

Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse: CO₂-Senke oder effektive Rohstoffquelle?

Markus Antonietti

Max Planck Institute of Colloids and Interfaces

Research Campus Golm, D-14424 Potsdam



Chemie 2020?

Vor uns: eine Reihe globaler Megaprobleme:

- Der Hunger nach Energie
- Der Rohstoffwandel
- Das CO₂-/Klimaproblem

nur integriert zu betrachten!



Definition „Chemie“ aus Wikipedia:

Die **Chemie** ist die Lehre vom Aufbau, Verhalten und der Umwandlung von Stoffen sowie den dabei geltenden Gesetzmäßigkeiten.

Chemie 2020!

Herausforderungen sind Gelegenheiten für die
Materialchemie/„green chemistry“

- Energie-Materialien
(Gasspeicher/Isolation/Membranen)
- Neue Biomasse-Schemen zur
Rohstoffherzeugung

Das “CO₂-Problem” aus der Sicht des Chemiker

- Welt Öl Produktion 4 km³
 - jetziger Wert 2.5 Trillion US \$ / 1.5 Billionen Euro
 - das Geld geht größtenteils in politisch instabile Systeme
 - Verbrennung von Öl erzeugt 15 GT CO₂ pro Jahr
-- > Klimawandel
 - “Welt-Biomasseproduktion” 120 km³/Jahr
 - 6,7 % sind genug, um fossile CO₂ Erzeugung zu komp.
 - 11 % der Biomasse sind bereits “landwirtschaftlich”
- “Persönlicher” Fussabdruck: ca 2 - 3 tonnen

Hydrothermale Carbonisierung?

Eine Technik, Zucker und Biomasse

- in Monomere
- in Polymere
- in Schwarzboden / Torf / Braunkohle /
Kohlenstoffprodukte
zu verwandeln
- alles in Wasser...

Eine kleine Geschichte der HTC

1544 Valerius Cordus

1592 Balthasar Klein

1913 Friedrich Bergius

beschrieb schon die Elementarschritte
der hydrothermalen Carbonisierung

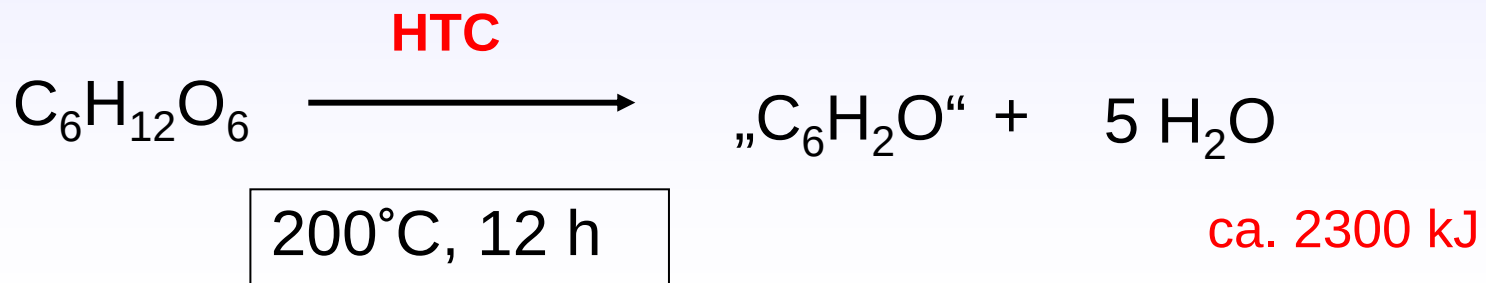
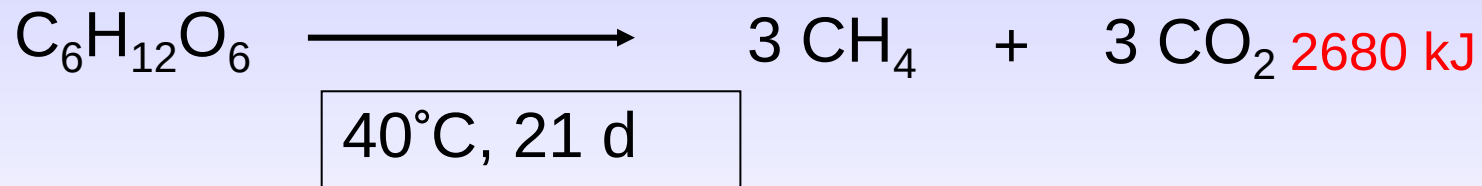
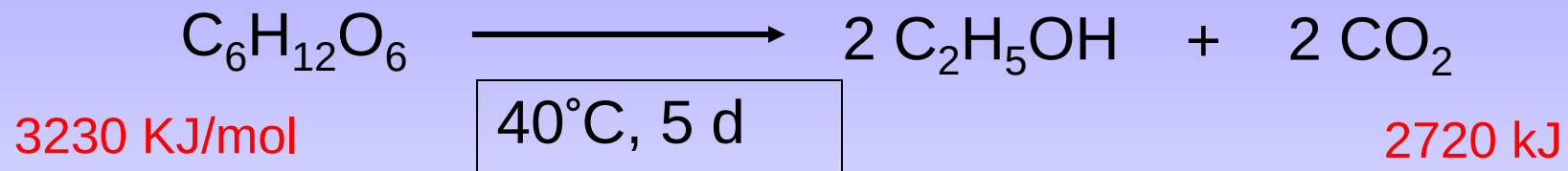
HTC II

Funktioniert durch Wasserabspaltung aus Kohlehydraten

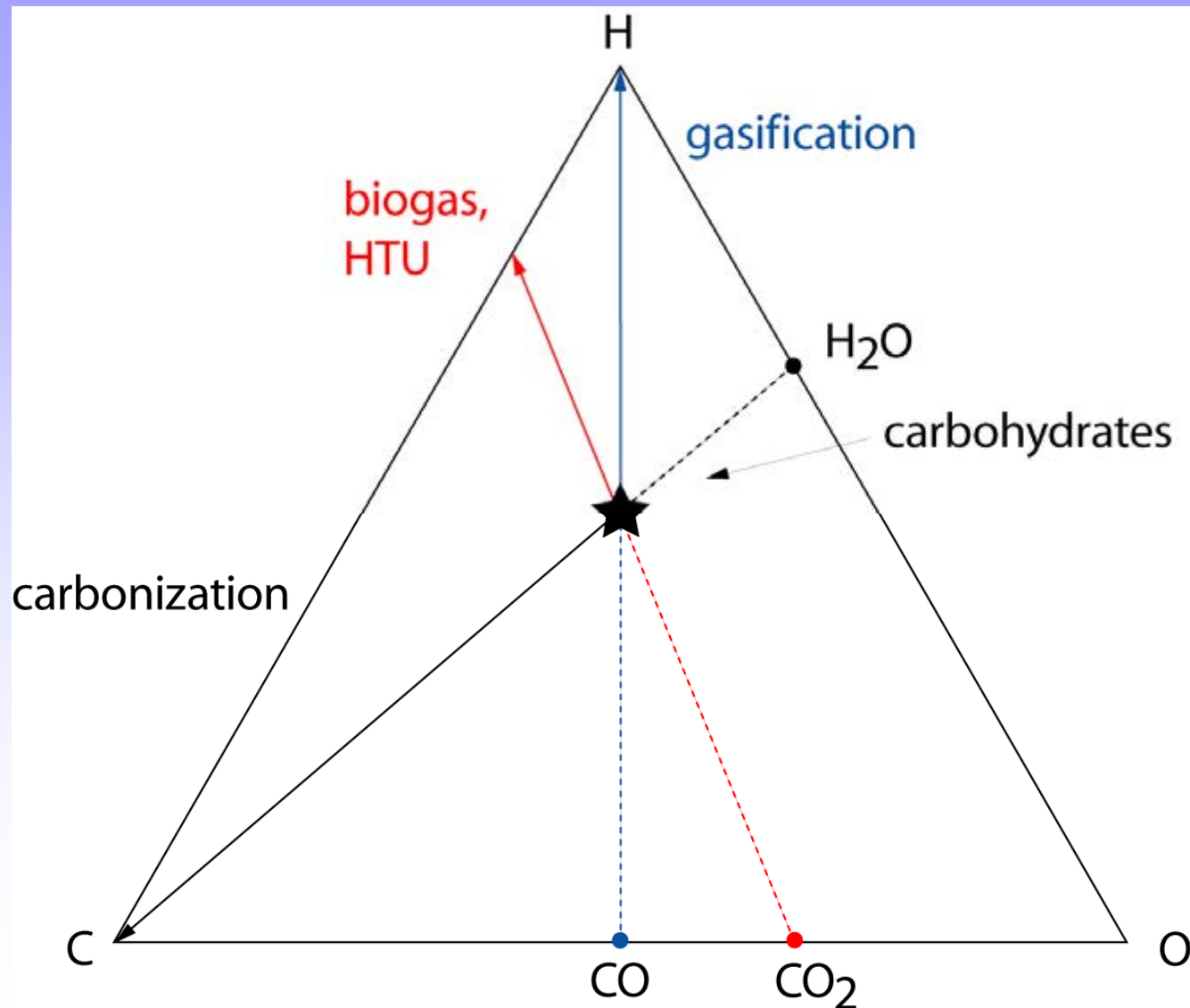
- bei 180 °C – 200 °C
- für 4 – 16 h's
- $C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_6H_6O_3 + 3 H_2O \rightarrow C_6H_2O + 5 H_2O$
- billig (ca. 0.30 €/kg für Zucker / 70 € /ton Bioabfall)
- Führt zu nützlichen Nanostrukturen
- Mit nützlicher Oberflächenchemie



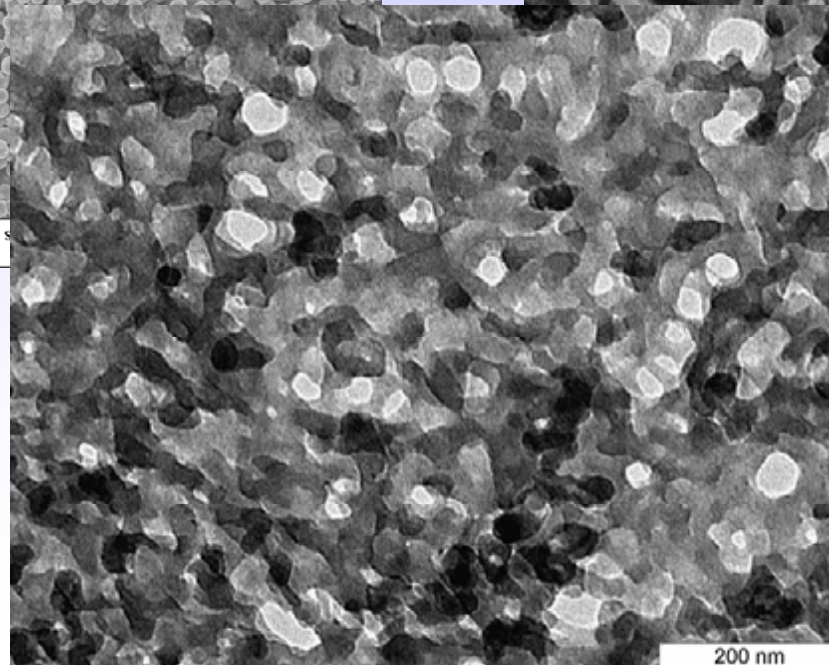
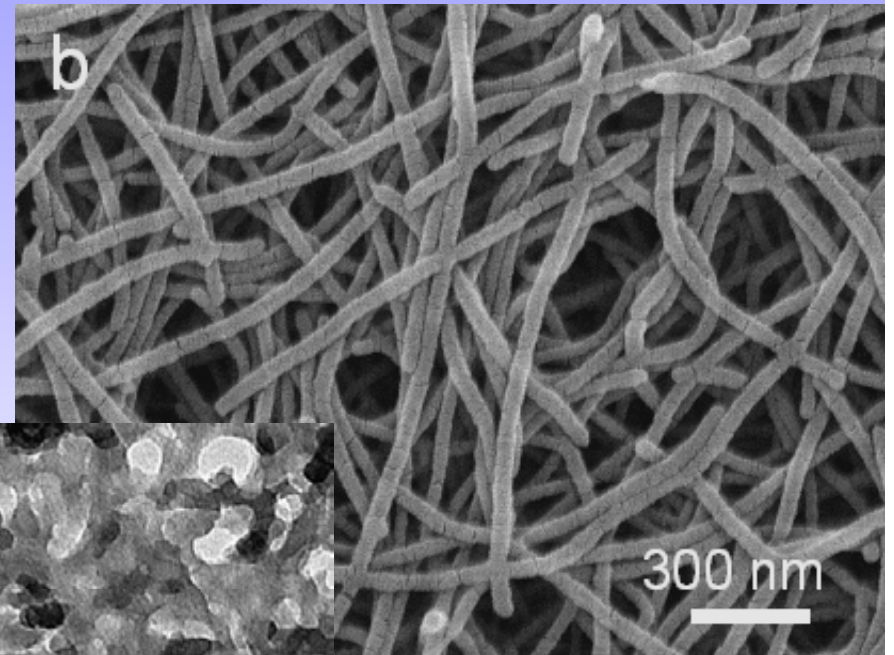
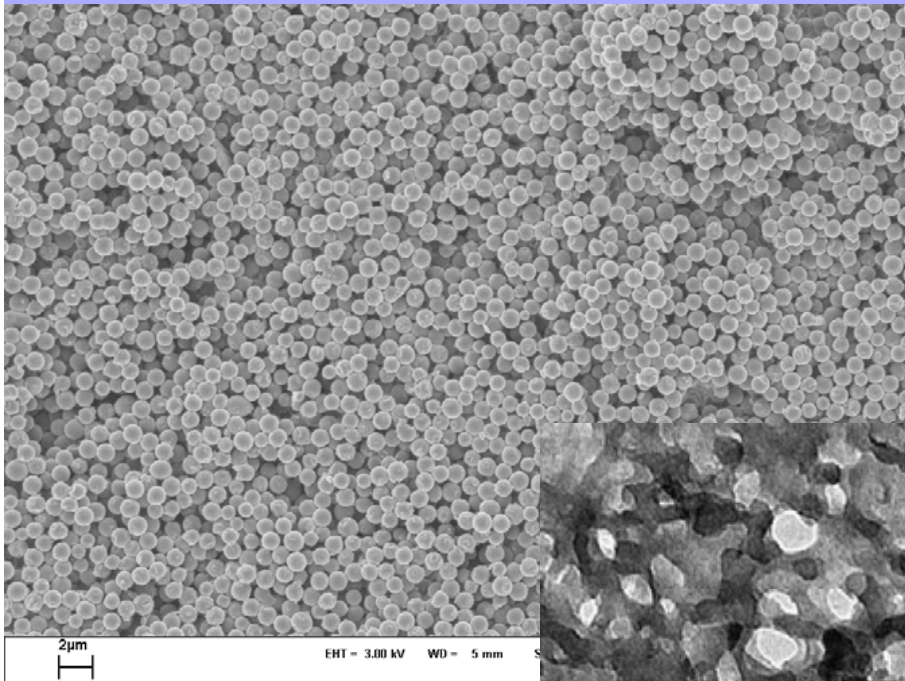
Hydrothermale Carbonisierung : ein exothermer Prozess mit $CE \approx 1$



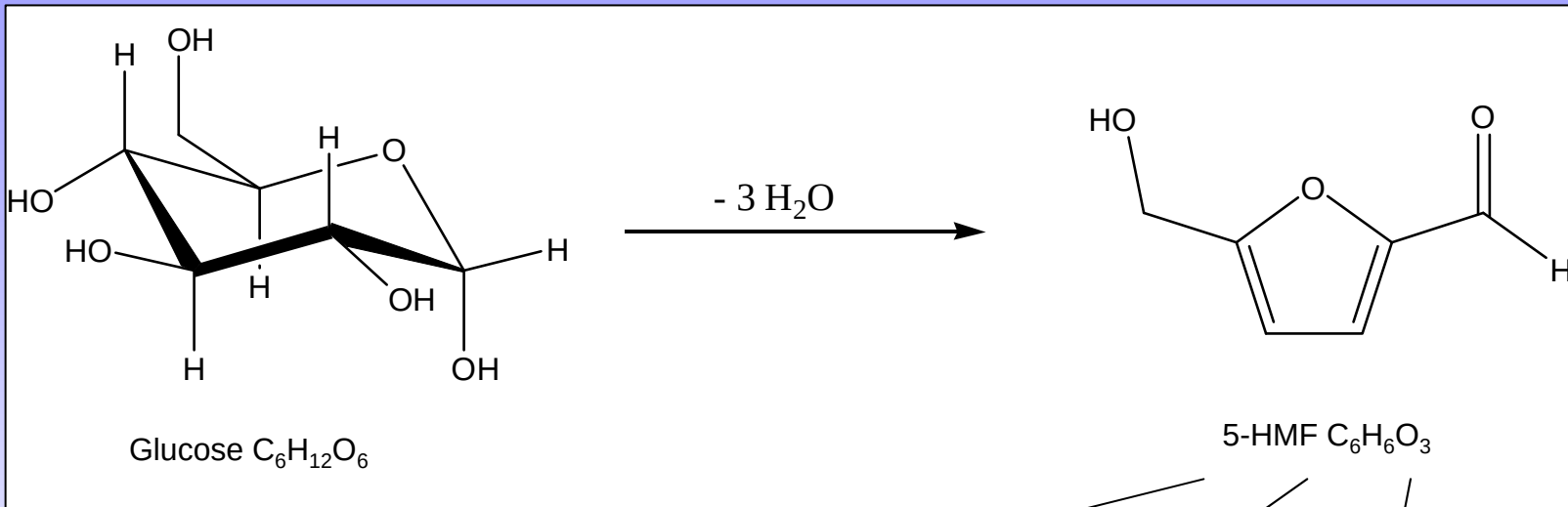
Vergleich der HTC mit anderen Biomasse-zu-Energie-Umwandlungstechniken



Kohlenstoffe mit verschiedenen Strukturen: (nur aus Glucose/Stärke/Biomasse)



„Lawinen“ Modell der Reaktionsfolge



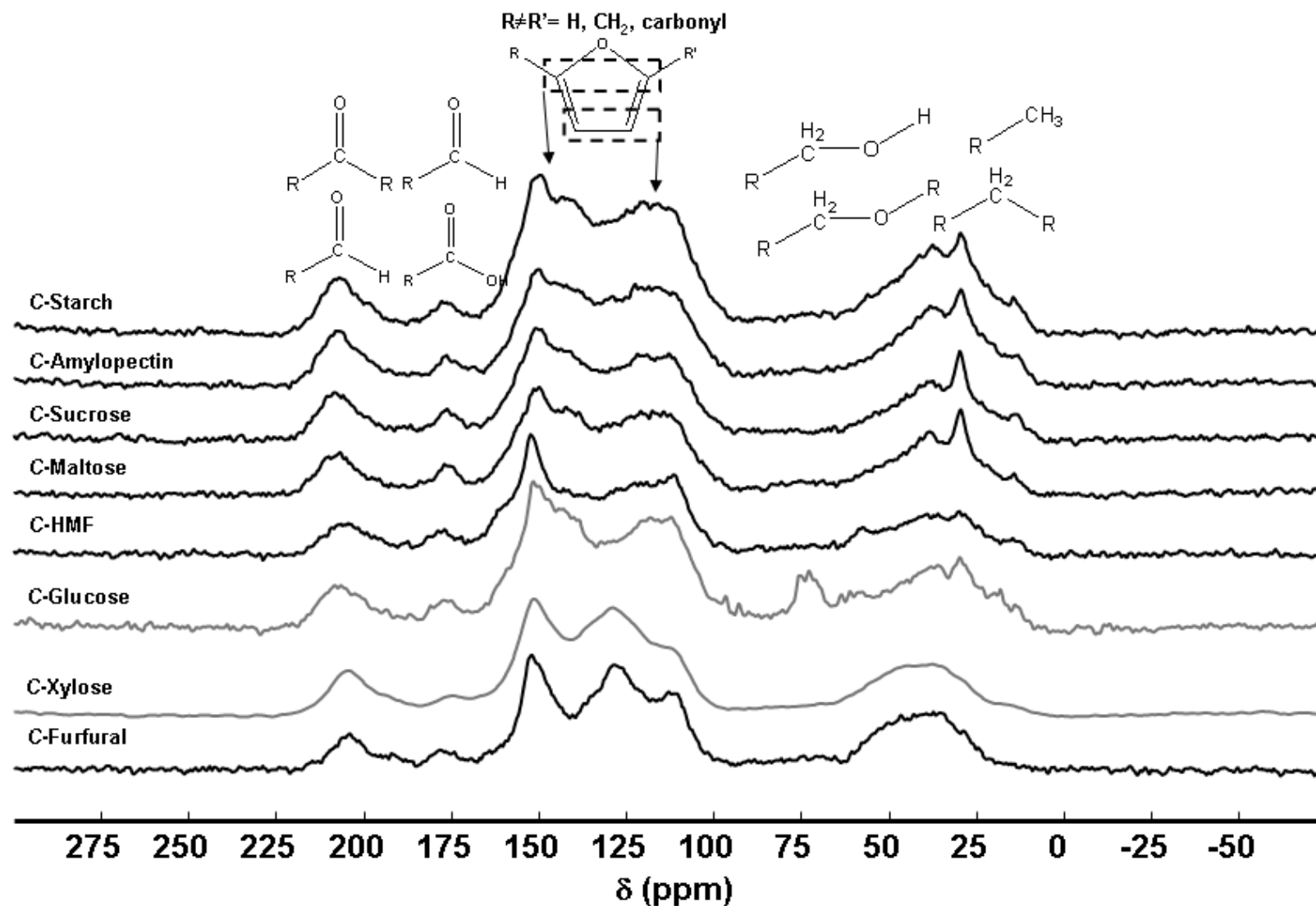
Diels-Alder Reaktionen
zu Phenolen

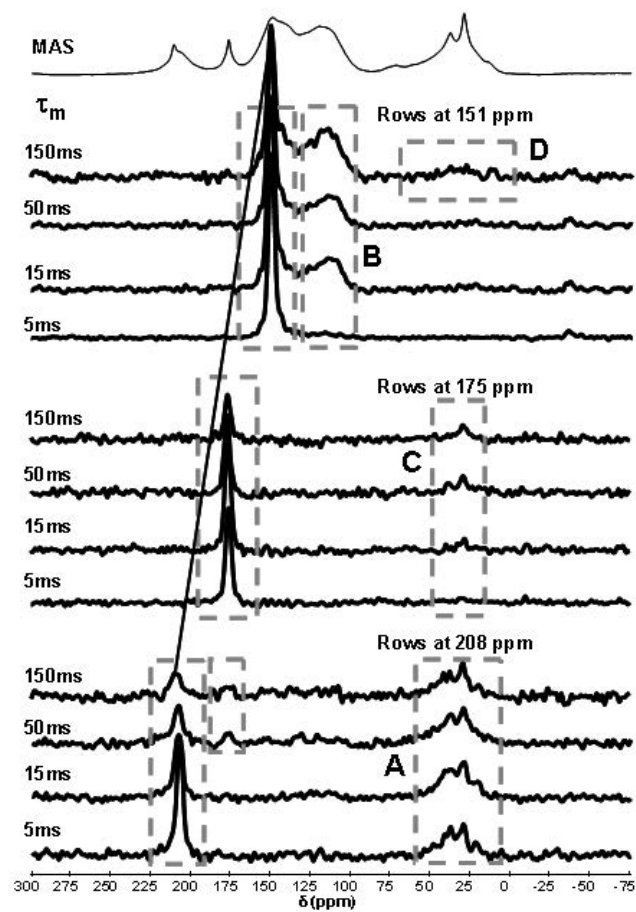
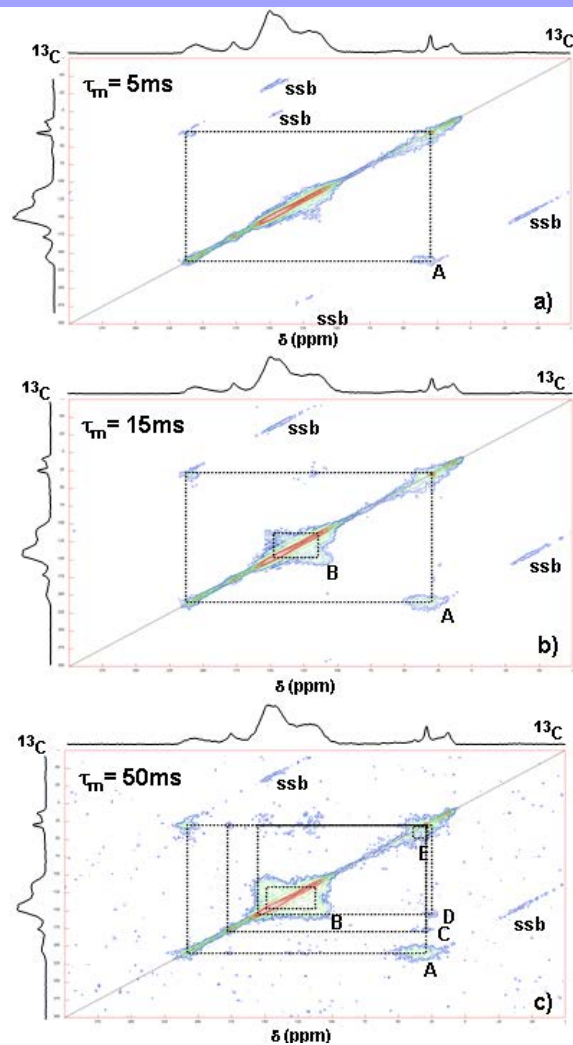
Disproportionierung/Polymerisation
zu Polyfuranen

Aldol-Kondensationen/
Carbonyl- Shift Reaktionen

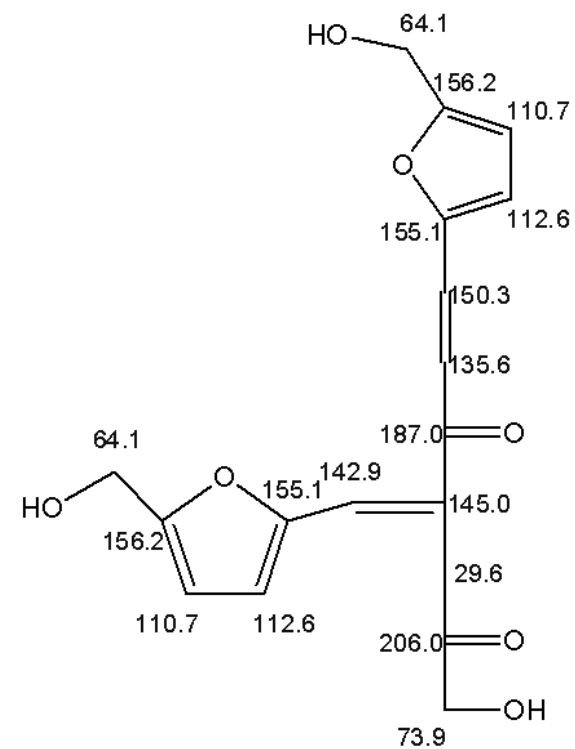
C-Fingerprints in Kohlenstoff-Festkörper-NMR

¹³C Solid-state CP-MAS NMR



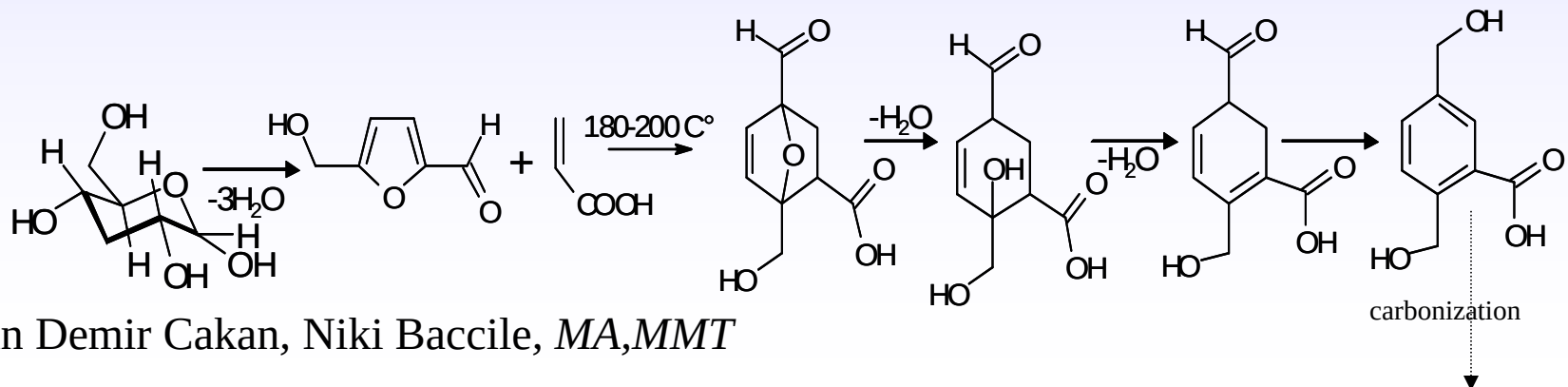
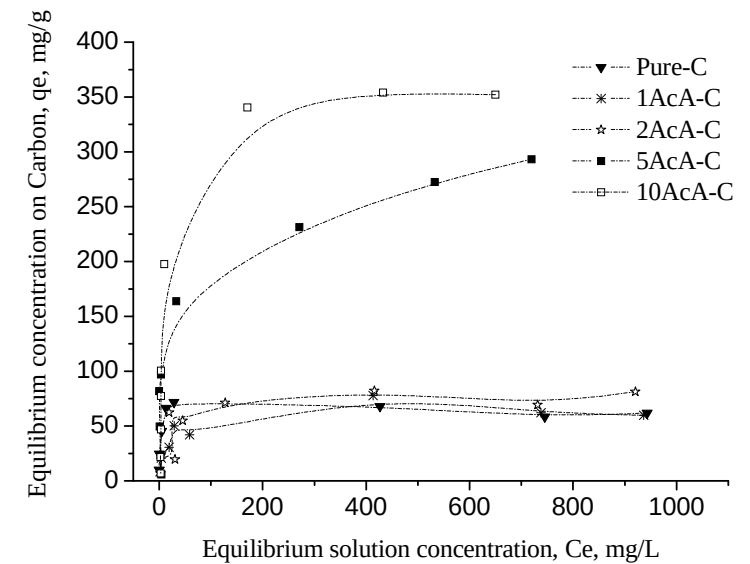
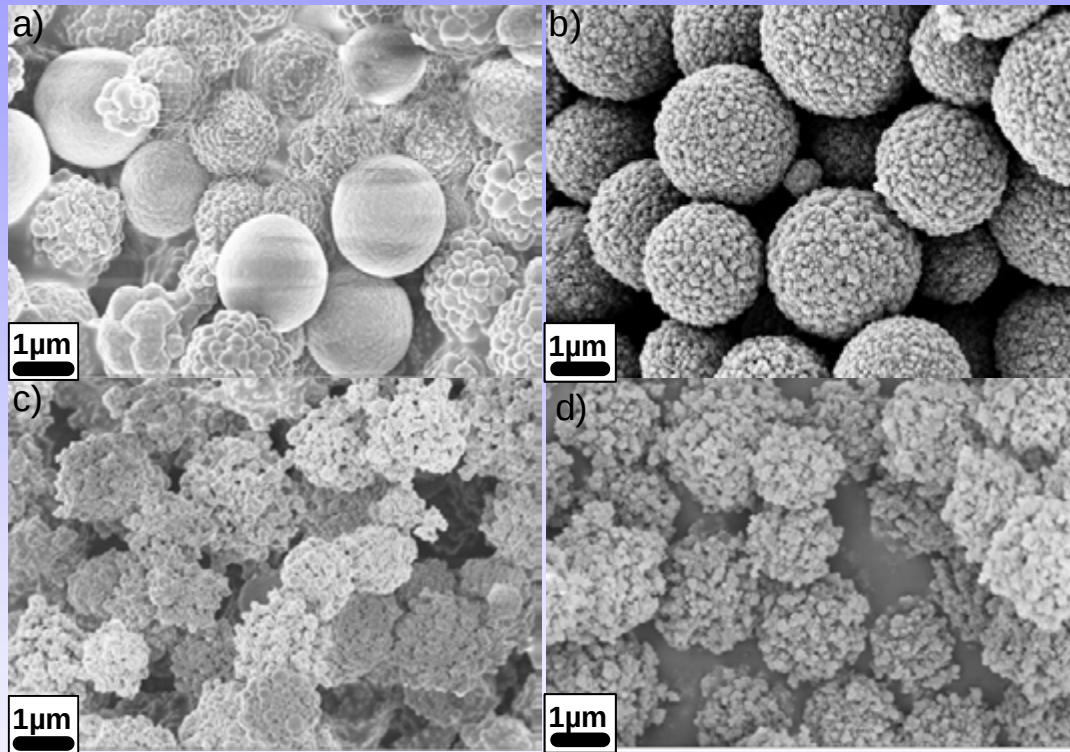


Calculated ^{13}C NMR chemical shifts of hydrothermal carbon building unit

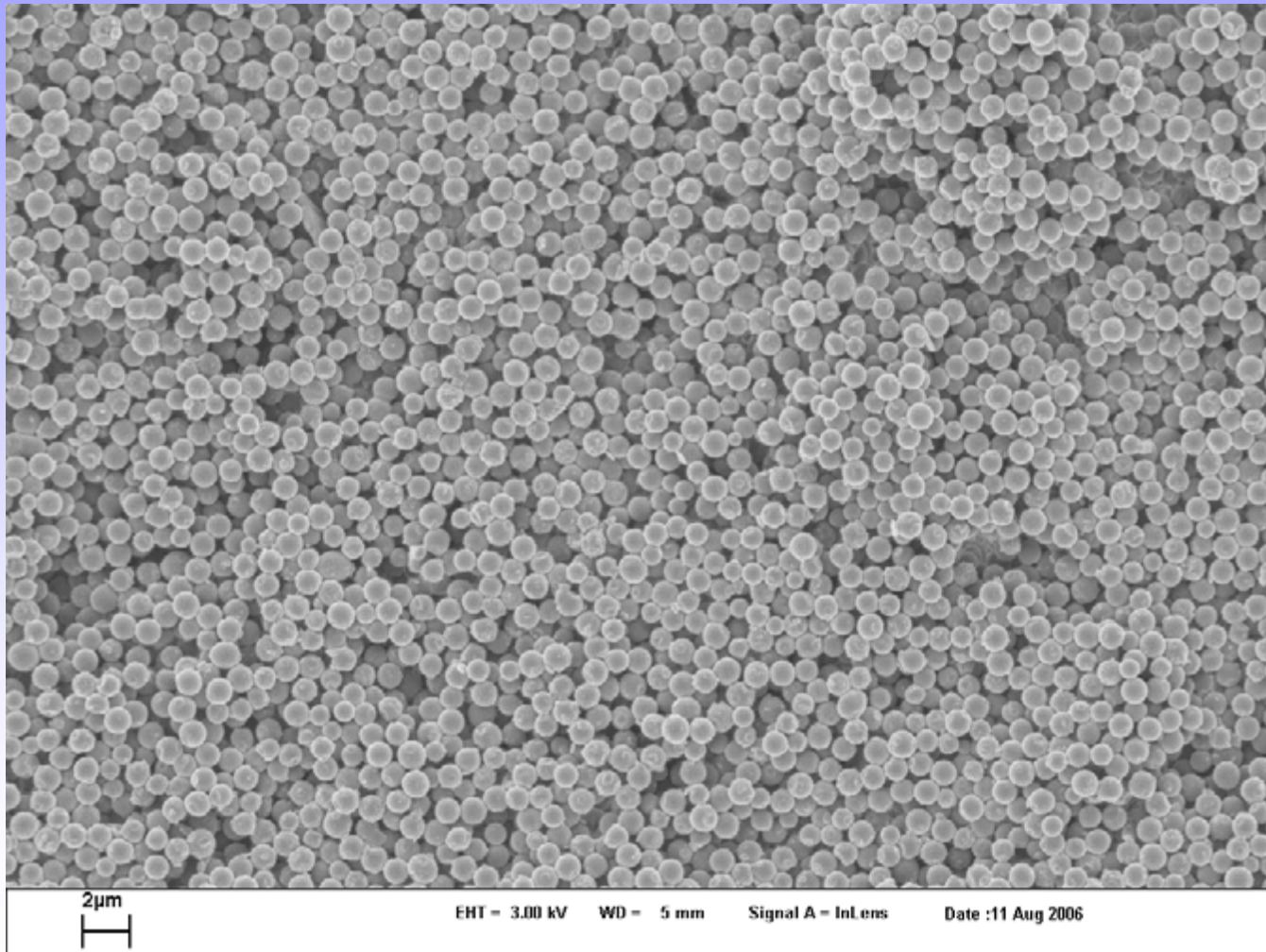


d)

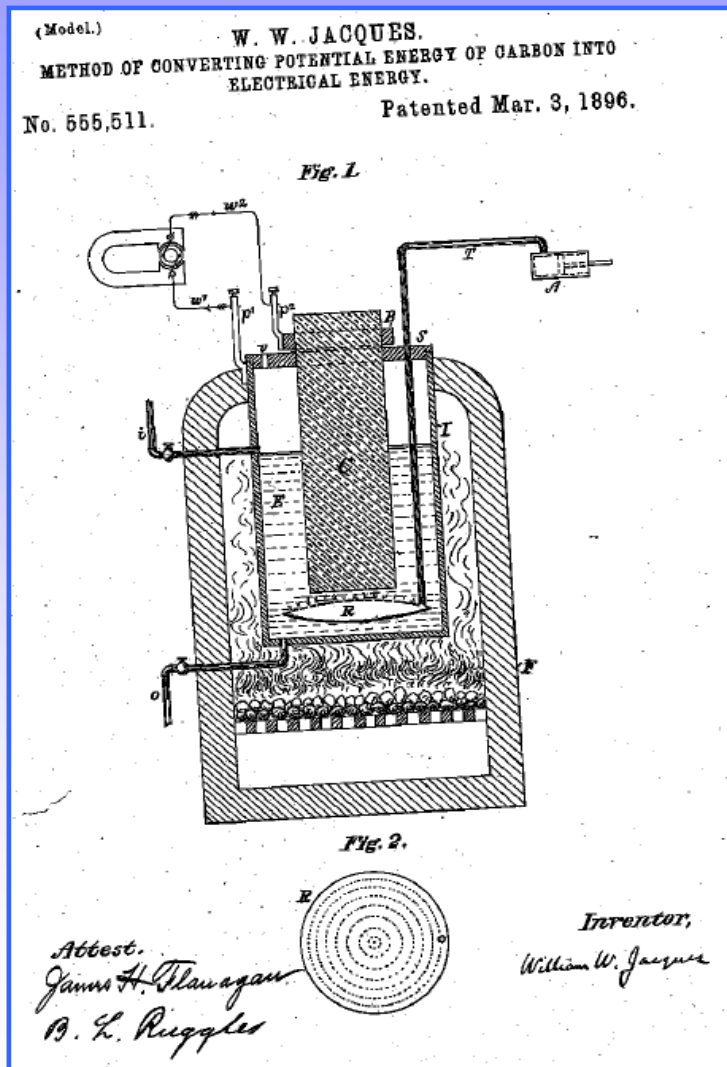
Die Art des Kohlenstoffes : In der Hand des Chemikers.... (hier: Chimären-Technologie)



Kohlenstoff als Treibstoff: mehr als nur Kaminfeuer oder Kohleheizkraftwerk



Das Konzept einer Kohlenstoff- Brennstoffzelle



- Idea dates back to the late 19th century

→ W.W. Jacques – 1896

Various approaches, e.g.:

- Molten hydroxide electrolytes

Zesevic et al., Carbon 2004, 42, 1983

- Molten carbonate electrolytes

Vutetakis et al., J. Electrochem. Soc. 1987, 134, 3027

Cherepy et al., J. Electrochem. Soc. 2005, 152, A80

Peelen et al., J. Appl. Electrochem. 2000, 30, 1389

- Solid oxide approach

Horita et al., J. Electrochem. Soc. 1995, 142, 2621

Indirekte Carbon Brennstoffzelle (ICFC)

NEW CONCEPT:

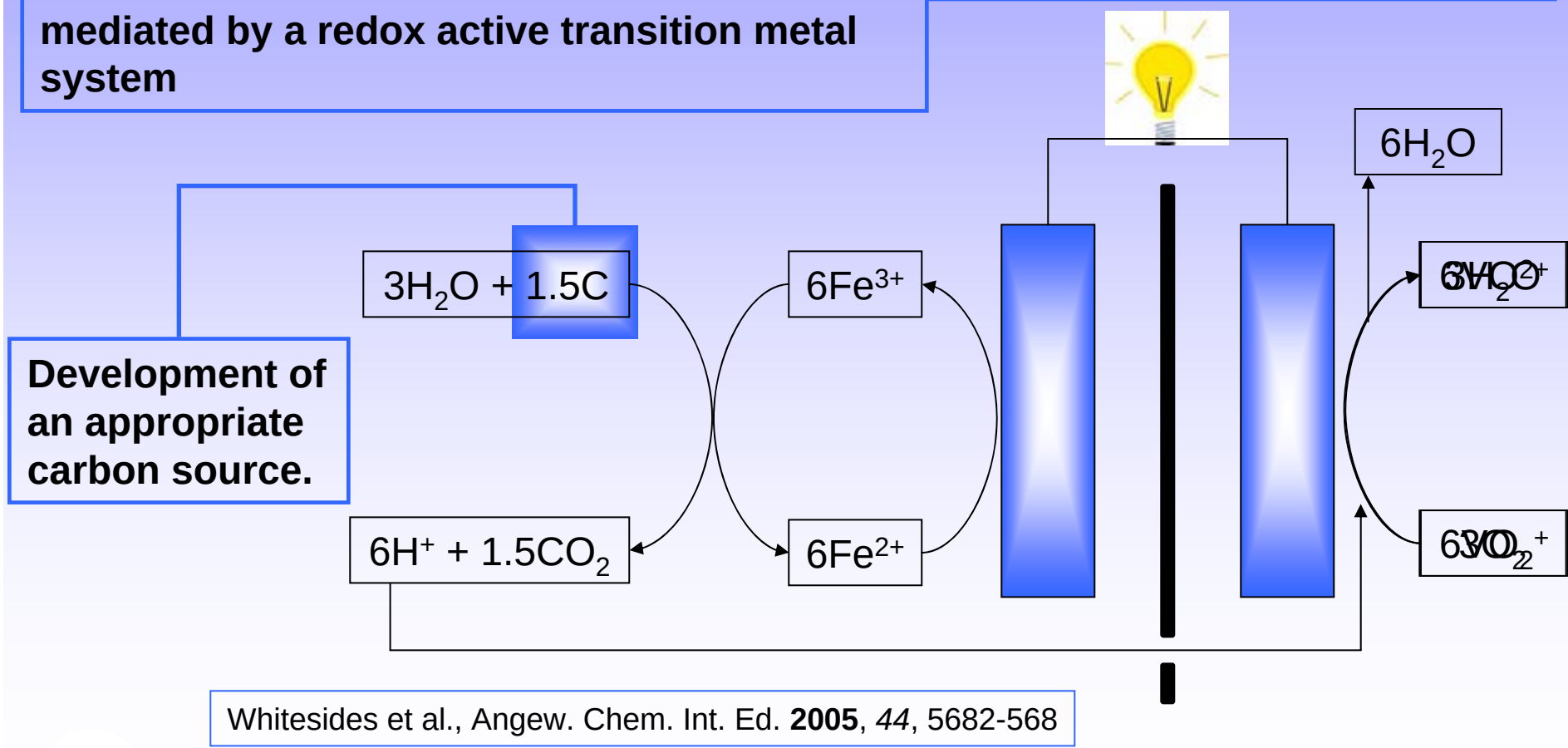
100°C

HIGH ACTIVATION BARRIER

SECONDARY REDOX SYSTEM

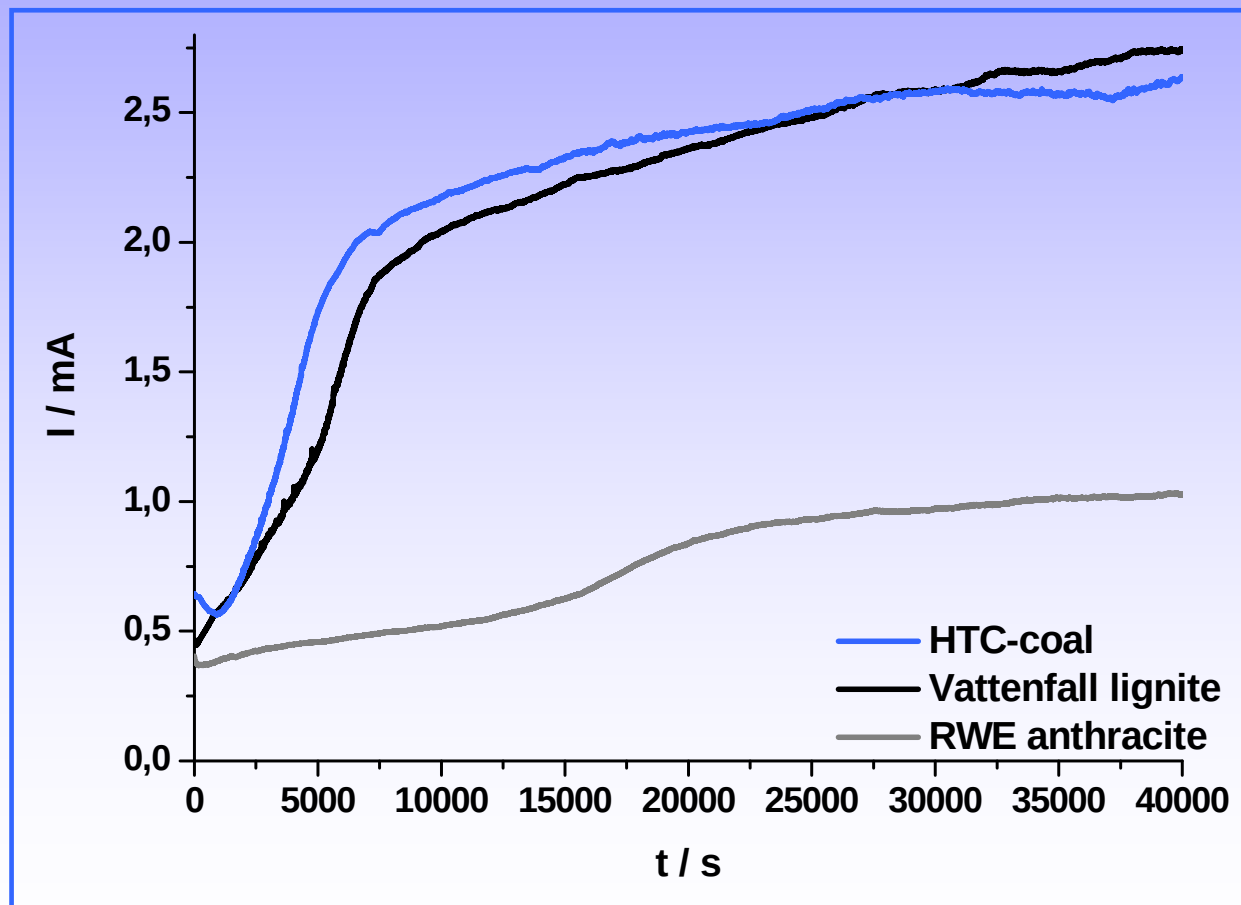
the oxidation of the carbon source is mediated by a redox active transition metal system

→ Temperatures of 600 °C – 1000 °C required in direct cells



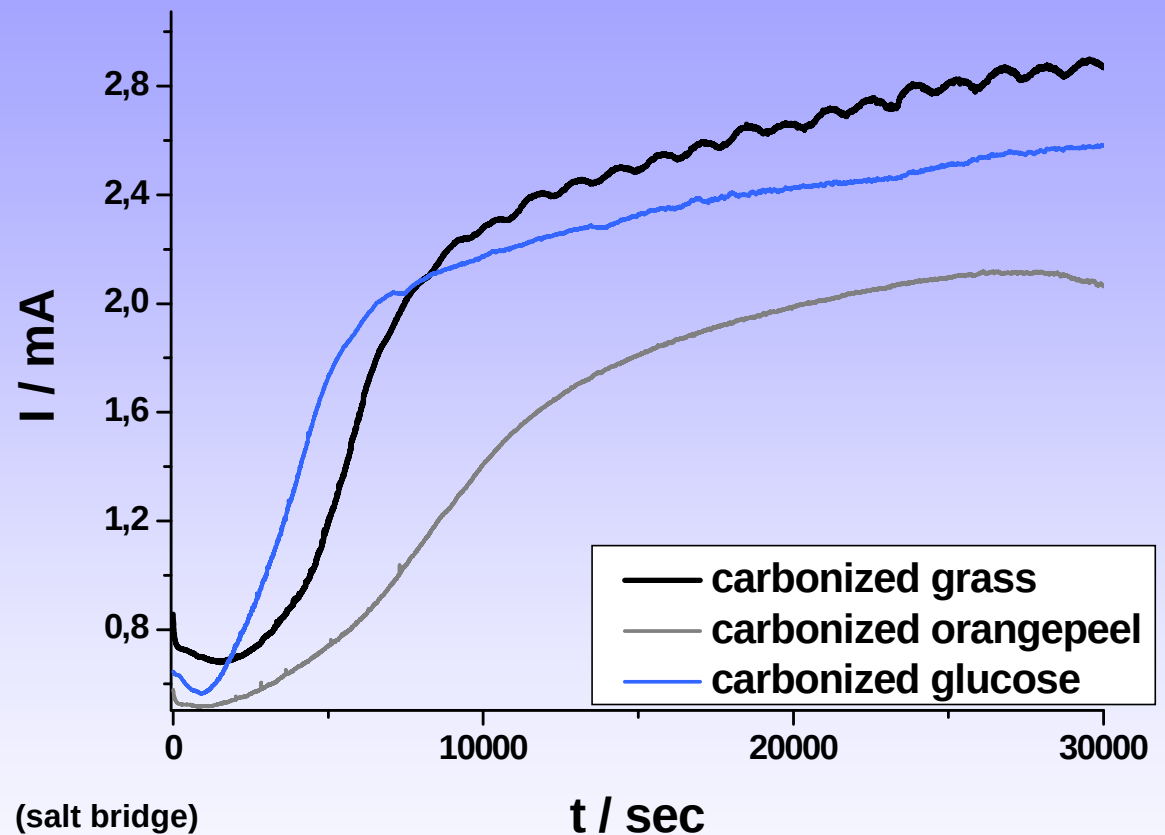
Messungen an Laborzellen

Dauerhafte Stromerzeugung (Salzbrücke)

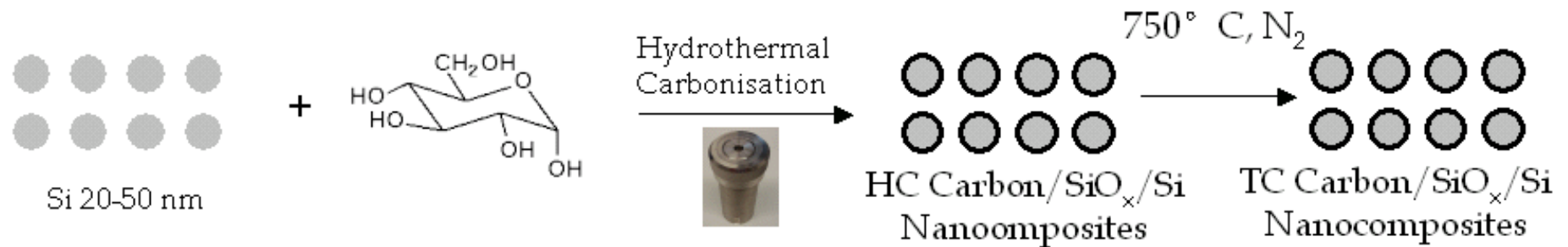


Null-Emissions Strom aus Biomasse

- Increase of current occurs also for biomass-derived coal
 - Results are clearly comparable to the ideal model system glucose
- 
- Promising concept for the use of biomass as energy source!



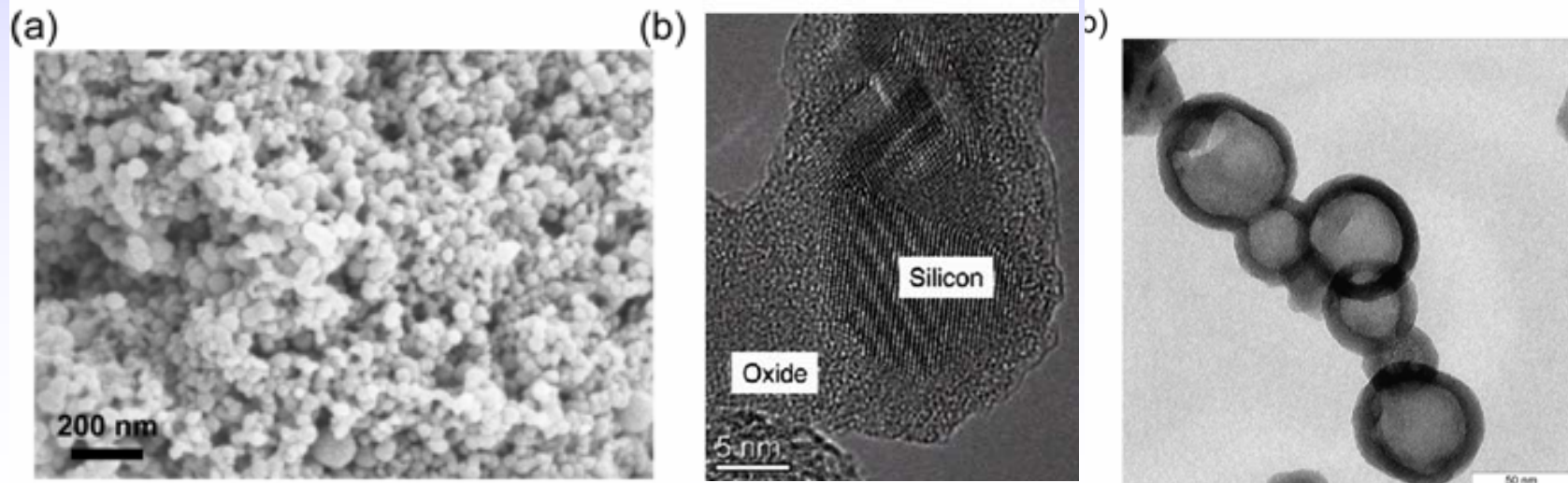
Ein „nachhaltiger“ HTC Prozeß für Batterie-Materialien



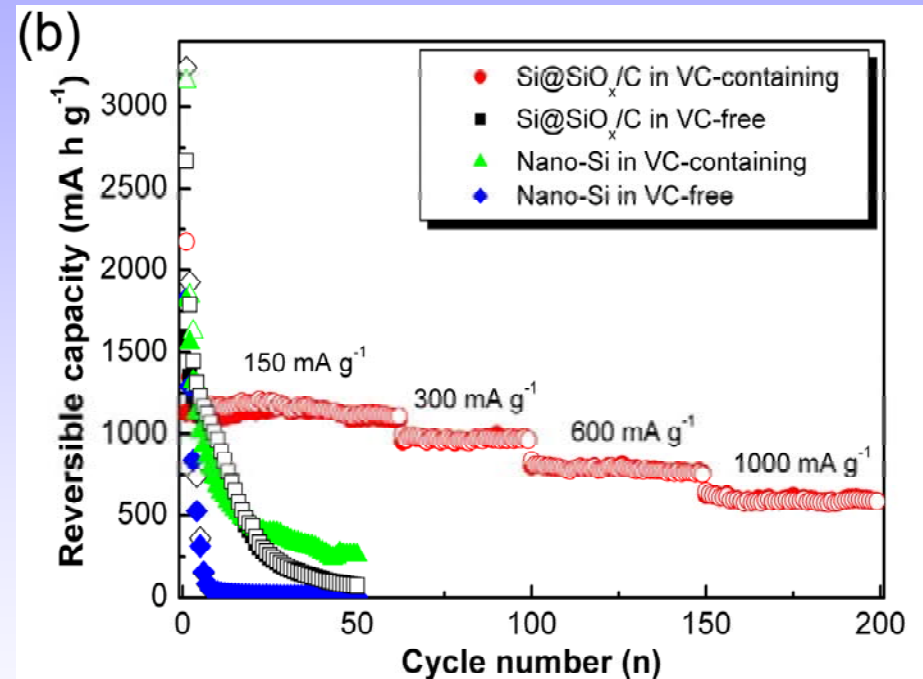
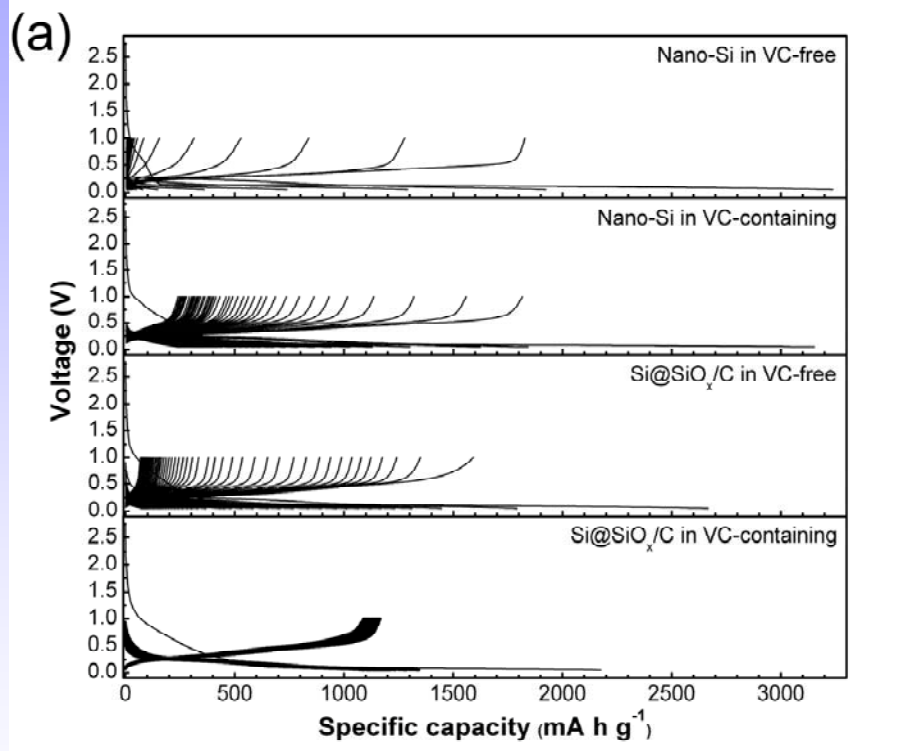
1g Si + 0.5g glucose in 10mL H₂O@200° C, 12h → 43%C → 21%C

Maria M. Titirici

Rezan Demir Cakan



Batterie Leistung ..



6 mal jetzige Technologie,
Angewandte Chemie 2008

Zucker/Biomasse?

- **Zucker/Stärke ist nachhaltig, aber Nahrung..**

geschätzter Preis für C-produkte 0.5 €/kg, das ist deutlich unterhalb der Petrochemie/ Ruße

- **Geht das auch mit Abfall-Biomasse?**

→ dann: 0.05 – 0.1 €/kg

Anwendungen:

Straßenbelag, Beton, Bodenverbesserung

Was für Biomasse?

Agrarindustrielle Bioabfälle :

Zuckerrüben (5 Mt)

Rapsstroh (20 Mt),

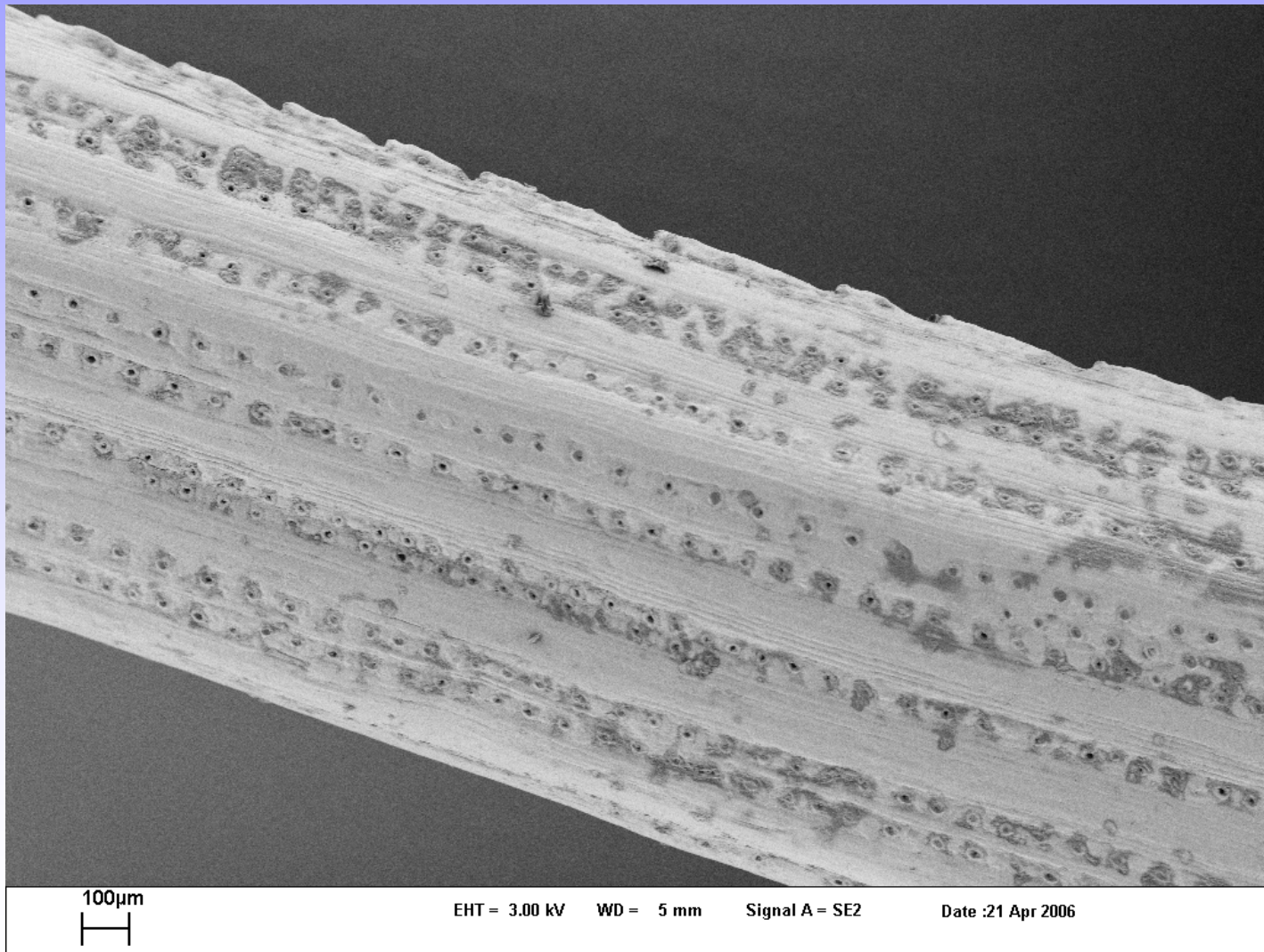
Klärschlamm, Faulschlamm (10 + 2 Mt),

Orangenschalen (2 Mt)

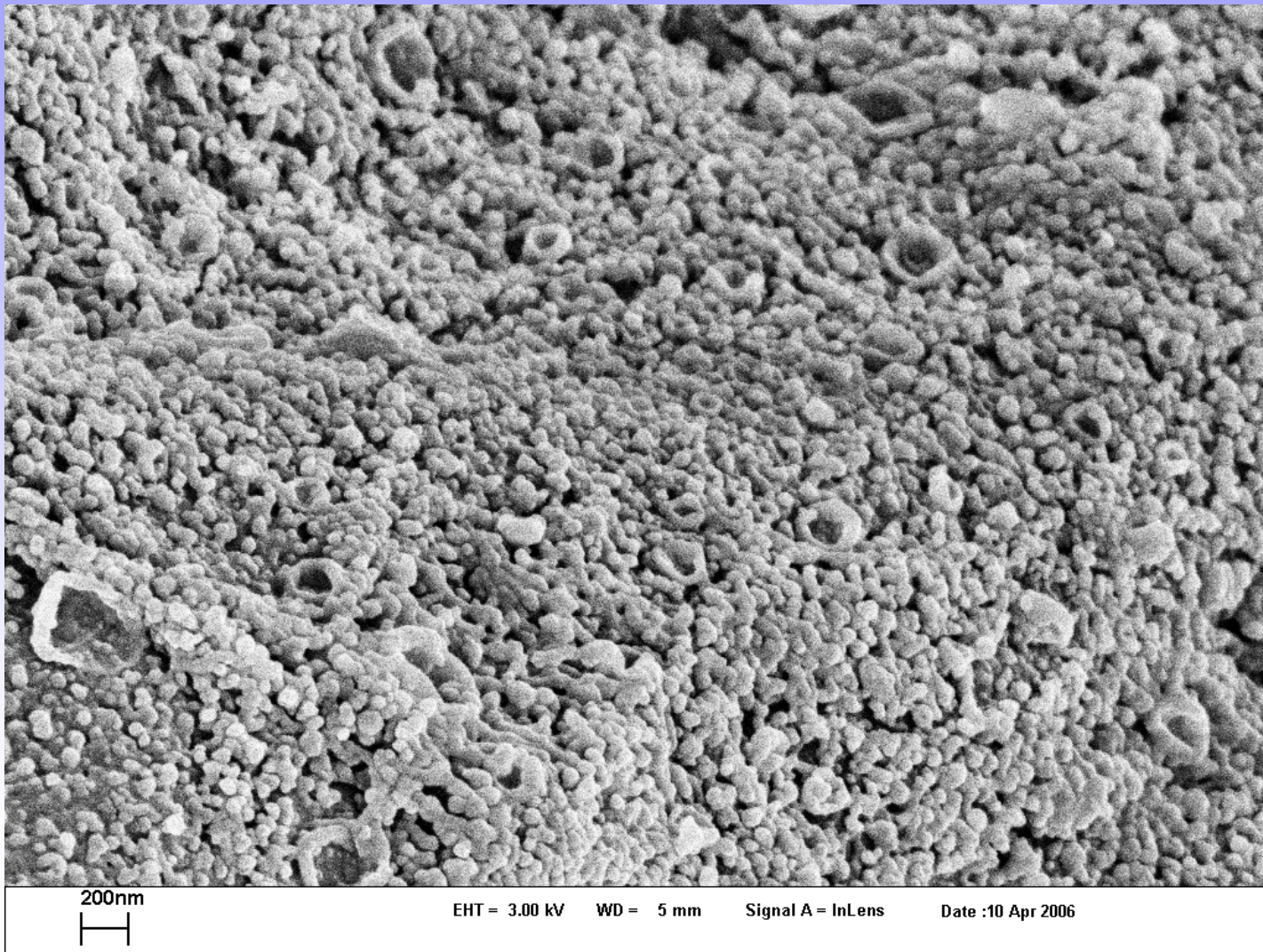
→ Kostenschätzung 50 – 100 €/Tonne

→ selbst ein Industrieland wie Deutschland kann durch seine Landwirtschaft 10 - 25 % seiner CO₂ Produktion kompensieren!!!

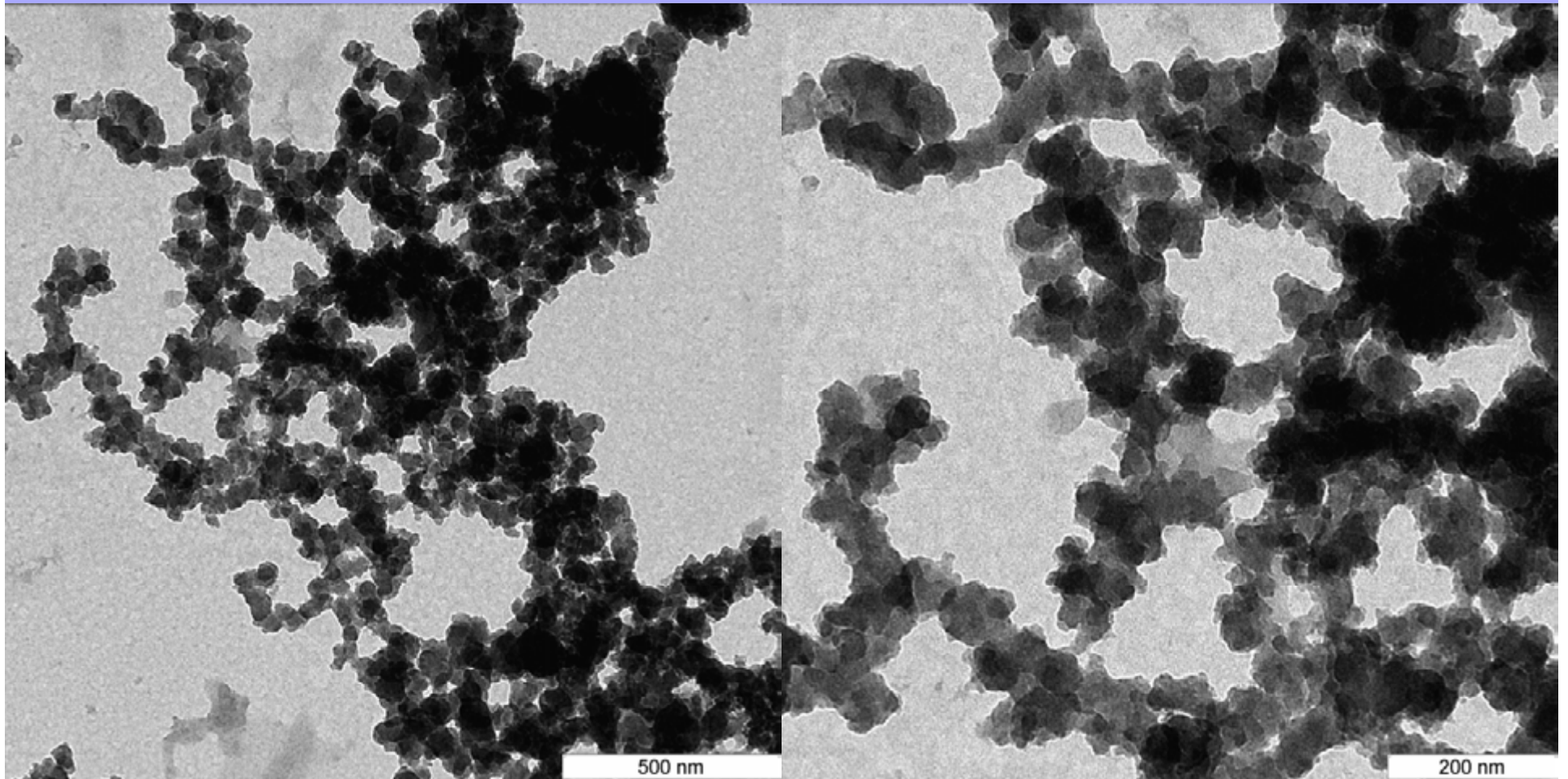
Kiefernnaedeln vor der HTC



Kiefernknadeln nach HTC

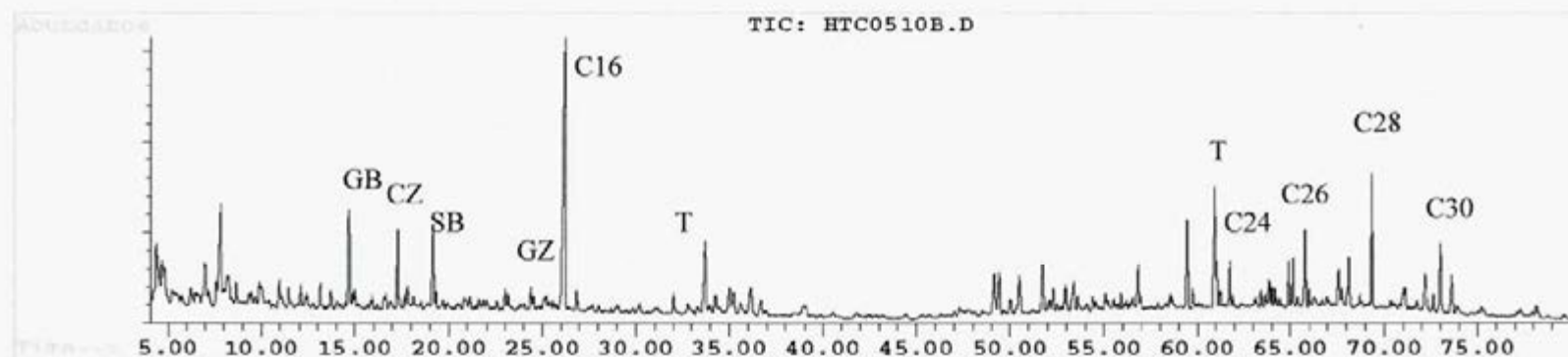
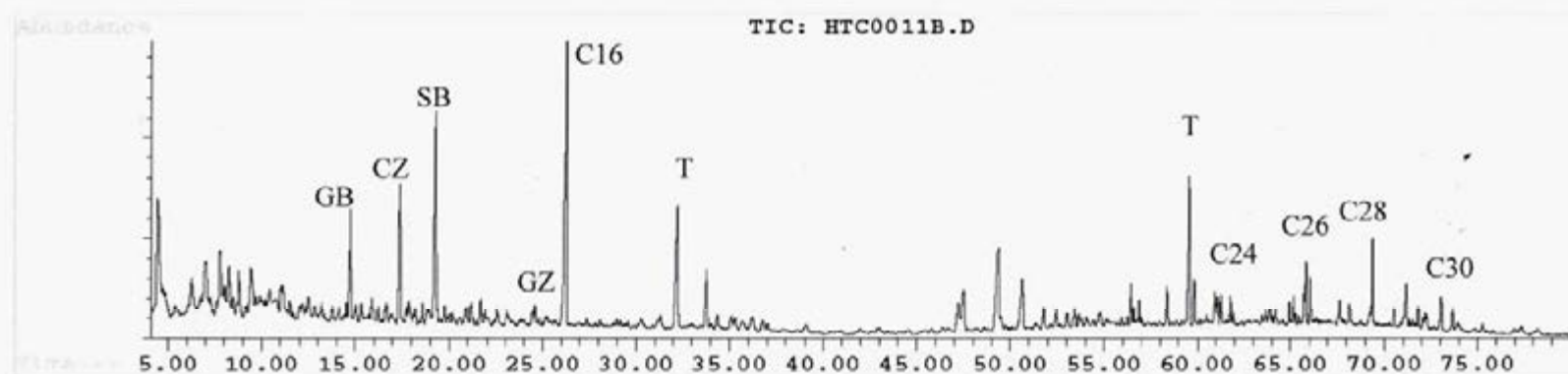


„Druckertinte“ aus dem Kompost

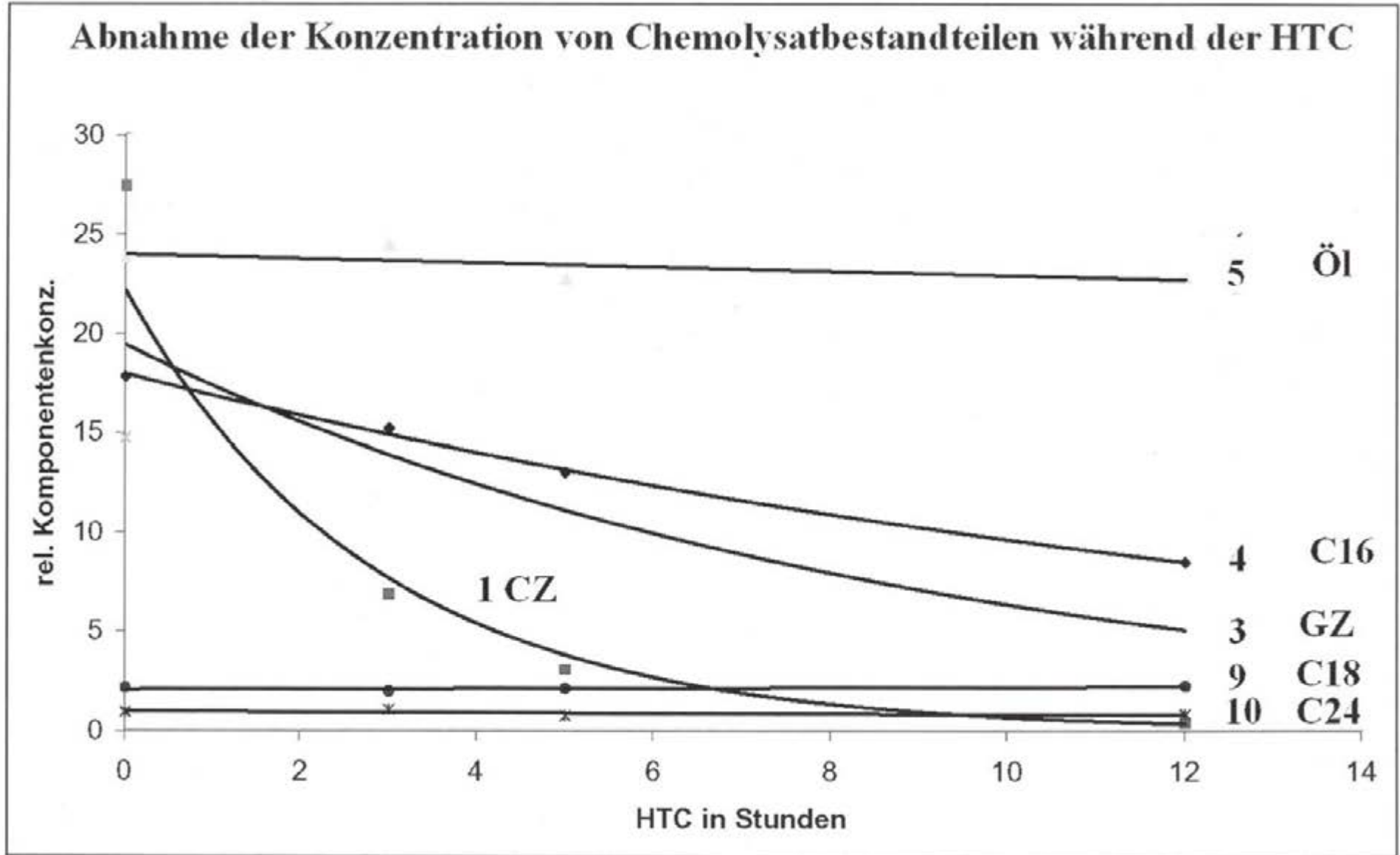


Chemolysis of Intermediates

Laubblätter getrocknet bzw. 5h carbonisiert

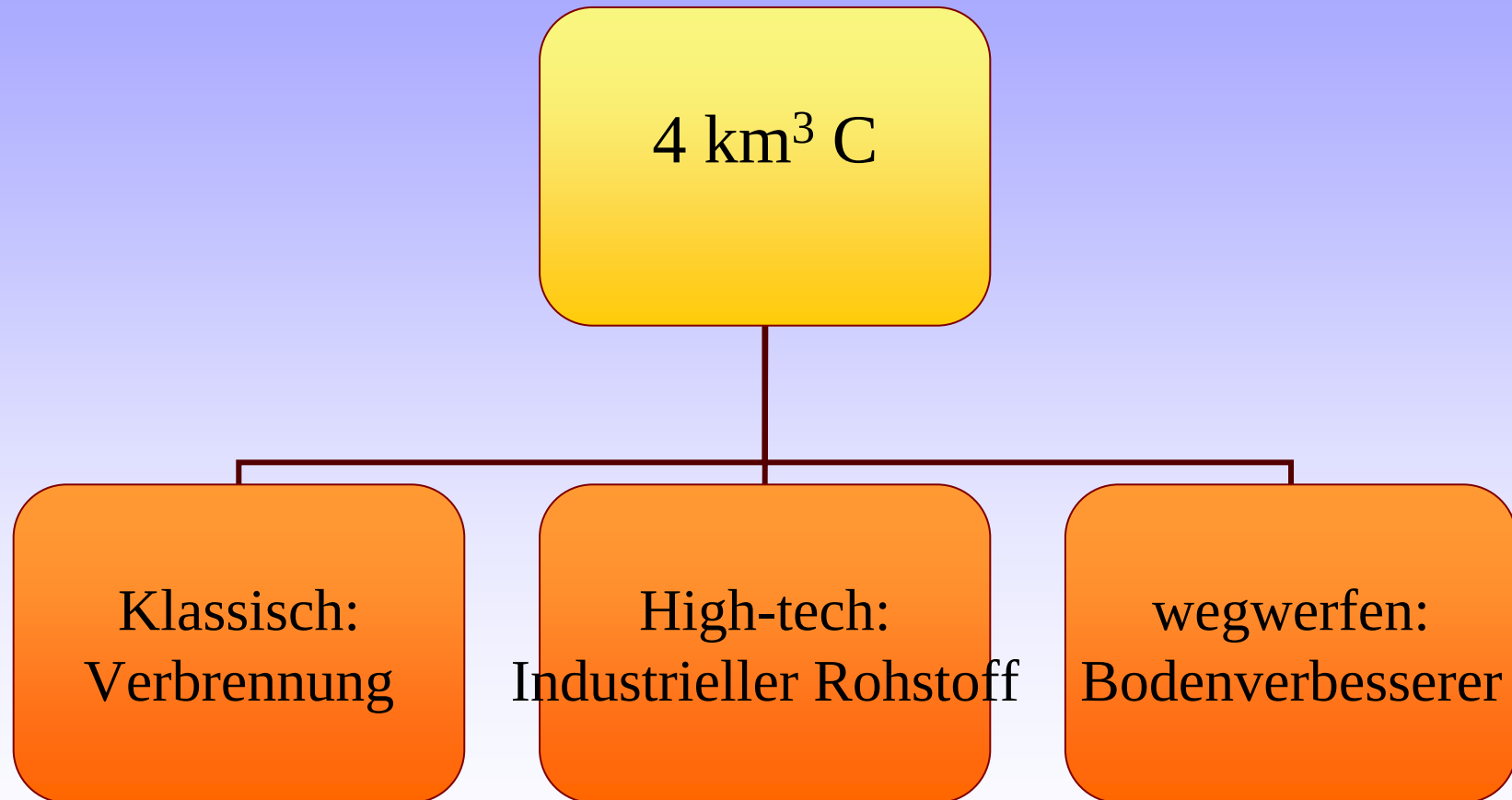


G – Guajacyl-; C – Cumaryl-; S- Syringyl-; Cxx – Fettsäuremethylester, T - Terpenderivat



with Prof. Bechmann/Uni Potsdam

Was tun mit so viel Kohlenstoff ?



Jenseits der Chemie: Was man mit so viel Kohlenstoff tun kann:

→ wegwerfen!! (und so eine Kohlenstoff-Senke erzeugen)

“terra preta dos indios” erzeugt Fruchtbarkeit
(e.g.: Bruno Glaser, Johannes Lehmann)

- Wert der CO₂-Entsorgung: 20 -70 \$ /t (Intergov. Panel of Climate Change), im Moment 20 \$/ t europäischen CO₂-Börse

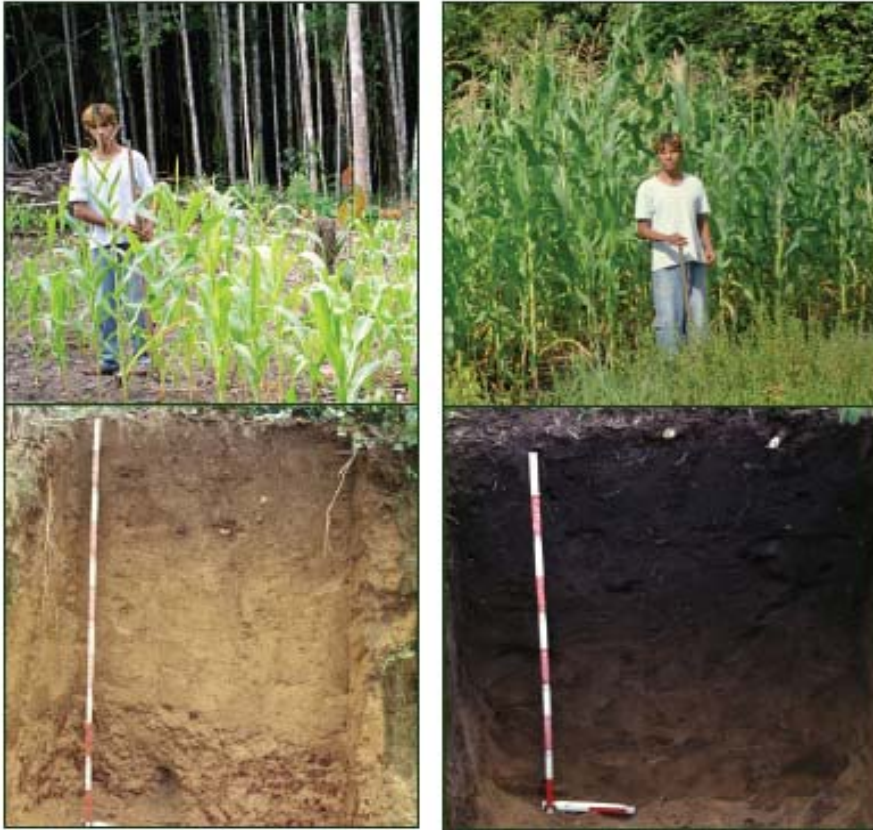
→ 70 \$/t Carbon



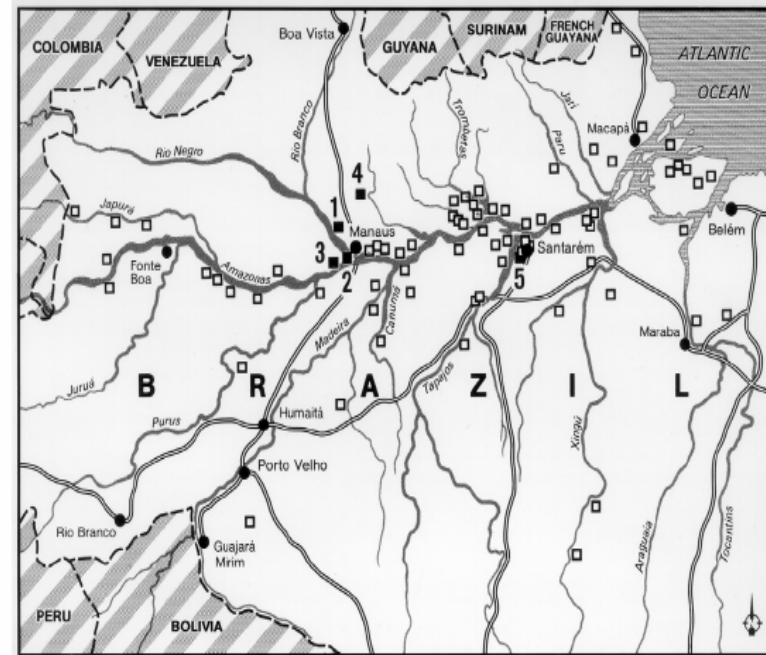
Terra Preta:

- 2000 – 3000 Jahre alt
- ca. 10 % von Amazonien
- 16. Jhd. Millionen Menschen, heute 350.000
- bis 20 m mächtig, z. T. Hügel
- auch ohne Düngung fruchtbar
- mehrfacher Ertrag
- Zusammensetzung:
Holzkohle,
Algen,
Abfällen/Asche,
Exkrementen,
Tonscherben ...

„Terra Preta“in Bildern



Biochar and Terra Preta Soils



- Mosaikartig
- 0,1 - 350 ha
- Mittel 20 ha
- Terra Firme
- Bolivien
- Peru
- Südafrika

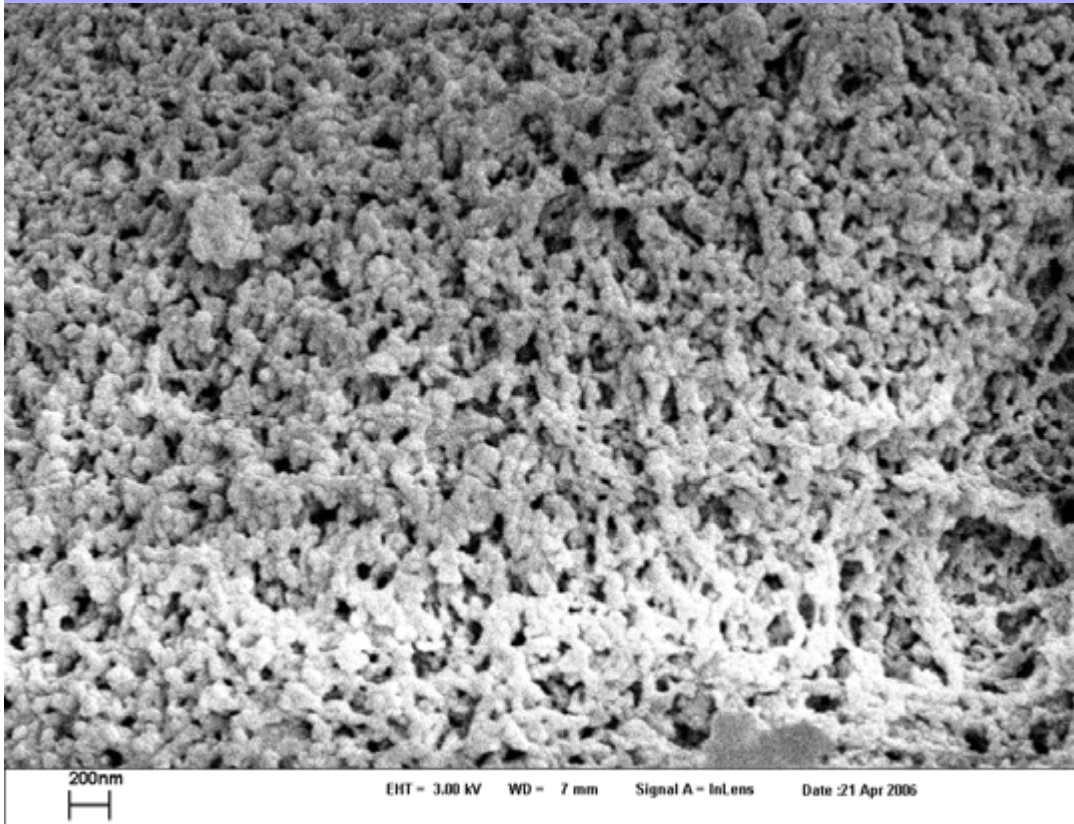
[www. biochar-international.org](http://www.biochar-international.org)

„klassisches“ reaction engineering

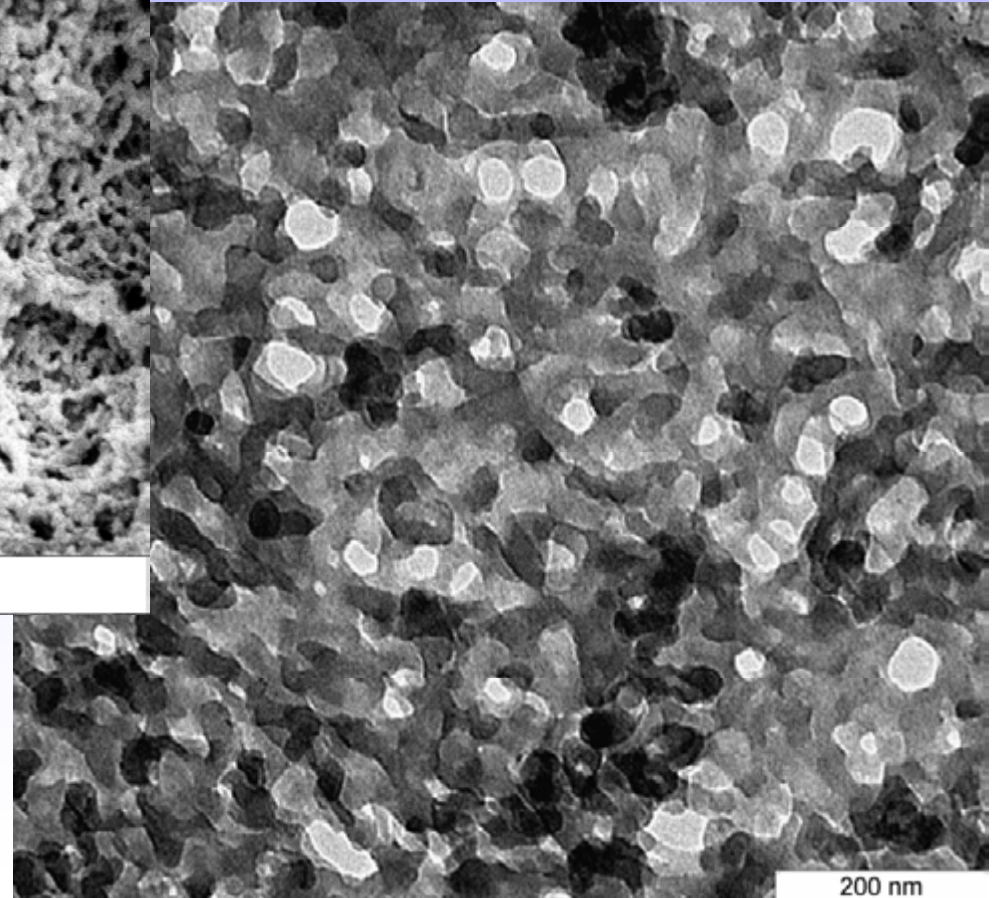


Bilder: Dank an Dr. Heiko Pieplow

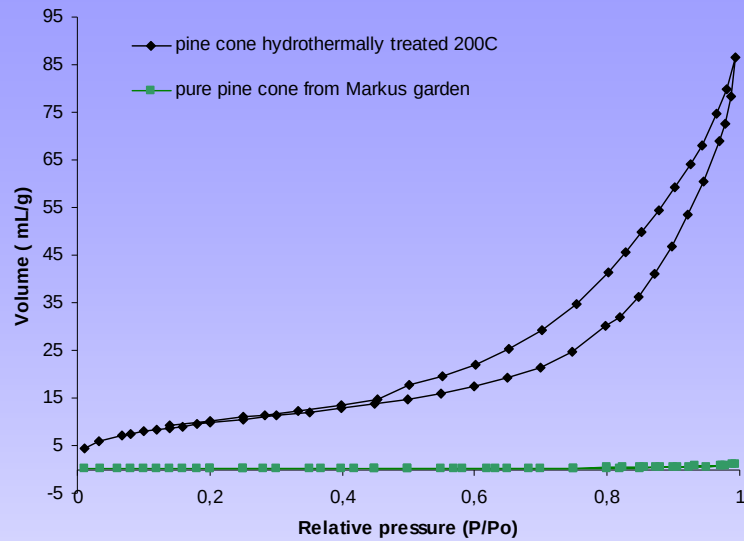
Herstellung von „Kohlenstoff - Schwämmchen“



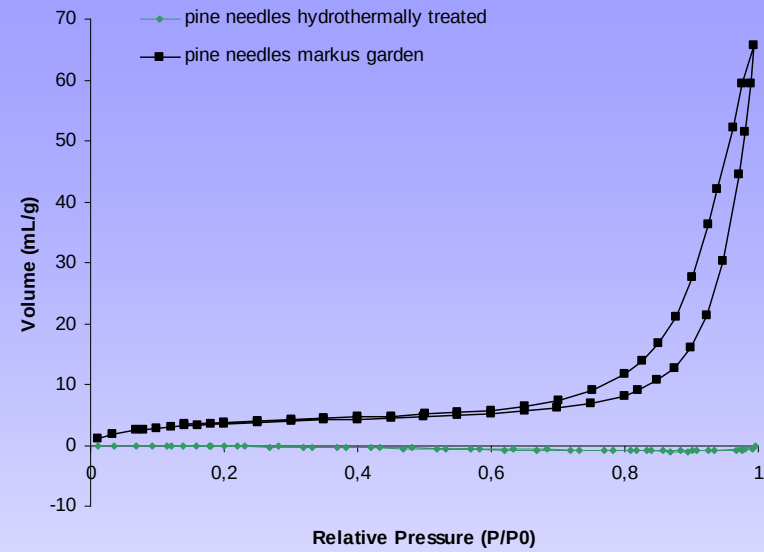
Ganz klein: keine Erinnerung an
die Bio-Textur



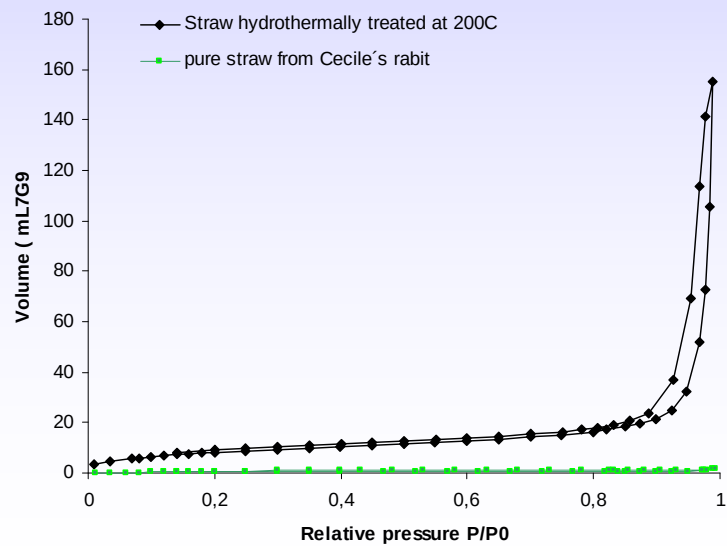
Pine Cone



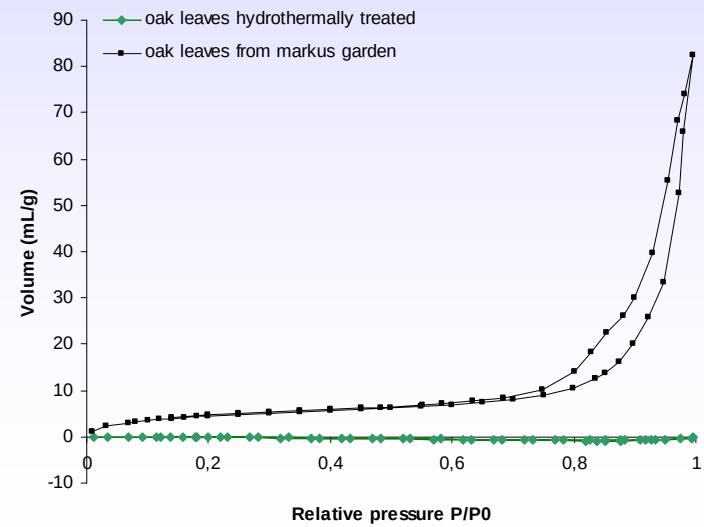
Pine Needles



Straw



Oak tree leaves



Eine „mutige“ Vision:

- (Hydrothermale) Karbonisierung und „Terra Preta“ als ein aktives Element des CO₂-Zyklus
- Fruchtbarkeit und „biologischer Mehrwert“
- Daneben: Carbon materials und Treibstoffe
- 2 Millionen Maschinen in einer dezentralen Weise
(5000 T Humus/year, 1 /10 km²)
- Wohl neben Kläranlagen und Reststoffhöfen
- Klima Management anstelle von Klima-Verbrauch

Biomasse- Verkohlung



www.biochar-international.org

Carbon Solutions
/Kleinmachnow



www.enertech.com



Zusammenfassung

Hydrothermale Carbonisierung

- gut für Abfall Biomasse
- Kohlenstoff Nanostrukturen mit interessanter Oberflächenfunktionalität
- Chemie noch viel Potential...
- einfache und preiswerte “Verdichtungstechnologie”, mit der sich zumindest große Teile des CO₂ - Klimaproblems behandeln lassen
- inhärent dezentrale Technologie, gut für Landwirte und Gemeinden, und... Schüler !!!!

Für die Zukunft: man darf ruhig
„Negativ“ denken!

Danksagung:



Dr. Maria Magdalene Titirici

- Dr. Philipp Adelhelm, Niki
Bacille, Rezan Demir Cakan,
Li Zhao

Dem ENERCHEM Projekt der MPG und den vielen externen
Kooperationen