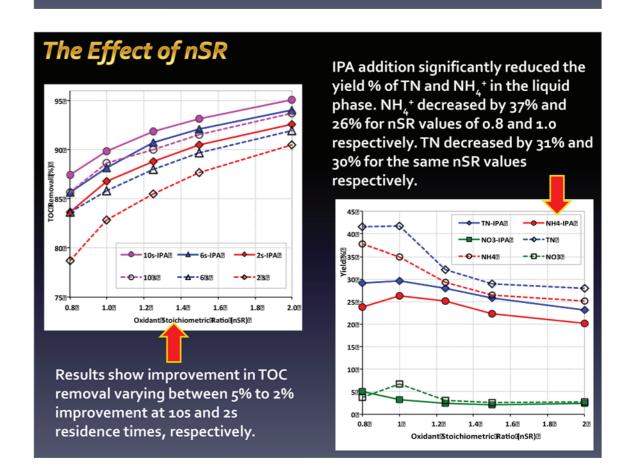


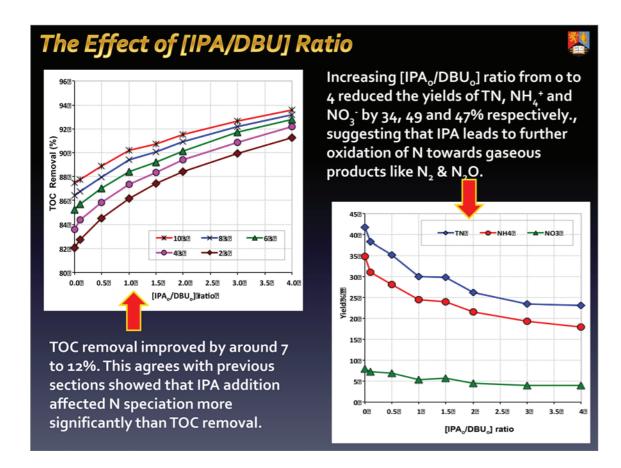
# Addition of Isopropyl Alcohol



Variable <sup>*</sup>	Range
Temperature (°C)	400 — 525
Initial DBU concentration (mM)	1 - 10
Oxidant ratio (n SR)	0.8 - 1.5
Initial IPA concentration (mM)	0.5 - 20
[IPA] <sub>o</sub> /[DBU] <sub>o</sub>	0.1 - 4.0
Residence time (s)	2, 4, 6, 8, 10

- Isopropyl alcohol constitutes a co-fuel:
  - It adds extra free radicals that enhance SCWO,
  - Generates additional heat from within the system to improve energy efficiency.





## **Reaction Kinetics for DBU**



♦ For IPA – free system:

$$\frac{d[TOC]}{dt} = 5.588 \times 10^{-3} exp(-\frac{46703}{8.314T})[TOC][O_2]^b$$

Where b = 0.097 for oxygen-starved system. b = 0.299 for oxygen-rich system.

For DBU + IPA system:

$$\frac{d[TOC]}{dt} = 1.377 \times 10^{-3} exp(-\frac{56638}{8.314T})[TOC][O_2]^{0.534}$$

# **Conclusive Remarks**

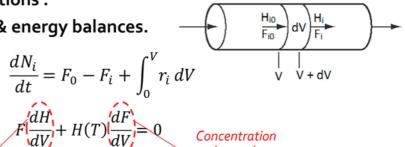


- Split oxidant injection improves TOC conversion but does not show conclusive effect on N speciation.
- IPA addition had a favourable effect on the conversion of the recalcitrant intermediate NH, + to gaseous nitrogen like N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O.
- *nSR* had greater influence on N speciation, than T.
- Kinetic description of IPA –enriched systems confirmed that IPA affected the profile of oxidant utilisation, as function of oxidant concentration.

# **Modelling & Simulation**



- MATLAB & PRO/II simulations.
- Main Equations :
  - Mass & energy balances.



change by heat release

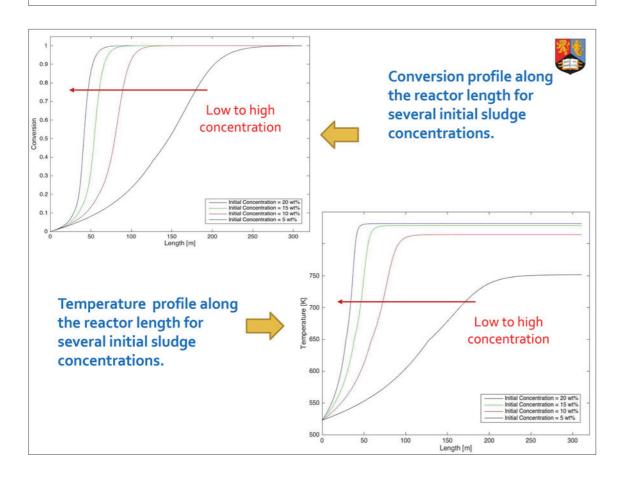
Oxidation reaction kinetics.

$$\frac{d[TOC]}{dV} = 197 \exp(-46703/8.314 T) [TOC]$$

Equation of State.

Peng – Robinson EoS

Weight	Total turbine	Real work	Work produced by the turbine from various concentrations of waste streams		
percentage [wt%]	work [kW]	[kW]			
5	620.33	279.15			
10	616.40	277.38			
15	636.31	286.34		1	
20	649.46	292.26	Cellulose		
			Weight percentage [wt%]	Total turbine work [kW]	Real work [kW]
<ul> <li>Total work: calculated (MATLAB &amp; PRO/II)</li> </ul>		5	272.58	122.66	
<ul> <li>Real work: 45% turbine efficiency –         <ul> <li>(ii)</li> </ul> </li> </ul>			10	320.20	144.09
			15	322.99	145.35
			20	327.62	147.43





# Past and Present Companies in SCWO Commercialization\*

Company	Dates	Licensees or Partners
MODAR, Inc.	1980 - 1996	Organo
Oxidyne Corp.	1986 - 1991	
MODEC (Modell Environmental Corp.)	1986 - 1995	Organo, Hitachi, NGK, NORAM
EcoWaste Technologies, Inc.	1990 - 1999	Chematur, Shinko Pantec (Kobelco)
General Atomics (GA)	1990 - present	Komatsu, Kurita
SRI International	1990 - present	Mitsubishi
Organo Corp.	1991 - 2006	
Abitibi-Price, Inc.	1992 - 1997	General Atomics
Turbosystems Engineering	1992 - 2006	FZK
KemShredder, Ltd	1993 - 1996	
Foster Wheeler Development Corp.	1993 - 2004	Aerojet Gencorp
NORAM Engineering & Constructors, Ltd.	1994 - 2004	
Hanwha Chemical Corp.	1994 - present	
Chematur Engineering AB	1995 - 2007	Johnson Matthey, WS Atkins, Stora- Enso, Feralco
HydroProcessing, L.L.C.	1996 - 2003	
Komatsu/Kurita Water Industries Ltd.	1996 - 2005	
Hydrothermale Oxydation Option (HOO)	2000 - 2008	
Parsons	2003 - 2008	
SuperWater Solutions LLC	2006 - present	
SuperCritical Fluids International (SCFI)	2007 - present	Parsons
Innoveox	2008 - present	

<sup>\*</sup> P. Marrone, Journal of Supercritical Fluids The 79:283–288 · July 2013

107

# **Existing Commercial SCWO Plants\***

Active Companies	Pilot-Scale	Full-Scale		
		In operation	Built	Planned
GA	1	0	2	2
Hanwha	1	1‡	3	0
Innoveox	1	1	0	4
SCFI	1	0	0	1
SuperWater Solutions	1	0	0	1
SRI / Mitsubishi	0	1	0	0
Total	5	3	5	8

\* P. Marrone, Journal of Supercritical Fluids The 79:283–288 · July 2013

# Corrosion - Preventive Measures Use anti-corrosion materials of construction: Ni alloys, Ti alloys & stainless steel. Form corrosion barriers like linings, sacrificial interiors, coatings.. Special reactor designs to protect reactor walls from reactants. Control reaction conditions to remain out of the 'corrosion zone'. Inject neutralisers at reactor entrance.





Dr. Patrick Biller, Aarhus University Denmark

# Overview and results of the hydrothermal liquefaction facilities at Aarhus University

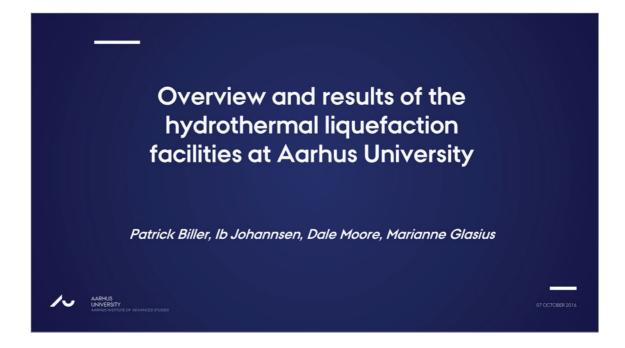
Dr. Patrick Biller
Aarhus University
Langelandsgade 140 Aarhus 8000
Danmark
E-Mail: pbiller@aias.au.dk

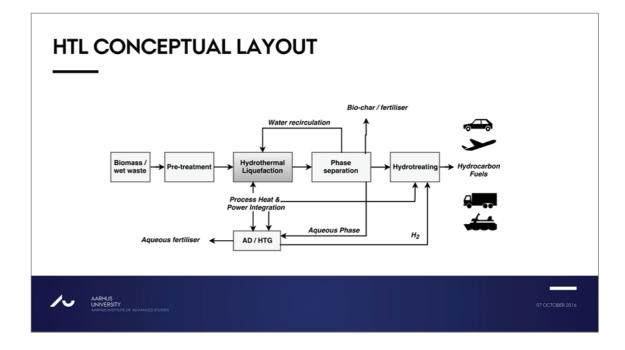
The Centre for Biorefining at Aarhus University Foulum Campus (Denmark) uses hydrothermal lique-faction (HTL) as one of its core technologies. HTL is highly flexible in terms of feedstocks and products and is therefore a good candidate for integration with other technologies and unit operations in the biorefining sector. The HTL pilot plant has a throughput of 100 L/h with biomass loadings of >15 wt% and includes several innovative solutions for pre-treatment, slurry preparation, flow optimisation and pressure off-take. The current talk will cover the lessons learnt and experience gathered in running one of the largest HTL plants in the world. Results are presented from running a variety of feedstocks such as

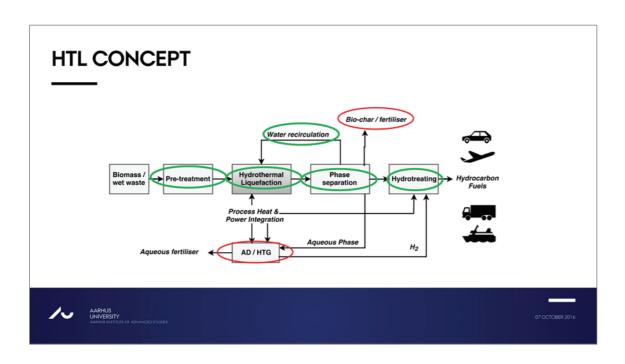
Miscanthus, Willow, Poplar, Switchgrass and waste resources such as waste water treatment sludge and digestate. Preliminary results are presented on the final fuel quality after upgrading of bio-crude via catalytic hydrotreatment. The differences in feedstock biochemical composition is shown to affect the molecular composition of final fuels and are shown to be suitable as renewable jet, diesel and gasoline replacements. The influence of different feedstocks on overall carbon, mass yields and energy balances from starting feedstock to final fuel are discussed.

### **Persons involved in the lecture:**

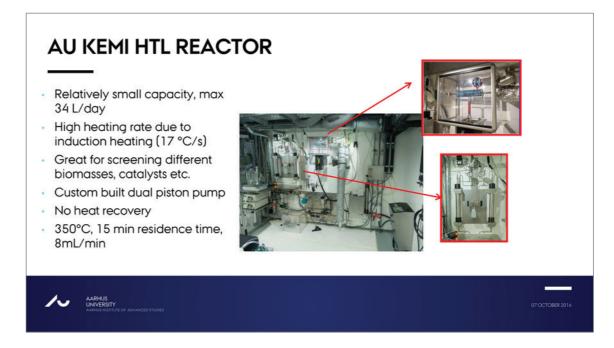
Ib Johannsen, Marianne Glasius





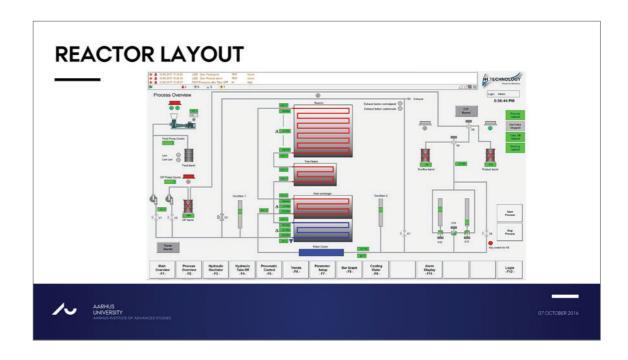


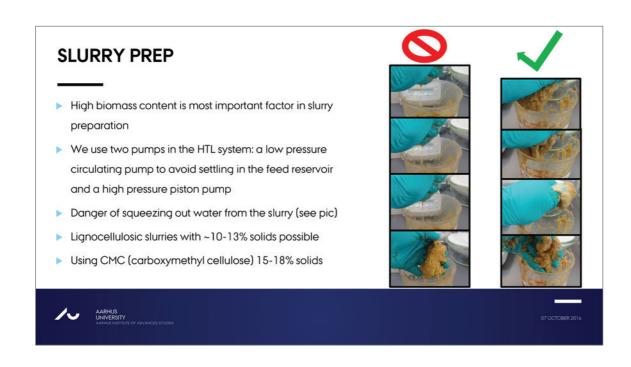


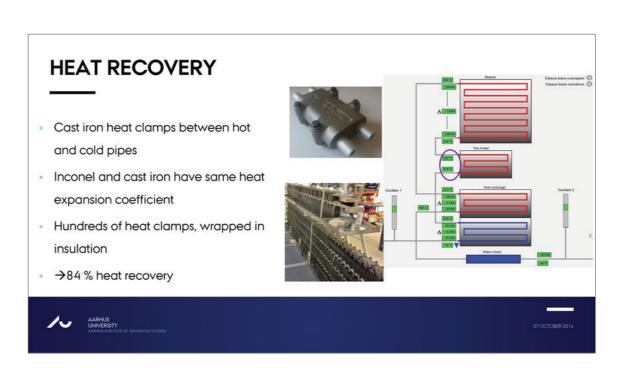


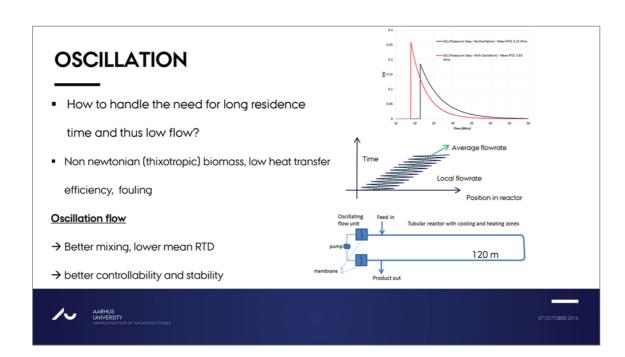




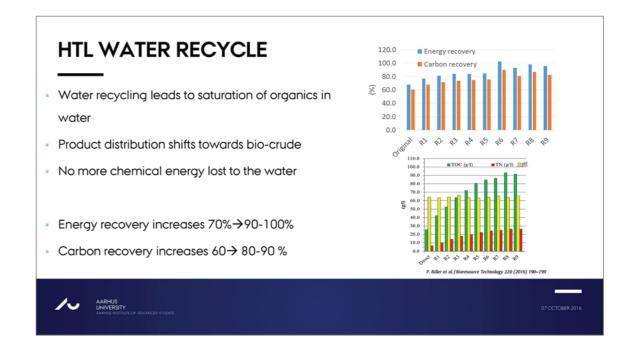


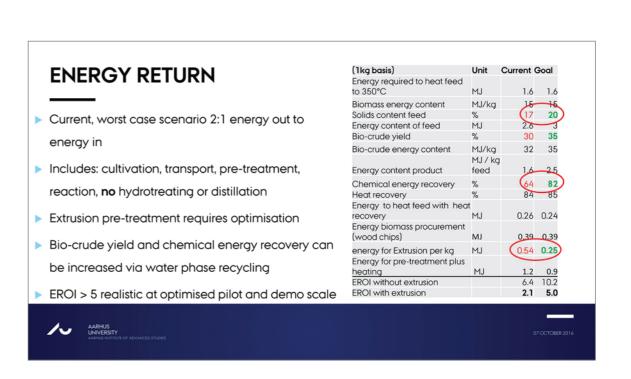


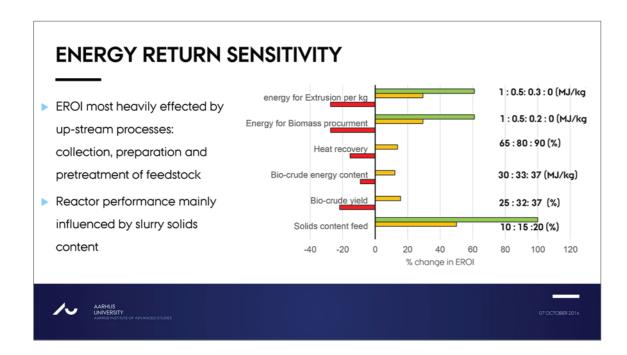




# SOLIDS REMOVAL Previous design didn't include inline solids removal This made bio-crude recovery very difficult as solids stick to crude In-line 20 µm filter at 350°C and 200 bar, semi-continuous Facilitates product recovery, simple gravity separation now possible. Added advantage of filtering inorganics e.g. sulphates Blowdown pot







### **HTL RESULTS**

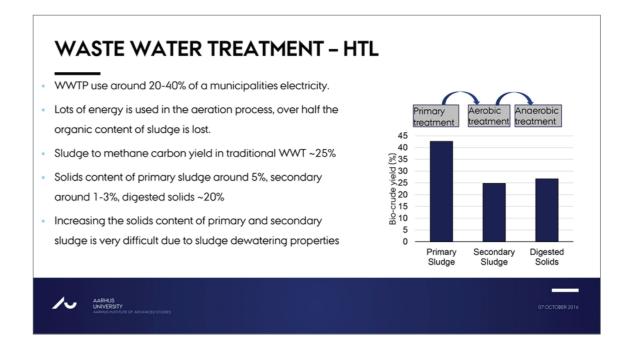
- Lignocellulosics achieve bio-crude yields of ~30-35%, oxygen content of ~15-20%
- Proteinaceous feedstock have high N content
- Heteroatom content and viscosity too high for combustion
- Catalytic upgrading aim to reduce O and N and viscosity

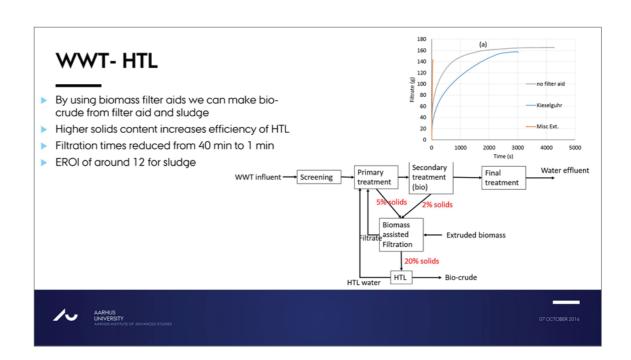
### Feedstock tested to date

Wheat Straw Barley Straw Miscanthus Switchgrass Poplar Willow DDGS WWT Sludge

	DDGS	Miscanthus	Poplar
C (%)	70.3	73.6	80.5
H (%)	9.0	7.2	8.4
N (%)	5.4	1.0	0.4
0 (%)	14.8	18.0	10.7
HHV (MJ/kg)	34.1	32.0	37.4

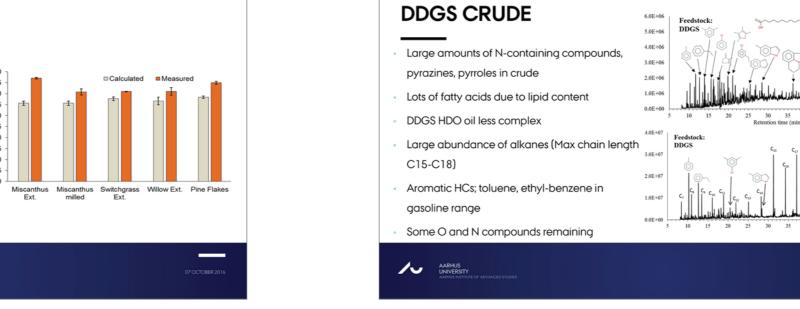


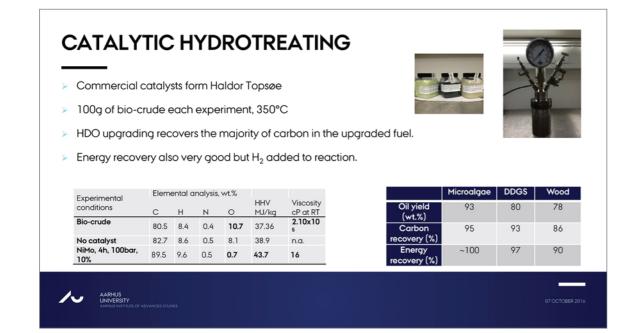


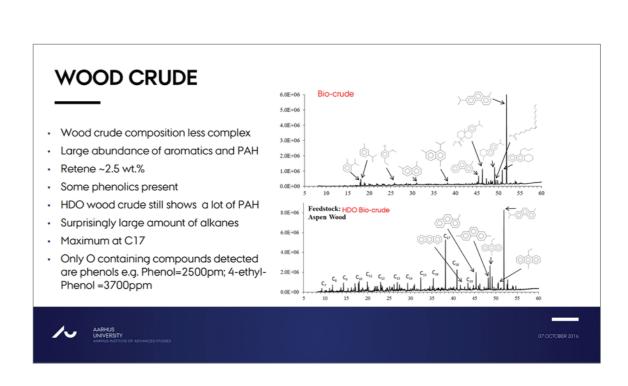


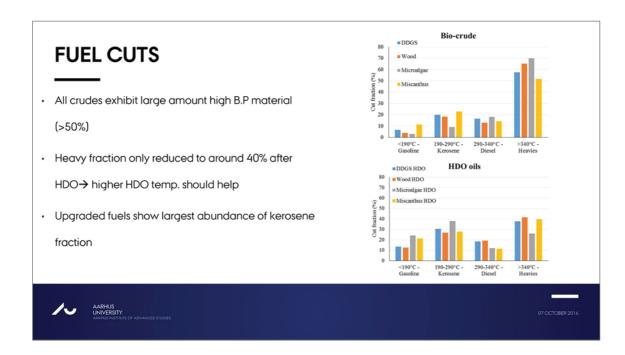
HDO Bio-crude

# HTL – WWT Combined HTL allows higher solids content sludges Higher bio-crude yields achieved compared to biomass and sludge separately Increase in chemical energy recovery to 75% vs 46% for biomass and 67 % for sludge. The integration of filter-aid co-liquefaction in existing WWTP would reduce the carbon and nitrogen amount to treat by 62 and 42 % respectively. ARRES LANGES 2016 ARRES





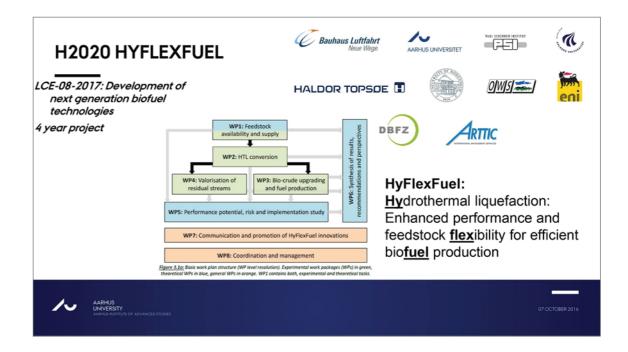




### **CONCLUSIONS**

- Pilot scale continuous HTL on a variety of feedstocks demonstrated successfully.
- HTL bio-crude is "easy" to upgrade with high carbon and energy yields.
- Optimising conditions led to <1% oxygen for wood bio-crude</li>
- HTL is versatile and can produce aliphatic and aromatic HCs even from non-lipid feedstocks.
- Feedstock mixing and optimisation offers the possibility of "tailoring" final fuel composition.
- Further work needed to integrate pre-treatment, HTL and product recovery, continuous upgrading and fractionation at pilot scale and utilisation of water phase.







PhD Judit Sandquist, SINTEF Energi

# **Activities in Hydrothermal Liquefaction and Carbonization** in Norway

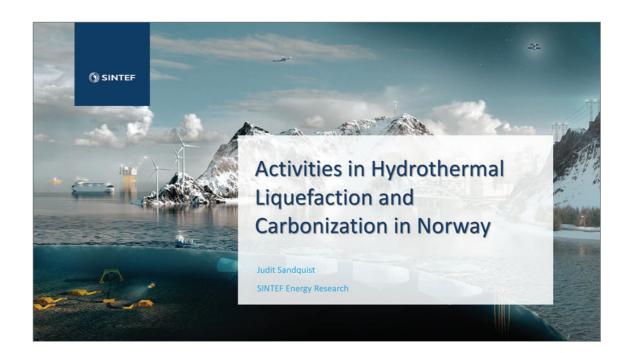
PhD Judit Sandquist
Postboks 4761 Torgard
7465 Trondheim, Norway
Phone: +47 91702404

E-Mail: judit.sandquist@sintef.no

Norway has recently adopted an ambitious biofuels implementation plan. The targets include 7% biofuels blend from 2017, gradually increasing to 20% by 2020. The biofuels sold need to fulfil EU's sustainability criteria and in 2017 already 1.5 % needs to be advanced in 2017 gradually increasing to 8% by 2020. Biofuels are mainly imported today.

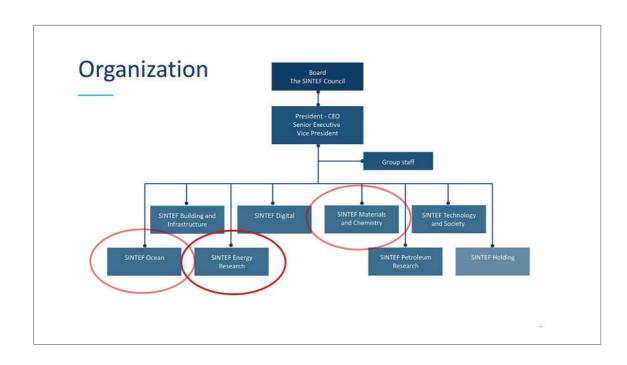
Norway has considerable wood and wastes resources, which can be converted to biofuels. At least 7 TWh of todays unexploited biomass can be converted to fuels. If the amount of usage increases, within sustainability limits, the potential of biofuels production can increase to 16 TWh. This is equivalent to 320 and 720 million liters diesel. In addition, Norway large potential for cultivation of marine biomass. There are several industry initiatives to exploit the possibilities given in the country and establish an

advanced biofuel production plant. SINTEF is Scandinavia's largest independent research organization. Hydrothermal research at SINTEF includes feedstock assessment, hydrothermal process modelling and experiments, as well as catalytic upgrading. Hydrothermal liquefaction is a part of the newly established center, Bio-4Fuels. The Centre is led by SINTEF and aims to develop innovative technologies and support industries to realize economic and sustainable conversion of lignocellulosic biomass and organic residues to transportation fuels, along with chemicals, heat and power. Key research is to increase the efficiency and yields of major process steps within the different value chains, as well as achieving techno-economic insights for the optimal integration within and across value chains and greater understanding of the environmental consequences of the various value chains.













### SINTEF's office is Brussels - benefits



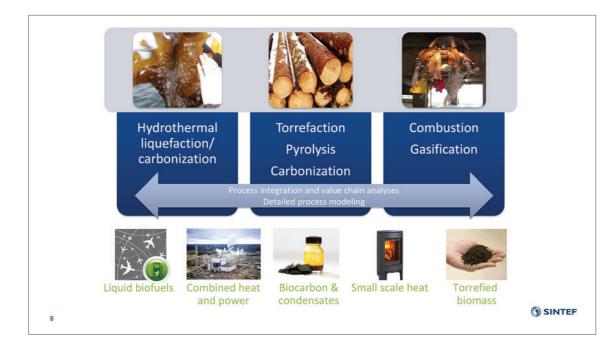
- Increased visibility "local hub of reference"
- Access to a larger market
- Increased value creation based on Norwegian energy sources
- Continuous and solid communication with the European Commission
- Positioning of Norwegian priorities at the top of EU's research agendas
- Shaping EU's research agendas
- Improved coordination/collaboration between Norwegian and European Stakeholders for research funding
- Improved coordination/collaboration between industry and the research community at EU level
- Ease the links between Norwegian actors with the best ones in Europe



### **Biofuels in Norway**

- · Biofuels mandate
- Norway has recently adopted an ambitious biofuels implementation plan for road transportation, with 7% supply in 2017 gradually increasing to 20% by 2020. Of which 1.5% and 8%, respectively, will be advanced biofuels. Aviation biofuels: 1% from 2019.
- · Biofuels are mainly imported today.
- 90% of all biofuel is biodiesel (mainly rape), 10% is bioethanol (mainly corn)
- · Norway has feedstock
- At least 7 TWh of todays unexploited biomass can be converted to fuels. If the logging increases, within sustainability limits, the potential of biofuels production can increase to 16 TWh. This is equivalent to 320 and 720 million liters diesel.
- · Cultivated seaweed represents an additional feedstock resource
- Several Norwegian initiatives to produce advanced biofuels

(i) SINTEF



### Infrastructure HTL/HTC

- PARR batch reactors
- PARR continuous reactors
- · Further investments are planned





SINTEF

### Test facilities for catalytic upgrading

### High-Throughput screening units:

- In-house development of high precision catalyst test systems
- 2 to 48 bench packed bed reactors
- Automated sampling and online analysis using GC and MS
- · Low- and high pressure systems available
- Testing of catalyst stability and regeneration procedures
- → Screening of activity/selectivity of catalysts samples

### In-situ mass analyzer:

- In-house improvement of TEOM reactor
- High precision monitoring of catalyst mass change
- Can be coupled to online product analysis
- → Coking and regeneration kinetics

### Small pilot hydrotreating reactor:

- Liquid feed rate 400 mL/h
- Crude oil stabilization and deep hydrotreatment
- Operated as trickle bed and packed bubble column
- · Production of litre batches of stabilized/hydrotreated oils



(1) SINTEF

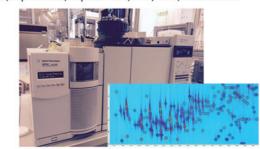
### State-of-the-art analysis of complex samples (Liquid and solid)

### Methods:

- · ICP-MS-MS for analysis of inorganic elements, metals, speciation
- · GCxGC-FID-MS for quantitative analysis of bio oils
- · GC-MS-MS for environmental analysis
- FT-ICR-MS ultra high resolution MS (Only instrument in Scandinavia, ca. 30 world wide)
- LC-MS-QQQ trace analysis (ppq sensitivity).

Examples: crude and stabilized bio oils, liquid fuels, asphaltenes, tars, char, waste water





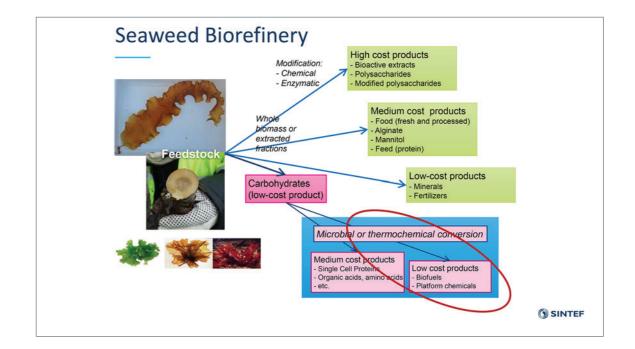
SINTEF

# Bio-based products from sustainable resources advanced biorefinery concept SINTEF Priority project 2013-16 Bernd Wittgens, Duncan Akporiaye, Inga Marie Aasen, Paul Dahl, Morten Frøseth; SINTEF Materials and Chemistry Judit Sandquist, Gonzalo del Alamo, Øyvind Skreiberg: SINTEF Energy Research AS

### Motivation

- Increasing needs/requirements for renewable resources
- The Norwegian authorities intend to double the use of bioenergy by 2020 as a way of utilizing renewables and rural development.
- Replacement of fossil resources requires an alternative abundant feedstock: limited land and water for sustainable biomass production
- Develop efficient technologies for given products: research and innovation essential to bring new ideas and technologies to the market
- The challenge in the bio-economy market is the present **uncertainty** in which direction the market for energy, chemicals and materials will develop

SINTEF



### Algal biofuels and HTL/HTC

- · Production of bio-crude
- Hydrothermal treatment as pretreatment:
- Maximizing sugar yields
- Fertilizer production → Fate of P







SINTEF

### Elemental composition and phosphorus availability in hydrochars from seaweed and organic waste digestate

Aim: Study the effect of hydrothermal treatment has on the fate of inorganics and P

- Feedstock: Wild seaweed and digestate
- Hydrothermal treatment carried out at 150 and 200 °C for 60 min.
- Element and trace analysis, sequential extraction of phosphorus
- · Results:
- · Most of the P remains in the hydrochar
- . The P solubility was reduced after hydrothermal treatment
- Better P availability in seaweed but high levels of arsenic and strontium might limit seaweed application as fertilizer.

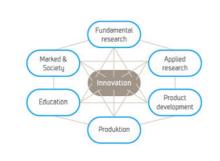


(1) SINTEF

Anne-Kristin Løes, Judit Sandquist & Gregor Meyer, Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science

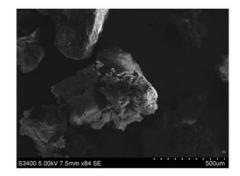
### Technical and economical evaluation → Is there money to be made? Yes, but

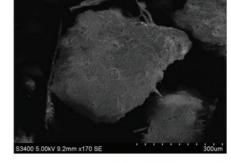
- · Find the right combination of feedstock and product
- Extract valuable first
- · Maximize utilization of feedstock
- · Minimize feedstock decomposition
- · Minimize energy consumption for
- Conversion
- o Separation
- o Reduced water amount in the system
- o Increased dry matter content in processes
- Integration of biochemical, thermochemical and catalytic processes



SINTEF

### SEM pictures of the hydrochars





Algae at 200 °C

Digestate at 200 °C

(1) SINTEF





# Norwegian Centre for Sustainable Bio-based Fuels and Energy

.....

### BIO4 FUELS

### Main Objectives of the Bio4Fuels Centre

to develop <u>innovative</u> technology and <u>support industries</u> to realize <u>economic and sustainable</u> conversion of biomass to transportation fuels along with <u>added value chemicals</u>, particularly from lignocellulosic biomass and organic residues



bio4fuels@nmbu.no

Biofuels for Transport sector

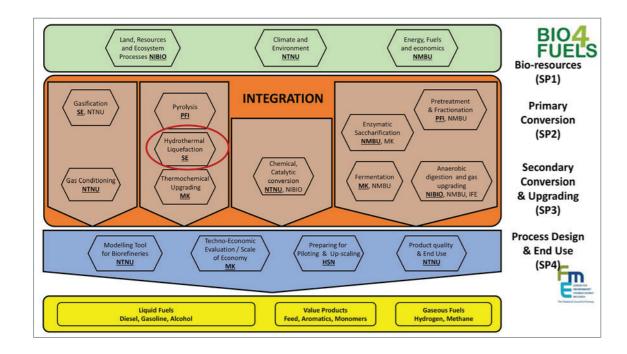
Innovative Technology

Economic and Sustainable

Markets

Aviation fuel • Heavy Diesel • Biogas • Valorised Side Streams



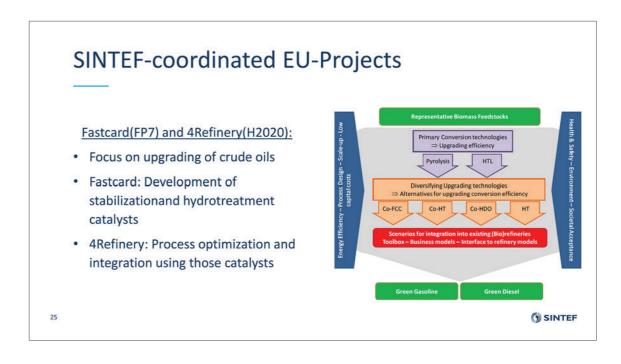




### HTL/HTC focus in FME Bio4Fuels

- Feedstock flexibility How to eliminate or reduce the feedstock effect on the biocrude quality
- Processing: Feeding, reactor design, separation.
- Alternatively: HTL as a pretreatment for biological routes.
- Support to other activities such as techno-economics and process/reactor modelling
- Catalytic upgrading of crude oils
- Process integration into existing refining infrastructure
- Engine tests







Monika Bosili, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme

### **Hydrothermal Carbons in the Context of Herogeneous Catalysis**

Monika Bosilij

Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems Heidenhofstraße 2 79110 Freiburg, Germany

Phone: +49 (0)761 4588-2132

E-Mail: monika.bosilj@ise.fraunhofer.de

The complimentary chemical/energy concepts of the Biorefinery and Power-to-X seek to exploit renewables (e.g. biomass, solar energy, etc.) in the context of sustainable fuel and chemical production. In a materials context new catalysts are required to address the chemical and processing challenges presented by these technologies (e.g. processing of oxygenates, hydrogenations, etc.). In this regard, nanostructured functional carbonaceous materials produced from naturally occurring precursors using environmentally friendly processes can be applied to address these challenges, particularly with respect to the evolution of appropriate catalytic support materials designed for optimal performance in aqueous-phase catalysis (e.g. hydrophobicity control). The synthesis of such carbonaceous materials can be achieved based on the Hydrothermal Carbonisation (HTC) approach, [1] which is one of the manner to produce tailored carbonaceous materials based on the conversion of typically low cost, natural precursors (e.g. biomass-derived sugars), under relatively low reaction temperatures (e.g. 180 °C) and autogenous pressures (< 10 bar), in aqueous solution. The recovered "carbonaceous" product of this initial process can undergo further processing (e.g. surface modification, a secondary thermal carbonisation step, etc.) to introduce desired material functionalities or properties. As a consequence opportunities arise in material design relating to functionality (e.g. selection of appropriate precursors for heteroatom-doping), porosity, and morphology (e.g. controlled phase separation, use of templating techniques, micro/meso, monoliths etc.) control, importantly based on simple vectors (e.g. precursor selection, post-carbonisation temperature, presence of additives etc.). Highly promising materials can be prepared based on the

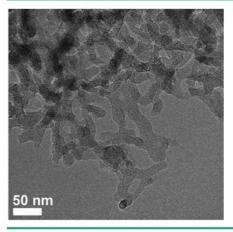
HTC conversion of simple carbohydrates (i.e. glucose), performed in the presence of identified additives (e.g. structure directing agents), known to generate promisingly nanostructured carbons (e.g. sodium borate [2] and ovalbumin. This presentation will report on our latest work regarding the exploitation of HTC synthesis in the context of catalysis (e.g. support design) and indeed the introduction of catalytic entities (e.g. acid groups or metal nanoparticles). Accordingly discussion will also be made to the application of these catalysts in Biorefinery and PtX-related chemistries (e.g. esterification, hydrogenation, etc.). The influence and impact of varying porosity and functionality will be examined in the context of these applications, with a focus on solid acid catalysis (e.g. esterification of levulinic acid) and also hydrogenations concerning the conversion of bio-sourced

Monika Bosilj, Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme

- [1] M.-M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. S. Su, F. del Monte, J. H. Clark, M. J. MacLachlan, Chemical Society reviews 2015, 44, 250-290.
- [2] T.-P. Fellinger, R. J. White, M.-M. Titirici, M. Antonietti, Adv. Funct. Mater. 2012, 22

### **Sustainable Catalytic Materials**

# Hydrothermal Carbons in the Context of Heterogeneous Catalysis



Monika Bosili monika.bosilj@ise.fraunhofer.de Dr. Robin J. White robin.white@ise.fraunhofer.de Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE

Symposium on HTC Leipzig, 12.09.2017

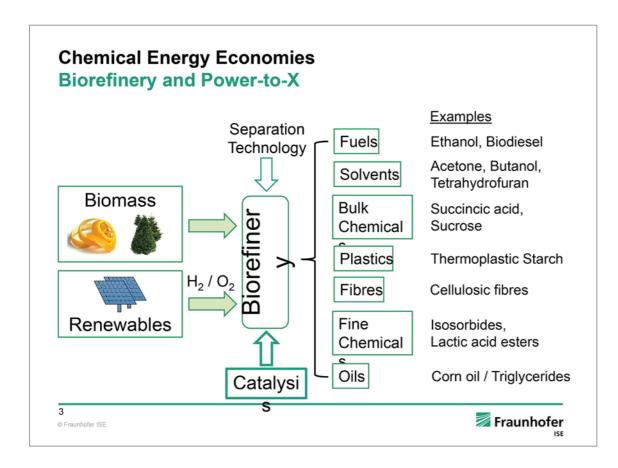
© Fraunhofer ISE

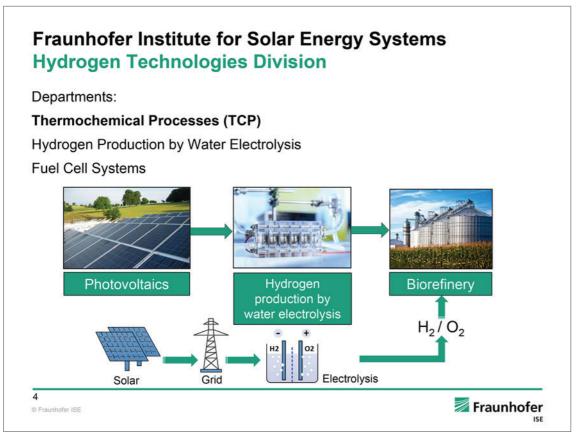


### **AGENDA**

- Chemical Energy Economies
- Conversion of Biomass to Carbon Materials
- Can we do something better than Activated Carbon?
- HTC as a Platform for Tailor Made Catalyst Supports
- Application







## **Carbon Materials Industrial Solid Supports** Carbon Blacks (CB; e.g. Ketjen®), Activated Carbon (AC; e.g. Norit®) Limited property control: Chemical functionality Porosity **Biomass** Metal-Support Interaction Lack of "tuneability" for a specific application Carbon Nanotubes / Graphene Price? Market Adoption? **Activated Carbon** Fraunhofer © Fraunhofer ISE







### Challenges:

- Alternative preparation methods
- CO<sub>2</sub> balance and performance / cost ratio
- Improve catalyst carrier properties

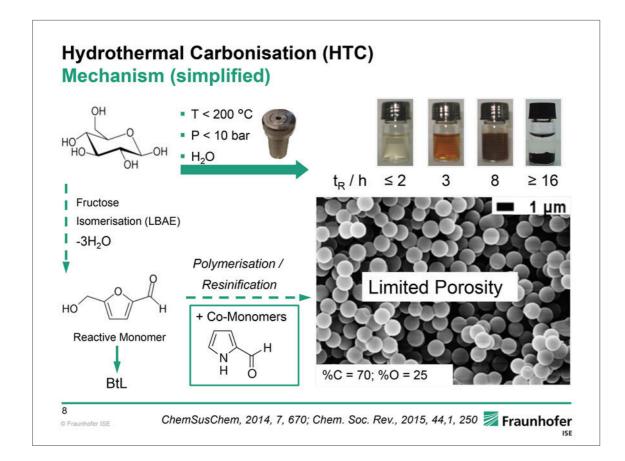
© Fraunhofer ISE

Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 1, 250 Fraunhofer



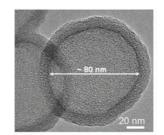
### **Hydrothermal Carbonisation** as a Platform for Tailor Made Catalyst Supports

Fraunhofer



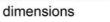
### **Hydrothermal Carbonisation Engineering Morphology and Porosity**

■ Template Approach



Hollow carboncaeous spheres with tuneable

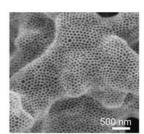
J.Am.Chem.Soc., 2010, 132, 17360





Ordered mesoporosity based on surfactant templating

Chem. Mater., 2011, 23, 22, 4882



Micro-, Meso-, Macroporous monoliths

Chem. Mater., 2013, 25, 23, 4781

© Fraunhofer ISE

Fraunhofer

### **Hydrothermal Carbonisation Engineering Morphology and Porosity**

### Borax additive

- Washed out, recycled
- Controlling particle size
- $S_{BET} > 208 \text{ m}^2\text{g}^{-1}; V_{pore} > 0.4$ cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>
- HTC catalyst

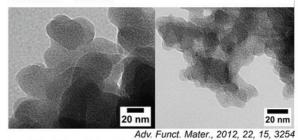
### Ovalbumin additive

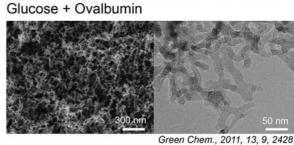
- Hierarchical pore system
- $S_{BET} > 250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}; V_{pore} > 0.4$
- Tuneable chemistry;

N wt% = 5 - 12

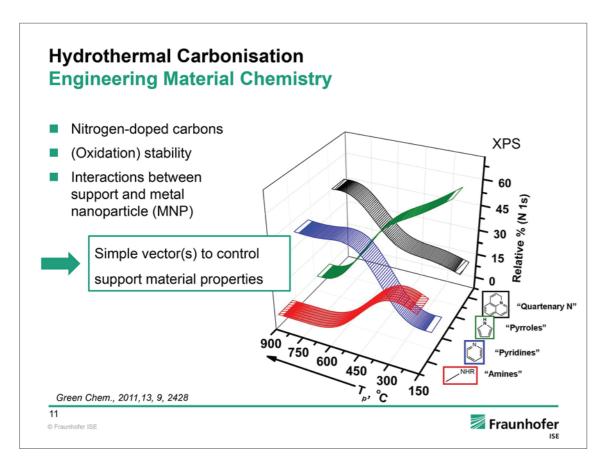
10

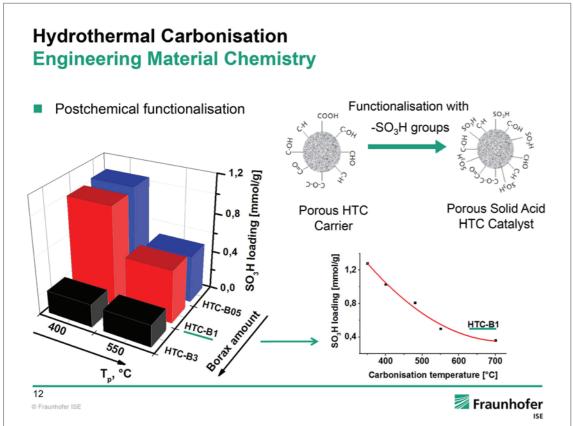
### Glucose + Borax

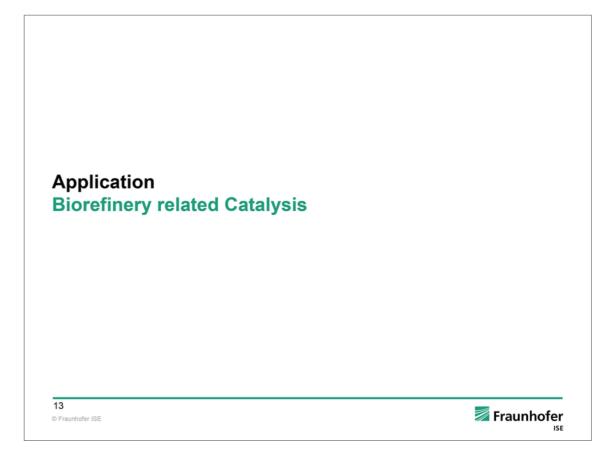


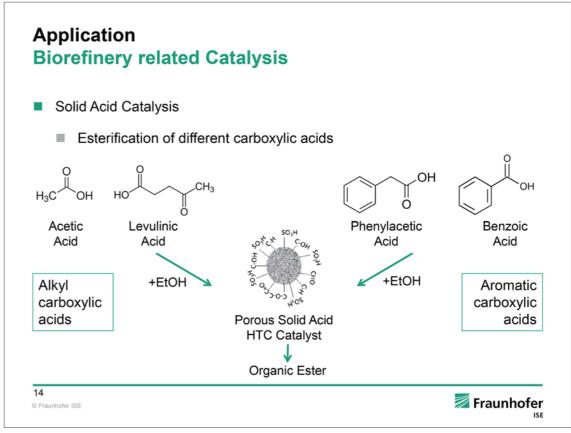


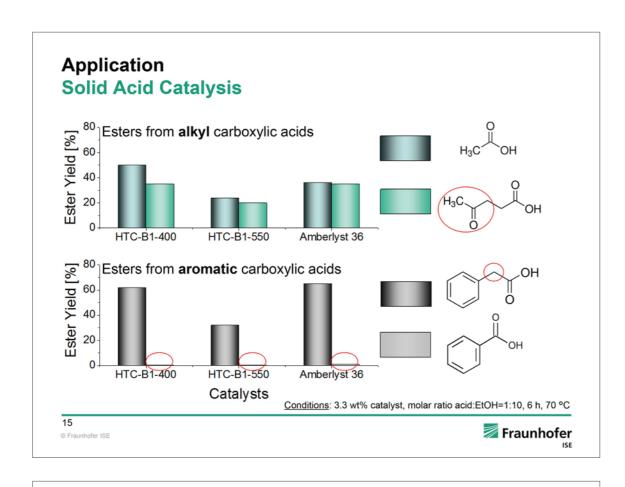
Fraunhofer



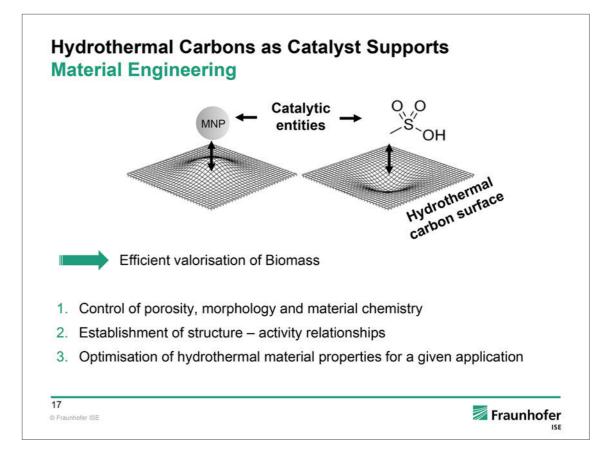


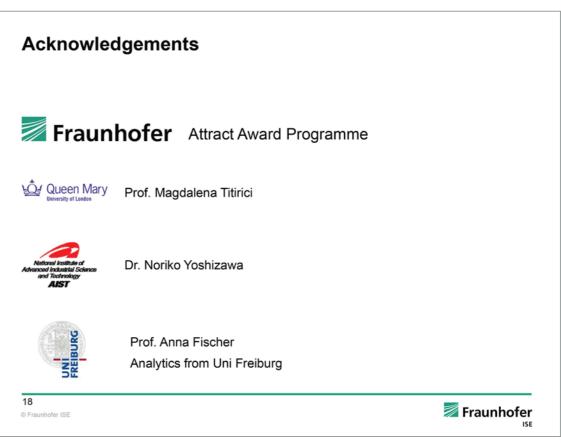


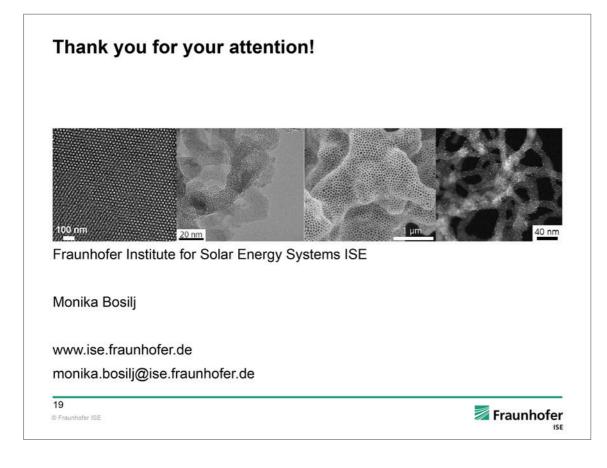




# Take Home Message Tuning Carbon Material Properties for a Desired Application The properties of the p







# Session Wissenschaft

### Alexander Zurbel, TU Bergakademie Freiberg

## Hydrothermale Depolymerisation von Lignin zur selektiven Gewinnung phenolischer Species

Alexander Zurbel

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie Leipziger Straße 29 09599 Freiberg

Tel.: +49 (0)3731 393651

E-Mail: alexander.zurbel@chemie.tu-freiberg.de

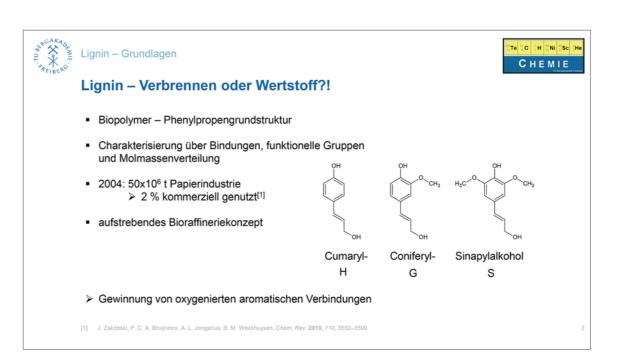
Vielfältige Konzepte zur stofflichen und thermischen Nutzung von Biomasse, mit den Hauptbestandteilen, Cellulose, Hemicellulose und Lignin existieren aktuell. Insbesondere im Bereich der stofflichen Nutzung klaffen jedoch große Lücken zwischen Idee und ökonomischer Umsetzung. Das allein in der Zellstoffindustrie in beträchtlichen Mengen (40 bis 50 Millionen t/a) anfallende Biopolymer Lignin stellt aufgrund seiner aromatischen Grundbausteine einen interessanten Zugang zu wertvollen Plattformchemikalien (Phenol, Catechol) als auch aromatischen Feinchemikalien (Vanillin, Guajakol) dar. Für die Erschließung eines geeigneten Reaktionsweges und Prozesses zur effizienten Nutzung der wertvollen Ressource stellt die Hochdrucktechnik ein attraktives Verfahren zur Realisierung in technischen Anwendungen dar.

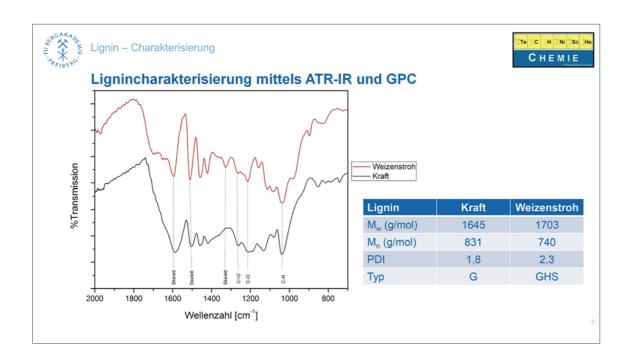
In einem Laborautoklaven erfolgten Untersuchungen zur hydrothermalen Depolymerisation von Lignin. Im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren, bei denen komplexe Katalysatorsysteme notwendig sind, sowie die Rohstoffgewinnung mit schlechten Ausbeuten und umfangreichen Funktionalisierungen verbunden ist, konnte in dem simplen Phasensystem H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> Lignin mit einem Konversionsgrad von 70 % (m/m) umgesetzt werden. Dabei wurden für Hochdruckanwendungen moderate Bedingungen von 330 °C und 130 bar verwendet. Damit verbunden konnte eine ausgedehnte Bandbreite an aromatischen Verbindungen wie Phenol, Guajakol und Vanillin dargestellt und mittels DHA bzw. GC/MS nachgewiesen werden. Die Variation der Betriebsparameter Druck und Temperatur ermöglichte ferner eine gezielte Steuerung des erhaltenen Produktspektrums. Zur Vervollständigung des Wertschöpfungsprozesses und zur Eliminierung kostenintensiver bzw. komplizierter Nachbehandlungen wurden erste Versuche im Phasensystem H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/BuOH durchgeführt. Ziel war die Ausnutzung der Repolymerisationsinhibierung von 1-Butanol und zum anderen die Anreicherungen der Reaktionsprodukte in der organischen Phase, was eine einfache Produktabtrennung durch Dekantieren ermöglicht.

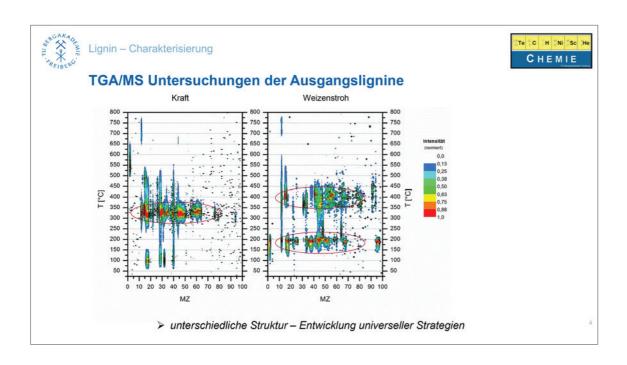
### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Doreen Kaiser, Sebastian Hippmann, Prof. Martin Bertau

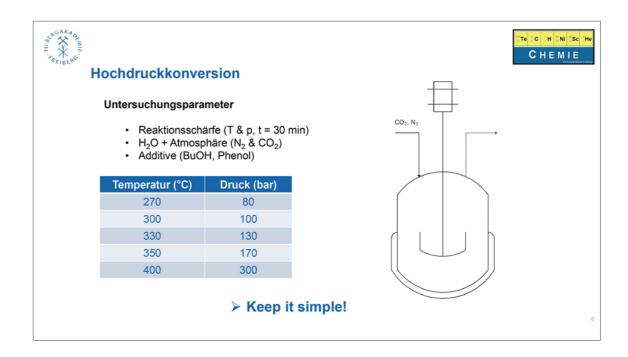


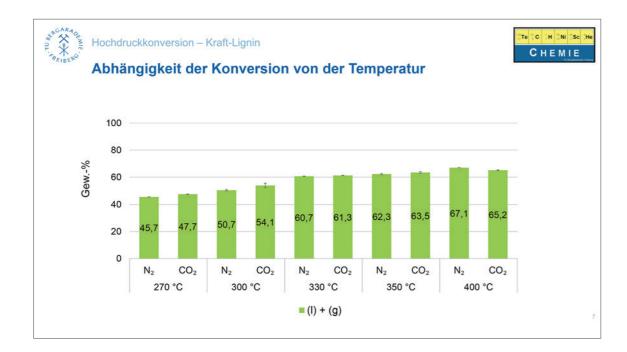


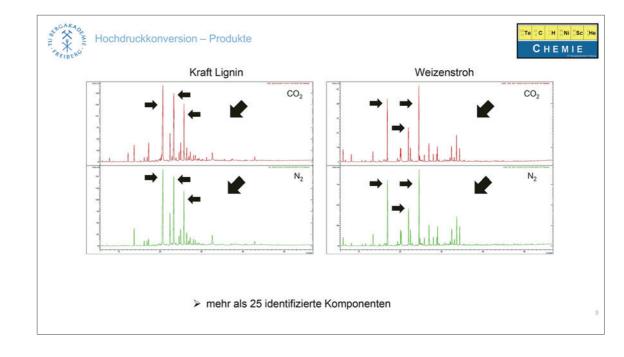


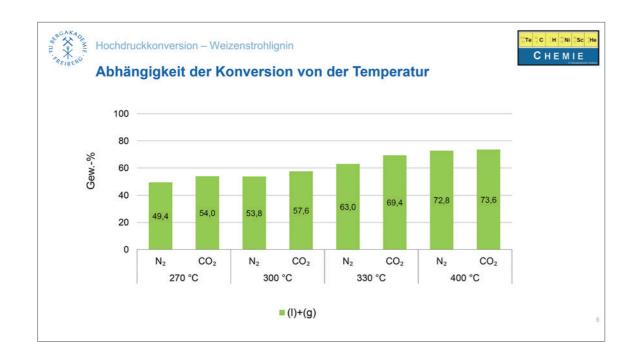


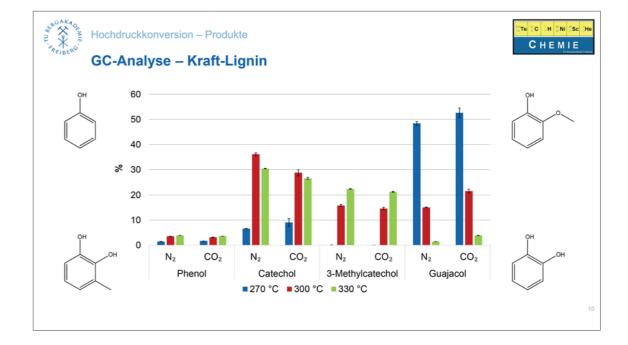


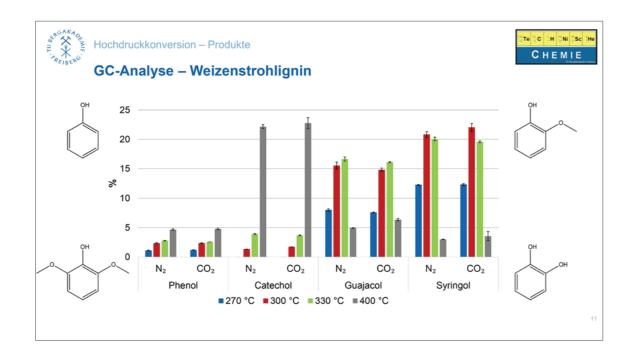


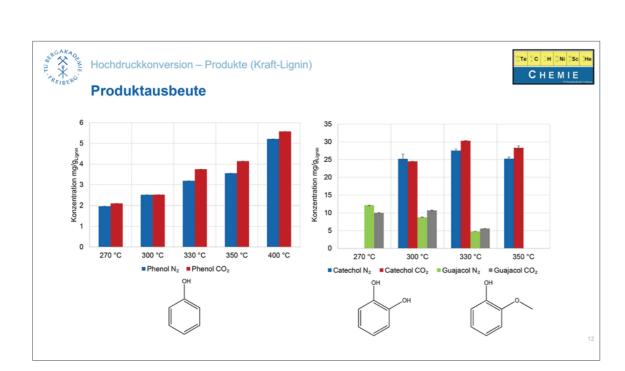


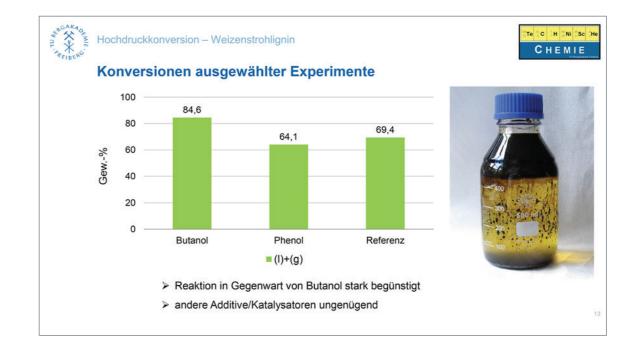


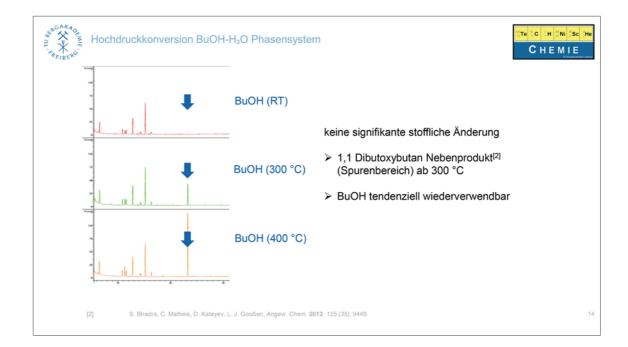


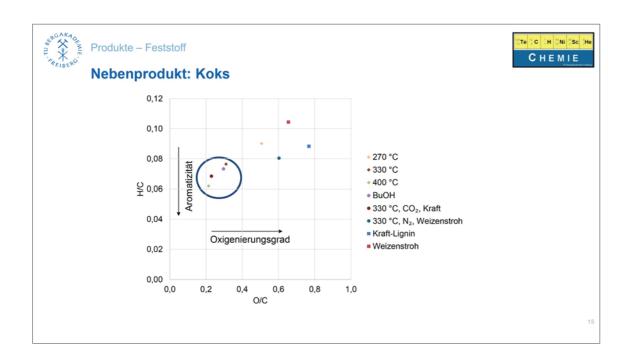


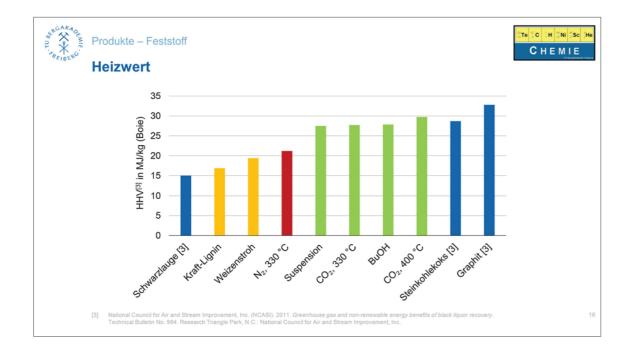


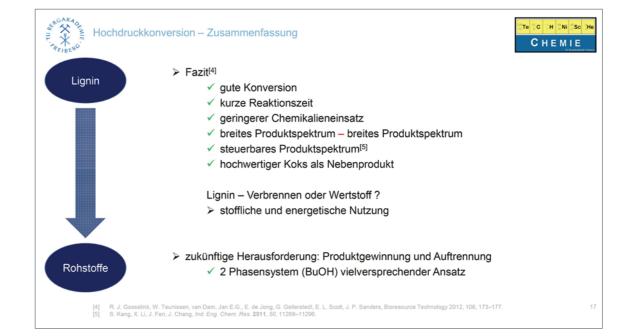
















Dr. Ursel Hornung, Karlsruher Institut für Technologie

### Grenzen der hydrothermalen Verflüssigung

<u>Dr. Ursel Hornung</u> Karlsruhe Institut für Technologie Hermann-vom-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Tel.: +49 (0)721 608 26138 E-Mail: ursel.hornung@kit.edu

In der Vergangenheit haben einige Studien die Vorund Nachteile der hydrothermale Verflüssigung (HTL) von Mikroalgen in Hinblick auf die Produktion von Kraftstoffen mit den anderen Konversionsmethoden verglichen und bewertet [1,2]. Da die HTL von biogenen Einsatzstoffen besonders für nasse Einsatzstoffe geeignet ist, ist die HTL von Mikroalgen relativ vorteilhaft im Vergleich zu anderen Konversionsmethoden zur Kraftstoffproduktion. Das liegt daran, dass diese besonders nasse Biomasse nicht getrocknet werden muss und die Ausbeuten an Biocrude mit > 50 % (daf) relativ hoch sind [3]. Allerdings ergibt eine techno-ökonomische Bewertung für eine Kraftstoffgewinnung aus Mikroalgen, dass das eine positive Bilanz nur dann möglich ist, wenn ein weiteres Produkt gewonnen werden kann. Hierbei zeigt sich, dass die Investmentkosten für die Kultivierung (i.e. FPA-Reaktor, Subitec) und Ernte (Zentrifugation/ Sedimentation) von Mikroalgen ein gewichtiger Kostenfaktor sind, während die Investmentkosten für die HTL nur einen Beitrag unter 5% aufweisen [4]. Die Hürde für eine Anwendung der HTL zur Kraftstoffproduktion aus Mikroalgen liegt in diesen Fall also bei den hohen Kosten für die Einsatzstoffe und dem niedrigen Preis für die Produkte.

Deshalb soll ein weiterer Fall betrachtet werden, bei dem der Einsatzstoff günstiger ist, und zwar die Verflüssigung von Lignin. Hier muss man entscheiden, welches Produkt vorteilhafter, bzw. wertvoller ist. Sucht man aromatische monocyclische Produkte, die wenig substituiert sind, bzw. eher Methyl-Gruppen tragen, oder hätte man lieber Aromaten mit Hydoxy-Gruppen. Dies ist eine Frage der Reaktionsführung und bedingt u.a. ein anderes Lösungsmittel und die Zugabe von Wasserstoff. Die Verflüssigung in

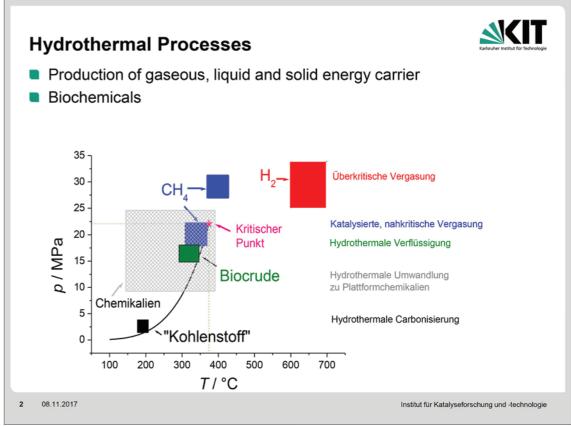
Wasser, also die HTL, erhält eher die Hydroxyfunktion während die STL (Solvothermische Verflüssigung) mit Wasserstoff Benzol und methyl-substituierte Aromaten liefert. Die Herausforderung in diesem Fall ist, dass auch hier Produktgemische anfallen und man entscheiden muss, welche Produkte eine Aufreinigung lohnen oder welche Produktgemische man in andere Produktionsprozesse einbinden kann.

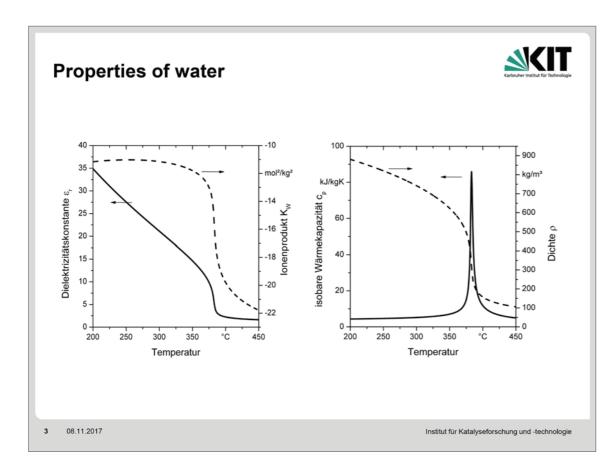
- [1] Patil, V., Tran, K.-Q., Giselrød, H. R., Int J Mol Sci, 9, 2008, 1188.
- [2] Brennan, L., Owende, P., Renew Sust Energ Rev, 14, 2010, 557.
- [3] López Barreiro, D., PhD thesis, Ghent Univeristy, 2015.
- [4] López Barreiro, D., Hornung, U, Kruse, A.; Ronsse, F., Prins, W., EMSF Konferenz, Essen, 2017.

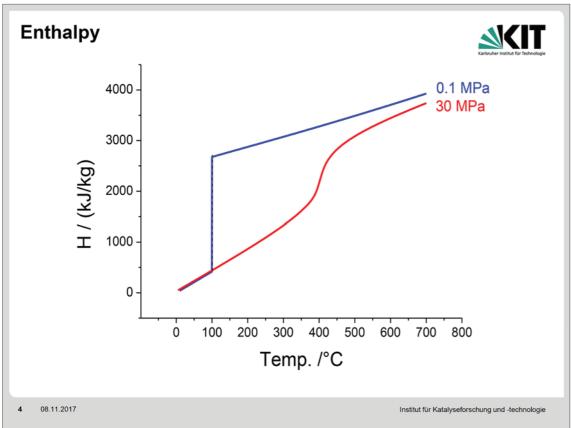
### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

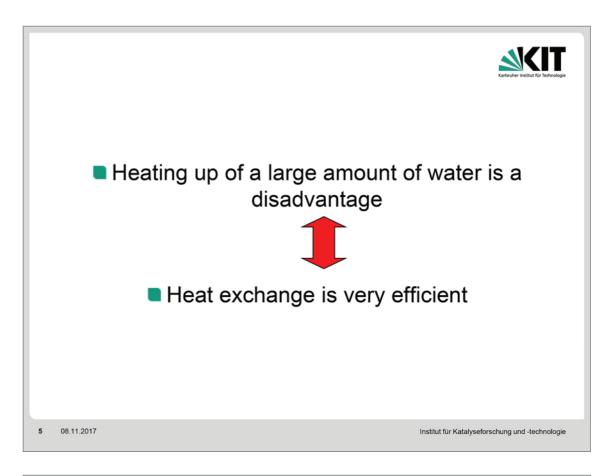
Julia Schuler, Marcus Breunig, Diego Lopez Barreiou

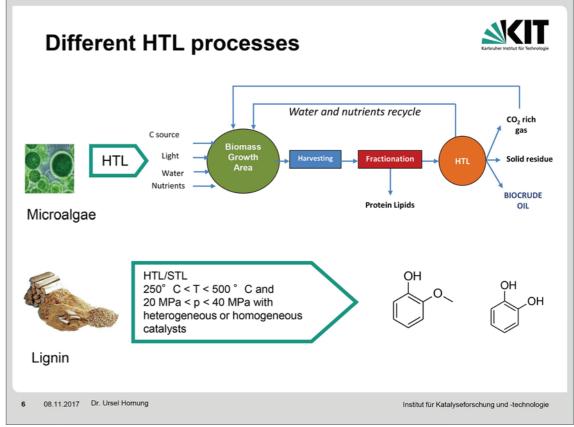










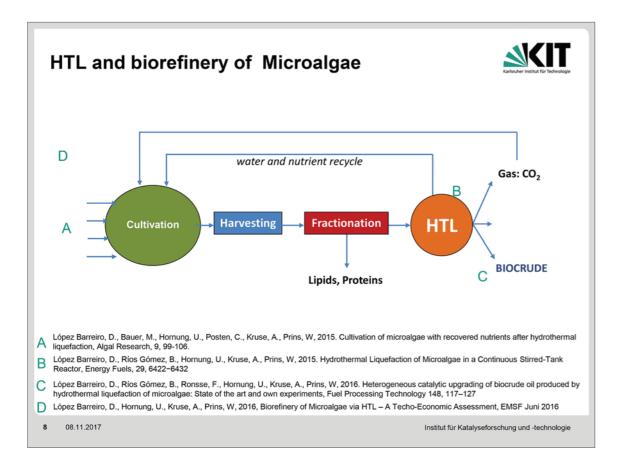


7 08.11.2017

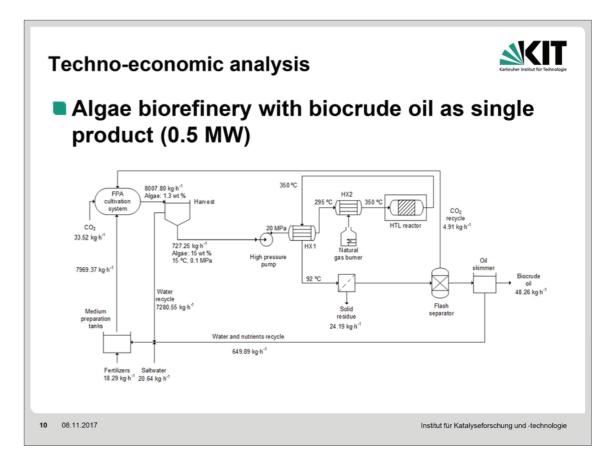
### Hydrothermal liquefaction of microalgae Biocrude oil - Temperature is (one of) the most influential parameters - Near critical conditions favour biocrude yield Supercritical region At subcritical conditions - if T↑ → oil yield ↑ At supercritical conditions - gasification reactions dominate → oil yield ↓ 250 275 300 325 350 375 400 425 450 475 500 Brown et al. (2010), →; Zou et al. (2010)a, →; García Alba et al. (2012), →; Jena et al. (2011)a, →;

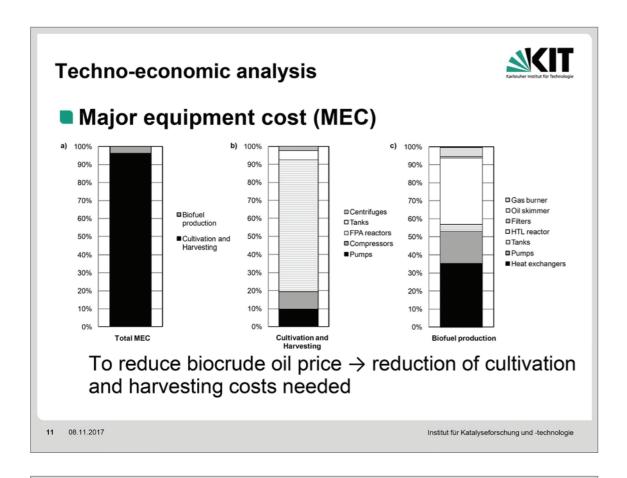
Dr. Ursel Hornung, Karlsruher Institut für Technologie

Institut für Katalyseforschung und -technologie



### Influence of biochemical constitutents on HTL HTL results: biocrude oil yield and elemental composition Strain Type Yield (wt %) Raw algae (RA) 5.1 73.7 10.3 0.2 Lipid-extracted algae (LEA) 54.7 73.2 9.8 0.3 Protein-extracted algae (PEA) 65.1 76.0 10.5 0.1 Strain Type Yield (wt %) Raw algae (RA) 60.0 6.7 75.5 9.6 0.3 S almeriensis Lipid-extracted algae (LEA) 60.3 7.0 73.0 9.1 0.4 Protein-extracted algae (PEA) 4.8 77.0 9.6 0.3 8.4 9 08.11.2017 Institut für Katalyseforschung und -technologie





### **Techno-economic analysis**



Dr. Ursel Hornung, Karlsruher Institut für Technologie

■ Production of biocrude oil as single product

Scenario	Description	Return (M€·a <sup>-1</sup> )	MFSP (€·L <sup>-1</sup> )
0	Base case	-2.5	6.5
1	Biocrude oil price doubled	-2.3	6.5
2	Biocrude oil yield: 63 wt %	-2.5	5.7
3	Scale-up to 5 MW	-17.4	4.6

■ Algae for biocrude oil as single product → unlikely to be economical due to the cultivation cost.

12 08.11.2017

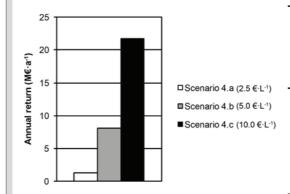
Institut für Katalyseforschung und -technologie

# **Techno-economic analysis** Algae biorefinery for the production of biocrude oil and protein hydrolysates 363.63 kg-h 13 08.11.2017 Institut für Katalyseforschung und -technologie

### **Techno-economic analysis**



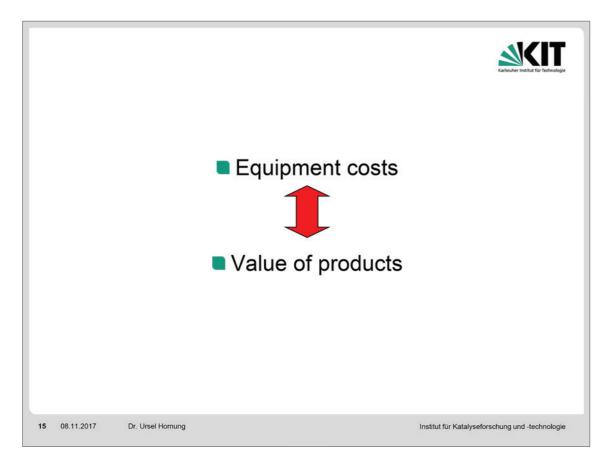
Simultaneous production of biocrude oil and protein hydrolysates

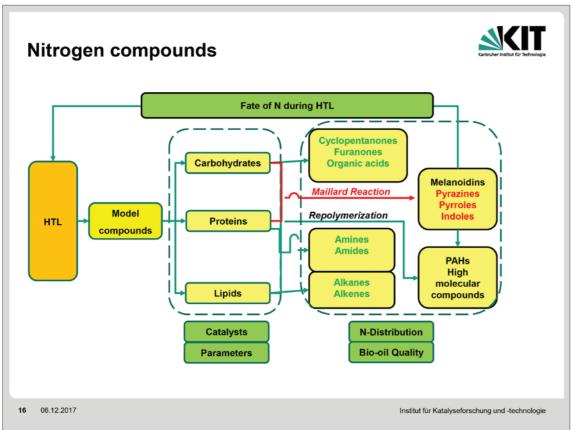


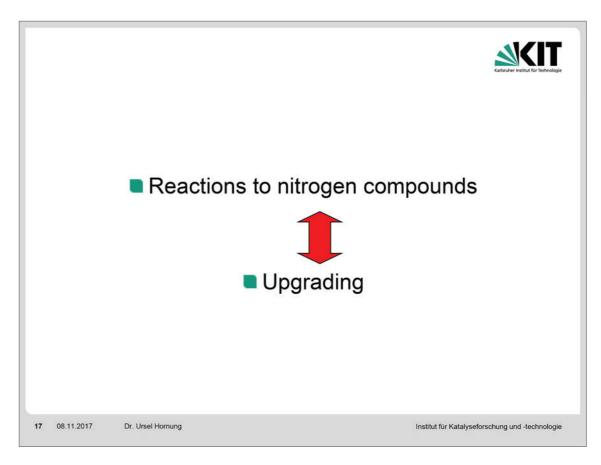
- Positive economic balances for all the scenarios considered
- Promissing biorefinery configuration: simultaneous production of biocrude oil and protein hydrolysates
- Assess the market demand for organic biofertilizers

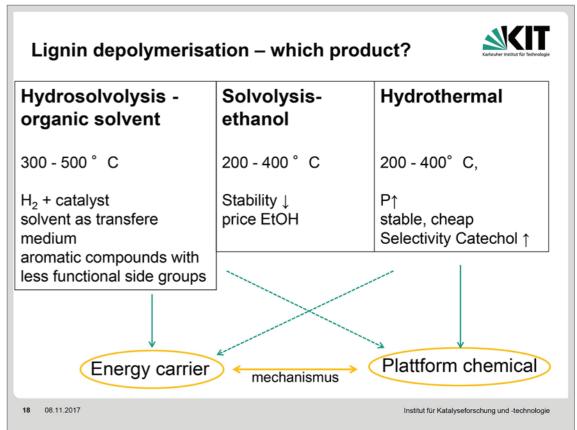
14 08.11.2017

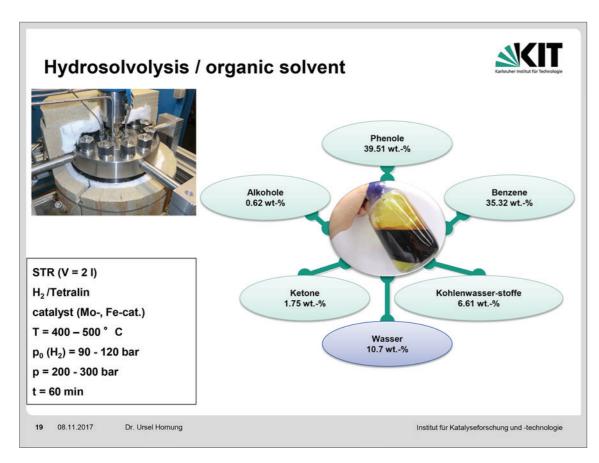
Institut für Katalyseforschung und -technologie



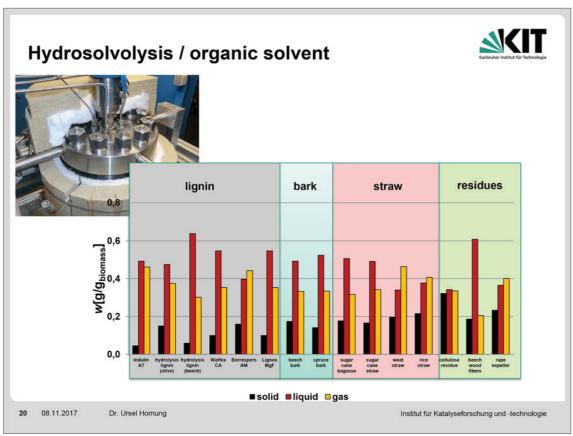


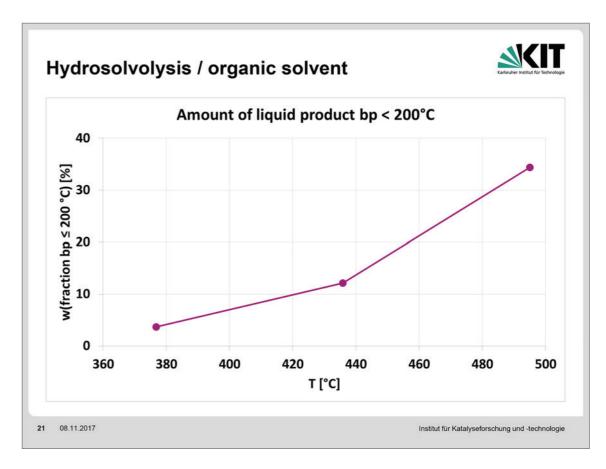


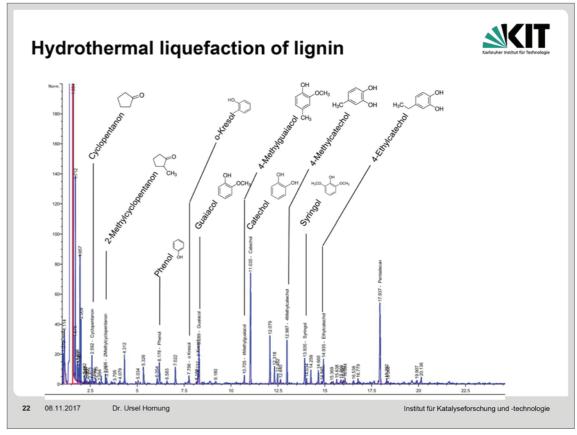


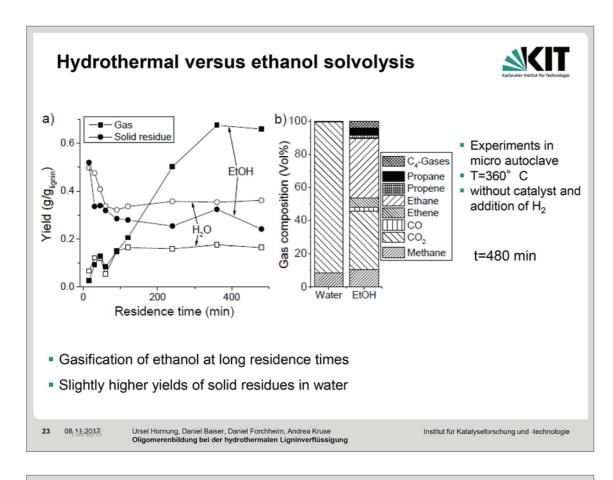


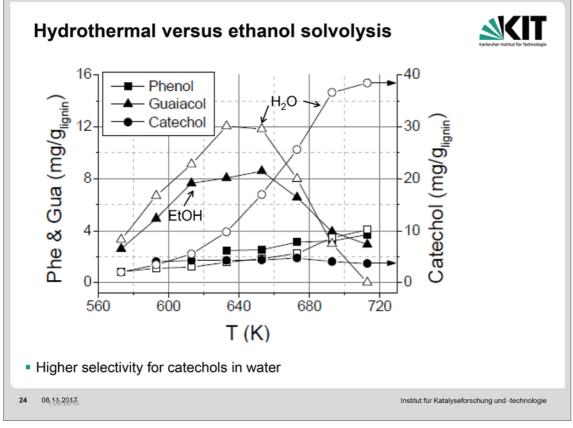
Dr. Ursel Hornung, Karlsruher Institut für Technologie





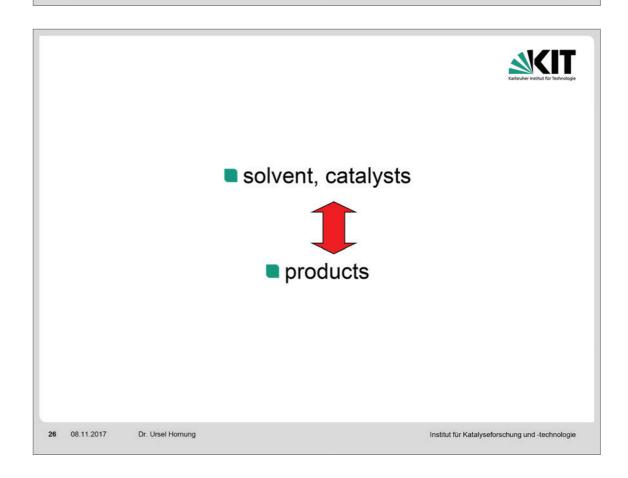




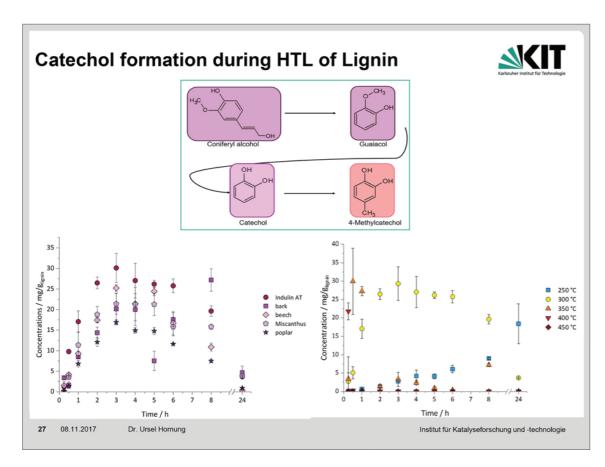


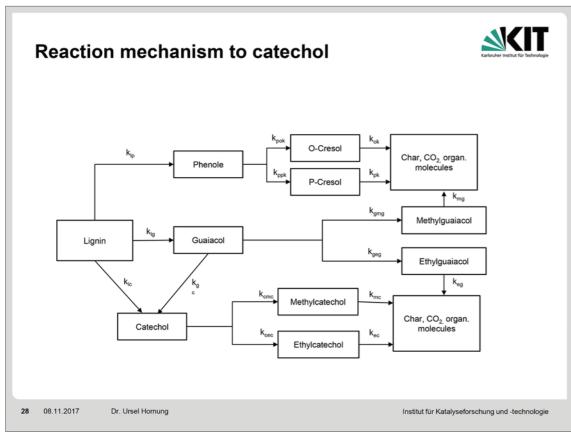
### Comparison water versus ethanol Water (T<sub>K</sub>=374° C, p<sub>K</sub>=21MPa) Ethanol ( $T_K=239^{\circ}$ C, $p_K=6,3MPa$ ) high availability at low price reasonable availability, higher price without drying Drying necessary good solubility of reaction products good solubility at supercritical conditions higher yield of solid residues lower yield of solid residues higher selectivity for catechols Ethyl-subsitutierte Phenole und Methoxyphenole difficult separation of products easier separation

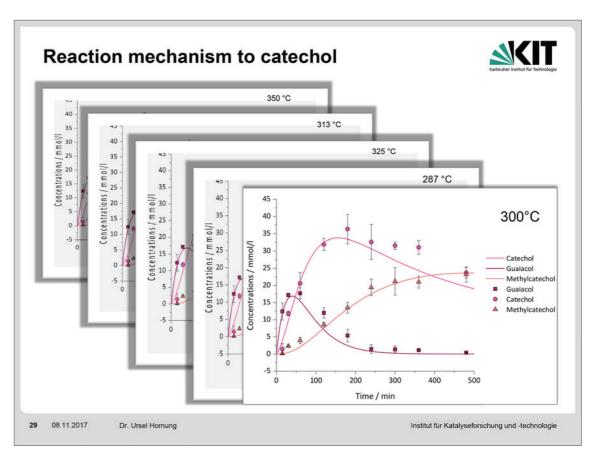
Institut für Katalyseforschung und -technologie

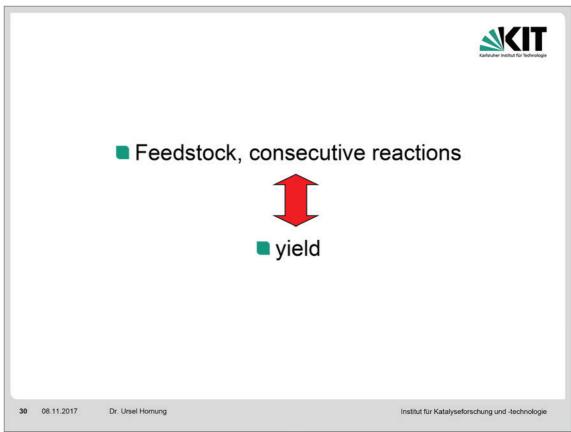


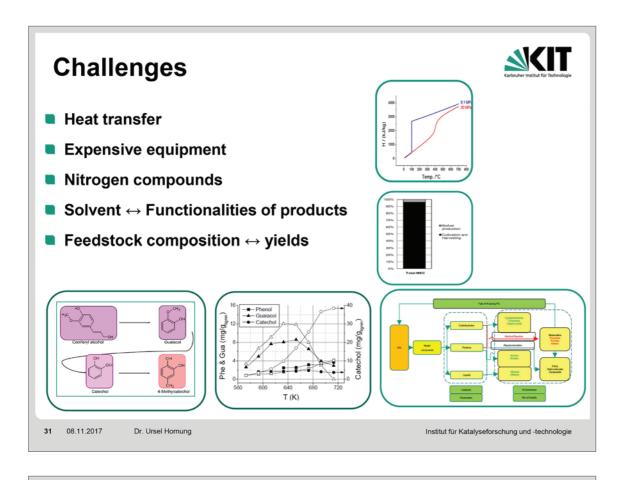
25 08,11,2017













Tim Woriescheck, Carl von Osietzky Universität Oldenburg

### HTC-Prozesswasseranalyse von Rinder- und Schweinegüllen

M.Sc.Tim Woriescheck

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

Tel.: +49 (0)441 798-3829

E-Mail: tim.woriescheck@uni-oldenburg.de

Bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Rinder- und Schweinegüllen fällt ein Prozesswasser mit einer sehr hohen Konzentration von organischem Kohlenstoff an. Dieser wird durch den TOC-Wert (total organic carbon) quantifiziert und kann direkt über Nichtdispersive Infrarotsensoren (NDIR) oder über Differenzbildung durch Elementaranalysen (EA) bestimmt werden. Der gemessene TOC ist so hoch (10-100 g/L), dass in einer großtechnischen Anwendung die zulässige Höchstmenge von 20 kg/Tag (AbwV Anhang 22, D (5)) schnell überschritten werden könnte. Es ist also erstrebenswert den TOC so weit wie möglich zu senken. Dies kann durch nachgeschaltete (photo-)katalytische Oxidationsreaktionen möglich gemacht werden. Ein Beispiel dafür ist die Niederdrucknassoxidation (Loprox-Verfahren), welche Eisensulfat als Katalysator bei geringen Drücken und Temperaturen von 120 °C bis 180 °C verwendet. Bekannt ist bereits, dass dieses Verfahren zu einer Senkung des biologischen und chemischen Sauerstoffbedarfs führen kann (BSB5, CSB) und damit auch den TOC beeinflusst.

Um die Abbaureaktionen des organischen Kohlenstoffs in der wässrigen Phase besser zu verstehen und nachhaltig zu optimieren, ist Wissen über deren Zusammensetzung elementar. Bei dem Prozesswasser handelt es sich um ein hochkomplexes Gemisch aus einer Vielzahl an chemischen organischen Stoffklassen. Das primäre Ziel dieser Arbeit ist es also, eine Vorstellung darüber zu bekommen welche chemischen Verbindungen (qualitativ) in welchen Mengen (quantitativ) im Prozesswasser vorliegen. Um dieses Ziel zu verwirklichen muss das Gemisch zunächst durch klassische chemische Trennverfahren in Fraktionen separiert werden, bevor die einzelnen

Verbindungen an modernen Hochleistungschromatographie und Detektionssystemen analysiert werden können. Daher sind grundlegende chemische Operationen, wie beispielsweise Vakuumdestillation, Flüssigextraktion, Kieselgel-Säulenchromatographie, Entschwefelung und Harnstoff-Komplexierung, im Vorfeld erforderlich. Im Laufe dieses chemischen Trennungsganges entstehen mehrere Produktfraktionen, welche nach der gravimetrischen Gewichtsbestimmung einzeln in Systemen mit hoher Trennleistung analysiert werden. Hier kommen die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Gaschromatographie (GC) zum Einsatz, welche mit verschiedenen Detektionssystemen gekoppelt werden (i.d.R. Massenspektrometrie (MS), UV-VIS-Spektroskopie (UV-VIS), Flammenionisationsdetektor (FID)).

Mit dem Wissen über die Zusammensetzung des Prozesswassers kann ermittelt werden, welche Verbindungen den Großteil der TOC-Belastung ausmachen. Anschließend sollen gezielt (photo-) katalytische Verfahren entwickelt werden, welche gezielt diese Verbindungen abbauen.

### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Prof. Dr. Michael Wark, Prof. Dr. Axel Brehm, Dr. Jan Ohlert

3. HTP-Fachforum



### HTC-Prozesswasseranalyse von Rinder- und universität OLDENBURG Schweinegüllen









Tim Woriescheck, Michael Wark

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Institut für Chemie Technische Chemie 1 - Photokatalyse & Nachhaltige Rohstoffnutzung HTP-Fachforum 2017, 13. September 2017

CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

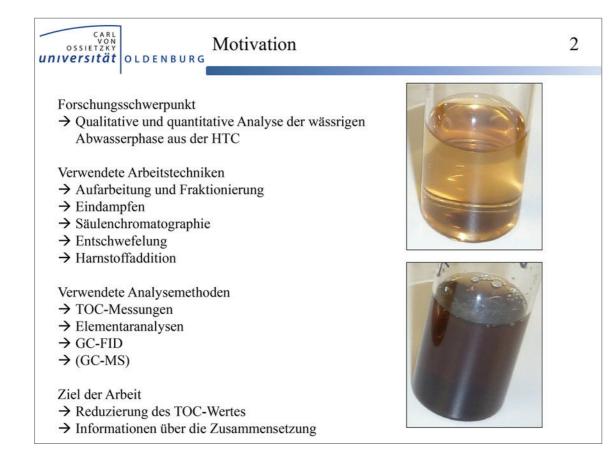
Forschung an der Universität Oldenburg zur HTC

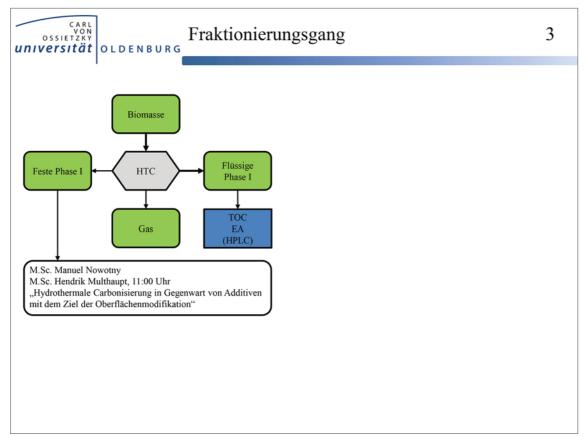
- 2011-2014: Mitglied im Innovationsverbund zur Hydrothermalen Carbonsierung (HTC)
  - Sechs niedersächsische Hochschulen
  - Zahlreiche Kooperationspartner aus der Wirtschaft
  - Entwicklung einer kontinuierlich arbeitenden Pilotanlage
  - Gefördert durch Europäischen Fonds für Regionale Entwicklung (EFRE)
- 2014-heute: Unterschiedlichste Forschungsarbeiten zur HTC im Arbeitskreis TC1
  - HTC mit Additiven zur Oberflächenmodifizierung
  - Aktivierung von Hydrokohlen
  - Nutzung von Hydrokohlen zur Abwasseraufbereitung
  - Ansprechpartner:

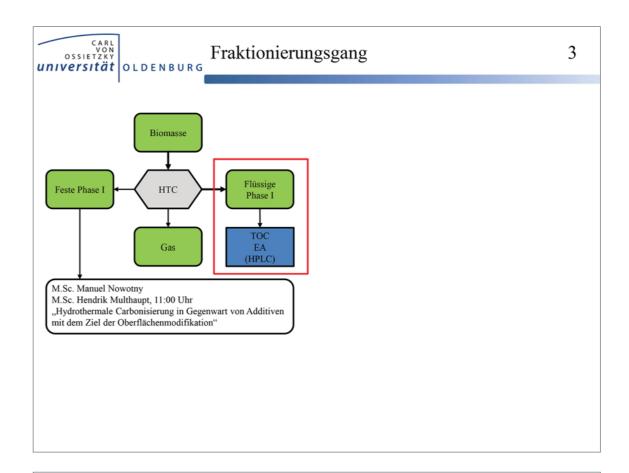
M.Sc. Hendrik Multhaupt

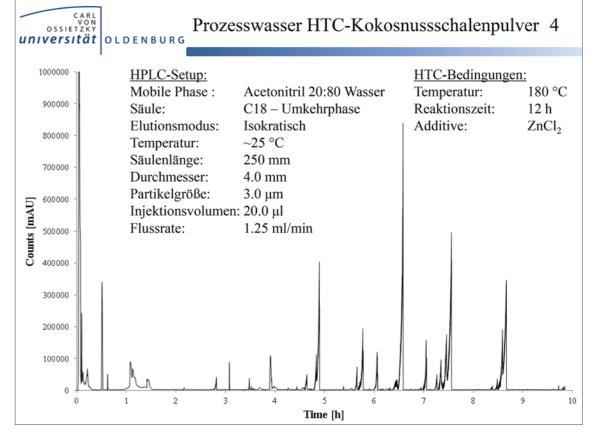
- 2016-2019: INTERREG Projekt "Groene Kaskade"
  - Stärkung der Biowirtschaft im niederländischen Grenzgebiet
  - Erhöhung der Produktion von Biogas
  - Über 20 Partner aus Industrie, Hochschulen und Kommunen
  - Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen
  - Ansprechpartner:

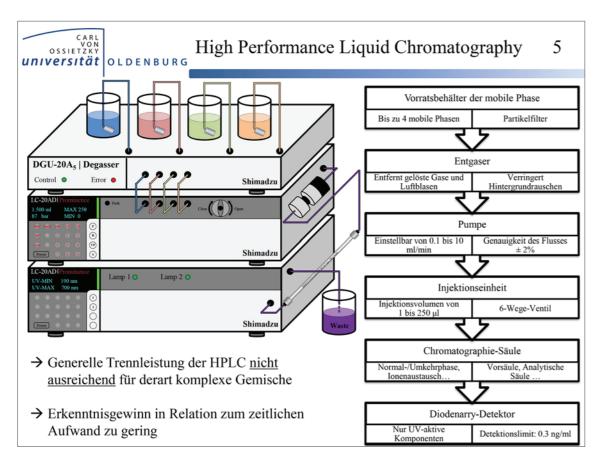
M.Sc. Manuel Nowotny M.Sc. Tim Woriescheck

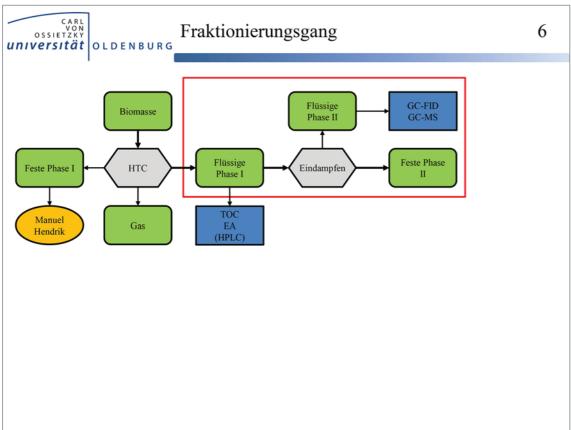


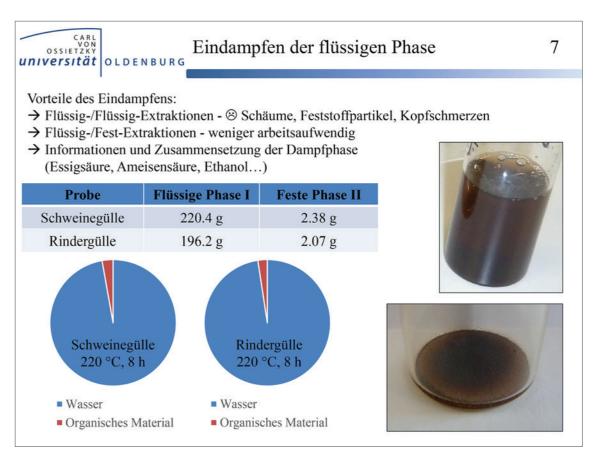


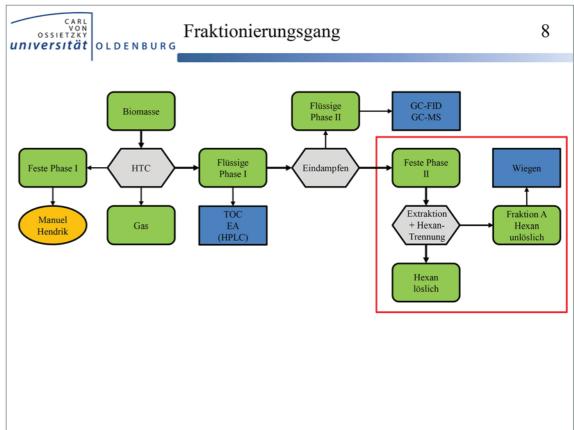


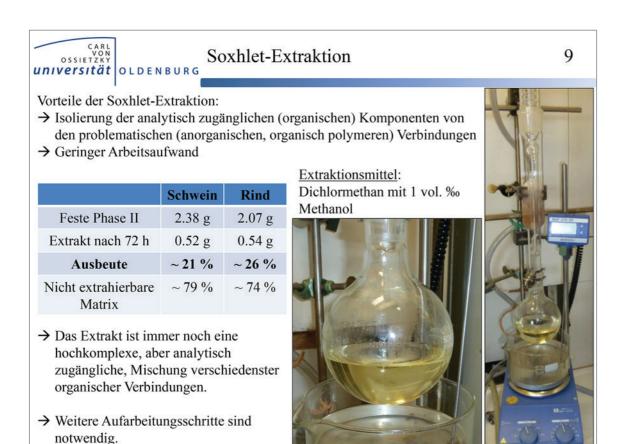


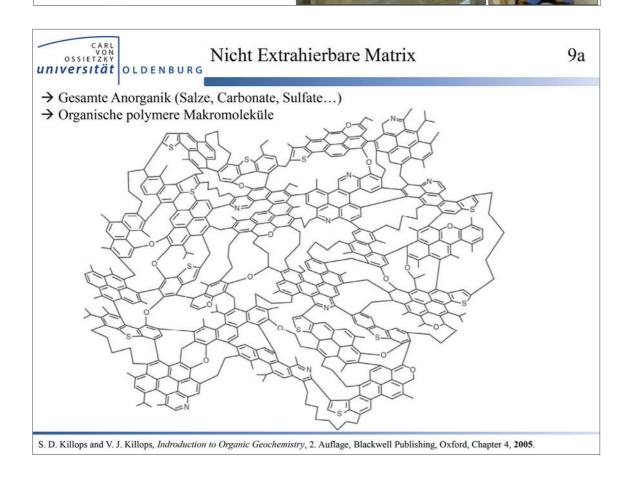


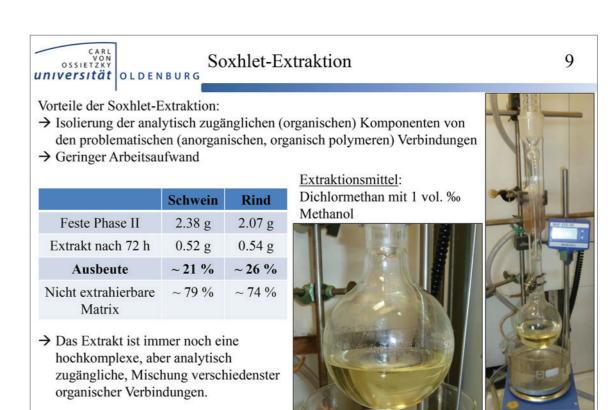














→ Weitere Aufarbeitungsschritte sind

notwendig.

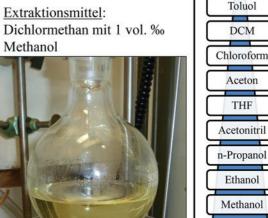
→ Isolierung der analytisch zugänglichen (organischen) Komponenten von den problematischen (anorganischen, organisch polymeren) Verbindungen

→ Geringer Arbeitsaufwand

Vorteile der Soxhlet-Extraktion:

	Schwein	Rind
Feste Phase II	2.38 g	2.07 g
Extrakt nach 72 h	0.52 g	0.54 g
Ausbeute	~ 21 %	~ 26 %
Nicht extrahierbare Matrix	~ 79 %	~ 74 %

- → Das Extrakt ist immer noch eine hochkomplexe, aber analytisch zugängliche, Mischung verschiedenster organischer Verbindungen.
- → Weitere Aufarbeitungsschritte sind notwendig.

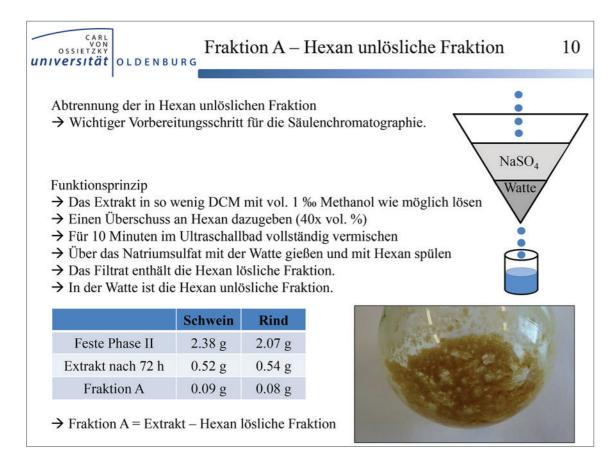


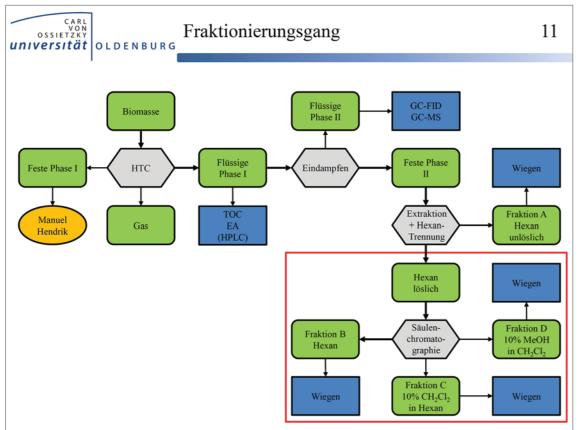
Cyclohexan Toluol **DCM** Chloroform Aceton THF Acetonitril n-Propanol Ethanol

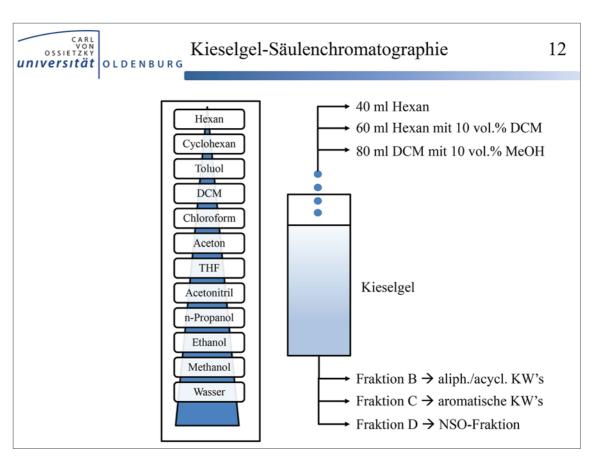
Wasser

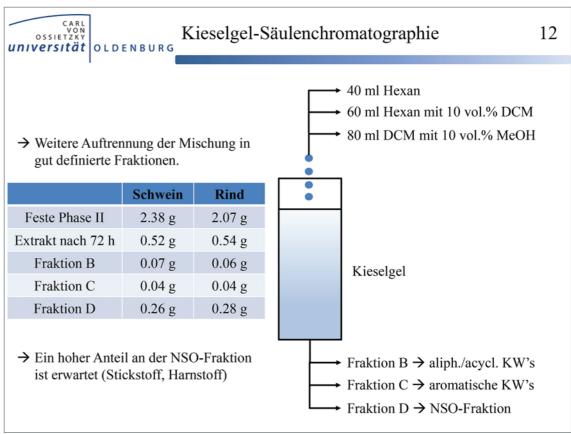
Hexan

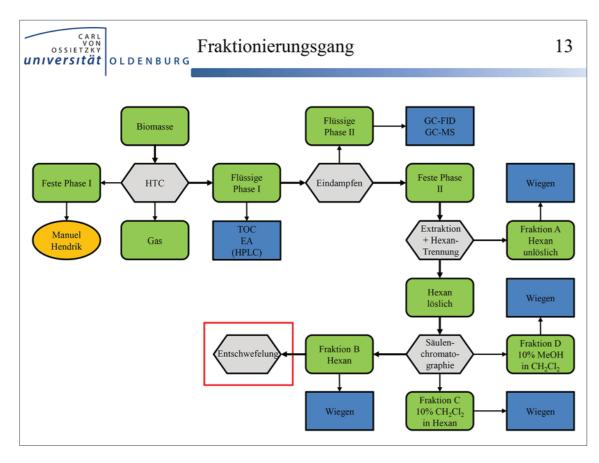
9



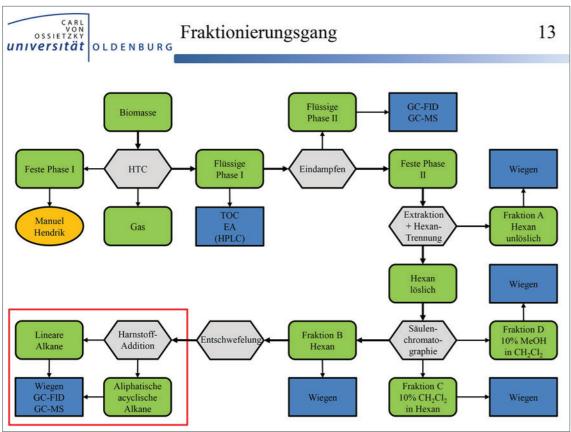


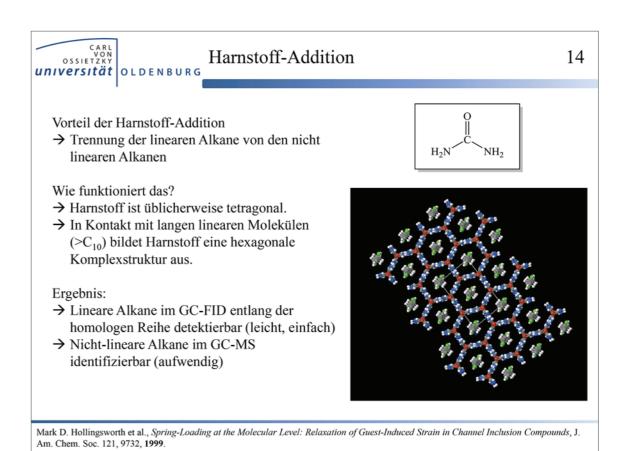


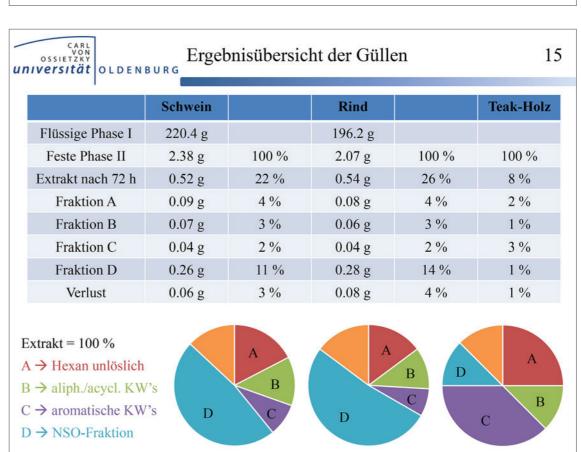


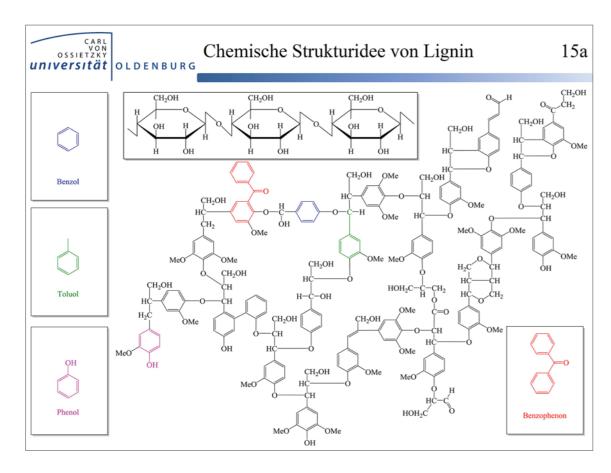


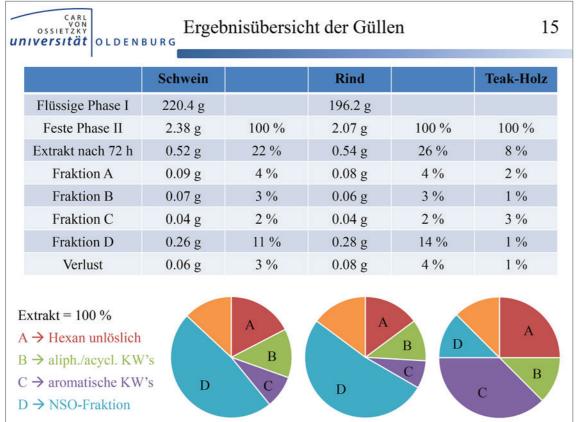
Tim Woriescheck, Carl von Osietzky Universität Oldenburg

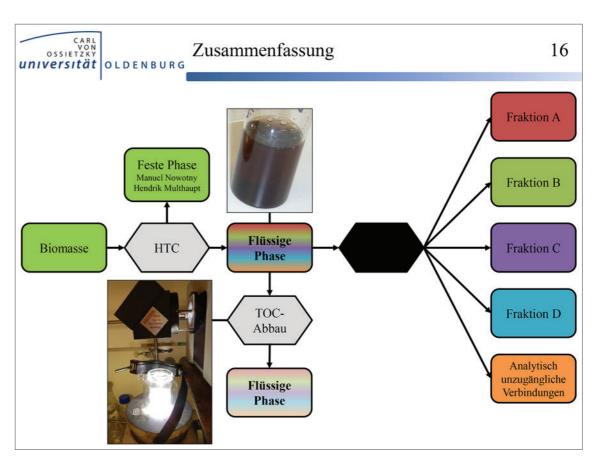




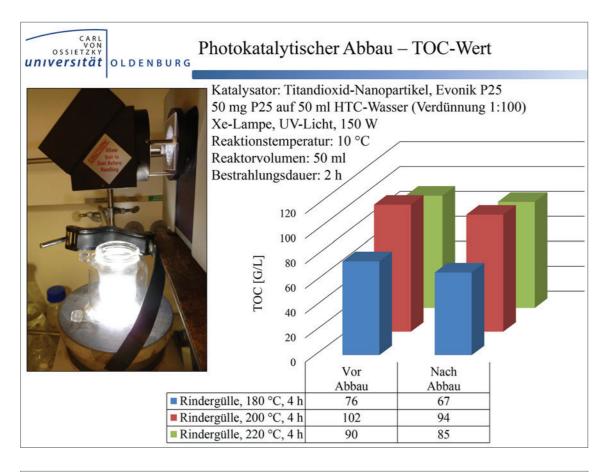


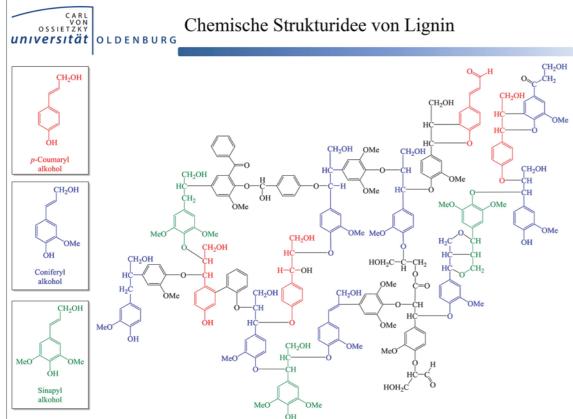


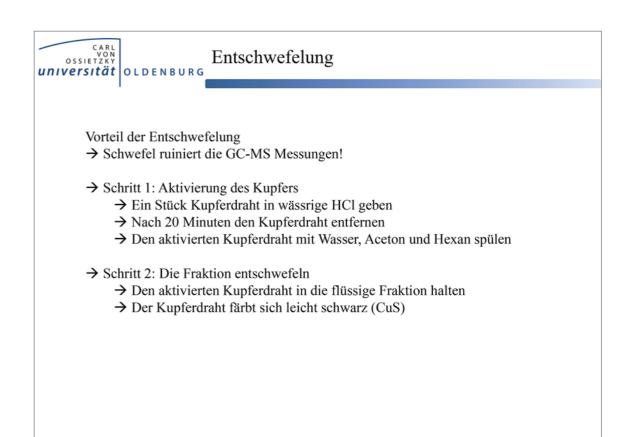


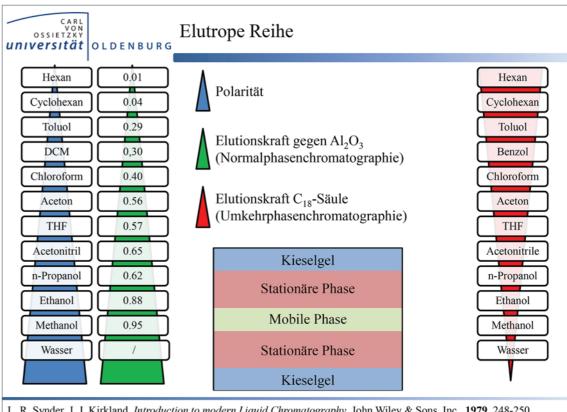




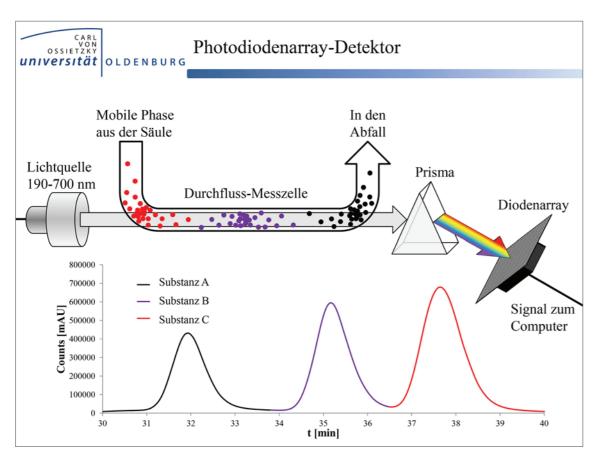


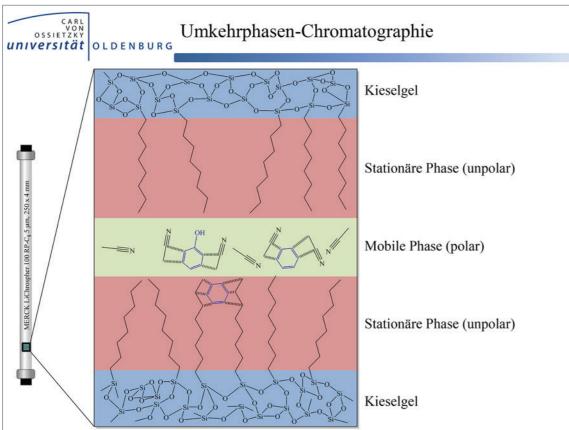






L. R. Synder, J. J. Kirkland, *Introduction to modern Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons. Inc., **1979**, 248-250. K. K. Unger et. al., *Handbuch der HPLC Teil 1 – Leitfaden für Anfänger und Praktiker*, GIT Verlag, **1989**, 346.





Dr. Thorsten Jänisch, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie

### Catalytic Oxidation of HTC-Waste water in Super Critical H<sub>2</sub>O

Dr. Thorsten Jänisch

Fraunhofer Institute for Chemical Technology Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7 76327 Pfinztal, Germany Tel.: +49 (0)721 4640 785

E-Mail: thorsten.jaenisch@ict.fraunhofer.de

A problem of the HTC-process is that there is an enrichment of toxic organic compounds in the waste water. 15–37 % of the organic carbon is transferred to the liquid phase in form of acetic acid, several aromates, e.g. phenolic and furanic compounds, as well as aldehydes, alkenes etc.

Therefore HTC-waste water can´t be fed directly to a sewage plant without previous purification. This contribution presents a way to remove in very short residence times (12 -180 s) the organic compounds by catalytic oxidation in super critical water to  ${\rm CO_2}$  and water.

A waste water of an organosolv process (HMF, furfural), a higher concentrated tailored waste water (glucose, xylose, fromic acid, acetic acid, HMF, furfural) and real HTC-waste waters were used for the tests.

Tests were done with  $\rm H_2O_2$  respectively  $\rm O_2$  as oxidants and with or without catalyst. As catalysts Pd-  $(0.5~\%~Pd/Al_2O_3)$  and Pt-  $(1\%~Pt/Al_2O_3)$ ;  $5\%~Pt/~Al_2O_3)$  oxidation catalysts were used.

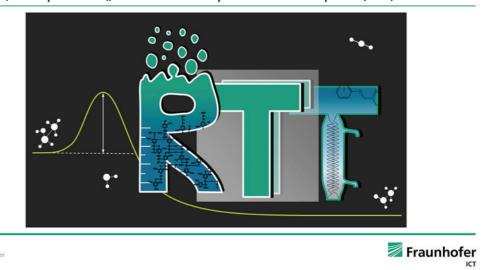
### **Persons involved in the lecture:**

Jürgen Graf, Beatrice Tübke, Ute Pohsner

# CATALYTIC OXIDATION OF HTC-WASTE WATER IN SUPERCRITICAL H<sub>2</sub>0

Dr. Thorsten Jänisch

Fh ICT; Group leader "Reaction and separation techniques" (RTT)



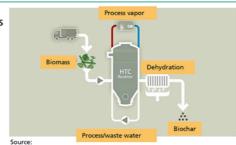
### CONTENT

- The HTC-process
- HTC-waste/process water
- Processing the HTC-waste water
- SCWO tests on tailored waste waters
- SCWO tests on HTC-waste waters
- Conclusion and Outlook



### THE HTC-PROCESS

- · Imitation of natural carbonization in a few hours
- · Conti- or batch processes can be realized
- · Starting material: biomass, sludge
- Process parameter: 20 35 bar, 180 230 °C,
- · Dewatering + drying after carbonization



http://www.karlsruhe-macht-klima.de/klimaschutzvorort/forschu demonstrations an lage. de

- Decrease of hydrogen and oxygen content in biomass (dehydration and decarboxylation)
- ➡ Increase of carbon-percentage in char => higher energy density
  - Biochar from fresh sludge: 18 20 MJ/kg (≈ brown coal)
  - Biochar from digested sludge: 11 12 MJ/kg



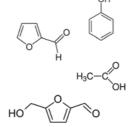
### **HTC-WASTE/PROCESS WATER**

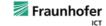
Source of HTC-waste water

- Reactor
- Dewatering of biochar

### Problem:

- HTC-waste water is highly loaded with organic compounds (CSB: 30.000 - 50.000 mg/l)
  - · Phenols, acetic acid, furanic compounds, aldehydes, alkenes
- 15-37 % of the carbon is transferred to the liquid phase
- Too high carbon content for direct disposal
- Contains toxic and environmental harmful compounds
  - Purification before disposal is necessary





### 3. HTP-Fachforum

### PROCESSING HTC-WASTE WATER

At present several processes are developed for waste water purification:

- · Waste water ultra filtration (UF) (batch, conti)
  - Decrease of COD about 66 %
- Anaerobic biological conversion of water soluble pyrolysis condensates in laboratory scale => fermentation to bio gas (CH<sub>4</sub>) (batch, conti)
  - Reduction of COD about 57 %- 80 %
  - · Reduction of VOCs below detection limit
  - Runtime about 49 91 d (37 40 °C) (3-31 g/l COD)
- · Three-step process (batch, conti)
  - anaerobic degradation (38 °C, 8 111 d; < 4,2 kg COD/(m³\*d); COD reduction: 20 85 %)</li>
  - aerobic secondary cleaning (> 5 d, < 1 kg COD/(m³\*d); COD reduction 47 58 %)</li>
  - adsorption at granular activated carbon (72 h, COD reduction nearly 100 %)
    - · Cost for AC high compared to yield



### PROCESSING HTC-WASTE WATER

- Wet oxidation (WO) (conti)
  - Oxidation of organic compounds with O<sub>2</sub> (120 220 °C, 3- 28 bar, 15-120 min, Fe<sup>2+</sup>catalyst) (e. g. Loprox-process) to easier bio-decomposable organic compounds and gases
  - COD reduction about 20 90 % (COD<sub>Start</sub>: 30,8 g/l)

### Conclusion:

- Processes exists which can reduce COD of HTC-waste water in high percentages Disadvantages are:
  - no complete removal of COD
    - no complete decomposition or decomposition to easier degradable organic components
  - a complex process design
  - long reaction/residence times
  - suitability only for low space loadings



### PROCESSING HTC-WASTE WATER

- Further development of HTC-waste water COD-reduction processes are necessary
  - · Complete removal of COD
    - · direct disposal to waste water
  - Simple process design
    - low costs in process building and easy service
  - · Continuous process with short residence times, suitable for high space loadings
    - regarding to high amounts of sludge, which have to be treated every day (79.129 t/2015 (dry mass) sludge from public waste water removal only in Sachsen)
- Fitting waste water processes for this tasks are direct oxidation processes like WO
  - Optimized in COD reduction (near 100%)
  - Shortened in residence time (few minutes or seconds)

Statistisches Landesamt Sachsen (2015): Wasser und Abwasser. Entsorgung von Klärschlamm aus öffentlichen biologischen Abwasserbehandlungsanlagen (jährlich).



### **PROCESSING HTC-WASTE WATER**

Optimizations are expected by direct oxidation in supercritical H<sub>2</sub>O (scH<sub>2</sub>O)

(T<sub>crit</sub>.= 374 °C, p<sub>crit</sub>.= 221 bar) (supercritical water oxidation (SCWO))

### **Expected advantages of SCWO:**

- Higher solubility of organic compounds in scH<sub>2</sub>O than in subcritical H<sub>2</sub>O
- Higher solubility of O<sub>2</sub> in scH<sub>2</sub>O than in subcritical H<sub>2</sub>O
- · Higher reaction temperatures should lead to higher degradation yields
  - Overcoming of combustion activation energy

Jähnke, S.: Anwendung der Überkritischen Naßosidation zur Verwertung der Leiterplatten-Restfraktion, 1. Edition, Fischer-Schnelldruck Karlsruhe. 2000, ISBN: 3-8167-5576-3, p. 29-30.



### 3. HTP-Fachforum

### PROCESSING HTC-WASTE WATER

### **Drawbacks of SCWO:**

- · High temperature and pressure should shift thermodynamic equilibrium to the educts
  - · Solution: Working in kinetically controlled region
- High energy demand for establishing the reaction parameters (high temperature, high pressure)
  - but lower energy demand during dwell time (just hold of temperature and pressure)

O Fraunhofe



### **PROCESSING HTC-WASTE WATER**

### Oxidizing agents in SCWO:

Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

### Advantages:

- · Excellent oxidizing agent (high reactivity)
- Low amounts of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> needed

### Drawbacks

- Decomposition tendencies at room temperature
- Corrosive, Oxidizing
- Remaining in waste water if not completely reduced until complete decomposition (pollutant)
- More expensive than air (no costs, when ambient air is used)

raunhofer

3. HTP-Fachforum

edia (2017): Hydrogen peroxide, Last Update 27.07.17; URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen\_peroxide - Download vom 25



### PROCESSING HTC-WASTE WATER

Air (20 % Oxygen (O<sub>2</sub>) and 80 % nitrogen (N<sub>2</sub>))

### Drawbacks:

- · Good oxidizing agent only at higher temperatures (high activation energy)
- Higher amount for complete oxidation needed, compared to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Advantages:

- · Excellent availability (surrounding)
- Excellent in price (no costs, when ambient air is used)
- Nontoxic
- · No reactions and no decomposition at room temperature
- Excellent oxidizing agent at higher temperatures, even better in the presence of heterogeneous oxidation catalysts (e. g. Pt-, Pd-catalysts)
- · no problems with excess air in the waste water (outgassing)

© Fraunhofer



### **SCWO TESTS ON TAILORED WASTE WATERS**

### **EXPERIMENTAL SETUP:**



### Reaction Parameters:

- Supercritical conditions
  - T<sub>R</sub> = 400 °C
  - $p_R = 250 \text{ bar}$
- subcritical conditions
  - T<sub>R</sub> = 300 °C
  - $p_R = 100 \, bar$
- Catalyst particle size: 2 4 mm
- 3 waste waters:
  - · Organosolv waste water
  - · Tailored waste water (TWW)
  - HTC-waste waters

© Fraunhofer



### SCWO TESTS ON TAILORED WASTE WATERS

### **EXPERIMENTAL SETUP:**

### Oxidation "Organosolv waste water":

- Feed<sub>H2O2</sub> = 38.17 ml/min
  - 9.54 ml/min waste water
  - 0.104 ml/min H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%)
  - 28.52 ml/min H<sub>2</sub>O (dilution)
- τ<sub>H2O2</sub> = 100 s (1,66 min)
   Feed<sub>O2</sub> = 62.91 ml/min
  - 9.54 ml/min waste water
  - 24.74 ml/min O<sub>2</sub>
  - 28.63 ml/min H<sub>2</sub>O (dilution)
  - $\tau_{O2} = 12 \text{ s (0.2 min)}$

### Oxidation "Tailored waste water" (TWW):

- Feed<sub>H2O2</sub> = 38.40 ml/min
- 9.54 ml/min waste water
  - 0.23 ml/min H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %)
  - 28.63 ml/min H<sub>2</sub>O (dilution)
  - $\tau_{H2O2} = 180 \text{ s (3 min)}$
- Feed<sub>O2</sub> = 62.91 ml/min
  - 9.54 ml/min waste water
  - 24.74 ml/min O<sub>2</sub>
  - 28.63 ml/min H<sub>2</sub>O (dilution)
  - $\tau_{O2} = 12 \text{ s (0.2 min)}$

© Fraunhofe



### **SCWO TESTS ON TAILORED WASTE WATERS**

### **EXPERIMENTAL SETUP:**

### Oxidation "HTC-waste waters":

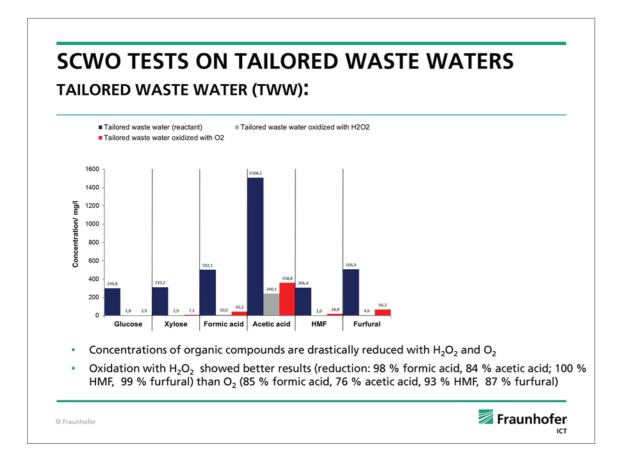
- Feed<sub>H2O2</sub> = 38.40 ml/min
  - 0.45 ml/min waste water
  - 0.23 ml/min H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %)
  - 37.73 ml/min H<sub>2</sub>O (dilution)
  - $\tau_{H2O2} = 20 \text{ s (0,33 min)}$
- Feed<sub>O2</sub> = 63.11 ml/min
  - 0.45 ml/min waste water
  - 24.94 ml/min O<sub>2</sub>
  - 37.73 ml/min H<sub>2</sub>O (dilution)
  - $\tau_{O2} = 12 \text{ s (0.2 min)}$

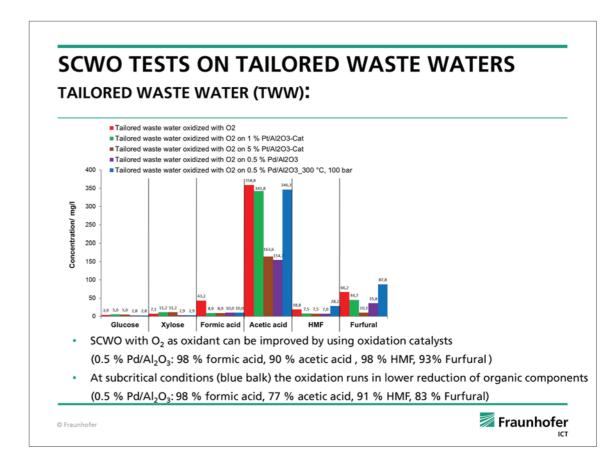
© Fraunhofe

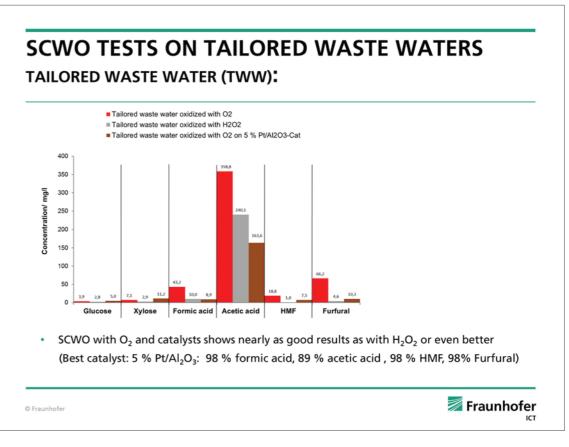


3. HTP-Fachforum

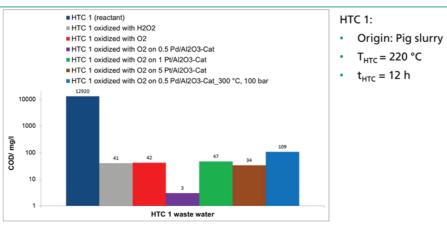
# SCWO TESTS ON TAILORED WASTE WATERS ORGANOSOLV WASTE WATER: # Organosolv waste water (reactant) # Organosolv waste water oxidized with H2O2 # Organosolv waste water oxidized with O2 on 0.5 % PdIAI2O3-Cat # Organosolv waste water oxidized with O2 on 0.5 % PdIAI2O3-Cat # HMF Furfural \* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>: Concentrations of the organic compound are clearly reduced \* Oxidation with O<sub>2</sub> showed better results (reduction: 85 % HMF; 87 % furfural) than oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HMF: 21 %; furfural 73%) \* Higher performance with catalyst (reduction furfural: 98 %)







### SCWO TESTS ON HTC-WASTE WATERS (HTC 1)



- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> are both reducing the COD nearly completely, also for real HTC-waste waters (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 99,7 %; O<sub>2</sub>: 99,7 %)
- Results of SCWO are better than those of subcritical water oxidation (subCWO) (blue balk) (SCWO: 100%; subCWO: 99,2 %)

© Fraunhofer

Fraunhofer

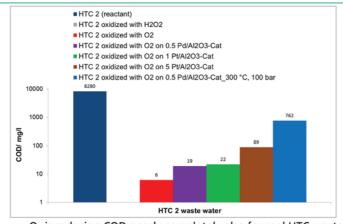
HTC 2:

Origin: Pig slurry

T<sub>HTC</sub> = 220 °C

t<sub>HTC</sub> = 1 h

### **SCWO TESTS ON HTC-WASTE WATERS** (HTC 2)



- O<sub>2</sub> is reducing COD nearly completely also for real HTC-waste waters
- Results of SCWO are much better than those of subcritical water oxidation (subCWO) (SCWO: 99,8 %; subCWO: 90,8 %)

© Fraunhofer

Fraunhofer

### **CONCLUSION AND OUTLOOK**

- · SCWO reduces the organic content/COD in
  - organic rich waste waters
  - tailored waste waters
  - original HTC-waste waters
  - nearly completely within short residence times (12 180 s)
- The reduction of the organic content is higher with SCWO than with subCWO
- As oxidizing agent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or O<sub>2</sub>/Air can be used
  - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seems to be more effective than O<sub>2</sub>
  - O<sub>2</sub> reaches the performance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> when heterogeneous oxidation catalysts (Pd-, Ptcatalysts) are used



### **CONCLUSION AND OUTLOOK**



- SCWO is an excellent process to completely clean up HTC- and other organic waste waters in great quantities (high space loadings)
  - · Solution of waste water problem
- As oxidizing agent air should be used in combination with a heterogeneous oxidation catalyst
  - Complete removal of organic compounds/COD reduction
  - Nontoxic
  - · Excellent availability
  - Cost-efficient (no costs, when ambient air is used)
  - Easy separation of water/oxidizing agent after reaction (outgassing)

  - No reaction or decomposition at room temperature
  - Excellent oxidizing agent at higher temperatures, even better with heterogeneous oxidation catalysts (e. g. Pt-, Pd-catalysts)



### **CONCLUSION AND OUTLOOK**



Further investigations in optimizing of SCWO for HTC-waste water cleaning should be done

- Optimizing catalysts
- Optimizing reaction parameters (e. g. T, p,  $\dot{V}$ )
- Further reduction of residence time (τ)
- Scale up of the SCWO process (TRL 4 industrial scale)
- · Combination with a real HTC-process (lab scale industrial scale)



### Ve are

- looking for partners for doing this research with us in a project (industry, research organization, communes, etc.)
- · looking for a fitting call or interested industries for a bilateral project
- · looking forward to socialize with you

© Fraunhofe



### Contact

Dr. Thorsten Jänisch

Fraunhofer ICT

Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7

76327 Pfinztal



### Acknowledgment:

### thorsten.jaenisch@ict.fraunhofer.de

Tel.: +49 (0) 721 4640 785

Fax: +49 (0) 721 4640 111



Prof. Dr. Michael Wark Manuel Nowotny

For providing the HTC-waste waters

© Fraunhofer



Hendrik Multhaupt, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

## Hydrothermale Carbonisierung in Gegenwart von Additiven mit dem Ziel der Oberflächenmodifikation

M.Sc. Hendrik Multhaupt Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Carl-von-Ossietzky Straße 9–11 26129 Oldenburg Tel.: +49 (0)441 798 3727

E-Mail: hendrik.multhaupt@uni-oldenburg.de

Hydrokohlen, welche durch eine hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Biomasse gewonnen werden, zeichnen sich oftmals durch geringe spezifische Oberflächen (Quadratmeter pro Gramm) aus, wodurch eine potentielle Nutzung in vielen industriellen Feldern, wie etwa der Anwendung als Adsorptionsmaterialien zur Aufreinigung von Gasen oder Abwässern, begrenzt ist. Verschiedene Projekte an der Universität Oldenburg, welche diesem Vortrag zugrunde liegen, untersuchen dabei unter Anderem, wie Einfluss auf die Oberflächen von Hydrokohlen entweder während der HTC-Reaktionen selber, oder mittels einer nachfolgenden Behandlung, genommen werden kann. Hierbei wurden zuerst feste Ausgangstoffe mit dem Ziel untersucht, die Erkenntnisse für Abfallstoffe mit einem hohen Wassergehalt aus der Landwirtschaft (u. a. Gülle) anzuwenden, da letztere einen geringen energetischen Wert beinhalten, in großen Mengen verfügbar sind und somit andere Kohlenstoffguellen, wie z.B. Zucker, entlasten könnten. Darüber hinaus könnten auch beispielsweise Fermentationsreste im HTC-Prozess eingesetzt werden, um eine Kopplung der Biogasproduktion mit dem HTC-Prozess zu realisieren.

Neben dem Preis und der Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe könnte des Weiteren eine hohe Funktionalität auf der Oberfläche der Kohlen, welche oftmals aus der zugrundeliegenden Biomasse resultiert, in Kombination mit den erhöhten Oberflächen Vorteile für den Einsatz der Hydrokohlen als Trägermaterial für Katalysatoren, in der Abwasser- und/ oder Abgasreinigung sowie als Wachstumsmedium für Mikroorgansimen bieten. Die Funktionalität der

Hydrokohlen zeichnet sich dabei größtenteils durch eine hohe Dichte an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen aus, welche im HTC-Prozess erhalten bleiben.

Der Fokus des Beitrags liegt auf Untersuchungen über den Einfluss unterschiedlicher Prozessparameter, zusammen mit der Wirkungsweise verschiedener Additive auf die hydrothermale Carbonisierung von Biomasse hinsichtlich der Charakteristika der erhaltenen Hydrokohlen mit dem Ziel, die spezifische Oberfläche dieser zu optimieren. Weitere Untersuchungen schließen die Aktivierung der Hydrokohlen mittels Wasserdampf bei erhöhten Temperaturen, sowie die Nutzung als Adsorptionsmaterial für Farbstoffe zur Aufreinigung von Abwässern, ein.

### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Manuel Nowotny, Michael Wark



### Hydrothermale Carbonisierung in Gegenwart von Additiven mit dem Ziel der Oberflächenmodifikation

Hendrik Multhaupt, Michael Wark

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Institut für Chemie Technische Chemie 1 - Photokatalyse & Nachhaltige Rohstoffnutzung HTP-Fachforum 2017, 13. September 2017



### Forschung an der Universität Oldenburg zur HTC:

- 2011-2014: Mitglied im Innovationsverbund zur Hydrothermalen Carbonsierung (HTC)
  - Sechs niedersächsische Hochschulen
  - Zahlreiche Kooperationspartner aus der Wirtschaft
  - Entwicklung einer kontinuierlich arbeitenden Pilotanlage
  - Gefördert durch Europäischen Fonds für Regionale Entwicklung (EFRE)



- HTC mit Additiven zur Oberflächenmodifizierung
- Aktivierung von Hydrokohlen
- Nutzung von Hydrokohlen zur Abwasseraufbereitung
- HTC-Prozesswässer als Nährmedium für Algen
- Analyse von Hydrokohlen aus verschiedenen Güllen
- 2016-2019: INTERREG Projekt "Groene Kaskade"
  - Stärkung der Biowirtschaft im niederländischen Grenzgebiet
  - Ansprechpartner:

Manuel Nowotny (HTC zu hochporösen Kohlen) Tim Woriescheck (Analyse von HTC-Prozesswässern)

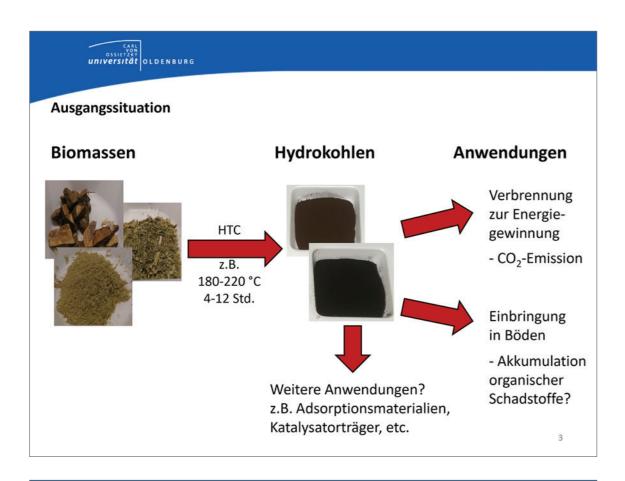


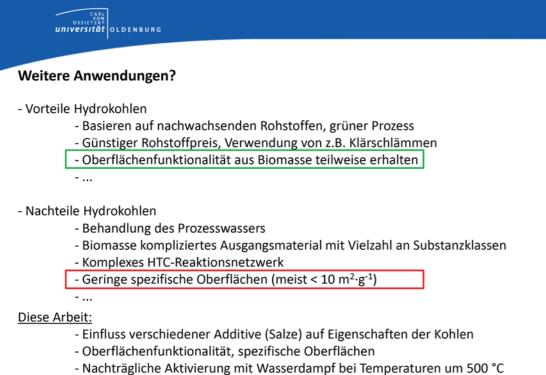
Hendrik Multhaupt

2014-2017

Promotion, Industriekooperation

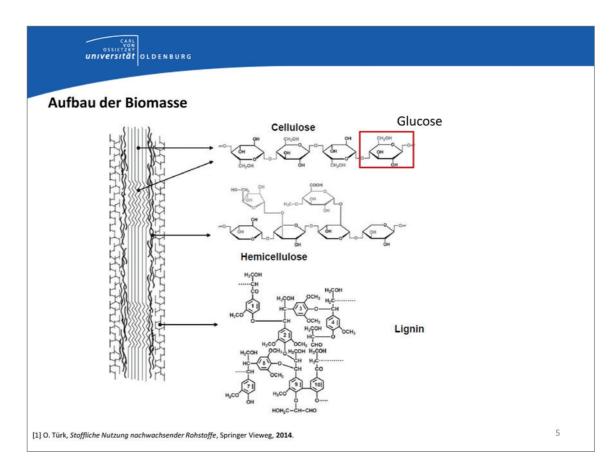
2

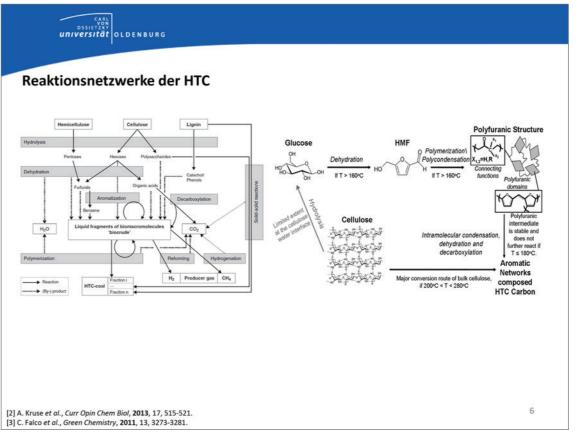




- Anwendung als Adsorptionsmaterialien für die Abwasserreinigung

- Entfernung von Farbstoffen aus wässrigen Lösungen





Salz-HTC

UNIVERSITÄT OLDENBURG

HTC

Einfluss von Additiven auf die Morphologie



### **HTC mit Additiven**

- Katalysatoren für die Isomerisierung von Glucose<sup>[4]</sup>



- Stabilisation von Primärpartikeln, Unterbindung von Ostwald-Reifung
  - Statt gewachsenen, glatten Partikeln entstehen Agglomerate kleiner Partikel mit rauer Oberfläche





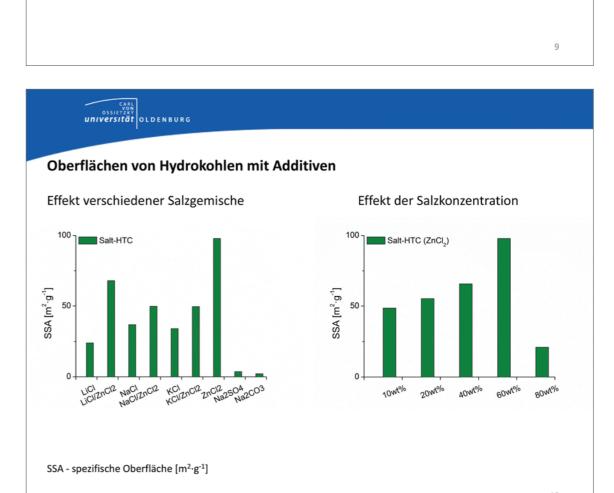


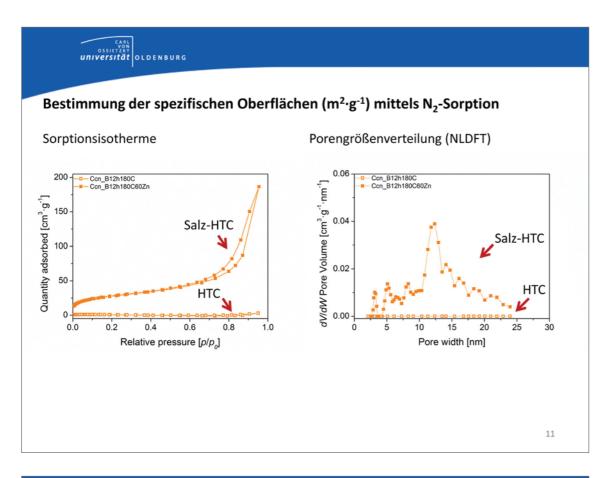
- Salze in konz. Lösungen haben oftmals ungesättigte Koordinationssphären
  - Koordination mit sauerstoffhaltigen Gruppen der Biomasse
  - Lösen von Biomasseteilen wie Cellulose oder Lignin
    - Verbesserung der Reaktivität
- HTC mit Glucose in wässrigen Salzgemischen resultiert in Kohlen mit hohen Oberflächen<sup>[5]</sup>

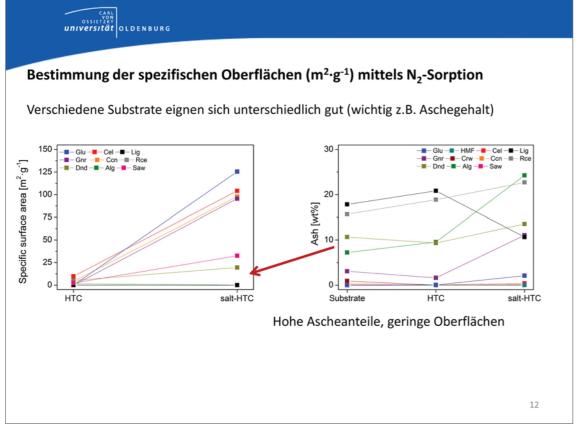
[4] Deng et al., Chemical Communications, 2012, 48, 5494-5496.
 [5] Fechler et al., Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1, 9418-9421.

7









Bestimmung der spezifischen Oberflächen (m²·g⁻¹) mittels N₂-Sorption

Erhöhung der Oberflächen durch Salze bei Nutzung von Biomassebausteinen als Substrate

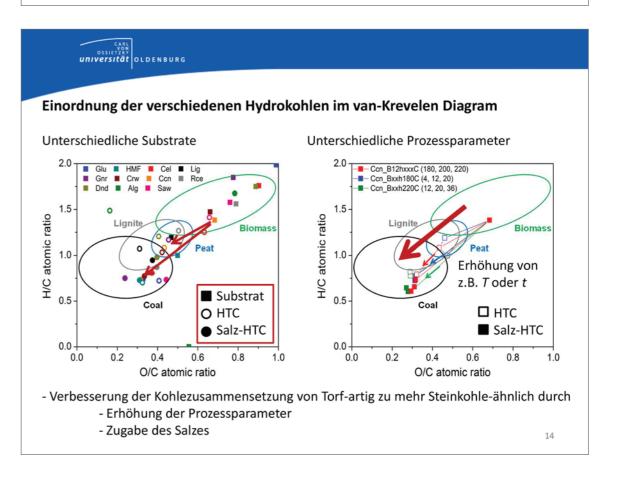
Hogen

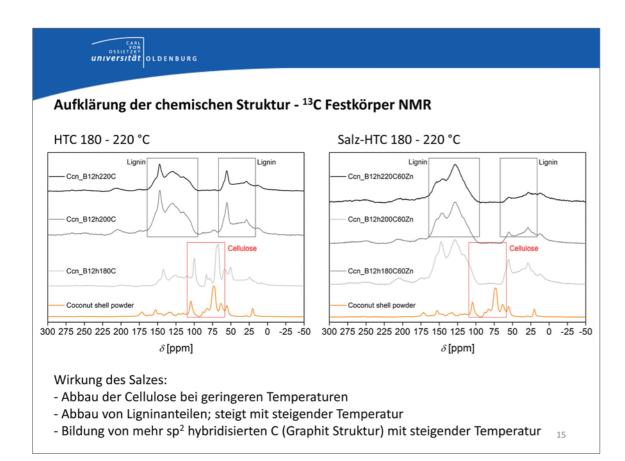
Glucose

Cellulose
80-120 m²·g⁻¹

HMF

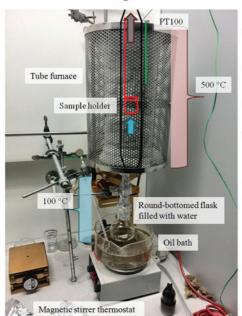
Hydrokohle mit erhöhten Oberfläche





# UNIVERSITÄR OLDENBURG

### Weitere Erhöhung der Oberflächen mittels Dampfaktivierung



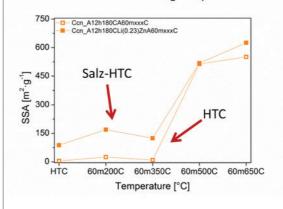
- Probe in Gas-durchlässigem Quarztiegel
- Rohrofen (z.B. 500 °C)
- Wasserdampf strömt aus Kolben durch den Ofen
- Ausbeute: 20-30 % (500 °C)

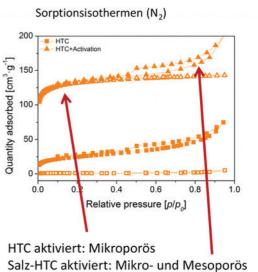
3. HTP-Fachforum



### Weitere Erhöhung der Oberflächen mittels Dampfaktivierung

Oberflächen nach Aktivierungstemperatur





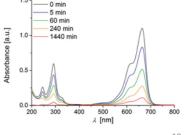
UNIVERSITÄK OLDENBURG

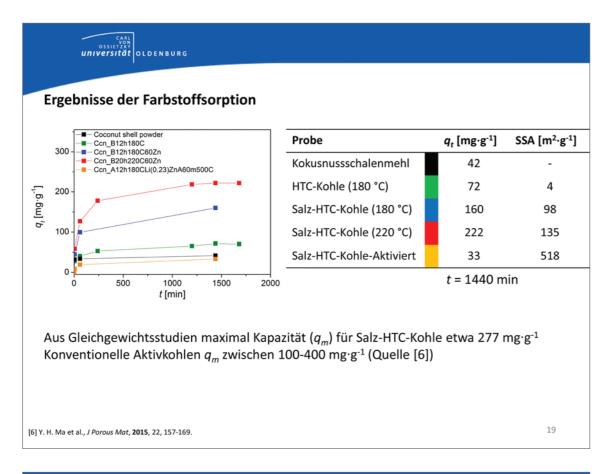
### Nutzung der Hydrokohlen zur Entfernung von Farbstoffen aus Abwässern

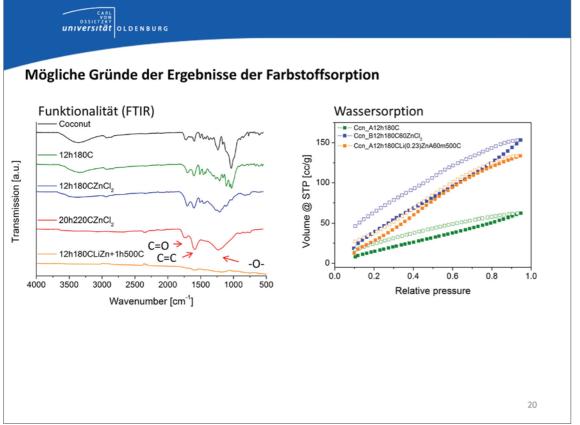
- Kohle in Methylenblaulösung bekannter Konzentration

- Abnahme der charakteristischen Bande im UV/Vis-Spektrum des Farbstoffs
- Berechnung der Konzentration aus Kalibriergeraden
- Aufnahmekapazität q,

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m}$$









### Zusammenfassung

- Hohes Potential der Anwendung von Salzen in der hydrothermalen Carbonisierung
  - Erhöhte Rauheit
  - Katalyse der Cellulosezersetzung
  - Erhöhte Oberflächen
  - Abbau von Ligninstrukturen
- Aktivierung von Hydrokohlen mit Wasserdampf
  - Weitere Erhöhung der Oberflächen bei Verlust von Funktionalität
  - aktivierte Salz-Hydrokohlen zeigen Mikro- und Mesoporen
- Potential der Hydrokohlen in der Anwendung zur Farbstoffadsorption aus Abwässern

21



# Session Wirtschaft

Erkan Yalcin, TerraNova Energy GmbH

# Phosphorrückgewinnung mit dem TerraNova® Ultra Verfahren

<u>Dipl. Ing. Erkan Yalcin</u> TerraNova Energy GmbH Königsberger Straße 100 40231 Düsseldorf

Tel.: +49 (0)211 54413096

E-Mail: erkan.yalcin@terranova-energy.com

Durch das TerraNova® Ultra Verfahren werden die Erfordernisse der Novelle der Klärschlammverordnung zur Phosphorrückgewinnung erfüllt, die bis 2028 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. Im TerraNova® Ultra

Verfahren wird Phosphor aus dem Klärschlamm zu einem pflanzenverfügbaren Düngemittel auf Basis von Calcium- Silikat-Hydraten zurückgewonnen. Dieses ist schwermetall-arm und ist kostengünstig herstellbar.

Im Vortrag wird das Verfahren im Technikumsmaßstab, die Produkteigenschaften und die spezifischen Herstellungskosten des Düngemittels vorgestellt.

## Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Marc Buttmann

"Hydrothermale Prozesse - Technologien zur stofflichen und energetischen Wertschöpfung", 12./13. September 2017 / Leipzig Erkan Yalcin / TerraNova Energy GmbH

Phosphorrückgewinnung mit dem TerraNova® Ultra Verfahren

\*\*TerraNova® Ultra Verfahren\*\*

\*\*TerraNova® Ultra Verfahren\*\*

\*\*TerraNova® Untra Verfahren\*\*

\*\*Te

# TerraNova® Ultra

Klärschlammverwertung statt teurer Entsorgung durch Synergie dreier Verfahrensvorteile

TerraNova® Ultra löst drei Probleme der Klärschlammbehandlung

### Mengenreduktion

75% geringere
Entsorgungsmenge
durch
Ultraentwässerung
(damit Ersatz
für thermische
Trocknung)

### Energieeffizienz

80% weniger
Energiebedarf als
Trocknung
15% Steigerung
Faulgasertrag
durch Filtrat
40-80% bessere

Energie-/Klimabilanz

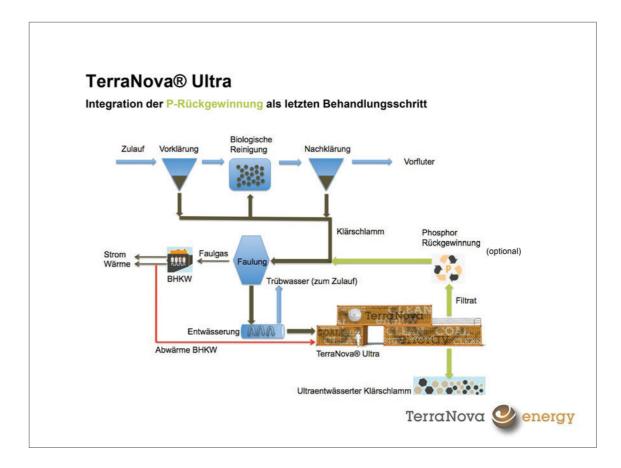
### P-Rückgewinnung

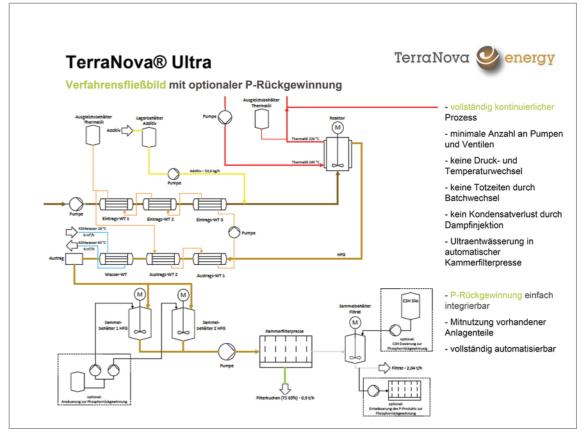
60-80% P werden über Flüssigphase zurückgewonnen Vorgaben der Novelle AbfKlärV 2017 erfüllt Mitverbrennung mit < 2% P auch zukünftig erlaubt

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® Ultra - 90% Wasser Klärschlamm 20% TR Ultraentwässerte Klärschlammkohle 65% TR TerraNova ② 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) - 10-15% 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\* Kumulierter Energieaufwand Treibhausgasemissionen Strom Chemikalien Brennstoffe Gutschrift: Strom oder Brennstoffe (Ersatz von Braunkohle) Opschaftliche Energie- und Treibhausblanz von Entsorgungskeiten kommunater führschlämme mit hydrothermeter Carbonoleenung Renny. TerraNova® Und Treibhausblanz von Entsorgungskeiten kommunater führschlämme mit hydrothermeter Carbonoleenung Renny. TerraNova® Cenergy



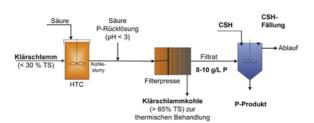


### TerraNova® Ultra

Spezifikationen des Phosphorrückgewinnungsprozesses

- Die Phosphorrückgewinnung kann optional ergänzt werden
- Für alle Schlämme (Fe, Al, Bio-P) geeignet
- Durch Nachsäuerung des HTC-Slurrys mit  ${\rm H_2SO_4}$  werden bis zu 80% des Phosphors in die Wasserphase rückgelöst
- Geringer Säureverbrauch, da entwässerter Klärschlamm > 20% TR verwertet wird
- Hohe P-Konzentration im Vergleich zu anderen Verfahren (8-10 g/L P)
- Nachfolgende Fixierung des P durch Calcium-Silikat-Hydrat (CSH)
- Die Klärschlammkohle wird auf < 20g/kg TR Phosphor abgereichert und kann auch

zukünftig in einer Mitverbrennung energetisch verwertet werden





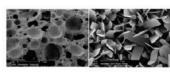
### TerraNova® Ultra

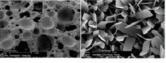
Fällmittel Calcium-Silikat-Hydrat (CSH) (Folienauszug Dr. I. Kornmayer / SILIKAZIT, 27.10.16 Stuttgart)

- Bruch aus der Porenbetonproduktion
- ähnlich Katzenstreu
- einfach zu handhaben, günstig
- keine weitere Chemikalien notwendig
- gute Pflanzenverfügbarkeit\*
- Wirksamkeit von bis zum 80% Superphosphat\*
- Listung als Kalkdünger in DüMVO, Anhang 2, Punkt 6.4.22

\* Forschungsprojekt AiF 17899N









TerraNova energy

### TerraNova® Ultra

Qualität CaP-Fällprodukt



Allgemeine Nährstoffe	und Parar	meter			
		[%FS]	[%TS]	[kg/t FS]	Methode
Trockensubstanz	[TS]	93,20	-	932,00	DIN EN 12880
Kohlenstoff, organisch	[TOC]	2,00	1,87	200,00	DIN EN 12879
Stickstoff	[N <sub>ges</sub> ]	1,14	1,22	11,37	DIN 25663
Phosphor	[P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ]	16,39	17,58	163,86	EN ISO 11885
Phosphor, soluble		-	14,24	-	in 2% Zitronensäure
(-> Zitronensäurelöslich	nkeit, solu	ble P / total P:	81%)		
Kalium	[K <sub>2</sub> O]	0,19	0,20	1,90	EN ISO 11885
Magnesium	[MgO]	0,28	0,29	2,78	EN ISO 11885
Calcium	[CaO]	2,91	3,10	29,09	EN ISO 11885

Schwermetalle				
	Gehalt in CSH-P	GW AbfKläV	GW DümV	Methode
	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	[mg/kg TS]	
Blei	4,50	900	150	DIN EN 12880
Cadmium	0,21	10	1,5	DIN EN 12879
Chrom	25,00	900	-	DIN 25663
Kupfer	11,00	800	900	EN ISO 11885
Nickel	4,50	200	80	EN ISO 11885
Quecksilber	< Nachweisgr.	8	1	EN ISO 11885
Zink	73.00	2500	5000	EN ISO 11885

### TerraNova® Ultra

Kostenschätzung Chemikalieneinsatz

Chemikalien p	ro Tonne entw	ässerten K	(lärschlamms,	25% TS,	4% P (TS)
H2SO4 (98%)	50 kg				12,50 Eu
CSH, 40kg	40 kg				5,20 Eu
gesamt					17,70 Eu

P-Rücklösung 80%, Adsorption 85% -> 68% P-Ausbeut	e
Phosphor / t KS	10 kg
Phosphor, wiedergewonnen	6,8 kg
spezifische Kosten für Chemikalien	2,60 Eu / kg P

Grün - kann zu Lasten der Produktqualität erhöht werden



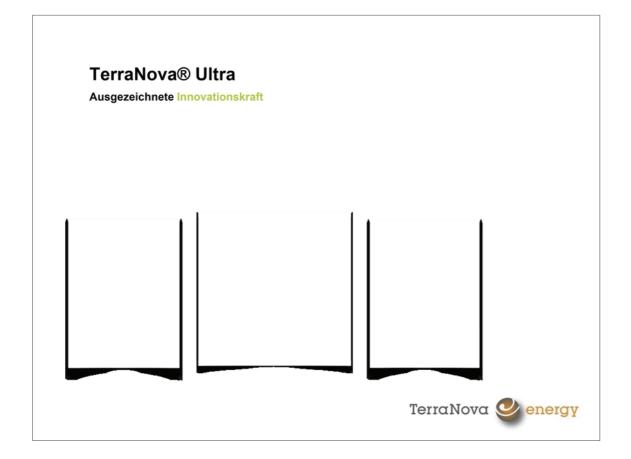
## TerraNova® Ultra Projekt Jining/China

Ultraentwässerung von 40.000 Jahrestonnen Klärschlamm (Kläranlage mit 500.000 EW)

- 1. Bauabschnitt für 14.000 t im Dauerbetrieb seit Sommer 2016
- 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 wenigen Eingriffen
- Online-Monitoring durch TerraNova in Deutschland
- weiteres Projekt in Provinz Shandong für 40.000 t Ende 2017









Stepan Kusche, AVA Green Chemistry Development

# Behandlung kommunaler/industrieller Abwässer/Abfälle mittels HTC-Prozess

### Stepan Kusche

AVA Green Chemistry Development Libnower Landstraße 1–3 17390 Murchin OT Relzow Tel.: +49 (0)3971 87690-24

E-Mail: S.Kusche@ipi.ag

### **Highlights**

- Einhaltung aller Neuen Randbedingungen für die Entsorgung von Klärschlamm
- Umweltaspekt im Sinne der Ressourcenschonung und Produktgenerierung
- Hygieneaspekt im Sinne der Beseitigung von Medikamentenrückständen und Nanopartikeln
- Rechtliche Aspekte gemäß der Novelle der Klärschlammverordnung (AbfklärV) und der Düngeverordnung
- Kombination der besten verfügbaren Techniken (BVT) und Einhaltung der IVU-Richtlinien über die integrierte Vermeidung sowie Verminderung der Umweltverschmutzung für Wasser, Boden, Luft, Lärm
- Erste nach 4. BlmSchV vollgenehmigte HTC-Anlage im Industriemaßstab

### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Manuel Glaser



### **HTC – Der Neue integrierte Umweltschutz**



### AVA

- Gründung AVA im Jahre 2009
- Entwicklung der Technologie der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) zu einem industriell nutzbaren Verfahren

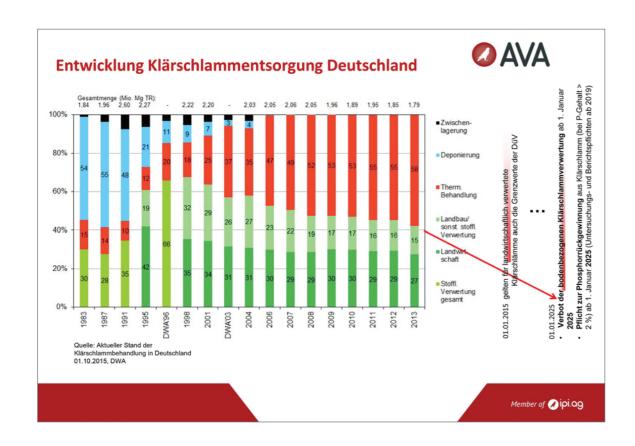
### **AVA Philosophie**

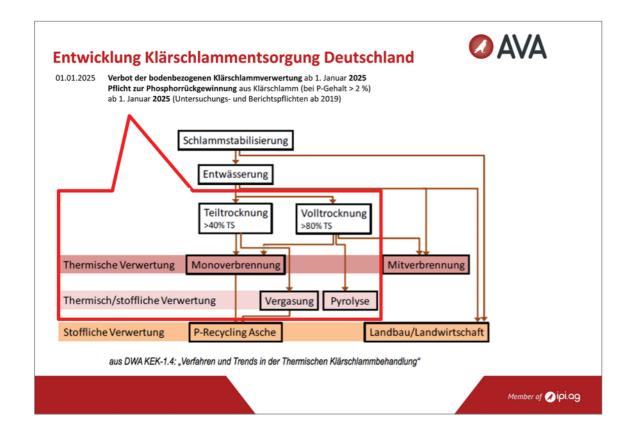
- Wässrige Biomasse unter Druck und Temperatur in Lösung versetzen und wertvolle Produkte gewinnen
- Speziell Klärschlamm ist eine Quelle von Wert- und Nährstoffen (bis 5,5 % Phosphoranteil)

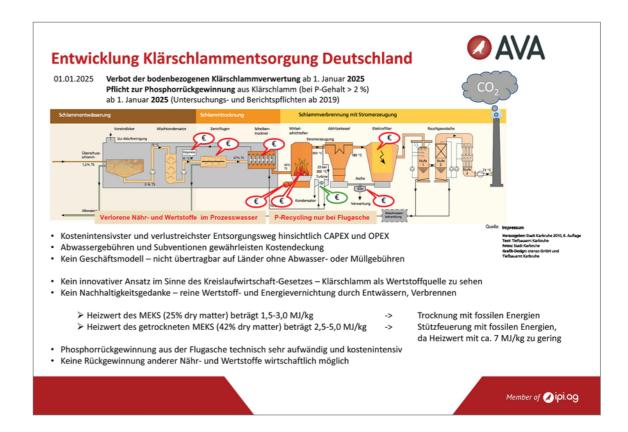
### AVA Tätigkeiten

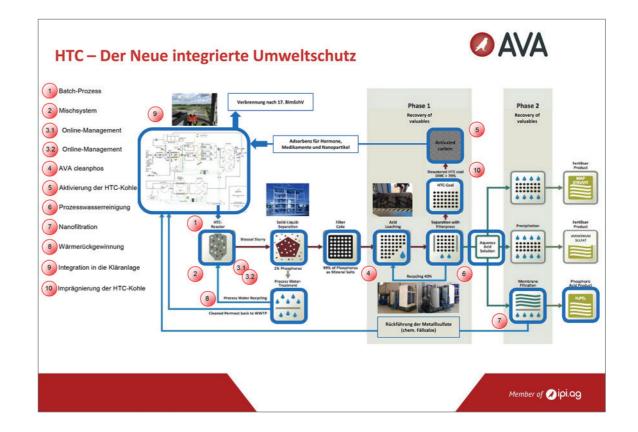
- Projektierung von individuellen langfristig tragfähigen Umweltkonzepten auf Basis der HTC-Batchtechnologie
- 2013 Fokussierung auf Abfallwirtschaft, Kreislaufwirtschaft und Entsorgungsindustrie
- Entwicklung eines Entsorgungskonzeptes speziell für Kläranlagen
  - ➤ Teilnahme am EU-Projekt R3 water (Reuse, Recovery, Resource efficiency)
  - ➤ Validierung des Konzeptes am Beispiel des belgischen Standortes Mechelen-Noord
  - Kohle (Biocarbonisat)
    - Aktivkohle als Ersatz für die 4. Reinigungsstufe der Kläranlage zur Verfügung gestellt werden
  - Prozesswasser
    - MAP (Struvit)
    - Metallsulfate (Fällungsmittel in einer Kläranlage)
    - Ammoniumsulfate

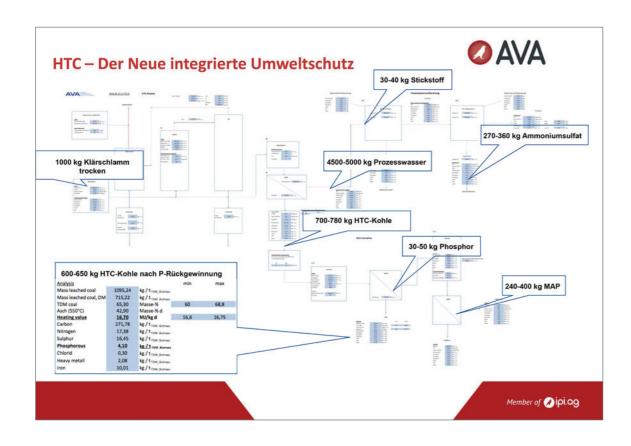


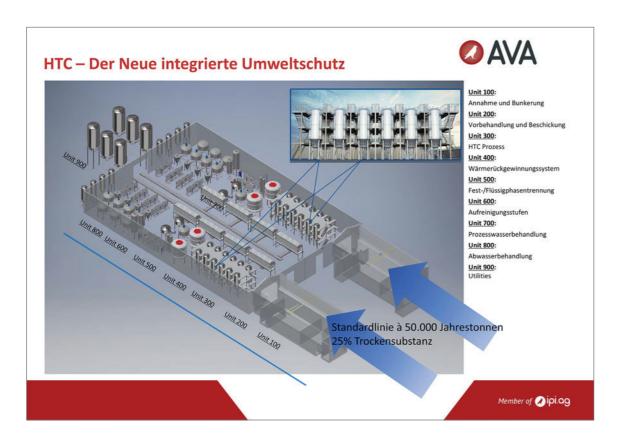












### HTC - Der Neue integrierte Umweltschutz



### Highlighte

Einhaltung aller Neuen Randbedingungen für die Entsorgung von Klärschlamm

- > Umweltaspekt im Sinne der Ressourcenschonung und Produktgenerierung
- > Hygieneaspekt im Sinne der Beseitigung von Medikamentenrückständen und Nanopartikeln
- Rechtliche Aspekte gemäß der Novelle der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) und der Düngeverordnung (DüV)

Kombination der Besten verfügbaren Techniken (BVT) und Einhaltung der IVU-Richtlinien über die integrierte Vermeidung sowie Verminderung der Umweltverschmutzung für

- Wasser
- Boden
- ➤ Luft
- Lärm

Erste nach 4. BImSchV vollgenehmigte HTC-Anlage im Industriemaßstab

Mehr Informationen über unsere Technologie erhalten Sie bei

AVA GmbH s.kusche@ipi.ag www.ava-htc.com

Member of **/**ipi.ag



Dr. Daniela Pufky-Heinrich, Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse

# Verfahren zur Isolierung und Aufreinigung von Chemikalien aus hydrothermal behandelten Prozesswässern

Dr. Daniela Pufky-Heinrich

Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse

Am Haupttor Bau 1251 06237 Leuna, Germany Tel.: +49 (0)3461 43-9103

E-Mail: daniela.pufky-heinrich@igb.fraunhofer.de

Hydrothermal katalysierte Prozesse werden 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 bio-basierte Dropin Produkte sowie neuartige Spezialitäten im Bereich der Feinchemikalien herstellen, um z.B. funktionalisierte Monomerbausteine zur Kunststoffherstellung oder komplexe Wirkstoffsysteme für die Pharmaindustrie zu gewinnen. Am Fraunhofer CBP werden Demonstrations- und Pilotanlagen für die Entwicklung und Skalierung chemischer und biotechnologischer Verfahren betrieben, um die Umwandlung biogener Stoffströme in Plattform- und Feinchemikalien zu untersuchen. Die Entwicklungen beinhalten den Aufschluss sowie die katalytische Umsetzung vorwiegend lignocellulosehaltiger Biomassen. Zucker und zuckerhaltige Verbindungen, Aromaten, heterocyclische Verbindungen oder Carbonsäuren können so gebildet und als Wertprodukte weiterverwendet werden. Neben einer effizienten Reaktionsführung zur selektiven Bildung der Substanzen, spielen die Aufreinigung und Isolierung der Produkte eine essentielle Rolle für die wirtschaftliche Auslegung des Prozesses. Ökonomisch sinnvolle thermische und mechanische Trennverfahren müssen entwickelt werden, um die Umwandlungsprozess in Bio-Raffinerie-Konzepte implementieren zu können. Hierbei spielen vorwiegend klassische Trennverfahren, wie Destillation und Extraktion eine große Rolle. Darüber hinaus wird aktuell auch die Entwicklung geeigneter

Membranverfahren vorangetrieben, um selektiv Produktfraktionen abtrennen zu können. Beispielhaft wird hierbei auf die Isolierung aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen sowie von Carbonsäuren aus der Umwandlung von Lignin und (hemi) cellulosereicher Stoffströme eingegangen. Die Aufreinigung von lignocellulosestämmigen Zuckern ist vor allem für die weitere stoffliche Umwandlung in biotechnologischen Prozessen notwendig. Hierzu wurden ebenfalls Untersuchungen durchgeführt.

### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Marcus Zang, Björn Rößiger, Lucia Quintas-Silva

# Verfahren zur Isolierung und Aufreinigung von Chemikalien aus hydrothermal behandelten Prozesswässern

Salima Varona Iglesias, Christian Bartsch, Björn Rößiger, Lucia Quintas-Silva, <u>Daniela Pufky-Heinrich</u> HTP – Fachforum 2017, 12./13.09.2017, Leipzig

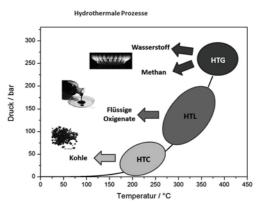


© Fraunhofer CBF



# 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<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> reichen Gasen

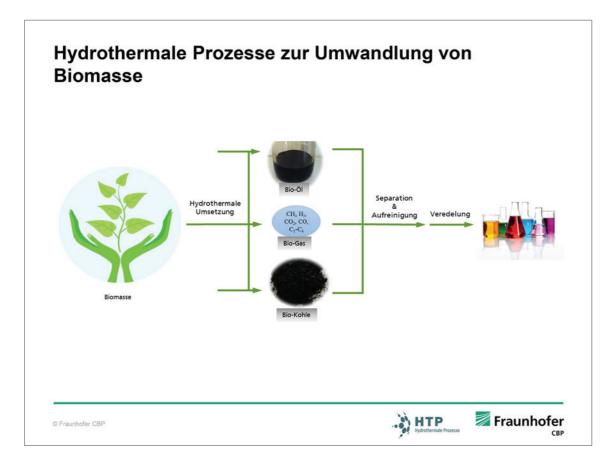


Quelle: Vogel, CIT, 2014, 86, 2135 - 2149.

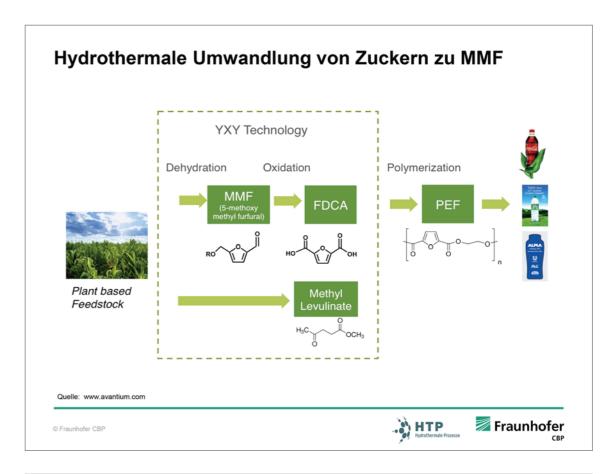
© Fraunhofer CBF



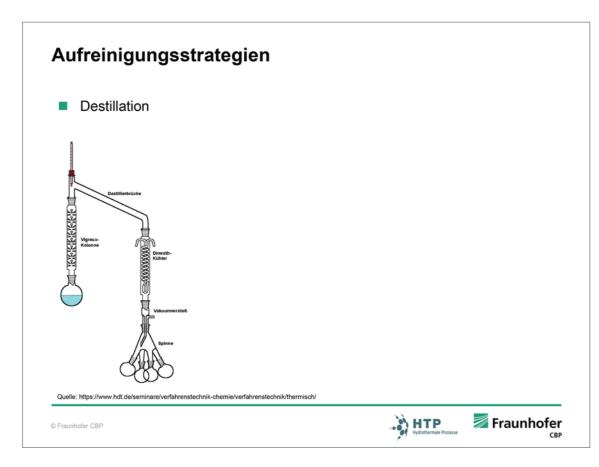


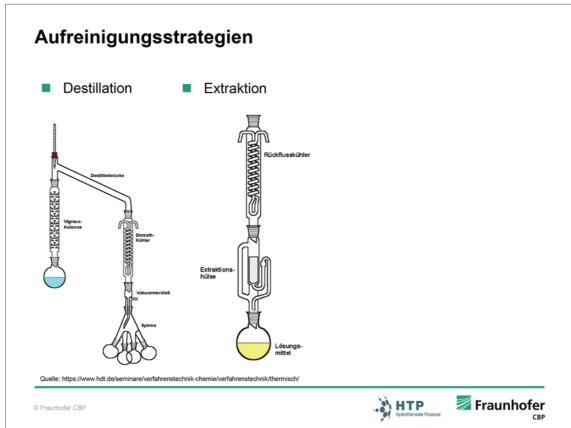


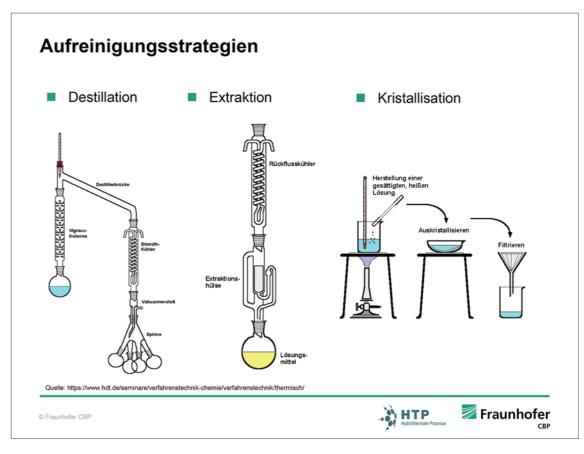


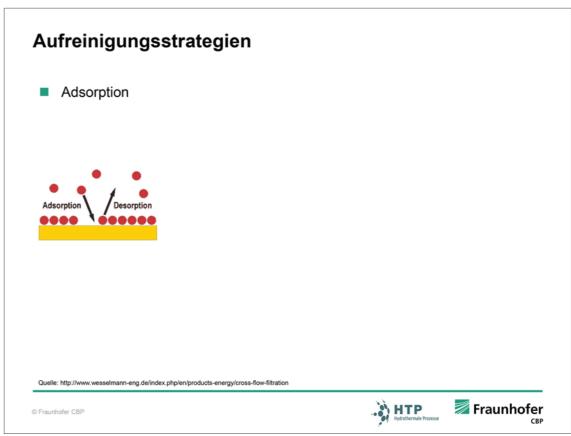


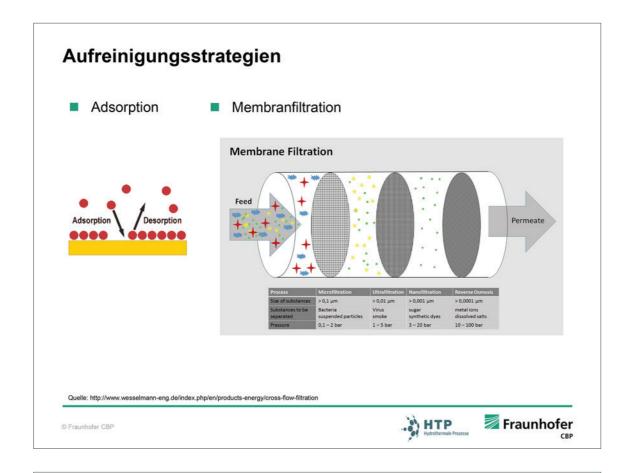




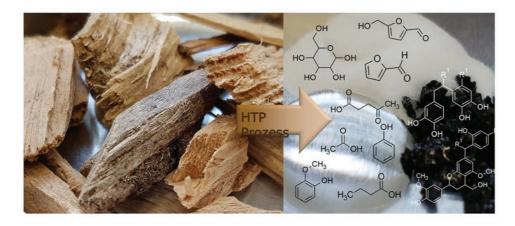








# Hydrothermale Umwandlung von Lignocellulosen



Zucker, Furane, organische Säuren

**Phenole und Polyphenole** 

© Fraunhofer CBP





# Aufreinigungsstrategien für HTP Prozesswässer aus der Lignocellulose Prozessierung



Stoffklasse	Komponente	Siedepunkt (°C)	Molekulare Masse (g/mol)
Zucker	Glucose		180
	Fructose		180
	Xylose		150
	Arabinose		150
Phenole	Phenol	182	94
	Guajacol	205	124
	Syringol	261	154
	Vanilin	285	152
	Syringaldehyd	192	182
	Polyphenole		≥ 500
urane	5-HMF	112-114 (1,3 hPa)	126
	Furfural	162	96
Org. Säuren	Ameisensäure	101	46
0.5. 000.00	Essigsäure	118	60
	Milchsäure	122	90
	Propionsäure	141	74
	Lävulinsäure	244-246	116

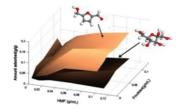
© Fraunhofer C



# Adsorptive Aufreinung und Abtrennung von Furfural und 5-HMF

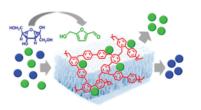
Evaluation of Ion Exchange Resins for Removal of Inhibitory Compounds from Corn Stover Hydrolyzate for Xylitol Fermentatio Ismael Maciel de Mancilha, M. Nazmul Karim, Biotechnol. Prog., 19 (2003), 1837-1841.





Selective adsorption of HMF on porous carbons from fructose/DMSO mixtures, Nafiseh Rajabbeigi, Rajiv Ranjan, Michael Tsapatsis, Microporous and Mesoporous Materials 158 (2012) 253–256.

Selective Liquid Phase Adsorption of 5-Hydroxymethylfurfural on Nanoporous Hyper-Cross-Linked Polymers, Chaline Detoni, Christian Henning Gierlich, Marcus Rose, Regina Palkovits, ACS Sustainable Chem. Eng., 2 (2014), 2017



© Fraunhofer CBP



# Adsorptive Aufreinung und Abtrennung von Furfural und 5-HMF

- Aktivkohle Aquasorb CS und Purolite MN 250 sind für die Adsorption von Fufural und 5-HMF aus HTP Prozesswässern geeignet (≤ 90 % Adsorption)
- Desorption mittels Ethanol und/oder Aceton vielversprechend
- Keine selektive Adsorption von Fufural und 5-HMF



Verbundprojekt: (Bio-Olefine); Aufwertung von kohlenhydrathaltigen Stoffströmen zu bio-basierten Chemikalien (BBCHEM)

© Fraunhofer CBP

© Fraunhofer CBP

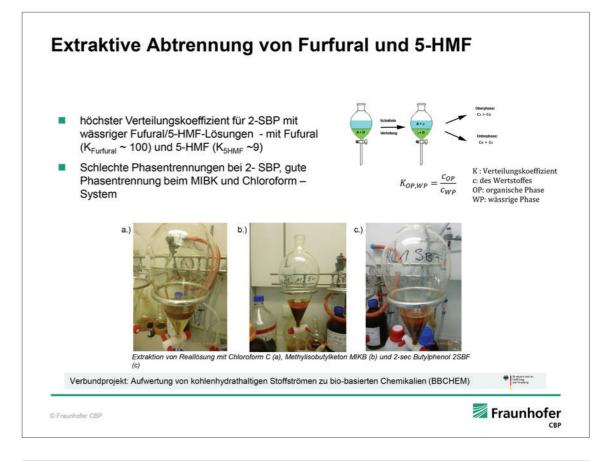


# **Extraktive Abtrennung von Furfural und 5-HMF**

Auswahlkriterien des Lösungsmittels

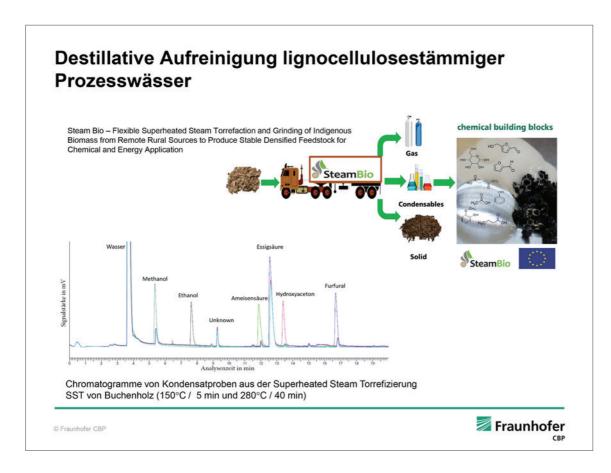
- niedriger Siedepunkt → Verdampfungsenthalpie
- Verfügbarkeit und Preis; Toxizität
- Hoher Verteilungskoeffizient für Furfural und 5-HMF; niedrig für unerwünschte Komponenten
- Geringe Mischbarkeit und gute Phasentrennung (Wasser + Lösungsmittel)

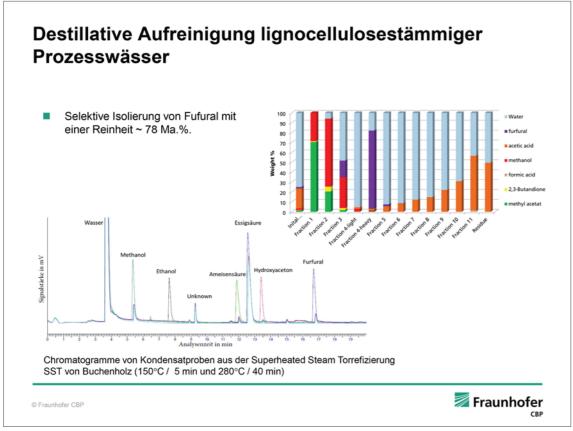
	Chloroform	2-SBP	MIBK	DCM		Temay
Siedepunkt (°C)	59,4	226-228	114-117	39,7		
öslichkeit in Wasser bei 25°C (g/L)	8,2	2-2,5	19	20		
Dichte (g/cm³)	1,48	0,982	0,8	1,33	aco	61 02 03 0
Azeotrope mit 5-HMF/Furfural	nein	nein	nein	nein	Ternary Map (Male Baccs)	Temar
thermische Stabilität	gut	gut	gut	gut	The state of the s	2007
/erteilungskoeffizient 5-HMF	-	0,3-5,5	1-5 [1]	1-5 [2]		1
/erteilungskoeffizient Furfural	-	-	-	12-19 [2,3]	61 62 63 64 63 65 67 68 69 GRCD	0.1 0.2 0.1
L.C. Blumenthal et al. SACS Sustainable Cher BP: 2 sec-Butylphenol, MIBK: Methylisobutylk			stain. Environ. Res	24 (2014) 149-157, [3]	L. Lin et al. J. Chem. Eng. Data 60 (20	15)(6) 192
Verbundprojekt: Aufwertung	uaa kablaabuda	athaltican Ct		. bla basisatas t		





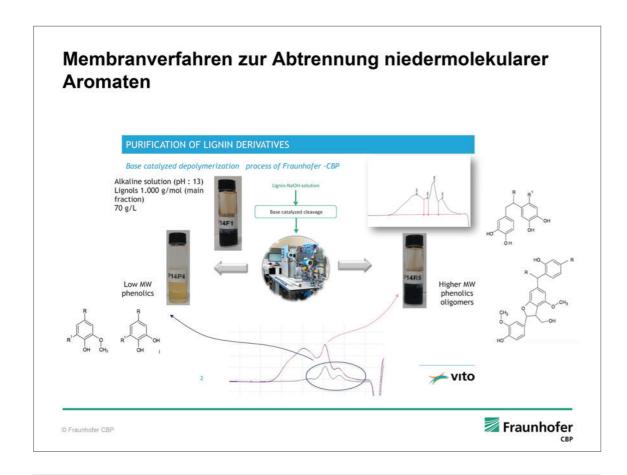
Fraunhofer







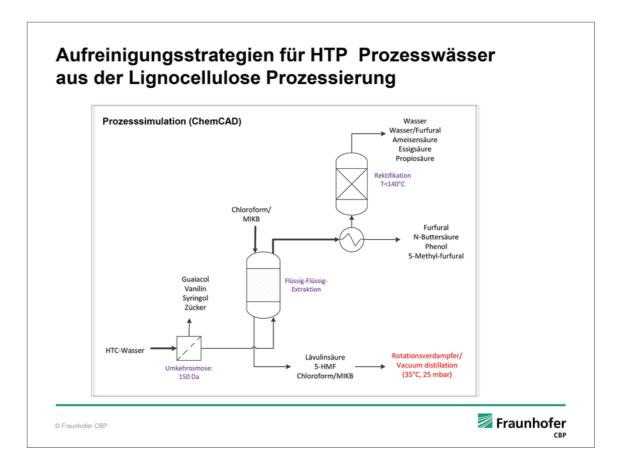




# Aufreinigungsstrategien für HTP Prozesswässer aus der Lignocellulose Prozessierung

Stoffklasse	Komponente	Siedepunkt (°C)	Molekulare Masse (g/mol)
Zucker	Glucose		180
	Fructose		180
	Xylose		150
	Arabinose		150
Phenole	Phenol	182	94
	Guajacol	205	124
	Syringol	261	154
	Vanilin	285	152
	Syringaldehyd	192	182
	Polyphenole		≥ 500
Furane	5-HMF	112-114 (1,3 hPa)	126
	Furfural	162	96
Org. Säuren	Ameisensäure	101	46
•	Essigsäure	118	60
	Milchsäure	122	90
	Propionsäure	141	74
	Lävulinsäure	244-246	116

Fraunhofer



# Aufreinigungsstrategien



- verfügbar, nach dem Stand der Technik
- ökonomisch, nachhaltig
- in bestehende Prozessketten integrierbar; zentrale und/oder dezentrale Anlagen
- individuell auf das Substrat angepasst und ausgelegt

© Fraunhofer CBP

Fraunhofer



### Andreas Clemens, DBFZ

# Ökologische und ökonomische Bewertung der HTC von Klärschlamm für die energetische und landwirtschaftliche Nutzung

**Andreas Clemens** 

 $DBFZ\ Deutsches\ Biomasse for schungszentrum\ gemeinn \"{u}tzige\ GmbH$ 

Torgauer Straße 116 04347 Leipzig, Germany Tel.: +49 (0)341 2434-479

E-Mail: andreas.clemens@dbfz.de

### **Kontaktadresse (seit Oktober 2017)**

TIP TOP Oberflächenschutz Elbe GmbH

Heuweg 4

06886 Lutherstadt Wittenberg Tel.: +49 (0)3491 635 548

E-Mail: andreas.clemens@tiptop-elbe.de

The CARBOWERT project aims at contributing to resource and climate protection by developing innovative and sustainable concepts of hydrothermal carbonization (HTC) of municipal sewage sludge producing HTC coal. Within CARBOWERT, two applications have been investigated in detail. Firstly, HTC coal can be used in the energy sector where it contributes to the substitution of electricity and heat based on fossil fuels. Secondly, HTC coal can be applied in agricultural systems potentially leading to improved soil fertility and increased yields. The different HTC concepts including both applications are assessed and compared to conventional agricultural and energy production systems by means of life cycle assessment (LCA) and economic assessment. The scientific innovation is to compare two completely different applications of HTC coal and to solve the methodical challenges behind. The assessments are based on mass and energy balances considering actual data from the project consortium including agricultural field experiments. After the environmental and economic assessments of the HTC concepts including the different applications of the HTC coal are conducted, the concept with the highest greenhouse gas (GHG) savings and the concept with the minimum costs compared to the conventional systems are identified. Furthermore, optimisation potentials

for reducing GHG emissions and costs are shown. Finally, the GHG mitigation costs are calculated to indicate the economic efficiency of the concepts avoiding GHG emissions. This is done in order to increase the contribution of the concepts to climate protection and to increase their chances for an implementation in the market.

### **Persons involved in the lecture:**

Kathleen Meisel, Martin Dotzauer, Benjamin Wirth

# Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH



Ökologische und ökonomische Bewertung der Hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlamm für die energetische und landwirtschaftliche Nutzung

Andreas Clemens, Kathleen Meisel, Martin Dotzauer



HTP-Fachforum 2017, Leipzig, 13.09,2017

# Introduction CARBOWERT



- Duration of 2013-2017, funded by Federal Office for Agriculture and Food
- Aims at a sustainable valorisation of sewage sludge
- Developing hydrothermal carbonisation concepts producing char for energetic and agricultural use
- Expectation of benefits from substituting fossil based electricity and heat production and from improved soil fertility and increased yields
- Identification of best concept with regard to GHG emissions















Andreas Clemens, Leipzig, 13.09.2017

2

## **Methodical approach Assumptions**



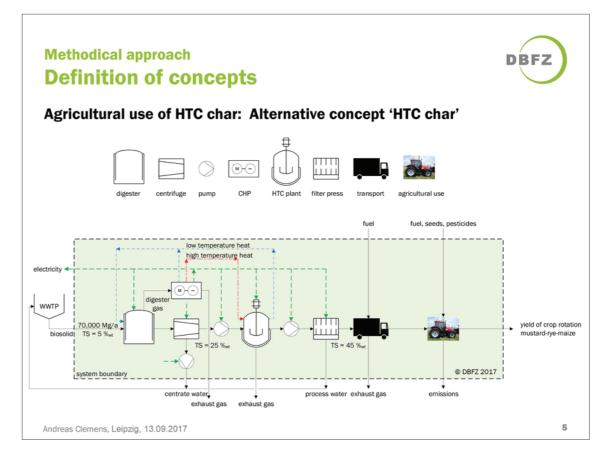
- Input: 70,000 t/a sewage sludge with total solid content of 5  $\%_{wt}$ (WWTP with 100.000 EW)
- HTC process parameters: 170 °C, 2 h, pH 4.5 5 (sulphuric acid)
- Agricultural use:
  - > application rate 5 t<sub>rs</sub>/ha
  - > crop rotation: mustard, rye, maize
- Energetic use:
  - biosolid: drying (H<sub>i</sub> = 4.5 MJ/kg) & incineration
  - > HTC char: incineration
- No heat demand at the WWTP

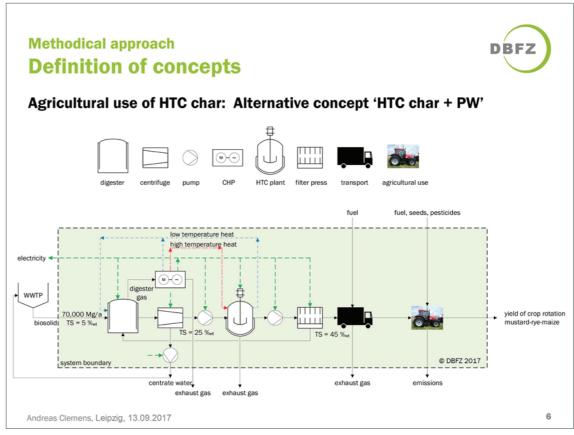
Andreas Clemens, Leipzig, 13.09.2017

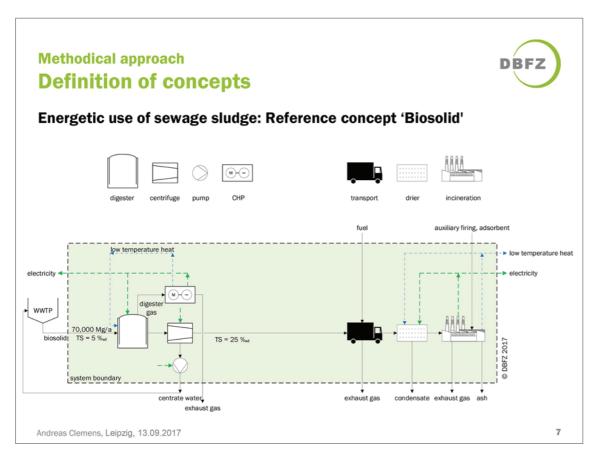
**Methodical approach** 

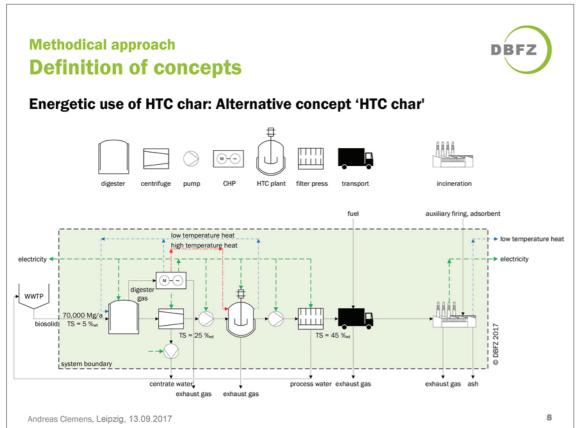
Andreas Clemens, Leipzig, 13.09.2017

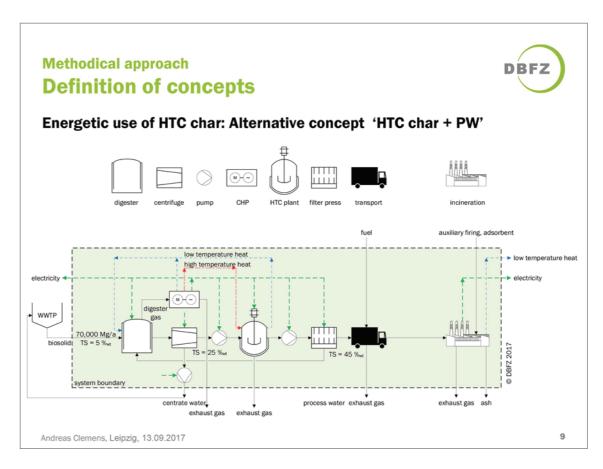
DBFZ **Definition of concepts** Agricultural use of sewage sludge: Reference concept 'Biosolid' WWTP yield of crop rotation

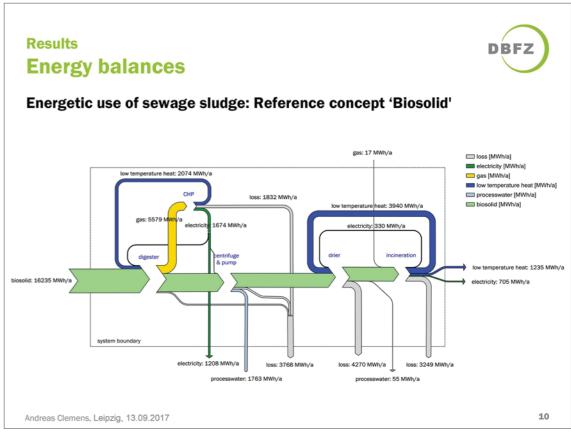


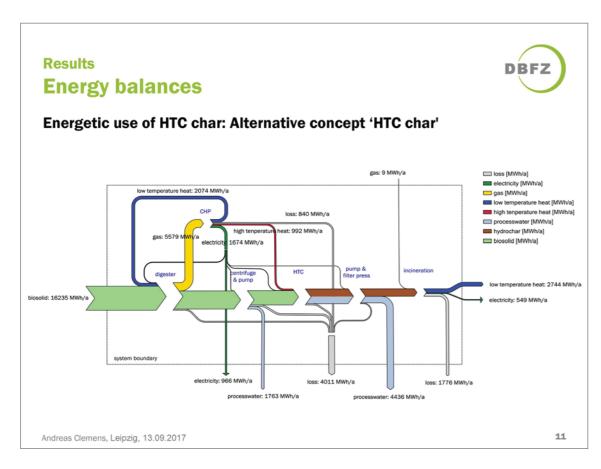


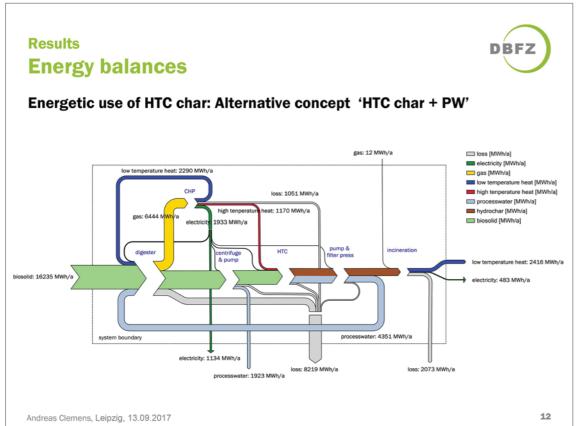












# Results Mass and energy balances



Parameter Unit	Unit	Agricultural use			Energetic use		
	Biosolid	HTC char	HTC char + PW	Biosolid	HTC char	HTC char + PW	
Input							
Biosoild	MWh/a	16.235	16.235	16.235	16.235	16.235	16.235
Natural gas	MWh/a				17	9	12
Output							
Electricity	MWh/a	-1.208	-966	-1.134	-1.913	-1.514	-1.617
Low temperature heat	MWh/a				-1.235	-2.744	-2.416
Crop							
Mustard	t/a	1.869	887	1.555			
Rye	t/a	1.801	944	1.654			
Maize	t/a	7.369	3.652	6.399			

Andreas Clemens, Leipzig, 13.09.2017

13

# Methodical approach LCA - Methodology



### **General methodology**

- Life cycle assessment standardised in ISO guidelines 14040/44
- Compilation of all inputs and outputs acc. to defined system boundaries and functional unit
- Quantification of pot. environ. impacts within defined system boundaries
- Enables comparison of product systems, concepts and services

### Application in CARBOWERT

- Funct. unit for all concepts: disposal of 70,000 t/a (FM) sewage sludge
- Services to be compared:
  - Energetic use: disposal of sludge + heat and electricity production
  - Agricultural use: disposal of sludge + crop yield + (C-sequestration)

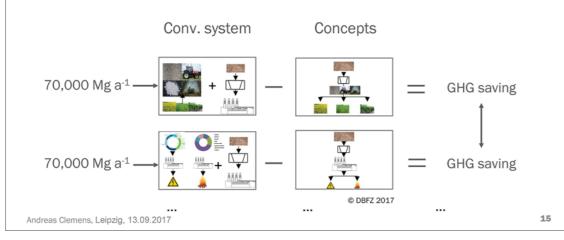
Andreas Clemens, Leipzig, 13.09.2017

14

# **Methodical approach** LCA approach for comparison of concepts



- No direct comparison of concepts due to different services
- Comparison of each concept with its conventional production system (CS)
- CS: adequate crop yield/energy production + disposal of sewage sludge
- Comparison of the GHG savings

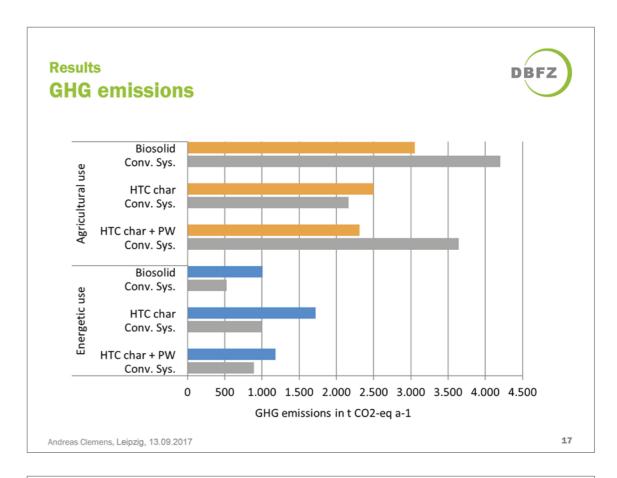


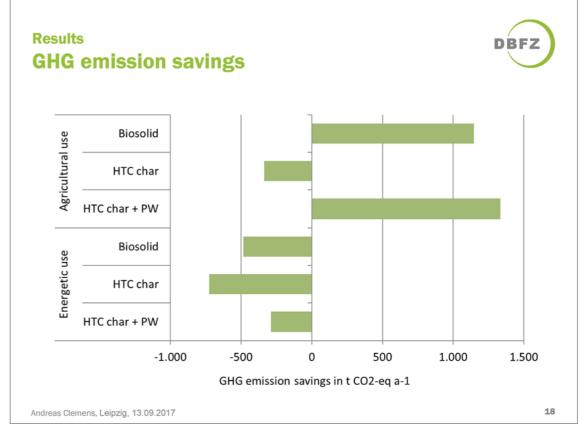
# **Methodical approach Conventional systems**

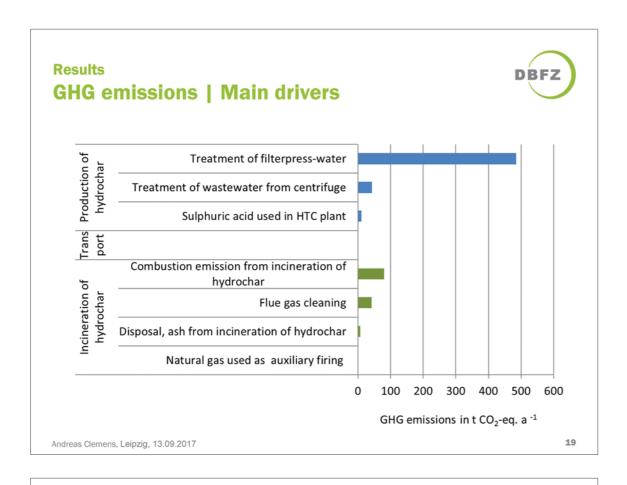


- Conventional system for agricultural use: crop yield from control plots with mineral fertilisation
- Conventional system for energetic use: average of German electricity and heat production
- Conventional system for sewage disposal: co-incineration of sewage sludge

Andreas Clemens, Leipzig, 13.09.2017







# Methodical approach **Economics**

# DBFZ

### **General methodology**

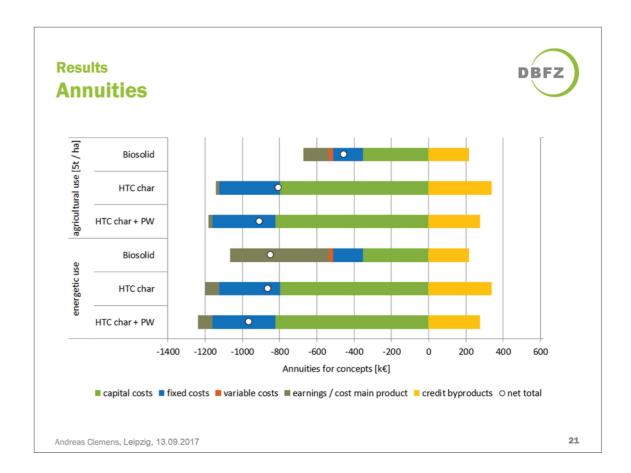
- Economic assessment according VDI 2067 (annuity method)
- Analog to LCA: Comparison of each concept with its conventional production system (CS)

Andreas Clemens, Leipzig, 13.09.2017

20

3. HTP-Fachforum

Andreas Clemens, Leipzig, 13.09.2017



### Conclusion



- Total process heat is supplied by digester/CHP. No additional natural gas for HTC process is needed.
- HTC decreases the amount which is used for the agricultural application ->
  crop yield decrease with HTC.
- The additional implementation of an anaerobic digester for cleaning the process water improve the crop and energy yield.
- Main driver of GHG emissions is the process water treatment → anaerobic process water treatment improve the GHG balances.
- The HTC concepts with anaerobic process water treatment have better GHG performance than the direct use of biosoild.

22

3. HTP-Fachforum

266 Andreas Clemens, DBFZ

# Deutsches Biomasseforschungszentrum DBFZ gemeinnützige GmbH



Smart Bioenergy – innovations for a sustainable future Come and join us!

### Contact

Andreas Clemens
Tel. +49 (0)341 2434 – 479
E-Mail: andreas.clemens@dbfz.de

Dr. Kathleen Meisel Tel. +49 (0)341 2434 - 472 F-Mail: kathleen meisel@dbfz.d DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

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

Jakob Köchermann, DBFZ

# Hydrothermale Behandlung von Organosolv-Hemicellulose zur Gewinnung von Furfural

Jakob Köchermann

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116 04347 Leipzig, Germany Tel.: +49 (0)341 2434-359

E-Mail: jakob.koechermann@dbfz.de

Furfural ist eine der bedeutendsten aus Biomasse hergestellten Chemikalien und Ausgangsstoff für 60-70 % der weltweiten Produktion von Furfurylalkohol. Darüber hinaus kann Furfural in hervorragende Kraftstoffmischkomponenten wie 2-Methylfuran oder Ethylfurfurylether umgewandelt werden. Die derzeit einzige industrielle Möglichkeit der Furfuralherstellung, ist die säurekatalysierte Aufspaltung von hemicellulosereichen Landwirtschaftserzeugnissen. Neben diesen, stellen auch hemicellulosereiche Abfallströme der Papier und Zellstoffindustrie ein vielversprechendes Ausgangsmaterial dar. Hauptsächlich werden dabei Abfallströme aus dem "Kraft-Aufschluss" untersucht. Aufgrund von Lignin-und Schwefelrückständen in diesen Lösungen, finden diverse Nebenreaktionen statt und führen in der Folge zu einer geringeren Furfuralausbeute und -selektivität. Der Einsatz von mineralischen Säuren geht zudem mit dem Anfall umweltschädlicher Salzfraktionen einher, deren Entsorgung mit hohen Kosten verbunden ist.

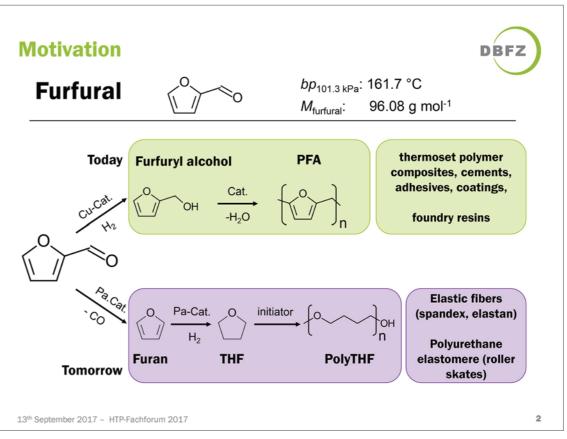
Aus diesem Grund wird im Demonstrationsvorhaben KomBiChem<sup>Pro</sup> ein Produktionsansatz verfolgt, bei dem keine mineralischen Säuren eingesetzt werden. Als Ausgangsmaterial steht hierbei Organosolv-Hemicellulose zur Verfügung. Diese zeichnet sich insbesondere durch ihren geringen Lignin- und Schwefelrückstand aus. Anstelle von mineralischen Säuren, wird ein hydrothermaler Ansatz verfolgt. Für die Untersuchungen haben wir Organosolv-Hemicellulose hydrothermal unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in einem kontinuierlichen Rohrreaktor umgewandelt. Um den Einfluss der Temperatur und Verweilzeit zu untersuchen, haben wir die Parame-

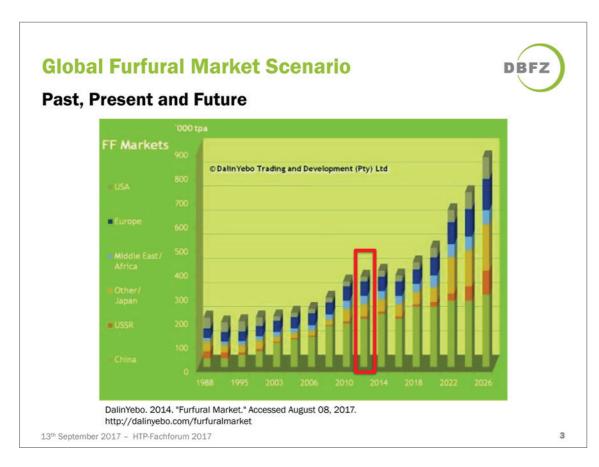
ter zwischen 140-280 °C bzw. 2-23 min variiert. Der Prozessdruck war konstant bei 8 MPa. Der Produktstrom wurde hinsichtlich Zucker, Carbonsäuren sowie Furfural mittels HPLC und HS-GC-FID analysiert. Erste Ergebnisse haben gezeigt, dass Temperaturen unter 160 °C keinen positiven Effekt auf die Furfuralausbeute und den Xyloseumsatz haben. Oberhalb von 160 °C steigt die Geschwindigkeit des Xyloseumsatzes. Die Furfuralausbeute verzeichnet ebenfalls einen Anstieg, doch bei Temperaturen oberhalb von 220 °C kommt es zu einem Abbau des Zielprodukts. Dies kann auf Abbau- sowie Polymerisationsreaktionen des Furfurals zurückgeführt werden, was sich in der Bildung wasserunlöslicher Huminstoffen widerspiegelt. Mit steigender Temperatur und Verweilzeit nimmt auch die Größe und Anzahl dieser Partikel zu und kann in der Folge zu einem Verstopfen des Rohrreaktors führen.

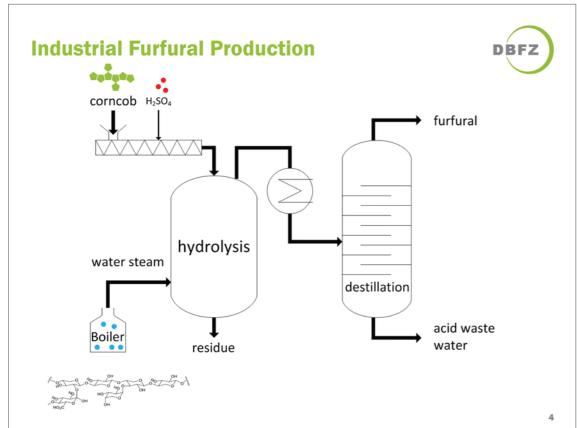
### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

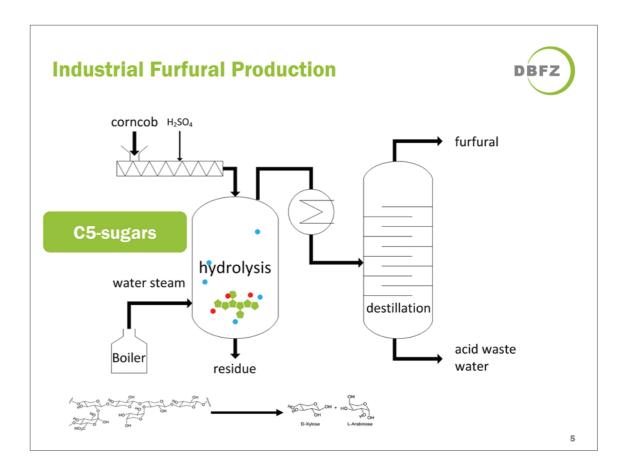
Dr. Marco Klemm

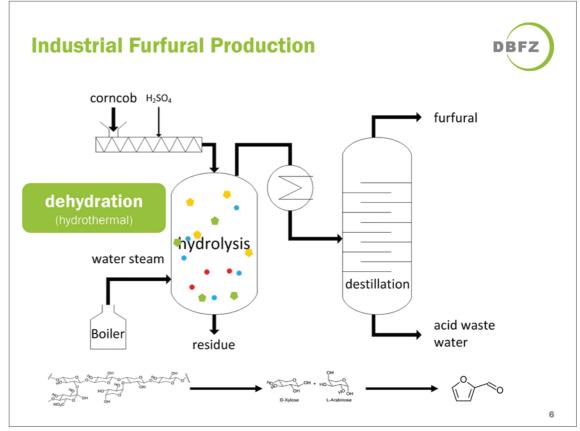


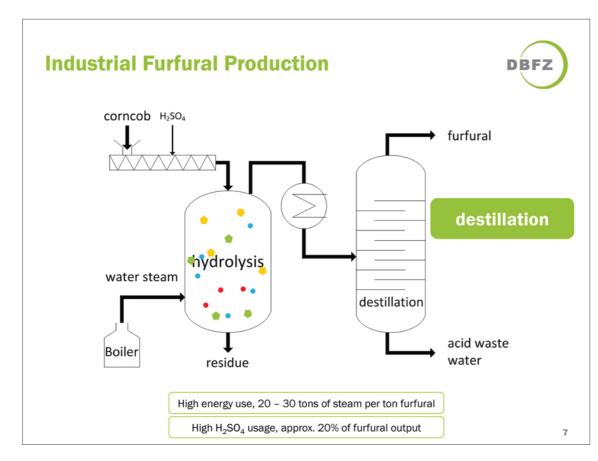




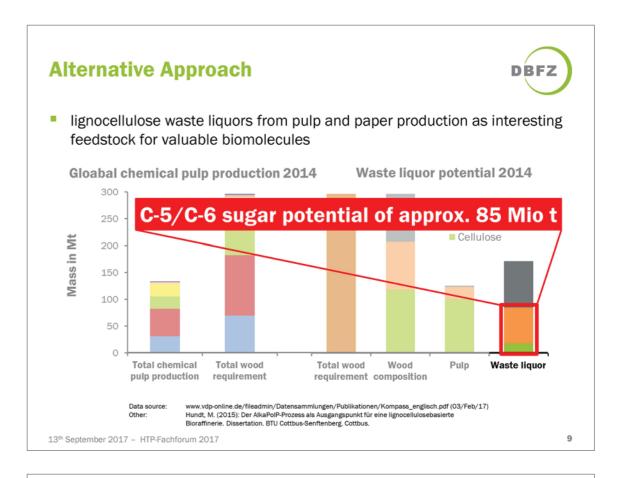


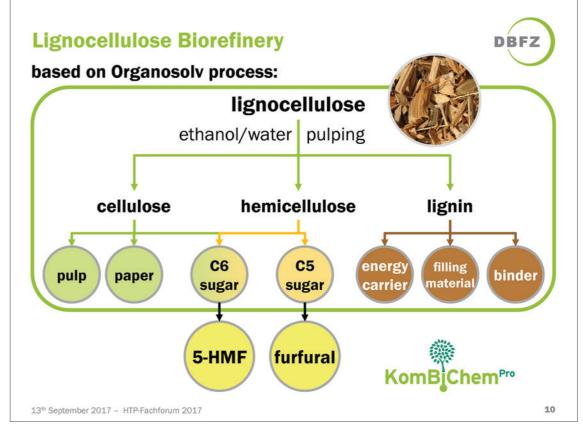






### **Alternative Approach** DBFZ lignocellulose waste liquors from pulp and paper production as interesting feedstock for valuable biomolecules Gloabal chemical pulp production 2014 Waste liquor potential 2014 300 ■ Lignin 250 Hemicellulose Cellulose Mass in Mt 200 150 100 50 Total chemical Total wood Total wood Wood Pulp Waste liquor pulp production requirement requirement composition $www.vdp-online.de/fileadmin/Datensammlungen/Publikationen/Kompass\_englisch.pdf (03/Feb/17) \\ Hundt, M. (2015): Der AlkaPolP-Prozess als Ausgangspunkt für eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie. Dissertation. BTU Cottbus-Senftenberg. Cottbus. \\$ 13th September 2017 - HTP-Fachforum 2017





Jakob Köchermann, DBFZ

# **Methods**

11

Jakob Köchermann, DBFZ

### Feedstock:

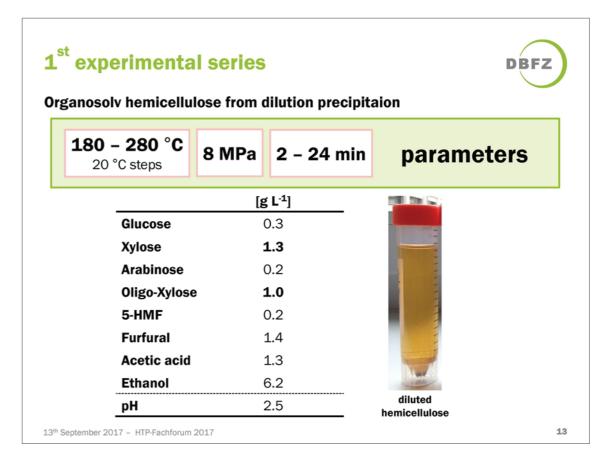
- Organosolv hemicellulose made from beech wood (Fagus sylvatica) chips
- provided by Fraunhofer CBP
- 2 different fractions:
  - 1st hemicellulose from dilution precipitation
  - 2<sup>nd</sup> hemicellulose from evaporative precipitation (new)

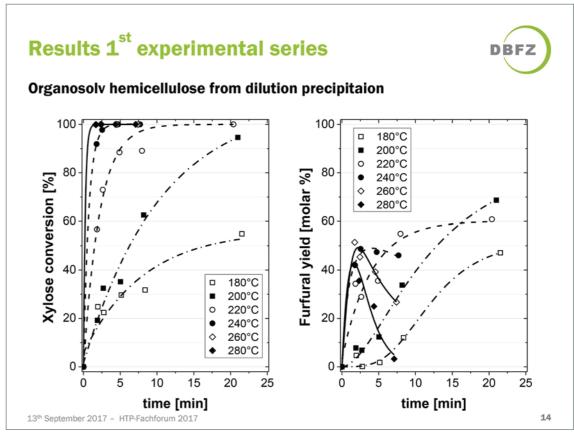
13th September 2017 - HTP-Fachforum 2017

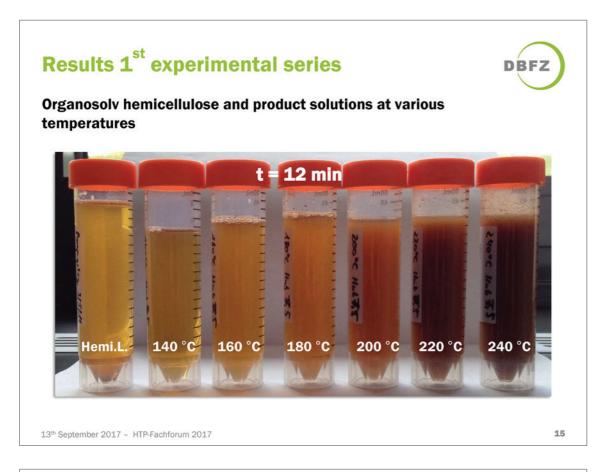
13th September 2017 - HTP-Fachforum 2017



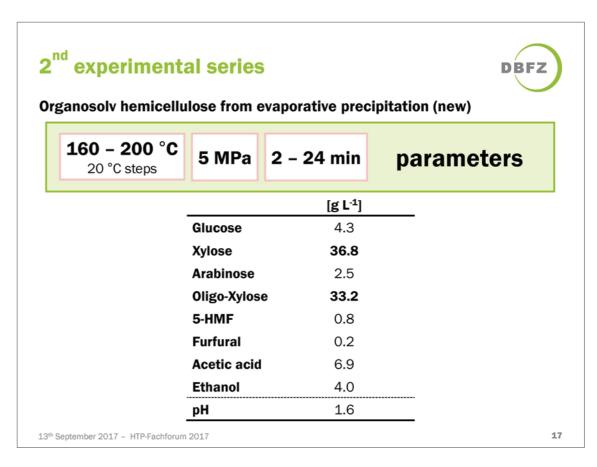
Methods DBFZ **Experimental setup**  $d_i$  = 7 mm /  $L_{\text{reactor}}$  = 6.84 m /  $V_{\text{reactor}}$  = 263 ml Coiled Tube Reactor Reaction Solution Preheater Analytic Cooler Membrane Pump HPLC-RID/DAD HS-GC-FID

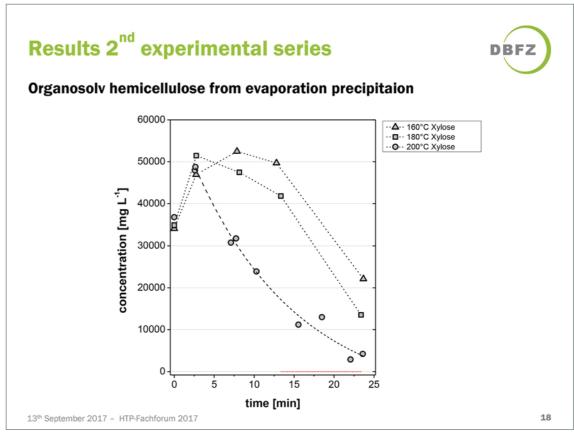


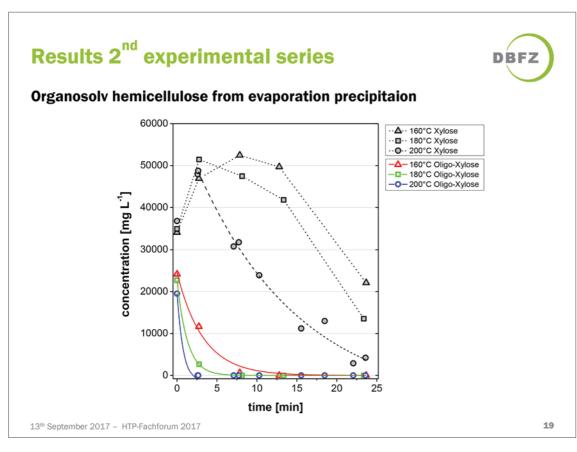


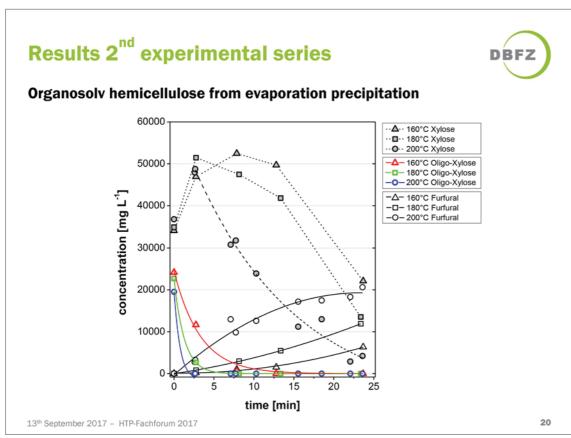


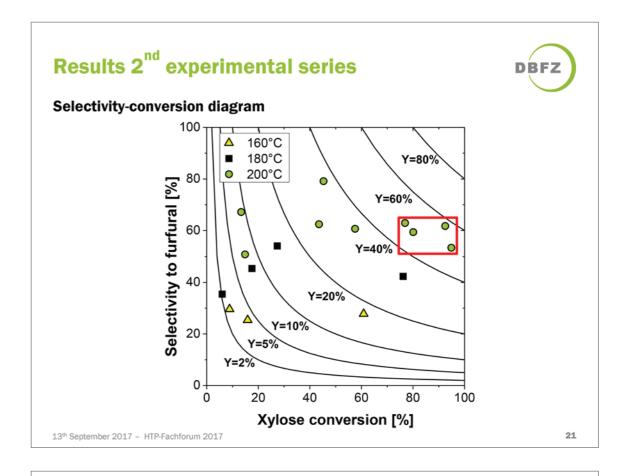












# **Summary and outlook**



- Organosolv hemicellulose is well suited for hydrothermal furfural production
- Interaction between reaction time and temperature are important for optimal furfural yield and the avoiding of humins
- No auxiliaries or catalysts was used to reach furfural yields up to 70%
- Insoluble humins can lead to reactor clogging at high temperatures
- Further investigations in the field of avoidance of humin formation
- Experiments with model substances for kinetic modelling of the hydrothermal processing of organosolv hemicellulose

13th September 2017 - HTP-Fachforum 2017

22

280 Jakob Köchermann, DBFZ

# Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH DBFZ



# Thank you for your attention!

### Contact

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

Acknowledgments





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 Hendrik Etzold, DBFZ/Arne Gröngröft, DBFZ

# **Zukunftserwartungen von HTP – Auswertung der Umfrage**

Hendrik Etzold / Arne Gröngröft

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116

04347 Leipzig, Germany

Tel.: +49 (0)341 2434-362/-446

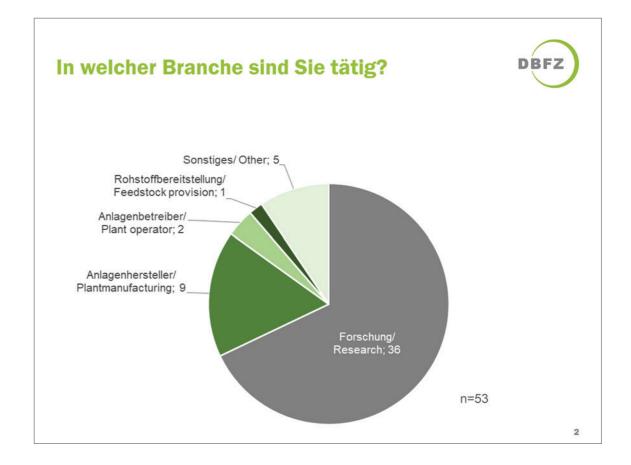
E-Mail: hendrik.etzold@dbfz.de / arne.groengroeft@dbfz.de

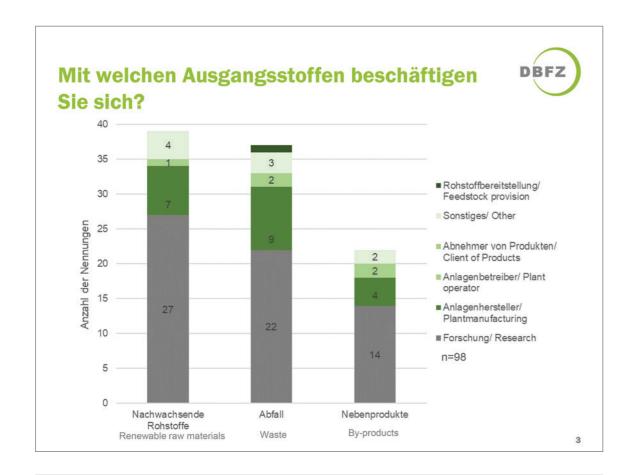
Die Umfrage soll aktuelle Entwicklungen und Erwartungen an die hydrothermalen Prozesse ermitteln und ein Stimmungsbild zu verschiedenen Anwendungen dieser Technologien geben. Es wird ein stärkerer Fokus auf die Marktentwicklung und -durchdringung gelegt, der von möglichst unterschiedlichen Blickwinkeln der Marktakteure geprägt wird. Die Ermitt-

lung von technischen Hürden soll die wissenschaftliche Ausrichtung direkt beeinflussen.

Folgeaktionen in Form von weiteren Fachforen oder Forschungsverbünden soll auf den Erkenntnissen dieser Befragung aufbauen. Durch möglichst unterschiedliche Blickwinkel auf die Märkte und Technologien, soll ein diversifiziertes Meinungsbild entstehen.

# Zukunftserwartungen von HTP – Auswertung der Umfrage Hendrik Etzold, Arne Gröngröft, Marco Klemm



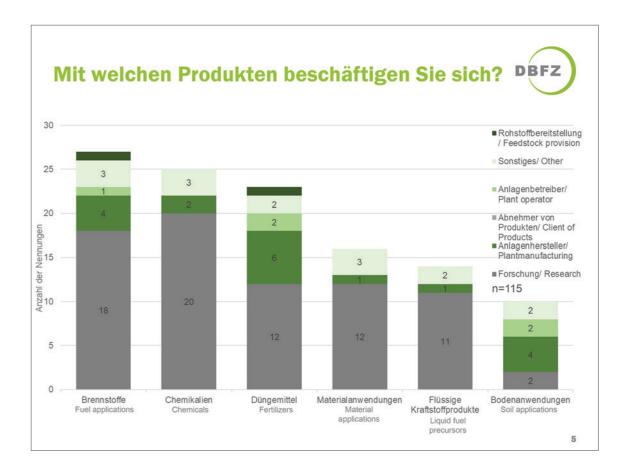


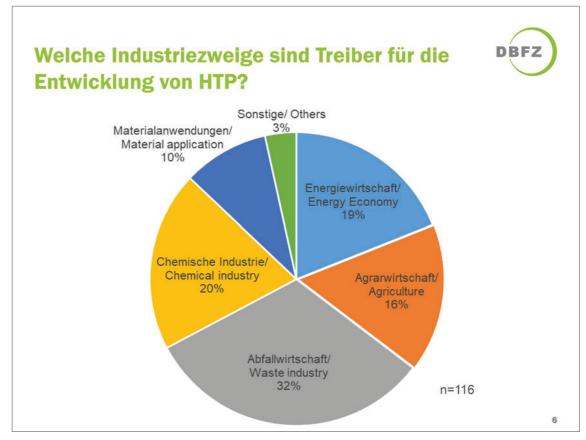
# Mit welchen Ausgangsstoffen beschäftigen Sie sich?

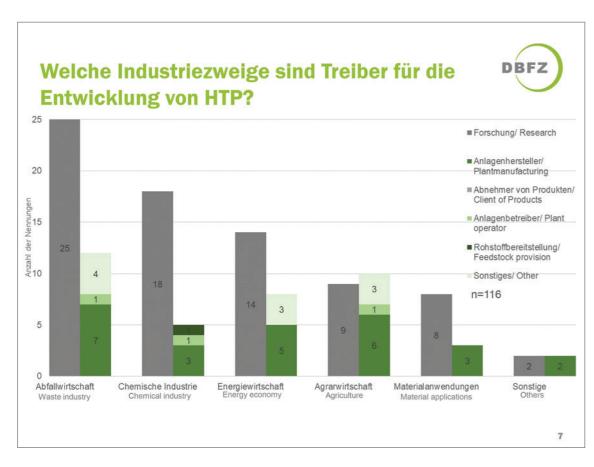


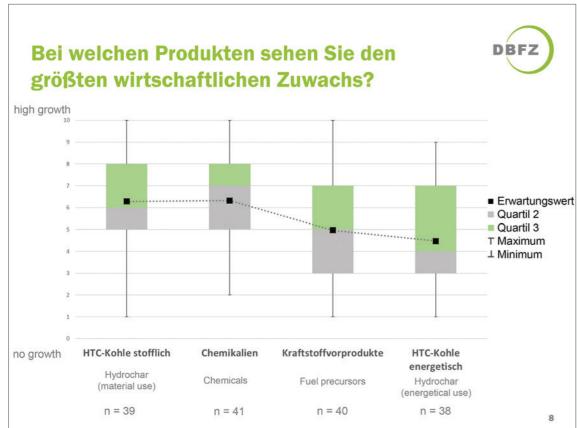
### Spezifikationen:

- · Abfall/ Waste
  - Klärschlamm, Gärrest, Bioabfälle, Reststoffe Lebensmittelbranche, Pferdemist, Gülle, Grünschnitt
  - sewage sludge, Fermentation residue, biowaste, Food industry residues, horse manure, slurry, green waste
- Nachwachsende Rohstoffe/ Renewable raw materials
  - Holzindustrie, Lignocellulosen, Stroh, Algen
  - · Wood industry, Lingocelluloses, straw, algae
- Nebenprodukte/ By-products
  - Stärkeindustrie, Hemicellulose, Schwarzlauge, Spelzen
  - · Starch industry, hemicellulose, black liquor, husk









### 3. HTP-Fachforum

Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH DBFZ

# Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

### Ansprechpartner

Hendrik Etzold, Arne Gröngröft, Marco Klemm DBFZ Deutsches
Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 11 D-04347 Leipzig

Phone: +49 (0)341 2434 - 112

E-Mail: info@dbfz.de

# Posterpräsentationen

Christian Bartsch, Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse

## Revalorization of the volatile fraction from the superheated steam torrefaction of indigenous biomass into platform chemicals

Christian Bartsch

Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse

Am Haupttor, 06237 Leuna Phone: +49 (0)3461 43-9115

E-Mail: christian.bartsch@cbp.fraunhofer.de

In the scope of the European project SteamBio is the demonstration of the Superheated Steam Torrefaction (SST) of indigenous biomass to produce bio-based chemicals and energy applications. In order to improve the economy and the environmental impact of SST, the revalorization of the condensable fraction generated during the torrefaction as intermediated for the production of green chemicals and alternative to the petro-based chemicals is the main challenge. This specifies the definition of a purification strategy to obtain valuables chemicals in the purities and concentrations suitable for their commercialization. Special attention has been paid to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) as the most valuable and promising platform chemical and alternative to petro-based production. 5-HMF can be easily converted into high-tonnage chemicals such as dimethylfuran, gamma-valerolactone via levulinic acid and furan dicarboxylic acid (FDCA), which can be copolymerized into a renewable polymer similar to PET [1]. A first concept for the fractionation was developed based on the analytical results of the condensable volatiles from semi-continuous SHS trials treating beech with barks up to 250°C. The material was feed into the semi-continuous reactor at certain time intervals and the organic components released during the process were continuously collected. The preliminary analysis showed that the condensable fraction of the volatiles contains a low amount of organic compounds between 30 and 40% wt. The main organic component detected was acetic acid with a concentration up to 20 g/L. Other organic acids like butyric acid, formic acid and levulinic acid were also found in lower concentrations together with ethanol, formaldehyde, furans (furfural and 5-HMF) and

phenolic components (like guajacol, syringol and vanillin). In other to define the purification strategy, thermophysical data of the detected pure organic components and their azeotrope were collected from the literature and simulations tool like CHEMCAD. After a preliminary simulation, the most promising fractionation method result to be the batch rectification. Preliminary test on a batch rectification column were carried out obtaining six different fractions. The maximal purity achieved was 37% for methanol, 9% for furfural and 56% for acetic acid. The purification of furfural was limited by the formation of their azeotrope with water. Based on these results, the batch rectification column has been improved to increase the separating performance and new experiments were ongoing. The research leading to results in this project receives funding from European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 636865.

**Persons involved in the lecture**: Salima Varona Iglesias, Marcus Zang, Johannes Kleemann, Daniela Pufky-Heinrich

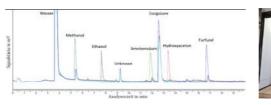


Figure 1. Chromatogram of the condensable fraction and batch rectification column

[1] Van Putten et al. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources. Chem. Rev., 2013, 113 (3), pp 1499–1597



FRAUNHOFER-ZENTRUM FÜR CHEMISCH-BIOTECHNOLOGISCHE PROZESSE CBP

#### REVALORIZATION OF THE VOLATILE FRACTION FROM SUPERHEATED STEAM

## TORREFACTION OF INDIGENOUS BIOMASS TO PLATFORM CHEMICALS

Salima Varona Iglesias, Johannes Kleemann, Christian Bartsch\*, Daniela Pufky-Heinrich Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP | Am Haupttor (Tor 12, Bau 1251) | 06237 Leuna | Telefon +49 3461 439115 | www.cbp.fraunhofer.de | \*christian.bartsch@igb.fraunhofer.de

#### MOTIVATION

The scope of the European project SteamBio is the demonstration of the Superheated Steam Torrefaction (SST) of indigenous biomass to produce bio-based chemicals and energy applications. In order to improve the economy and the environmental impact of SST, the revalorization of the condensable fraction generated during the torrefaction as intermediate for the production of green chemicals and alternative to the petro-based chemicals is the main challenge. This justifies the definition of a purification strategy to obtain valuable chemicals in commercially suitable purities and concentrations. Special attention has been paid to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and furfural as the most valuable and promising platform chemicals and alternatives to petro-based production<sup>1</sup>.



A first concept for the fractionation solds developed based on the analytical results of the condensable volatiles from semi-continuous SST trials treating beech wood with bark. SST were carried out in two steps, first drying at 150° C / 5 min and finally torrefaction at 280° C / 40 min. The material was fed in to the semicontinuous reactor at certain time intervals and the organic components released during the process were continuously collected.

The obtained condensate was rectificated at up to 200° C using the apparatus shown in Figure 1 equipped with a packed column. Samples were analyzed by GC-TCD.



Figure 1. Batch rectification column with initial condensate and obtained furfural fraction

Literature: 1 Van Putten et al. Chem. Rev., 2013, 113 (3), pp 1499–1597

#### **RECOVERY OF VALUABLE COMPOUNDS**

Analysis showed that the condensed off-stream of volatiles from twostage semi-continuous SST trials contains 30 wt% to 40 wt% of organic compounds. The main organic component detected was acetic acid (up to 240 g/L). Other compounds like methyl acetate, butyric acid, formic acid, levulinic acid, ethanol, formaldehyde, furans (furfural and 5-HMF) and phenolic components (like guajacol, syringol and vanillin) were found in lower concentrations.

After a preliminary simulation (with CHEMCAD) the batch rectification was selected as the most promising fractionation method. Preliminary tests on a batch rectification column were carried out obtaining six different fractions. The maximal purity achieved was 37% for methanol, 9% for furfural and 56% for acetic acid. The purification of furfural was limited by the formation of their azeotrope with water. Based on these results, the batch rectification was improved by increasing the separation performance. Improvements included variation of packing material, temperature profile and reflux ratio. Several fractions could be isolated leading to defined product specifications (Figure 2).

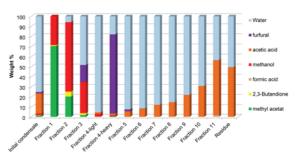


Figure 2. Composition of each fraction obtained after rectification of the SST condensate.

CONCLUSION & OUTLOOK

Furfural can be recovered from SST condensate in a purity of 78 wt% by means of batch rectification. A mixture of methanol and methyl acetate can be recovered as well. By changing the operation conditions during the SST process it might be possible to obtain a higher concentration of the valuable chemicals namely furfural or 5-HMF.

Funding: The research leading to results in this project receives funding from European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 636865.





3. HTP-Fachforum 3. HTP-Fachforum

#### Jorge De Vivo, Universidad de la República

## Hydrochar from water hyacinth obtained in Myanmar's Inle Lake

Iorge De Vivo Universidad de la República, Uruguay Av. Gral. Flores 2124 11800 Montevideo, Uruguay Phone: +598 96302647

E-Mail: jdevivo@fq.edu.uy

Water hyacinth (Eichhornia crassipes) is considered an invasive plant species, causing environmental and socioeconomic damage in many areas of the world; among these, around the shores of the Inle Lake, Myanmar.

In the present study, the hydrothermal carbonization (HTC) of water hyacinth was therefore investigated, with special focus on the determination of the influence of the main operational parameters on the properties of the final product (biochar).

For that, several hundred kilograms of water hyacinth were collected from that lake, dried, and treated through hydrothermal carbonization. More than 100

batch tests were carried out, modifying key operational parameters such as temperature, process duration, type of acid used and pH. The biochar produced was analysed to determine heating value and elemental composition, to assess the degree of carbonization and the influence of a variation in process conditions on these properties.

It was observed that, in all conditions tested, a biochar with peat-like properties was obtained, both with regard to chemical composition (H/C and O/C ratios) as well as with regard to heating value.

#### **Persons involved in the lecture:**

Dr. Tobias Cremer, Dr. Nestor Tancredi

### 3. HTP-Fachforum

## Hydrochar from water hyacinth obtained in



Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Urugua <sup>2</sup> Eberswalde University for Sustainable Development, Germany Instituto Polo Tecnológico de Pando, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay Contact: jdevivo@fq.edu.uy, tobias.cremer@hnee.de





#### **INTRODUCTION**

Water hyacinth (Eichhornia crassipes (Mart.) Solms) is considered an invasive plant species, causing environmental and socioeconomic damage in many areas of the world; among these, around the shores of the Inle Lake, Myanmar.

In the present study, the hydrothermal carbonization (HTC) of water hyacinth was investigated, with special focus on the determination of the influence of the main operational parameters on the properties of the final product (hydrochar).

For that, several hundred kilograms of water hyacinth were collected from the Inle lake, dried, and treated through hydrothermal carbonization. More than 100 batch tests were carried out, modifying key operational parameters such as temperature, reaction time, type of acid used and pH.

#### **EXPERIMENTAL SECTION**



Water hyacinth was collected on Inle Lake, Myanmar, and sundried for over a week to be transported to Eberswalde. Germany, where the HTC trials took



HTC was performed in a 0,5 L Buchi autoclave. Biomass / water ratio was kept constant in all trials at 12 %, and different conditions were tested: reaction time (4, 12 and 16 hours), acid (sulfuric and citric acid), pH (between 1 and 2), and temperature (200 and 220 °C).



The hydrochar was analyzed to test its properties as a fuel: heating value and ash content was determined for all

To assess the degree of carbonization, elemental analysis was performed, and the results were studied in context of Van Krevelen diagrams.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

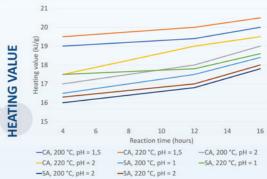
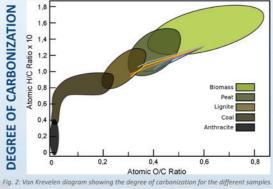


Fig. 1: Heating values for the hydrochar obtained under various conditions As it can be seen, stronger reaction conditions (lower pH, longer reaction time, and higher temperature) lead to increased heating values (fig. 1) (SA: Sulfuric acid, CA: Citric acid). All of them are higher than that of dried water hyacinth

Furthermore, stronger reaction conditions lead to longer carbonization vectors, indicating better carbonization results (fig. 2). For the sake of clarity, only some of the vectors were drawn.



Ash content in the hydrochar remained practically constant for all conditions tested, ranging from and 18 %, with no clear trend observed. It is, however, lower than the ash content present i water hyacinth, which is 21 %. constant for all conditions tested, ranging from 16,5 however, lower than the ash content present in water hyacinth, which is 21 %.

As it can be seen, hydrochar obtained after hydrothermal treatment from water hyacinth can be an attractive fuel. The results obtained are consistent with previously reported findings, that H/C and O/C ratio decrease with reaction severity, while energy density (kJ/g) is increased (Hoekman et al, 2014).

#### **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors would like to thank the German Federal Ministry for Education and Research, for funding the research project, as well as the Uruguayan CSIC for funding the research stay of one of the authors.





Adam Hadulla, Technische Hochschule Köln

## **HTC-Anlage**:metabolon

Dipl.-Ing. Adam Hadulla Technische Hochschule Köln Lehr- und Forschungszentrum: metabolon Am Berkebach 1, 51789 Lindlar Tel.: +49 (0)174 3107517

E-Mail: adam.hadulla@th-koeln.de

In den vergangenen zehn Jahren wurde das Karbonisierungsverhalten von verschiedenen Biomassen und Modellsubstanzen unter unterschiedlichsten hydrothermalen Bedingungen im Labor getestet und dokumentiert. Erfahrungen in größeren, praxisnahen Dimensionen bezüglich Handling der E- und Produkte sowie Karbonisierungsverhalten in größeren Volumina sind jedoch spärlich.

Der Bergische Abfallwirtschaftverband BAV hat gemeinsam mit der Technischen Hochschule Köln am Standort: metabolon in Lindlar eine HTC-Forschungsanlage installiert, die es ermöglicht, Biomassen mit einem Volumen bis zu 1500 Litern bei bis zu 228 °C zu karbonisieren. Neuartig an dieser Anlage ist das Rührwerk, dessen Geometrie auf die Biomasse abgestimmt werden kann, sowie die hohe Reaktionstemperatur, die in Dampfkarbonisierungsanlagen dieser Größe selten erreicht werden kann. Die TH-Köln betreibt die Anlage, testet und verbessert das Handling und entwickelt praxisnahe Verwendungsmöglichkeiten für die produzierte Kohle und das Prozesswasser.

Im Vortrag sollen das Lern- und Forschungszentrum :metabolon und die ersten Ergebnisse aus der HTC Anlage vorgestellt werden.

Die erzielten Ergebnisse ähneln denen aus den Labor-HTC-Versuchen. Die Batchzeiten sind aufgrund der größeren Massen erwartungsgemäß länger. Es wurden unterschiedliche Biomassen aus der Landwirtschaft und der Abfallwirtschaft sowie Klärschlamm bei unterschiedlichen Temperaturen karbonisiert, die Klärschlammkohle lässt sich in hohem Grad entwässern.

Die in ihrer Struktur weitestgehend erhalten gebliebenen Kohlen lassen sich auf unterschiedlichste Art und Weise kompaktieren. So ist eine Pelletierung und Brikettierung bereits ohne vorherige Trocknung

#### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Frank Hokamp (Fraunhofer UMSICHT), Oliver Minkus (TH-Köln)

Europäischer Fonds für

TH Köln und dem BAV durchgeführt. Die Förderung erfolgt durch die

des Landes Nordrhein-We





#### Technology Arts Sciences TH Köln

## Hydrothermale Carbonisierung (HTC)

In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Substrate und Modellsubstanzen unter verschiedensten Bedingungen im Labormaßstab karbonisiert. Erfahrungen und Know-How zum Umgang mit Edukten und Produkten im Technikumsmaßstab sind jedoch rar. Aus diesem Grund haben die Technische Hochschule Köln (TH Köln) und der Bergische Abfallwirtschaftsverband (BAV) gemeinsam eine dampfbeheizte Karbonisierungsanlage (HTC) auf :metabolon dem Lehr- und Forschungszentrum der TH Köln in Lindlar errichtet. Entworfen wurde die Anlage wurde vom Fraunhofer Institut UMSICHT in Oberhausen.



#### Technische Daten der Anlage

- Reaktor mit 2.3 m³ Inhalt
- geeignet für Drücke bis zu 32 bar und Temperaturen bis zu 250°C
- Schnelldampferzeuger
- ⇒ 120 kg/h Dampf bis 32 bar
- ⇒ 79 kW Flüssiggasheizung
- · mit reversible Rührwerk ausgestattet
- ⇒ hierdurch sehr gute Verteilung der Biomasse
- ⇒ sehr guter Wärmeübergang
- ⇒ Vermeidung von Kälte-Nestern
- ⇒ Austragen der HTC-Kohle aus dem Reaktor
- Betrieb erfolgt batchweise
- ⇒ Befüllung mit ca. 1m³ Biomasse (manuell über Schnellschlussverschlüsse)
- ⇒ Reaktor wird mit Dampf auf die gewünschte Temperatur aufge-
- ⇒ wird über die geplante Versuchsdauer auf Temperatur gehalten
- ⇒ Entleerung mit Hilfe des Rührwerks über Schnellverschluss







Die erzeugte Kohle wird pelletiert und in einem Pelletkessel zur Bestimmung des Abbrandverhaltens untersucht. Das Prozesswasser soll in einer Monovergärung, Co-Vergärung, Mikro-, Ultra- und Nanofiltration sowie Umkehrosmose eingesetzt werden. Ferner ist geplant die Eindickung des Prozesswassers mit einer Destillationsanlage zu untersuchen.

#### Forschungsziele

- Karbonisierung verschiedener Biomassen und Klärschlamm
- schwerpunktmäßig Einsatz von Bioabfällen
- Optimierung der Anlagentechnik
- Optimierung des Anlagenbetriebs

Schwerpunkte liegen auf der Spezifizierung der erzeugten HTC-Kohle sowie der weiteren Verwendung von HTC-Prozesswasser.



Erste Versuchsergebnisse führten zu einem - den Laborversuchen ähnliche - Produkt, Allerdings dauerten die einzelnen Versuche erwartungsgemäß länger. Je nach Ausgangsmaterial weist das Produkt noch mehr oder weniger Feuchtigkeit auf



und muss nachfolgend gefiltert und getrocknet werden.

In einzelnen Versuchen wurden Wasserpflanzen (Elodea Nuttallii, kanadische Wasserpest) karbonisiert. Diese Wasserpflanzenart gehört zu den invasiven Arten in Europa und muss aufwändig aus zahlreichen Gewässern entfernt werden. Die Pflanzen besitzen einen TS-Gehalt von etwa 25 %.

Das Produkt der Karbonisierung war ein schwarzer Schlamm, welcher erst separiert werden musste. Die trockene Kohle verfügte über einen Aschegehalt von 45,7 % und einen Heizwert von ca. 12 MJ/kg. Nach dem Absieben einiger kleiner Steinchen konnte die Kohle problemlos

Das Ergebnis zeigt, dass gewässerstörende Wasserpflanzen durchaus zur Energieerzeugung eingesetzt werden können.







echnische Hochschule Köln ehr- und Forschungszentrum :metabolon, Lindla hermische Stoffumwandlung Dipl.-Ing. Adam Hadulla <adam.hadulla@th-koeln.de B.Eng. Oliver Minkus <oliver.minkus@th-koeln.de: Prof. Dr. Christian Malek <christian.malek@th-koeln.de



Ministerium für Innovatio



Dr. Ursel Hornung, Karlsruhe Institut für Technologie

## Grenzen der Hydrothermalen Verflüssigung

Dr. Ursel Hornung

Karlsruhe Institut für Technologie Hermann-vom-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen Tel.: +49 (0)721 608 26138

E-Mail: ursel.hornung@kit.edu

In der Vergangenheit haben einige Studien die Vorund Nachteile der hydrothermale Verflüssigung (HTL) von Mikroalgen in Hinblick auf die Produktion von Kraftstoffen mit den anderen Konversionsmethoden verglichen und bewertet [1,2]. Da die HTL von biogenen Einsatzstoffen besonders für nasse Einsatzstoffe geeignet ist, ist die HTL von Mikroalgen relativ vorteilhaft im Vergleich zu anderen Konversionsmethoden zur Kraftstoffproduktion. Das liegt daran, dass diese besonders nasse Biomasse nicht getrocknet werden muss und die Ausbeuten an Biocrude mit > 50 % (daf) relativ hoch sind [3]. Allerdings ergibt eine techno-ökonomische Bewertung für eine Kraftstoffgewinnung aus Mikroalgen, dass das eine positive Bilanz nur dann möglich ist, wenn ein weiteres Produkt gewonnen werden kann. Hierbei zeigt sich, dass die Investmentkosten für die Kultivierung (i.e. FPA-Reaktor, Subitec) und Ernte (Zentrifugation/Sedimentation) von Mikroalgen ein gewichtiger Kostenfaktor sind, während die Investmentkosten für die HTL nur einen Beitrag unter 5% aufweisen [4]. Die Hürde für eine Anwendung der HTL zur Kraftstoffproduktion aus Mikroalgen liegt in diesen Fall also bei den hohen Kosten für die Einsatzstoffe und dem niedrigen Preis für die Produkte.

Deshalb soll ein weiterer Fall betrachtet werden, bei dem der Einsatzstoff günstiger ist, und zwar die Verflüssigung von Lignin. Hier muss man entscheiden, welches Produkt vorteilhafter, bzw. wertvoller ist. Sucht man aromatische monocyclische Produkte, die wenig substituiert sind, bzw. eher Methyl-Gruppen tragen, oder hätte man lieber Aromaten mit Hydoxy-Gruppen. Dies ist eine Frage der Reaktionsführung und bedingt u.a. ein anderes Lösungsmittel und die Zugabe von Wasserstoff. Die Verflüssigung in

Wasser, also die HTL, erhält eher die Hydroxyfunktion während die STL (Solvothermische Verflüssigung) mit Wasserstoff Benzol und methyl-substituierte Aromaten liefert.

Die Herausforderung in diesem Fall ist, dass auch hier Produktgemische anfallen und man entscheiden muss, welche Produkte eine Aufreinigung lohnen oder welche Produktgemische man in andere Produktionsprozesse einbinden kann.

- [1] Patil, V., Tran, K.-Q., Giselrød, H. R., Int J Mol Sci, 9, 2008, 1188.
- [2] Brennan, L., Owende, P., Renew Sust Energ Rev, 14, 2010, 557.
- [3] López Barreiro, D., PhD thesis, Ghent Univeristy, 2015.
- [4] López Barreiro, D., Hornung, U, Kruse, A.; Ronsse, F., Prins, W., EMSF Konferenz, Essen, 2017

#### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Ursel Hornung, Julia Schuler, Marcus Breunig Diego Lopez Barreio

Institute of Catalysis Research and Technology (IKFT) **Lignin liquefaction – two approaches U. Hornung** Hemicellulose - amorphous polysaccharide · cellulose, hemicellulose, lignir C5-sugars base · huge amounts of waste biomass from industry, agriculture and forestry pulp and paper Cellulose - linear Lignin - only natural macromolecule (potential source for aromatics) polysaccharide C6-sugars base 50 Mio t/a lignin in pulping industry hardly used chemically pulp and paper food and feed no method for aromatics production has been established by now bioethanol Catalytic hydrogenolysis Hydrothermal liquefaction depolymerisation removing hetero functional groups challenge is to keep the functional groups targeting bio based fuels, additives and chemicals find selectivity towards bifunctional components like catechols Liquid product (kraft lignin): water in near- and super hydrogen transfer/donor solvent critical conditions hydrogen atmosphere (100 bar) 1 wt.-% KOH homogenous catalyst 1.5 wt.-% iron(II) sulfate impregnated on → Catechol vields different temperatures 370 - 450 °C. 1 h different reaction times Product phases liquid (organic) product: Gas product (kraft lignin) alkylated benzenes and phenols One reaction pathway liquid (aqueous) product: owards the catechol: coniferyl alcohol is a basic gas product: monomeric unit of the ligni get cleaved to guaiacol amounts of CO, CO2 and H2S reacts forward to catechol solid residue which react to ash, catalyst, low amount of char Liquefaction of different lignins and waste biomasses industrial, agricultural and forestall residues ⇒ liquid products up to 64 wt.-% high ash content > lower amount liquid product, more solid residue Catechol yields of wheat straw: ash composition leads to complete gasification different biomasses: 300 °C, 1 wt.-% KOH Indulin AT. Beech bark, Organosoly difference because of Syringol mg/g lignin 0.03 3.27 3.88 11,2 Lignin and lignocellulosic biomass could be a source for fuels and chemicals, but more basic knowledge about the reactions must be gained before an industrial process is possible Depending on the process different products can be received: Hydrothermal liquefaction delivers functionalized compounds as platform chemicals while via catalytic hydrogenolysis low functionalized compounds for fuel and solvent applications can be obtained. KIT - The Research University in the Helmholtz Association Baden-Württen

**299** 

Alexander Zurbel, Institut für Technische Chemie, TU Bergakademie Freiberg

## Hydrothermale Depolymerisation von Lignin zur Gewinnung aromatischer Grundstoffchemikalien

Alexander Zurbel

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie Leipziger Straße 29 09599 Freiberg

Tel.: +49 (0)3731 393651

E-mail: alexander.zurbel@chemie.tu-freiberg.de

Vielfältige Konzepte zur stofflichen und thermischen Nutzung von Biomasse, mit den Hauptbestandteilen, Cellulose, Hemicellulose und Lignin existieren aktuell. Insbesondere im Bereich der stofflichen Nutzung klaffen jedoch große Lücken zwischen Idee und ökonomischer Umsetzung. Das allein in der Zellstoffindustrie in beträchtlichen Mengen (40 bis 50 Mio. t/a) anfallende Biopolymer Lignin stellt aufgrund seiner aromatischen Grundbausteine einen interessanten Zugang zu wertvollen Plattformchemikalien (Phenol, Catechol) als auch aromatischen Feinchemikalien (Vanillin, Guajakol) dar. Für die Erschließung eines geeigneten Reaktionsweges und Prozesses zur effizienten Nutzung der wertvollen Ressource stellt die Hochdrucktechnik ein attraktives Verfahren zur Realisierung in technischen Anwendungen dar.

In einem Laborautoklaven erfolgten Untersuchungen zur hydrothermalen Depolymerisation von Lignin. Im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren, bei denen komplexe Katalysatorsysteme notwendig sind, sowie die Rohstoffgewinnung mit schlechten Ausbeuten und umfangreichen Funktionalisierungen verbunden ist, konnte in dem simplen Phasensystem H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> Lignin mit einem Konversionsgrad von 70 % (m/m) umgesetzt werden. Dabei wurden für Hochdruckanwendungen moderate Bedingungen von 330 °C und 130 bar verwendet. Damit verbunden konnte eine ausgedehnte Bandbreite an aromatischen Verbindungen wie Phenol, Guajakol und Vanillin dargestellt und mittels DHA bzw. GC/MS nachgewiesen werden. Die Variation der Betriebsparameter Druck und Temperatur ermöglichte ferner eine gezielte Steuerung des erhaltenen Produktspektrums. Zur Vervollständigung des Wertschöpfungsprozesses und zur Eliminierung kostenintensiver bzw. komplizierter Nachbehandlungen wurden erste Versuche im Phasensystem H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/BuOH durchgeführt. Ziel war die Ausnutzung der Repolymerisationsinhibierung von 1-Butanol und zum anderen die Anreicherungen der Reaktionsprodukte in der organischen Phase, was eine einfache Produktabtrennung durch Dekantieren ermöglicht.

#### **Beteiligte Autoren:**

Alexander Zurbel, Doreen Kaiser, Sebastian Hippmann, Prof. Martin Bertau

3. HTP-Fachforum





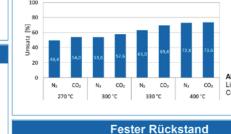
## HYDROTHERMALE DEPOLYMERISATION VON LIGNIN ZUR SELEKTIVEN GEWINNUNG PHENOLISCHER SPECIES

Alexander Zurbel, <u>Doreen Kaiser</u> und Martin Bertau Institut für Technische Chemie. TU Bergakademie Freiberg

#### Motivation

Obwohl Lignin weltweit das zweithaufigste Biopolymer ist, existieren zum jetzigen Zeitpunkt keine effizienten Verfahren für dessen stoffliche Verwertung.<sup>[1]</sup> Mit zunehmender Nutzung von Biomasse im Rahmen der Bioraffinerie und Biokraftstoffproduktion nimmt die anfallende Menge an Lignin stetig zu, sodass die Entwicklung effektiver Verfahren zur Ligninverwertung notwendig ist. Die aromatische Grundstruktur des Polymers stellt einen interessanten Zugang zu aromatischen Grundchemikalien, wie z.B. Phenol, Catechol und Guajacol, dar. Für die Erschließung eines geeigneten Reaktionsweges und Prozesses zur effizienten Nutzung der wertvollen Ressource ist die Hochdrucktechnik ein attraktives Verfahren zur Realisierung in technischen Anwendungen.





Catechol (Abb. 2) ist die Nutzung überkritischer Bedingungen ratsam

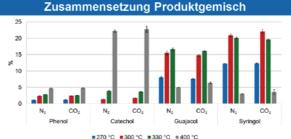
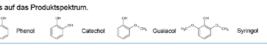


Abb. 2: Produktausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Die hydrothermale Depolymerisation von Lignin liefert ein komplexes Produktspektrum mit den vier Hauptkomponenten Phenol, Catechol, Guajacol und Syringol. Bei unterkritischen Bedingungen (< 400 °C) werden bevorzugt alkoxylierte Phenole wie Guajacol und Syringol freigesetzt. Mit zunehmender Reaktionstemperatur setzten Folgereaktionen ein, woraus die Bildung von phenolischen Verbindungen wie Phenol und Catechol resultiert. Die Wahl der Atmosphäre hat dabei keinen signifikanten Einfluss auf das Produktspektrum.



### Fester Ruckstand

Unabhängig von der Atmosphäre nimmt der Umsatz von Lignin mit steigender

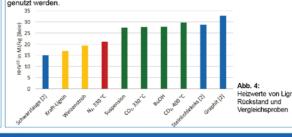
Temperatur zu. Zudem ist zu erkennen, dass die erzielten Umsätze unter CO2- größer

als unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre sind. Durch eine Temperaturerhöhung von 330 °C auf 400 °C

(überkritische Bedingungen) kann nur eine geringe Umsatzsteigerung erreicht werden,

sodass diese Temperatursteigerung nicht notwendig ist. Lediglich für die Produktion von

Elementaranalysen des bei der hydrothermalen Umsetzung gebildeten Kokses wurden zur Berechnung des Heizwertes (Abb. 4) genutzt. Im Vergleich zur Schwarzlauge, dem ligninreichen Nebenprodukt der Papier- und Zellstoffindustrie, zeigt der isolierte Koks einen doppelt so hohen Heizwert auf. Damit wird ein Koks gewonnen, dessen Heizwert dem der Schwarzkohle entspricht und kann somit zur Bereitstellung der Prozessenergie



#### Zusammenfassung

Die hydrothermale Depolymerisation von Lignin ermöglicht den Zugang zu aromatischen Grundbausteinen wie Phenol, Catechol, Guajacol und Syringol. Eine Steuerung der Zusammensetzung des Produktgemisches ist dabei durch die Wahl der Reaktionstemperatur möglich. Eine große Herausforderung stellen dabei insbesondere die Produktausbeuten und Selektivitäten dar, welche durch die Nutzung von CO<sub>2</sub> als Atmosphäre gesteigert werden konnten. Im Mittelpunkt weiterer Untersuchungen steht die anspruchsvolle Aufarbeitung der Produktmischungen zur selektiven Gewinnung der einzelnen Grund- und Feinchemikalien.

Acknowledgement

Für die finanzielle Unterstützung bedanken wir uns beim Sächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kultur (AZ: 4-7351.60/29/19-2013).
Der Arbeitsgruppe von Prof. S. Fischer des Institutes für Pflanzen- und Holzchemie der TU Dresden wird für die Ligningbereitstellung gedankt.

REFERENCES

P. Azadi, O. R. Inderwildi, R. Farncod, D. A. King, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2013, 21, 506–523.
 National Council for Air and Stream Improvement, Inc. (NCASI). 2011. Greenhouse gas and non-renewable energy benefits of black liquor recovery. Technical Bulletin No. 984. Re

ational Council for Air and Stream Improvement, Inc. (NCASI). 2011. Grelational Council for Air and Stream Improvement, Inc. 300

Dr. Thomas Kohl, Aalto University

#### Non-catalytic hydrothermal liquefaction for CHP and fuel production - Preliminary techno-economic assessment

Dr. Thomas Kohl, Aalto University

## Non-catalytic hydrothermal liquefaction for CHP and fuel production - Preliminary techno-economic assessment

#### Dr. Thomas Kohl

Thermodynamics & Combustion Technology, Dept. of Mechanical Engineering Aalto University, Finland Sähkömiehentie 4j FI-02150 Espoo

Phone: +358 50 414 6801

E-Mail: thomas.kohl@yahoo.de

#### **Hydrothermal treatment**

Research objective: Design and development of Hydrothermal treatment pathways for the sustainable produrction of lignucelluslose derived fuels and value-added products that both reduce direct GHG emissions and display fossil based carbon footprints in existing industrial and transport infrastructures.

#### Continuation

- Lower liquid bio-fuel yields from non-catalytic HTL could be thermally offset with by-product valorisation as well as with efficient recovery of the HTL waste heat.
- Process economics are strongly dependent on the market prices of the energy co-products (H<sub>a</sub>, power, heat).
- Techno-economic performance could improve either by HTL integration with low cost residues in existing industrial production lines or by downstream upgrading to high-grade bio-chemicals.

Integrated application of HTT treatment for liquid effluents (e.g. black liquor, digestate etc.) for energy and material recovery.

#### Persons, involved in the lecture:

Mohamed Magdeldin, Prof. Mika Järvinen

3. HTP-Fachforum



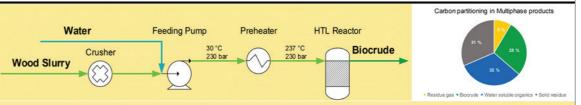
#### Non-catalytic hydrothermal liquefaction for CHP and fuel production - Preliminary techno-economic assessment.

Mohamed Magdeldin<sup>1</sup>, Thomas Kohl<sup>1\*</sup> and Mika Järvinen<sup>1</sup> <sup>1</sup>Aalto University, School of Engineering, Dept. of Mechanical Engineering, Espoo, FI

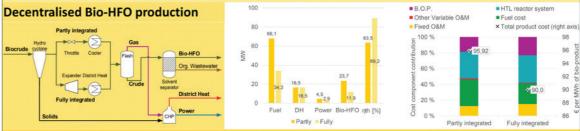




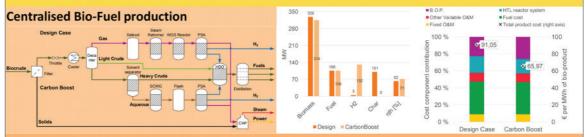
301



Objective: For the Nordic countries, lignocellullose waste is expected to play a major role in CO2 mitigation. High moisture content requires energy-dissipative drying before thermochemical upgrading. This obstacle might be overcome by aqueous upgrading.



- > Substantial carbon partitioning (32 wt.%) in the waste water can be compensated if latent heat of the exothermic hydrothermal reactions is efficiently utilised for heat and power generation.
- > Fuel consumption is halved in the fully integrated case. HTL excess heat provides 76% of the set district heat demand, however power production is heavily reduced due to the lower power-to-heat ratio compared to the basic CHP system.
- Production cost is 90 €/MWh; however cost of Bio-HFO is 138 €/MWh (due to currently low Nordic heat and power prices)



- Renewable liquid fuels (gasoline and diesel) can be produced at thermal efficiencies of 32%-35% (LHV) in both cases.
- > HTL aqueous yield valorisation (SCWG to hydrogen) in the Carbon Boost case is thermally more efficient at 71% than solid valorisation (densification to hydrochar) in the Design Case at 62 %.
- Co-production of hydrogen (CarbonBoost) reduces the min. selling price by 1/3 compared to co-production of hydrochar.
- In the Carbon Boost case, the minimum selling price for liquid fuels is 1.3 € per litre at a H<sub>2</sub> price of 2.5 €/kg.

#### Conclusions & Future work:

- > Lower liquid bio-fuel yields from non-catalytic HTL could be thermally offset with by-product valorisation as well as with efficient recovery of the HTL waste heat.
- Process economics are strongly dependent on the market prices of the energy co-products (H<sub>2</sub>, power, heat).
- > Techno-economic performance could improve either by HTL integration with low cost residues in existing industrial production lines or by downstream upgrading to high-grade bio-chemicals.
- Magdeldin M, Kohl T, Järvinen M. Techno-economic assessment of the by-products contribution from non-catalytic hydrothermal liquefaction of lignocellulose residues
  - Energy (2017), http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.166.

    Magdeldin M, Kohl T, Jarvinen M. Techno-economic assessment of integrated hydrothermal liquefaction and combined heat and power production from lignocellulose residues. J. sustain. dev. energy water environ. syst., DOI:https://10.13044/j.sdewesd5.0177.

Dr. Thomas Kohl / https://www.researchgate.net/profile/Thomas\_Kohl2 / @ Thomas.kohl@aalto.fi / Tel. +358 50 414 6 801 www.mecheng.aalto.fi / www.aalto.fi

### Benjamin Wirth, DBFZ

## Hydrothermale Behandlung von Aufzuchtresten der Insektenproduktion und ganzen Larven – Identifikation von Trends und Korrelationen mittels statistischer Versuchsplanung

M.Sc. Benjamin Wirth

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116 04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-449

E-Mail: benjamin.wirth@dbfz.de.de

Aufgrund mangelnder heimischer Proteinquellen wird vermehrt nach alternativen Proteinguellen für den Einsatz in der Tierproduktion und in Aquakulturen gesucht. Insekten sind dabei einer der möglichen Kandidaten. Insekten zeichnen sich durch eine extrem hohe Effizienz der Nahrungsverwertung aus und sind darüber hinaus in der Lage auch biologische Abfälle (Güllen, Kompost, Bioabfall) innerhalb kürzester Zeit abzubauen. Diese Grundlage verwandeln sie dabei in ein vielversprechendes Fettsäureund Proteinspektrum, welches potentiell sowohl für die Tier- als Humanernährung geeignet ist. Bisher ist der Einsatz von Insekten für die Tierernährung in Deutschland und der EU allerdings verboten. Dieses Verbot wird jedoch nach und nach aufgeweicht. Besonders interessant und vielversprechend sind dabei die Schwarze Soldatenfliege und ihre Larven. Aufgrund einer Vielzahl von Vorteilen ist dieser Allesfresser Gegenstand einer ganzen Reihe von Studien. Neben dem bereits erwähnten vielversprechenden Nährstoffspektrum und -gehalt vor allem im Larvenstadium, ist die Schwarze Soldatenfliege aufgrund fehlender Mundwerkzeuge kein Schädling, kein Vektor für die Verbreitung von Krankheiten und vermehrt sich nicht unkontrolliert. Zudem sind die Anforderungen zur Aufzucht minimal. In dieser laufenden Studie wurde die Aufbereitung anfallender Reste sowie ganzer Larven der Produktion von Schwarzen Soldatenfliegen mittels hydrothermaler Carbonisierung untersucht. Dazu wurden zum einen Aufzuchtreste vom Absieben der Larven, die zuvor auf einer Mischung aus Wasser, Roggenschrot und Weizenschlempe gewachsen sind, sowie ganze Larven im Rahmen eines

statistischen Versuchsplans hydrothermal behandelt. Dazu wurden sowohl Haltezeit, Temperatur und Feststoffanteil im Rahmen von jeweils 18 HTC-Versuchen variiert. Die Analytik der festen und flüssigen Produkte wurde weitestgehend ergebnisoffen durchgeführt. Besonderer Fokus lag dabei auf einer energetischen Nutzung der HTC-Kohle, der Produktion von Basis- oder Plattformchemikalien, sowie der Rückgewinnung von Nährstoffen. Erste Ergebnisse zeigen deutliche Zusammenhänge zwischen ausgewählten Prozessparametern und Produkteigenschaften auf. Dabei ist der Einfluss der Prozessparameter unterschiedlich stark ausgeprägt. So ergeben leichte Variationen der Prozessbedingungen sehr starke Schwankungen der 5-HMF-Konzentration in der Flüssigphase, der Brennwert der produzierten HTC-Kohle schwankt hingegen nur geringfügig. Ziel der weiteren Arbeiten ist die Entwicklung aussagekräftiger, statistischer Modelle für ausgewählte, besonders interessante Zielgrößen. Die statistische Versuchsplanung ist dabei ein äußerst hilfreiches Tool um die bestehenden Zusammenhänge greifbarer zu machen und für eine nachfolgende Optimierung zu erschließen. Der enge Austausch zwischen spanischen und deutschen Wissenschaftlern im Rahmen dieser Studie wurde unter anderem durch das Spanische Ministerium für Wirtschaft und Wettbewerbsfähigkeit (FKZ: CTM2014/55998/R) unterstützt.

#### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Benjamin Wirth, Andrés Álvarez-Murillo, Maja Werner, Laureen Herklotz, Sara Bußler, Birgit Rumpold, Judy Libra, Eduardo Sabio Rey



Deutsches Biomasseforschungszentrum

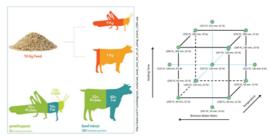


Hydrothermale Behandlung von Aufzuchtresten der Insektenproduktion und ganzen Larven - Identifikation von Trends und Korrelationen mittels statistischer Versuchsplanung

Wirth, B<sup>1,2</sup>, Álvarez-Murillo, A<sup>1,3</sup>, Werner, M<sup>1</sup>, Herklotz, L<sup>1</sup>, Bußler, S<sup>1</sup>, Rumpold, BA<sup>1,4</sup>, Libra, JA<sup>1</sup>, Sabio Rey, E<sup>3</sup>

#### HINTERGRUND UND MOTIVATION

Aufgrund des steigenden Proteinbedarfs wird zunehmend nach hochwertigen Proteinquellen für den Einsatz in der Tierproduktion und in Aquakulturen gesucht. Hier stellen Insekten eine mögliche Alternative dar. Sie zeichnen sich durch eine extrem hohe Effizienz der Nahrungsverwertung aus (Abb. 1). Auch biologische Reststoffe können sie dabei in ein vielversprechendes Fettsäure- und Proteinspektrum verwandeln. Besonders interessant und vielversprechend ist dabei die Schwarze Soldatenfliege.



wandlung durch Insekten

bb. 2: Verwendeter Versuchsplan

In dieser Studie wurde die Aufbereitung anfallender Reste der Produktion Schwarzer Soldatenfliegen sowie ganzer Larven durch die hydrothermale Carbonisierung untersucht. Dazu wurden beide Rohstoffe im Rahmen eines statistischen Versuchsplans unter Variation von Haltezeit, Temperatur und Feststoffanteil hydrothermal behandelt (Abb. 2). Die Analytik der festen und flüssigen Produkte wurde dabei weitestgehend ergebnisoffen durchgeführt (Abb. 3).

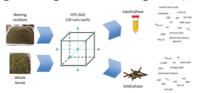


Abb. 3: Schematische Darstellung der Inhalte der Studie

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH Torgauer Straße 116 | 04347 Leipzig | www.dbfz.de Ansprechpartner: M. Sc. Benjamin Wirth benjamin.wirth@dbfz.de | Tel.: +49 (0)341 2434-449 | Fax: +49 (0)341 2434-133

### ERSTE ERGEBNISSE

Erste Ergebnisse zeigen deutliche Zusammenhänge zwischen den ausgewählten Prozessparametern und den resultierenden Produkteigenschaften auf. Dabei ist der Einfluss der einzelnen Prozessparameter unterschiedlich stark ausgeprägt. So ergeben leichte Variationen der Prozessbedingungen sehr starke Schwankungen der 5-HMF-Konzentration in der Flüssigphase (Abb. 4), der Brennwert der produzierten HTC-Kohle schwankt hingegen nur geringfügig.

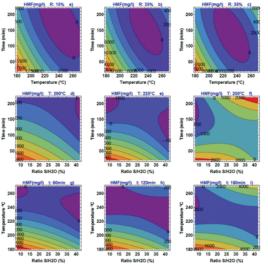


Abb. 4: Konzentration von 5-HMF in HTC-Prozesswasser aus Aufzuchtreste

#### **AUSBLICK**

Ziel der weiteren Arbeiten ist die Entwicklung aussagekräftiger, statistischer Modelle für ausgewählte, besonders interessante Zielgrößen. Die statistische Versuchsplanung ist dabei ein äußerst hilfreiches Tool um die bestehenden Zusammenhänge greifbarer zu machen und für eine nachfolgende Optimierung zu erschließen.

Department of Applied Physics, Inclustrial Engineering School, University of Extremadura, Badajoz, Spain Department of Education for Sustainable Nutrition and Food Science, Institute for Vocational Education and Work Studies, 1 Berlin, Germany

 $HTP\text{-}Fach forum, \, Leipzig, \, \textbf{12}./\textbf{13}. \, September \, \textbf{2017}$ 

Dr. Carsten Zetzl, Technische Universität Hamburg

## Sequentielle Auftrennung und Vollständige Verwertung lignozellulosehaltiger Biomasse im Hochdruck-Festbett

Dr. Carsten Zetzl
Technische Universität Hamburg
Thermische VT
Eissendorfer Straße 38
21073 Hamburg
Tel.: +49 (0)40 42878 3140

E-Mail: zetzl@tuhh.de

Eine Hochdruck-Bioraffinerie erlaubt durch die Druck-Modulierung von Lösestärke und Reaktionsgeschwindigkeit die Anpassung des Reaktionspartners an ein weites Spektrum von Trennaufgaben unabhängig von der Qualität der Biomasse.

Im hier vorgestellten Festbett-Verfahren zur Verwertung von fett- bzw proteinreichen Lignocellulose-Vorlagen aus Rückständen der Lebensmittelindustrie wurde die Konversion in einer Sequenz aus mindestens zwei Hochdruck-Verarbeitungsschritten validiert: überkritische Fluidextraktion und enzymatisch unterstützte flüssige Heisswasser-Hydrolyse. Zentrales Anlagenteil hierbei war ein in eine One-Stop- Unit eingebundener Hochdruck-Festbettreaktor, das Verfahren konnte im 3L bzw 40L Maßstab angewendet werden, als Referenzsubstrate wurden Brautreber, Tomatenschalen und -Saat, Jatrophaschalen und -Saat sowie Weizen und Roggenstroh untersucht.

In Abhängigkeit der Chronologie der Prozessschritte konnten folgende Ergebnisse gewonnen werden:

#### 1. Schritt: Überkritische Fluid-Extraktion

Lipid- und fettreiche Substrate werden im Festbett der überkritischen CO<sub>2</sub>-Extraktion unterzogen. In der Regel kann bei einem Druck von über 300 bar, Temperaturen von 40 °C und dem 40–60 fachen Lösemittelaufwand eine vollständige Ausbeute erreicht werden.

#### 2. Schritt: Protein-Abspaltung

Im zurückbleibenden, somit vorbehandeltem Festbett lassen sich bei moderaten Drücken und Tem-

peraturen, nach Wechsel des Lösemittelstroms von CO<sub>2</sub> zu Wasser, bei Temperaturen um 120 °C und Verweilzeiten um ca 30 min die Proteine abspalten und herauslösen.

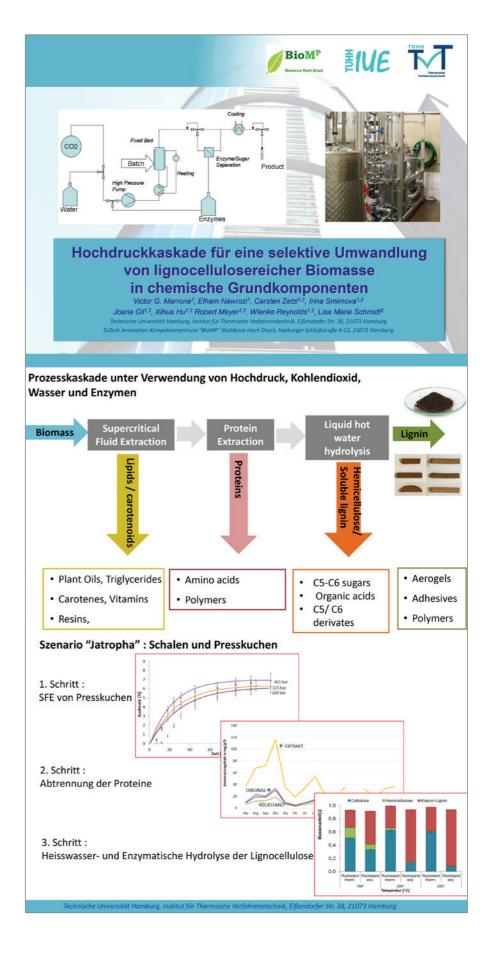
#### 3. Schritt: (Hemi-) Cellulose und Ligninabtrennung

Eine Heisswasser-Behandlung des aus Schritt 2 verbleibenen Festbetts erlaubt bei Temperaturen über 180 °C und Drücken über 10 bar abschliessend die Konversion des verbleibenden Hemicellulose/Cellulose/Lignin-Komplexes. Allerdings wird zur Celluloseabspaltung zusätzlich die Unterstützung von geeigneten Enzymen benötigt. Somit entstehen C6 und C5-haltige Fragmente, der aufgereinigte Lignin-Rückstand verbleibt im Festbettbehälter und lässt sich im Downstream abtrocknen und vermahlen.

Die im Prozess produzierten Lipide, Proteine, Hydrolysate und Lignine sind frei von organischen Lösemitteln und stehen weiteren Anwendungen in der Lebensmittel- und Pharmazeutischen Industrie zur Verfügung, von besonderem Interesse ist hierbei die innovative Anwendung von naturbelassenen Ligninen als Klebstoff-Additiv, als Compounding-Zusatz für Thermoplaste, sowie in der Aerogeltechnologie.

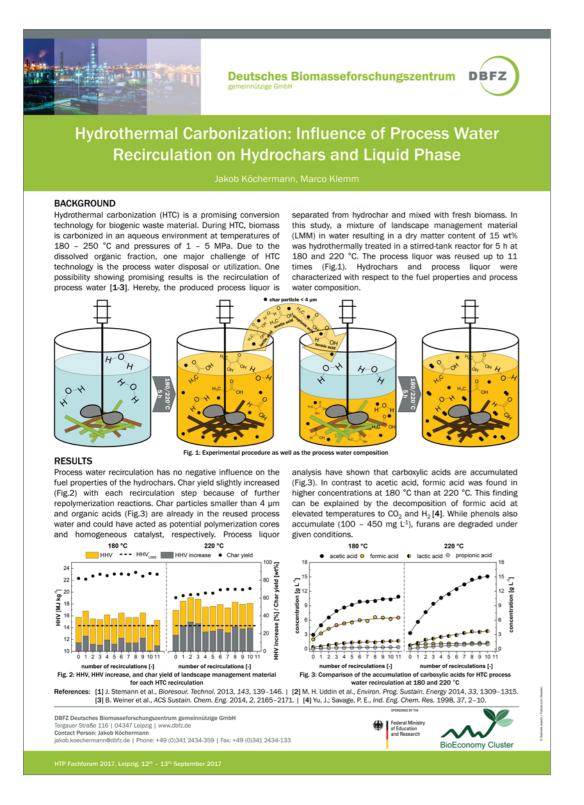
#### Personen, die am Vortrag beteiligt waren:

Joana Gil, Xihua Hu, Victor G. Marrone, Robert Meyer, Elham Navrozi, Wienke Reynolds, Lisa M. Schmidt, Irina Smirnova



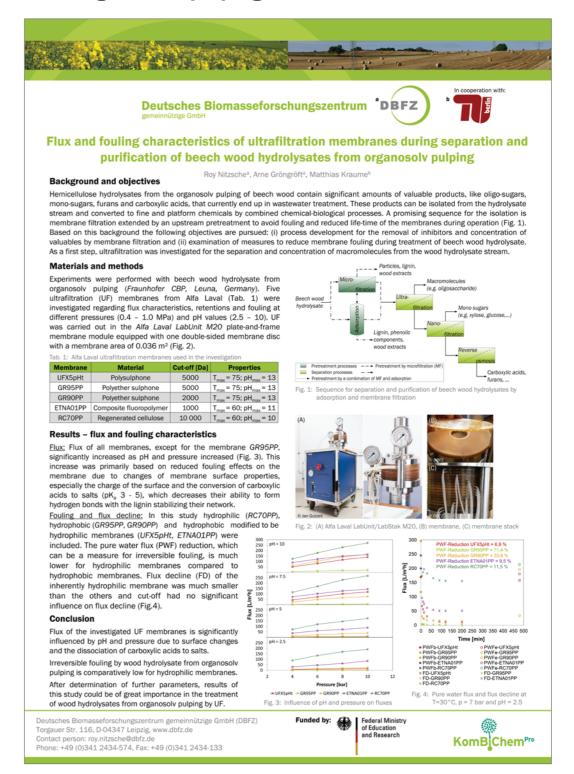
Jakob Köchermann/Dr. Marco Klemm, DBFZ

## Hydrothermal Carbonization: Influence of Process Water Recicurlation on Hydrochars and Liquid Phase



Roy Nitzsche/Arne Gröngröft/Matthias Kraume, DBFZ/TU Berlin

## Flux and fouling characteristics of ultrafiltration membranes during separation and purification of beech wood hydrolysates from organosolv pulping



308 Dr.-lng. Franziska Müller-Langer, DBFZ

### Dr.-Ing. Franziska Müller-Langer, DBFZ

# Forschungsschwerpunkt "Verfahren für chemische Bioenergieträger und Kraftstoffe"



310

Referentenprofile 311

# Referentenprofile









## Dr. Al-Duri, Bushra

University of Birmingham School of Chemical Engineering Edgbaston B15 2TT Tel.: +44 (0)121 414 3969

E-Mail: B.al-duri@bham.ac.uk

#### **Professional Stations:**

- Lecturer at Queen's University of Belfast (1989–1993)
- Lecturer, then Senior Lecturer at the University of Birmingham (1993–2010)
- Visiting Lecturer at the University of Cambridge (1997–1998)
- Visiting Professor at the University of Tokyo (2007–2008)
- Reader of Hydrothermal Processing at the University of Birmingham (Since 2010)

#### **Current Position:**

Reader of Hydrothermal Processing (Chemical Engineering)

#### **Committee Activities:**

- Member of the American Oil Chemists Society (1993–2000)
- Member of the American Institute of Chemical Engineering (Since 2012)

## **Bartsch, Christian**

Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse Am Haupttor, 06237 Leuna Tel.: +49 (0)3461 43-9115

E-Mail: christian.bartsch@cbp.fraunhofer.de

#### **Aktuelle Position:**

Projektleiter

Referentenprofile Referentenprofile 313







Bosilij, Monika

Tel.: +49 (0)761 4588-2132

Heidenhofstraße 2

79110 Freiburg

Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems

E-Mail: monika.bosilij@ise.fraunhofer.de

Fraunhofer

## **Dr. Biller, Patrick**

Aarhus University Langelandsgade 140 Aarhus 8000 Danmark E-Mail: pbiller@aias.au.dk

#### **Professional Stations:**

- Leeds University
- Aarhus University

#### **Current position:**

Research Fellow









## **Clemens, Andreas**

TIP TOP Oberflächenschutz Elbe GmbH Heuweg 4 06886 Lutherstadt Wittenberg Tel.: +49 (0)3491 635 548

E-Mail: andreas.clemens@tiptop-elbe.de

#### **Berufliche Stationen:**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Bioraffinerien (bis 10/2017)

#### **Aktuelle Position:**

Entwicklung/Anwendungstechnik bei TipTop Oberflächenschutz Wittenberg

## **Prof. Dr. Dahmen, Nicolaus**

Karlsruher Institut für Technologie Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen Tel.: +49 (0)721 608 22596 E-Mail: nicolaus.dahmen@kit.edu

#### **Berufliche Stationen:**

- Studium der Chemie an der Ruhr-Universität Bochum
- Promotion an der Ruhr-Universität Bochum (1992)
- Eintritt ins damalige Forschungszentrum Karlsruhe (1992)
- Gruppenleiter Stofftrennung mit überkritischem CO<sub>2</sub>
- Abteilungsleiter Hochdruckprozesstechnik (bis 2005)
- Projektleitung zum Aufbau der bioliq-Pilotanlage

#### **Aktuelle Position:**

- Abteilungsleiter Thermochemische Biomasseverflüssigung
- Wissenschaftlicher Koordinator des bioliq-Projekts

#### **Gremientätigkeit:**

- DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V.
- ProcessNet AAK
- IEA Bioenergy Task 34 und 39

Referentenprofile Referentenprofile Referentenprofile









## De Vivo, Jorge

Universidad de la República, Uruguay Av. Gral. Flores 2124 11800 Montevideo, Uruguay Tel.: +598 96302647 E-Mail: jdevivo@fq.edu.uy

## **Current position:**

Assistant Professor

#### **Essential Professional Marks:**

**HTC Research** 

## **Etzold, Hendrik**

Deutsches Biomasseforschungszentrum Torgauer Straße 116 04347 Leipzig Tel.: +49 (0)341 2434-362 E-Mail: hendrik.etzold@dbfz.de

#### **Berufliche Stationen:**

- M.Sc. Wirtschaftsingenieurwesen HTWK Leipzig (2015)
- Business Development im Spitzencluster BioEconomy in Halle (2015–2017)

#### **Aktuelle Position:**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Bioraffinierenien (seit Mai 2017)







Technology Arts Sciences TH Köln

## Gröngröft, Arne

Deutsches Biomasseforschungszentrum Torgauer Straße 116 04347 Leipzig Tel.: +49 (0)341 2434-446

E-Mail: arne.groengroeft@dbfz.de

#### **Aktuelle Position heute:**

- Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Bioraffinerien
- Arbeitsgruppenleiter "Kraftstoff- und Fraktionierungsverfahren"

## Hadulla, Adam

Technische Hochschule Köln Lehr- und Forschungszentrum :metabolon Am Berkebach 1, 51789 Lindlar Tel.: +49 (0)174 3107517 E-Mail: adam.hadulla@th-koeln.de

#### **Berufliche Stationen:**

- Fraunhofer Institut UMSICHT, Oberhausen (10/1990–12/2007)
- A-TEC Anlagentechnik GmbH, Moers (seit 2003)
- TH-Köln, Forschungszenztum :metabolon (seit 10/2014)

#### **Aktuelle Position:**

**Environmental Process Engineer** 

316 Referentenprofile Referentenprofile 317









## Dr. Hornung, Ursel

Karlsruher Institut für Technologie Hermann-vom-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen Tel.: +49 (0)721 608-26138 E-Mail: ursel.hornung@kit.edu

#### **Berufliche Stationen:**

- Chemiestudium an der TH Darmstadt
- Promotion an der Universität Kaiserslautern
- Universität Karlsruhe (seit 1996)
- Forschungszentrum Karlsruhe (heute KIT) in drei verschiedenen Instituten (seit 2003)
- Derzeit am Institut für Katalyseforschung und -technologie

#### **Aktuelle Position heute:**

Gruppenleiterin

## Dr. Jänisch, Torsten

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7 76327 Pfinztal

Tel.: +49 (0)721 4640-785

E-Mail: thorsten.jaenisch@ict.fraunhofer.de

#### **Berufliche Stationen:**

- Gruppenleiter des Arbeitsbereiches "Reaktions- und Trenntechnik" (seit 2016)
- Wissenschaftler am ICT (06/2016-12/2016)
- Beendigung der Promotionsarbeit (11/2015)
- Wissenschaftler am Fraunhofer UMSICHT (03/2012-07/2015)
- Wissenschaftler Fraunhofer UMSICHT/Ruhr-Universität Bochum (03/2011–03/2012)
- Abschluss in Chemie (Dipl.-Chem.) (10/2010)

#### **Aktuelle Position:**

- Bereich Umwelt Engineering,
- Gruppenleiter Arbeitsbereich "Reaktions- und Trenntechnik" (RTT)









## Dr. Klemm, Marco

Deutsches Biomasseforschungszentrum Torgauer Straße 116 04347 Leipzig Tel.: +49 (0)341 2434-537

E-Mail: marco.klemm@dbfz.de

#### **Berufliche Stationen:**

- TU Dresden, zuletzt als Arbeitsgruppenleiter "Bioenergietechnik" (1999–2009)
- Promotion an der TU Dresden "Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomassedurch katalytische partielle Oxidation" (2004)

#### **Aktuelle Position heute:**

- Arbeitsgruppenleiter im Bereich Bioraffinerien am DBFZ (seit 2009)
- Vorlesungstätigkeit an der TU Chemnitz und der Universität Leipzig

#### Gremientätigkeit:

VDI Arbeitskreis "Erzeugung von Biomassekarbonisaten" in der Kommission Reinhaltung der Luft

## Köchermann, Jakob

Deutsches Biomasseforschungszentrum Torgauer Straße 116 04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-359

E-Mail: jakob.koechermann@dbfz.de

#### **Berufliche Stationen:**

Studium Chemieingenieurwesen am KIT und an der TU Dresden

#### **Aktuelle Position:**

- Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Bioraffinerien am DBFZ
- Doktorand am DBFZ

Referentenprofile Referentenprofile 319







**Kusche, Stepan** 

**AVA Chemistry Development** 

Libnower Landstraße 1–3,

17390 Murchin, OT Relzow

Tel.: +49 (0)3971 87690-24

E-Mail: s.kusche@ipi.ag



## Dr. Kohl, Thomas

Aalto University, Finland Sähkömiehentie 4j FI-02150 Espoo Tel.: +358 50 414 6801

E-Mail: thomas.kohl@yahoo.de

#### **Professional Stations:**

- Universität Stuttgart, Projektingenieur (2004–2006)
- Aalto University, Research Engineer & Doctoral Student (2007-now)

#### **Current position:**

Postdoctoral Researcher

### **Berufliche Stationen:**

- Seaborne ERL Environmental Research Laboratory GmbH, Owschlag
- Ader Abwasser Anlagen AG, Bruchsal
- CWG/PNT, Mannheim/Heckenheim
- VESCON Systems AG, Frankenthal
- AVA CO<sub>2</sub> Forschung, Karlsruhe

#### **Aktuelle Position:**

Geschäftsführer AVA Chemistry Development

#### **Gremientätigkeit:**

- Bundesverband Hydrothermale Carbonisierung e.V.
- VDI-Richtlinien/Normungausschuss
- Diverse Publikationen









## Dr. Müller-Langer, Franziska

Deutsches Biomasseforschungszentrum Torgauer Straße 116 04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-423

E-Mail: franzsika.mueller-langer@dbfz.de

#### **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
- Leiterin des Geschäftsbereichs Bioraffinerien mit dem Forschungsschwerpunkt Verfahren für chemische Bioenergieträger und Kraftstoffe

#### **Aktuelle Position:**

Bereichsleiterin Bioraffinerien (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.)

### Multhaupt, Hendrik

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

Tel.: +49 (0)441 798-3727

E-Mail: hendrik.multhaupt@uni-oldenburg.de

#### **Aktuelle Position:**

Doktorand

Referentenprofile Referentenprofile Referentenprofile









## **Prof. Dr. Nelles, Michael**

Deutsches Biomasseforschungszentrum Torgauer Straße 116 04347 Leipzig Tel.: +49 (0)341 2434-112

E-Mail: michael.nelles@dbfz.de

#### **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)

#### **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)

#### **Aktuelle Position:**

- Wissenschaftlicher Geschäftsführer des DBFZ (seit 2012)
- Professor, Inhaber des Lehrstuhls für Abfall- und Stoffstromwirtschaft an der Universität Rostock (seit 2006)

## Nitzsche, Roy

Deutsches Biomasseforschungszentrum Torgauer Straße 116 04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-574 E-Mail: roy.nitzsche@dbfz.de

#### **Berufliche Stationen:**

- Studium Umwelttechnik an der TU Bergakademie Freiberg (2006–2012)
- Wissenschaftlicher Mitarbeiter am DBFZ im Bereich Bioraffinerien (seit 2012)
- Promotion am DBFZ (seit 2016)

#### **Aktuelle Position:**

- Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- Doktorand









## Dr. Pufky-Heinrich, Daniela

Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse Am Haupttor Bau 1251, 06237 Leuna Tel.: +49 (0)3461 43-9103

E-Mail: daniela.pufky-heinrich@igb.fraunhofer.de

Dr. Rothermel, Jörg

Verband der Chemischen Industrie Mainzer Landstraße 55 60329 Frankfurt Tel.: +49 (0)69 2556-1463

E-Mail: Rothermel@vci.de

#### **Berufliche Stationen:**

- Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena und der University of Northumbria at Newcastle upon Tyne, Großbritannien (1996–2002)
- Dissertation im Fachbereich Technische Chemie an der Ruprecht Karls Universität Heidelberg in Zusammenarbeit mit dem Karlsruhe Institute of Technology (KIT) (2002–2005)
- Post-Doc an der Universität Stuttgart,
   Institut für Technische Chemie (2006–2008)
- Wissenschaftlerin und Projektleiterin am Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB in Stuttgart (2008–2011)
- Leiterin der Arbeitsgruppe Chemische Verfahren am Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP in Leuna, stellvertretende Zentrumsleiterin (seit 2011)

#### **Aktuelle Position:**

- Stellvertretende Leiterin Fraunhofer CBP
- Gruppenleiterin Chemische Verfahren

#### **Berufliche Stationen:**

- Studium der Chemie und Promotion (1989)
- Unternehmenstätigkeit im Bereich Biozide (1990–1997)
- Referent für Immissionsschutz im Verband der Chemischen Industrie (1997–2001)
- Leiter Energie-Klimaschutz und Rohstoffpolitik im Verband der Chemischen Industrie (seit 2001)
- Vorstandsmitglied der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) und des jetzigen Beirats (seit 2001)
- Geschäftsführer der Energieintensive Industrien in Deutschland (EID) (seit 2001)

#### **Aktuelle Position:**

Leiter Abteilung Energie, Klimaschutz und Rohstoffe im VCI

Referentenprofile Referentenprofile 323









## **PhD Sandquist, Judit**

SINTEF Energi
Postboks 4761 Torgard,
7465 Trondheim, Norway
Tel.: +47 (0)917 02404
E-Mail: judit.sandquist@sintef.no

**Current position:**Research scientist

#### **Committee Activities:**

- ETIP Bioenergy steering committee member
- IEA Bioenergy

## Prof. Dr. Vogel, Herbert

Technische Universität Darmstadt Alarich-Weiss-Straße 8 64287 Darmstadt Tel.: +49 (0)6151 16-23 700

E-Mail: h.vogel@tc.1.tu-darmstadt.de

#### **Berufliche Stationen:**

- Promotion in Physikalische Chemie (1982)
- BASF Ludwigshafen (1982–1993)
- Lehrstuhl für Technische Chemie an der TU Darmstadt (1993–2017)

#### **Aktuelle Position:**

Professor pens.









### Wirth, Benjamin

Deutsches Biomasseforschungszentrum Torgauer Straße 116 04347 Leipzig Tel.: +49 (0)341 2434-449

E-Mail: benjamin.wirth@dbfz.de

#### **Berufliche Stationen:**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie Potsdam-Bornim e.V.. (2012–2016)

#### **Aktuelle Position:**

- Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Bioraffinerien
- Doktorand

## Woriescheck, Tim

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

Tel.: +49 (0)441 798-3829

E-Mail: tim.woriescheck@uni-oldenburg.de

#### **Berufliche Stationen:**

- Bachelor of Science in Chemie,
   Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- Master of Science in Chemie,
   Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

#### **Aktuelle Position:**

- Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- Ph.D. Student in der Technischen Chemie

Referentenprofile Referentenprofile Referentenprofile









## **Dr. Wright, Mark**

Iowa State University 2078 Black Engineering, 50011 Ames, Iowa Tel.: +1 515 2940913

E-Mail: markmw@iastate.edu

#### **Professional stations:**

Mechanical Engineering

#### **Current position:**

**Assistant Professor** 

## Yalcin, Erkan

TerraNova Energy GmbH Königsberger Straße 100 40231 Düsseldorf

Tel.: +49 (0)211 544-130 96

E-Mail: erkan.yalcin@terranova-energy.com

#### **Berufliche Stationen:**

- Dipl.-Ing. Chemieingenieurwesen (KIT/ Technische Universität Karlsruhe)
- Prozessentwicklung Biotechnologie, Bioverfahrenstechnik und regenerative Energien bei verschiedenen Klein- und Mittelständischen Unternehmen

#### **Aktuelle Position:**

Projektingenieur, verantwortlich für Prozessentwicklung und Etablierung neuer Technologien









## Dr. Zetzl, Carsten

Technische Universität Hamburg Thermische VT, Eissendorfer Straße 38 21073 Hamburg

Tel.: +49 (0)40 42878 3140 E-Mail: **zetzl@tuhh.de** 

#### **Berufliche Stationen:**

- ENSIC -Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy
- TU Hamburg, Institut für Thermische Verfahrenstechnik

#### **Aktuelle Position:**

Oberingenieur

## **Zurbel, Alexander**

Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Technische Chemie, Leipziger Straße 29, 09599 Freiberg Tel.: +49 (0)3731 393651

E-Mail: alexander.zurbel@chemie.tu-freiberg.de

#### **Aktuelle Position:**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Doktorand)

**326** 

Anhang 327

# Anhang

#### Veranstalter

Veranstalter des 3. HTP-Fachforums "Biobasierte hydrothermale Prozesse - Technologien zur stofflichen und energetischen Nutzung" 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.



328 Anhang Anhang 329

## **Teilnehmerliste**

Nr.	Name	Vorname	Institution
1	Adolph, Dr.	Jan	Prof. Lattermann Energieanlagentechnik GmbH
2	Al-Duri, Dr.	Bushra	University of Birmingham
3	Angelova, Dr.	Elena	Deutsches Biomasseforschungszentrum
4	Appelt, Dr.	Jörn	Thünen-Institut für Holzforschung
5	Bartsch	Christian	Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse
6	Bernstein	Irena	CLEANTECH Initiative Ostdeutschland
7	Bieler	Hannes	Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe GmbH
8	Biller, Dr.	Patrick	Aarhus Universität
9	Bosilj	Monika	Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems
10	Brandt	Enrico	Stadtwerke Halle
11	Bräuer, Dr.	Andreas	Friedrich-Alexander Universität Erlangen Nürnberg
12	Buchberger	August	Carbotechnik Energiesysteme GmbH
13	Champenier	Cecile	Tilia GmbH
14	Clemens	Andreas	Deutsches Biomasseforschungszentrum
15	Dahmen, Prof. Dr.	Nicolaus	Karlsruher Institut für Technologie
16	Diestel	Michael	Agrokraft GmbH
17	Emmerich	Anne-Sabina	Universität Rostock
18	Etzold	Hendrik	Deutsches Biomasseforschungszentrum
19	Glowacki	Romann	Deutsches Biomasseforschungszentrum
20	Gottschau, Dr.	Thorsten	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
21	Gröber	Angela	Deutsches Biomasseforschungszentrum
22	Gröngröft	Arne	Deutsches Biomasseforschungszentrum
23	Hadulla	Adam	Technische Hochschule Köln
24	Hartmann-Schüler	Martin	Deutsches Biomasseforschungszentrum
25	Haubner	Felix	Deutsches Biomasseforschungszentrum
26	Hokamp	Frank	Fraunhofer UMSICHT
27	Hommel, Dr.	Rolf	ifn Forschungs- und Technologiezentrum GmbH
28	Hornung, Dr.	Ursel	Karlsruher Institut für Technologie
29	Ibrahim	Bassel	Universtität Rostock
30	Jänisch, Dr.	Thorsten	Fraunhofer Institut für Chemische Technologie
31	Janke, Dr.	Leandro	Deutsches Biomasseforschungszentrum
32	Jedamzik	Marc Daniel	Mitsubishi Hitachi Power Systems Europe GmbH
33	Jörgensen, Dr.	Gerald	Hirschvogel Umformtechnik GmbH
34	Kaiser	Doreen	TU Bergakademie Freiberg
35	Klein	Joana	Deutsches Biomasseforschungszentrum
36	Klemm, Dr.	Marco	Deutsches Biomasseforschungszentrum
37	Köchermann	Jakob	Deutsches Biomasseforschungszentrum
38	Kohl, Dr.	Thomas	Aalto University
39	Kretzschmer	Andreas	BioEconomy-Cluster
40	Kröger	Michael	Deutsches Biomasseforschungszentrum

Nr.	Name	Vorname	Institution
41	Krusche	Michael	Advanced Machinery & Technology Chemnitz GmbH
42	Kusche	Stepan	AVA GmbH
43.	Lenz, Dr.	Volker	Deutsches Biomasseforschungszentrum
44	Letalik	Christian	C.A.R.M.E.N. e.V.
45	Libra, Dr.	Judy	Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V.
46	Lippross	Jochen	Lobbe Entsorgung West GmbH & Co. KG
47	Lucke	Katja	Deutsches Biomasseforschungszentrum
48	Lühmann	Taina	Deutsches Biomasseforschungszentrum
49	Matile, Dr.	Luzius	ZHAW
50	Moisel	Martin	OEWA Wasser und Abwasser GmbH
51	Multhaupt	Hendrik	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
52	Nelles, Prof. Dr.	Michael	Deutsches Biomasseforschungszentrum
53	Nowotny	Manuel	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
54	Pufky-Heinrich, Dr.	Daniela	Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse
55	Rößiger	Björn	Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse
56	Roth, Dr.	Arne	Bauhaus Luftfahrt e.V.
57	Rothermel, Dr.	Jörg	Verband der Chemischen Industrie
58	Sandquist, Dr.	Judit	SINTEF Energi
59	Schindler	Anett	LAV Markranstädt GmbH
60	Schlegel, Dr.	Mathias	Universität Rostock
61	Schöfmann	Peter	Carbotechnik Energiesysteme GmbH
62	Schreiber	Janine	Deutsches Biomasseforschungszentrum
63	Seiffert, Dr.	Michael	Deutsches Biomasseforschungszentrum
64	Serfass	Klaus	Bundesverband Hydrothermale Karbonisierung e.V.
65	Siemon	Dominik	SunCoal Industries GmbH
66	Teitge	Stefan	Universität Rostock
67	Trainer	Paul	Deutsches Biomasseforschungszentrum
68	Traxel	Wolf Christian	Nevisio GmbH
69	Unkelbach	Gerd	Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse
70	Vogel, Prof. Dr.	Herbert	Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
71	Wirth	Benjamin	Deutsches Biomasseforschungszentrum
72	Wollmerstädt	Hendrik	TU Bergakademie Freiberg
73	Woriescheck	Tim	Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
74	Wright, Dr.	Mark	Iowa State University
75	Yalcin	Erkan	TerraNova Energy GmbH
76	Zechendorf	Michael	Deutsches Biomasseforschungszentrum
77	Zetzl, Dr.	Carsten	Technische Universität Hamburg
78	Zurbel	Alexander	TU Bergakademie Freiberg

#### **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.dbfz.de/htp

#### Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

#### Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages