GRÜNE KASKADE
GROENE

12. OKTOBER 2018 • NEWSLETTER 5 • DEUTSCH

Der fünfte Newsletter

Dieser Newsletter handelt von einer der im Projekt untersuchten Techniken: der hydrothermalen Karbonisierung.
Dimitri Georganas von Biodys b.v. aus Noordhorn in Groningen beschreibt die Zusammenarbeit zwischen den deutschen und niederländischen Partnern, dies ist eine gute Illustration der Ziele von Grüne Kaskade.

Mit freundlichen Grüßen,

Meis van der Heide
Projektleiter GRÜNE KASKADE

In diesem Newsletter

- Erläuterung der HTC-Forschung im Teilprojekt "Poröse Kohle".
- Animationen einiger Teilprojekte

Grüne Kaskade

Das Interreg Projekt **Grüne Kaskade** zielt darauf ab, die Chancen für die Weiterentwicklung der Bio-Wirtschaft im deutsch-niederländischen Grenzgebiet zu nutzen, indem alle Ein- und Ausgangsströme, die Teil der Biogaskette sind, besser genutzt und aufgewertet werden.
Zu diesem Thema arbeitet ein Konsortium von über 20 Partnern in elf innovativen Teilprojekten zusammen, die darauf abzielen, die Wertschöpfungskette mit besonderem Fokus auf eine wirtschaftlich wertvollere Nutzung der Input- und Outputströme, die Teil der Biogaskette sind, zu verbessern.

Hydrothermale Karbonisierung und maschinelles Lernen

Einführung

Im Rahmen des Grüne Kaskade-Projektes "Poröse Kohle" untersuchen wir mit einer Reihe von Partnern die Möglichkeiten, Restströme von Biomasse durch hydrothermale Karbonisierung (HTC), die als Filtermaterial oder Ionenaustauscher eingesetzt werden können, in hochwertigen Kohlenstoff umzuwandeln. Wir untersuchen auch, welche wertvollen "Zwischenprodukte" bei dieser Reaktion durch die Depolymerisation der in der Biomasse vorhandenen Cellulose freigesetzt werden. Die Projektpartner haben unterschiedliche Interessengebiete und forschen gemeinsam mit der **Carl von Ossietzky Universität Oldenburg** in den folgenden Bereichen: Der deutsche **Emissionon Partner** untersucht die Verwendung von HTC-Kohle als Medium für die Detektion und Reinigung von Abgasen und **IMEnz** Bioengineering aus Groningen interessiert sich für die bei der Reaktion entstehende Glukose als Nährstoff für Mikroorganismen in Fermentationen. **Biodys** ist an der Herstellung von porösem Kohlenstoff als nachhaltige Alternative zu Kunstharzen (Ionenaustauscherharzen) interessiert, die als Katalysatoren in verschiedenen chemischen Prozessen und als Ionenaustauscher bei der Reinigung von Biokraftstoffen, der Herstellung von Lebensmitteln oder der Herstellung von entmineralisiertem Wasser eingesetzt werden.

HTC kann für fast alle Arten von organischen Abfallströmen eingesetzt werden, wie z.B. Gärreste aus Biogasanlagen, Straßenbegleitgrün und Naturschutzgebieten, Schweinegülle oder Abfälle aus Landwirtschaft und Gartenbau. Diese Restströme können ohne nennenswerte Vorbereitung direkt als Rohstoff in einer HTC-Reaktion verarbeitet werden. Die Biomasse muss nicht getrocknet, getrennt oder anderweitig aufbereitet werden. Eine Reihe von (Umwelt-)Vorteilen von HTC sind: Reduzierung der Abfallströme, Kohlenstoffbindung und Umwandlung von Abfallströmen in wirtschaftlich wichtige Zwischen- oder Endprodukte.

Die HTC-Antwort ist im Wesentlichen wie folgt: Die Biomasse wird in einer Art Hochdrucktopf mit Wasser hohem Druck und hoher Temperatur ausgesetzt und in eine Reihe von festen, gasförmigen und flüssigen Produkten umgewandelt. Abhängig von der Zusammensetzung der Biomasse und den verschiedenen Reaktionsparametern können aus Abfallströmen Wertstoffe gewonnen werden. Das in der Reaktion verwendete Wasser kann für die nächste Reaktion wieder verwendet werden, nachdem die im Wasser gelösten Stoffe entfernt wurden. Eine Reihe von (Umwelt-)Vorteilen von HTC sind: Reduzierung der Abfallströme, Kohlenstoffbindung und Umwandlung von Abfallströmen in wirtschaftlich wichtige Zwischen- oder Endprodukte.

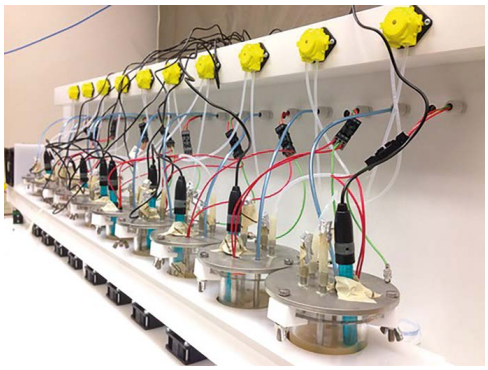

Abbildung 1

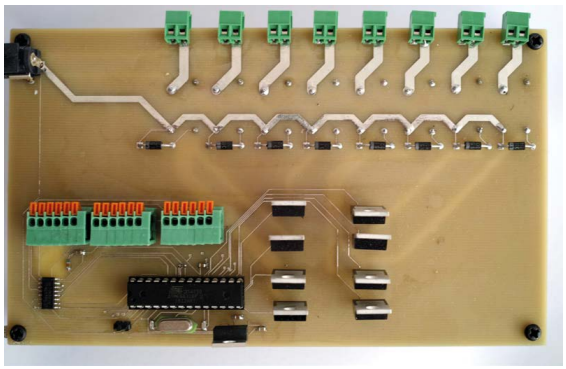

Abbildung 2

5- HMF

Eine wichtige Substanz, die mit HTC hergestellt werden kann, ist 5-HMF (5-Hydroxymethylfur-fural), eine Substanz, die in einer Vielzahl von chemischen Prozessen eingesetzt wird und meist aus Glukose und Fruktose hergestellt wird. Aus 5-HMF kann 2,3-DMF (Dimethyl-furan) hergestellt werden, ein Kraftstoff mit einem höheren Brennwert als Bioethanol, der als alternativer, nachhaltiger Kraftstoff für normale Benzinmotoren verwendet werden kann. In der nächsten Phase dieses Projekts wollen wir untersuchen, wie 5-HMF durch Depolymerisation von Cellulose in einer HTC-Reaktion am effizientesten hergestellt werden kann.

Abhängig von der verarbeiteten Biomasse können in der HTC-Reaktion auch unerwünschte Stoffe entstehen. Im Jahr 2011 entdeckten wir die Reste von Antibiotika und Antibiotika-Boostern in karbonisierter Schweinegülle. Darüber hinaus kann die Reaktion je nach Rohstoff zu bestimmten schädlichen Verbindungen führen. Die erste Kategorie der unerwünschten Stoffe kann durch Auswahl oder Mischung des Rohmaterials ausgeschlossen werden, die zweite Kategorie lässt sich manchmal nicht vermeiden und sollte zum optimalen Erntezeitpunkt nach der Ernte der gewünschten Produkte weiter in eine harmlose Substanz gespalten werden.

Komplexe Antwort

Biodys nimmt zum ersten Mal an Grüne Kaskade teil, hat aber bereits Erfahrungen mit HTC gesammelt, einer komplexen Reaktion mit vielen Variablen und schwer zu untersuchenden Endergebnissen.

Im Jahr 2011 hatten wir einen kleinen Reaktor und waren für die Analyse der produzierten Substanzen auf ein kommerzielles Forschungslabor angewiesen. Im aktuellen Projekt haben wir dank der Zusammenarbeit mit der Universität Oldenburg Zugang zu fortschrittlichen Analysegeräten, Erfahrungen und Wissen. Während wir im ersten Jahr des Projekts nur formell und in Meetings sprachen - der relevante Teil für Biodys kam erst in der Endphase - korrespondieren wir nun mehrmals pro Woche.

Mitte letzten Jahres hatte das Projektteam die Idee, ein Experiment mit einer großen Anzahl parallel geschalteter HTC-Reaktoren zu entwickeln, um in kürzerer Zeit eine größere Menge an Forschungsdaten zu generieren, so dass wir eine gute Vorstellung von dieser komplexen Reaktion bekommen konnten. Es bestand die Befürchtung, dass wir bei einer begrenzten Anzahl von Tests - die Anzahl der verfügbaren Reaktoren im Projektteam war begrenzt - nicht genügend Daten hätten, um ein gutes Verständnis der Reaktion zu erhalten. Biodys nutzte die Erfahrungen aus einem früheren Projekt für den Bau eines zehnfachen Multifermenters (Abbildung 1) als Grundlage für den Bau einer mehrfachen HTC-Steuerung (Abbildung 2) für eine Anordnung von acht parallel zu steuernden HTC-Reaktoren.

Die neu entwickelte Steuerung erzeugt pro Experiment acht Zufallsrezepte mit variablen Werten für Temperatur, Reaktionszeit, Additivmenge, Cellulose/Lignin-Verhältnis und anderen reaktionsrelevanten oder weniger reaktionsrelevanten Parametern und übernimmt die Erwärmung und Temperaturüberwachung der einzelnen Reaktoren. Das Endergebnis der Reaktion wird auf Porosität, Glukosegehalt, 5-HMF-Gehalt und zu einem späteren Zeitpunkt auf die Ionenaustauschkapazität getestet. Mit diesen Daten hoffen wir, einen besseren Einblick in die Dynamik dieser komplexen Reaktion zu gewinnen, um die wirtschaftlich profitabelsten Prozesse zu entwickeln.

HTC-Steuerung

Das Herzstück der selbst entwickelten HTC-Steuerung besteht aus einem zentralen Prozessor, einem analogen Multiplexer zur Temperaturerfassung, einem Spannungsregler, Widerständen und Kondensatoren, acht Transistoren, Dioden und Relais. Die Anwendung ist einfach. Der Bediener meldet sich bei der Steuerung an, gibt eine Reihe von Befehlen ein und startet das Experiment. Die Steuerung führt dann acht unabhängige zufällige HTC-Reaktionen durch und zeichnet Temperatur, Zeit und die der Reaktion zugeführte Energie auf. Die acht Reaktoren bestehen aus Teflonbehältern in einer Druckkapsel aus Edelstahl, die in einem aerogel-isolierten Zylinder angeordnet ist (Abbildung 4). Die Erwärmung erfolgt über ein einfaches Widerstandselement und die Temperaturmessung über einen Thermistor.

Basierend auf der aufgezeichneten Temperatur und Zeit können die Erwärmungs- und Abkühlungsrate und die gesamte zugeführte Energie abgeleitet und als Teil der Hypothese einbezogen werden. So werden beispielsweise biomassenspezifische Parameter wie die durch die Zusammensetzung der Biomasse bestimmte durchschnittliche spezifische Wärme indirekt berücksichtigt: die Menge an Cellulose, Lignin, Wasser und anderen Komponenten.

In den HTC-Experimenten wird neben Temperatur und Reaktionszeit auch erfasst, wie viel Energie die Reaktion in der bestmöglichen isolierten Umgebung kostet. Die Wände der Zylinder, in denen sich die HTC-Reaktoren befinden, sind mit einem Aerogelsuperisolator ausgestattet, so dass die Auswirkungen der lokalen Kühlung und der Temperaturgradienten im Reaktor minimiert werden.

Ziel ist es, in acht Experimenten von acht Reaktionen im letzten Teil des Jahres 2018 insgesamt 64 HTC-Reaktionen mit unterschiedlichen Eingangsparametern und Exportparametern (5-HMF-Gehalt, Porosität, Glukosegehalt, etc.) zu sammeln und daraus eine Hypothese mit allgemeiner Anwendbarkeit zu entwickeln.

Maschinelles Lernen

Im Multifermentorenprojekt 2017 entwickelte Biodys neben der Ausrüstung und Steuerung des Multifermenters ein Softwareprogramm zur Vorhersage von Wachstum, Wachstumsrate, Beschleunigung und Nährstoffgehalt während einer Fermentation. Ein Teil der Erkenntnisse und Erfahrungen aus diesem Projekt wird nun genutzt, um im aktuellen Projekt eine Hypothese zu entwickeln, um einen besseren Einblick in den Einfluss zu gewinnen, den eine große Anzahl von Variablen und deren Kombination mehr oder weniger stark auf die Herstellung von gewünschten (und weniger gewünschten) Zwischen- und Endprodukten haben.

Eine zweidimensionale Wachstumskurve oder eine abgeleitete Hypothese für eine Fermentation (Abbildung 3) ist viel einfacher als eine multivariable Hypothese einer HTC-Reaktion (Abbildung 3a).

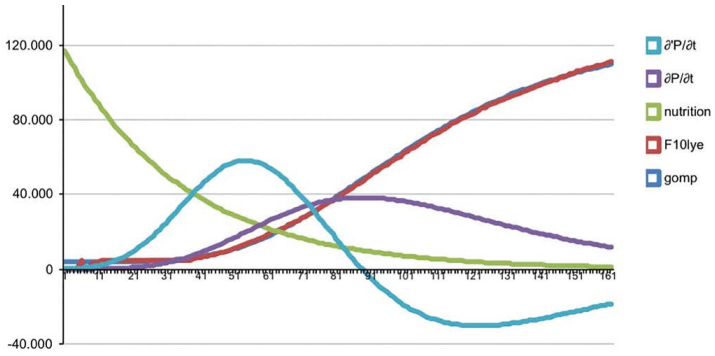

Abbildung 3

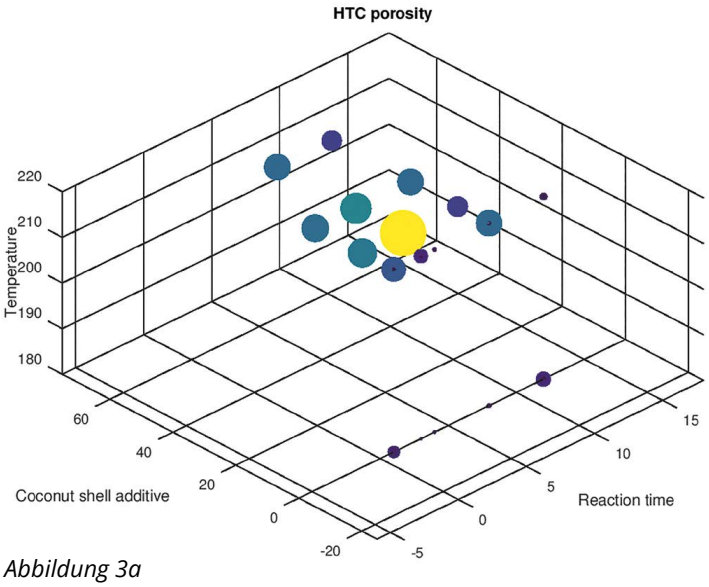

Abbildung 3a

Wachstum und Zerfall in einer kontrollierten Fermentationsumgebung können mit exponentiellen Funktionen gut modelliert werden und mit der Verwendung von fortschrittlichen und frei verfügbaren *Softwarebibliotheken* können hervorragende Ergebnisse erzielt werden. Bei HTC kennen wir die Hypothese noch nicht und der Computer muss daran arbeiten, aus einer Vielzahl von Hypothesen die am besten geeignete auszuwählen, um das bestmögliche Gleichgewicht zwischen Fehlerquote, Verzerrung und Variation zu erreichen. Eine Hypothese, die völlig falsch ist, ist ebenso nutzlos wie eine Hypothese, die nur die bereits durchgeführten Experimente voraussagt. Mit anderen Worten: Die Hypothese muss vorhersagen können, welche Leistungsparameter aus einer Kombination von noch nicht experimentell untersuchten Reaktionsparametern innerhalb einer akzeptablen Fehlergrenze zu erwarten sind.

Ionenaustauschkapazität

Um die Ionenaustauschkapazität von Kohle zu messen, hat Biodys ein zweites Experiment entwickelt, das für das erste Quartal 2019 geplant ist. Die Anordnung besteht aus acht miniatur-‚packed bed' Säulen, in die die im HTC produzierte Kohle geladen werden kann (Abbildung 5).

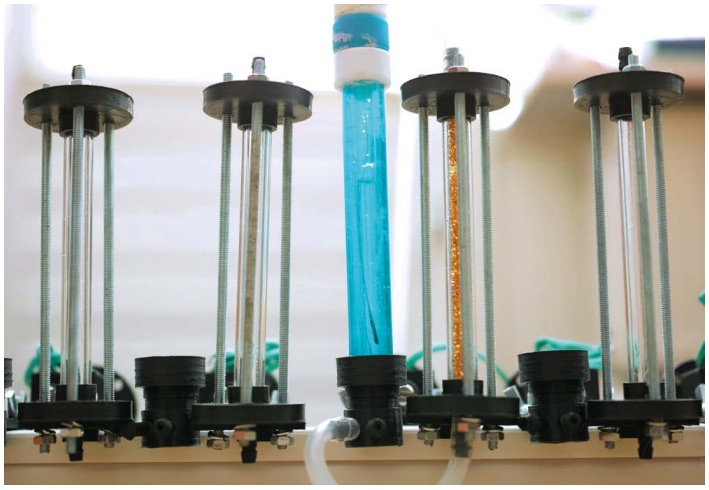

Abbildung 5

Wie bei Industrieharzen werden die Kohlen zunächst mit einer Säure oder einer Base aktiviert, danach wird eine leicht saure oder alkalische Flüssigkeit mit selbst entwickelten Miniaturpumpen durch die Schüttbettreaktoren geleitet. Der pH-Wert der Flüssigkeit, die die acht Füllkörpersäulen verlässt, wird mit dem ursprünglichen pH-Wert verglichen, und die Geschwindigkeit, mit der sich der pH-Wert ändert und schließlich stagniert, ist ein Indikator für die Ionenaustauschkapazität der Kohlen.

Breite Verfügbarkeit

Die aktuelle Konfiguration von Steuerung und Peripheriegeräten ist nun für HTC-Experimente geeignet. Es kann jedoch angepasst werden, um mehrere Reaktionsparameter in anderen Experimenten zu analysieren und für ein bestimmtes Endprodukt zu optimieren. Zu denken ist an Pyrolyse oder Torrefaktion, aber auch an komplexe Fermentationen oder Fermentationen.

Die optimale Harmonisierung der Reaktionsparameter ist bei der minderwertigen Verwertung von Restströmen sicherlich wichtig, z.B. bei alternativen Energieanwendungen, bei denen der sogenannte EROI (Energy Return on Investment) eine wichtige Rolle spielt. Erneuerbare Energiequellen haben oft einen niedrigeren EROI als die traditionell gewonnenen fossilen Brennstoffe (die die Kosten der Nachhaltigkeit nicht berücksichtigen), und die Optimierung bekannter und verborgener Reaktionsparameter kann zu einer unabhängigen Wirtschaftlichkeit des Prozesses beitragen.

Endziel und gewünschtes Ergebnis

Mit dieser Methode erhoffen wir uns einen besseren Einblick in die Dynamik von HTC-Reaktionen am Ende dieses Projekts und können in einer Reihe von Hypothesen feststellen, welche Reaktionsparameter, Roh- und Zusatzstoffe die wirtschaftlich interessantesten Teilprodukte ergeben und welche Reaktionsparameter wichtig sind, um bei der Skalierung dieser Technologie weiterhin den Anforderungen sich ändernder Gesetze und Marktgegebenheiten gerecht werden zu können.

Eine „HTC-Fabrik" muss in der Lage sein, eine Vielzahl von Restströmen zu verarbeiten und daraus wertvolle Produkte zu

gewinnen. Auf der Import-Seite so flexibel wie eine Müllverbrennungsanlage, auf der Exportseite so effizient wie ein fortschrittliches Chemieunternehmen, das je nach Markt flexibel zwischen der Produktion verschiedenster wertvoller Rohstoffe variieren und auch zur CO2-Reduktion beitragen kann, indem es den bei der HTC-Reaktion entstehenden Kohlenstoff fixiert, den Kohlenstoff, der bei vielen anderen Biomasseverarbeitungsprozessen schließlich als CO2 in die Atmosphäre gelangt. Wenn die Ergebnisse dieses Projekts gut ausfallen, will Biodys 2020 mit einem 1000-Liter-Reaktor beginnen (Abbildung 6), um die HTC-Experimente zu vergrößern.

Abbildung 6

Dimitri Georganas *von Biodys b.v.*

Kontaktdaten Grüne Kaskade

Projektmanager:
Dr. Meis van der Heide
M.vander.Heide@provinciegroningen.nl

Website: www.gr-kaskade.eu

Twitter: @Groene_Kaskade

Redaktion Rundschreiben:
info@gr-kaskade.eu

Ministerie van Economische Zaken en Klimaat

Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen

Niedersächsisches Ministerium für Bundes- und Europaangelegenheiten und Regionale Entwicklung

provinsje fryslân
provincie fryslân

provincie groningen

provincie Drenthe

provincie Overijssel

INTERREG Deutschland Nederland

Europäische Union
Europese Unie

Das Projekt **Grüne Kaskade** wird durch das EU-Programm ermöglicht: Interreg Deutschland Nederland und das Wirtschaftsministerium; die Provinzen Friesland, Groningen, Drenthe und Overijssel sowie die Bundesländer Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen.