Schriftenreihe des Fachgebiets
Konversionstechnologien nachwachsender Rohstoffe

Hrsg. Prof. Dr. Andrea Kruse

DISSERTATION

Sustainable Conversion of Biomass to Nitrogen-Functionalized Carbon Materials via the Hydrothermal Carbonization with the Potential of Nitrogen Recovery

Muhammad-Jamal Alhnidi

Band 6

Konversions Technologien

UNIVERSITÄT HOHENHEIM

Sustainable Conversion of Biomass to Nitrogen-Functionalized Carbon Materials via the Hydrothermal Carbonization with the Potential of Nitrogen Recovery

Dissertation to obtain the doctoral degree of Agricultural Sciences (Dr. sc. agr.)

Faculty of Agricultural Sciences

University of Hohenheim

Institute of Agricultural Engineering

Department Conversion Technologies of Biobased Resources

submitted by

M.Sc. Muhammad-Jamal Alhnidi

from *Deirezor, Syria*

2021

Schriftenreihe des Fachgebiets Konversionstechnologien nachwachsender Rohstoffe

Band 6

Muhammad-Jamal Alhnidi

Sustainable Conversion of Biomass to Nitrogen-Functionalized Carbon Materials via the Hydrothermal Carbonization with the Potential of Nitrogen Recovery

D 100 (Diss. Universität Hohenheim)

Shaker Verlag
Düren 2021

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek
The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at http://dnb.d-nb.de.

Zugl.: Hohenheim, Univ., Diss., 2021

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8363-7
ISSN 2512-0042

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9
Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

To my mother …. Rima Alkilarjy ريمة الكيلارجي

Declaration in lieu of an oath on independent work

The dissertation submitted on the topic:

"Sustainable Conversion of Biomass to Nitrogen-Functionalized Carbon Materials via the Hydrothermal Carbonization with the Potential of Nitrogen Recovery"

is work done independently by me.

I only used the sources and aids listed and did not make use of any impermissible assistance from third parties. In particular, I marked all content taken word-for-word or paraphrased from other works.

I did not use the assistance of a commercial doctoral placement or advising agency.

I am aware of the importance of the declaration in lieu of oath and the criminal consequences of false or incomplete declarations in lieu of oath.

I confirm that the declaration above is correct. I declare in lieu of oath that I have declared only the truth to the best of my knowledge and have not omitted anything.

Stuttgart, 24.03.2021

Place and date

Signature Muhammad-Jamal Alhnidi

Acknowledgements

I would like to express my most sincere gratitude to my research supervisor Prof. Dr. Andrea Kruse for giving me this wonderful opportunity to work in her research group. Thank you, Andrea, for believing in me, for your patience and continuous encouragement, your insightful guidance, and your unlimited support. I would like to extend my gratitude to my second supervisor Prof. Dr. Nicolaus Dahmen for his support, constructive feedback, and for offering me the opportunity to conduct part of my research at the Institute of Catalysis Research and Development (IKFT).

I would like to express my profound appreciation to the DAAD (German Academic Exchange Service) for awarding me a doctoral scholarship under the program leadership for Syria. A special thank you to my scholarship coordinator Ms. Birgit Klaes for her patience and support.

Special thanks to all my colleagues at Fg. 440f, especially to Katrin Stökle, Viola Hoffmann, Zebin Cao, Lin Du, Jan Straten, and Joshua Ajikashile for the excellent cooperation and the supportive and joyful working atmosphere.

I would like to thank my colleagues in IKFT Yujie Fan and Bingfeng Guo for their appreciated support and insightful discussions. A big thank you to Dr. Michael Zimmermann, Birgit Rolli, Sonja Habicht, Hermann Köhler, and Armin Lautenbach for their support in all relevant analytics.

I would like to thank my parents, my brothers, and my friends for their constant support and encouragement. Without them, this work would not have been possible.

Since I arrived to Hohenheim, it wasn't just the first practical step toward realizing my ambition, but rather a tipping point to my life course, and still a very enriching experience. I would like to express my sincere appreciation to everyone who has helped and supported me during this beautiful journey.

Abstract

Combating climate change and reducing greenhouse gas emissions are the main aims of the Paris Agreement. Responding to the accelerated global demand for food, animal feed, and energy following a sustainable strategy is a real challenge. The concept of considering biowaste as a valuable material is known and applied wildly e.g. in Biogas or Biofuel production. However, sustainability requires persistent optimization of the available conversion strategies and continuous search for novel technologies for a better valorization of biowaste. Hydrothermal carbonization (HTC) is a promising technology to convert biomass to functionalized carbon materials. However, the achievement of sustainable conversion of N-rich biowaste via HTC is unattainable without influencing the N profile in its products; the hydrochar (HC) or the process water (PW).

This dissertation aimed to improve the understanding of the reactions of N-containing compounds during HTC, the synthesis of target-oriented N-hydrochar (N-HC), and the potential of N recovery in HTC. To achieve this aim, model compounds (Fructose and glucose) and biomass (spent coffee grounds and Miscanthus) were used as the C precursor in HTC. Amino acids (alanine, asparagine), urea, ammonium chloride, sodium nitrate, and sodium nitrite were used as N-containing compounds in HTC.

The results of this work showed that recovery of N to the HC during HTC mainly depends on the composition of the feedstock before HTC. Inorganic-N is recovered to the HC via sorption, except for NHN_4-N which can be also chemically incorporated into the structure of the HC. Moreover, the availability of the carbon network in the HC is a key factor for N recovery to the HC.

It transpires that N-containing compounds have a significant influence on the formation of HC via the solved-intermediates pathway during HTC. The pH value of the reaction environment during HTC can guide the Maillard reaction (MR) toward the formation of N-HC or oil-like materials. N-containing compounds showed a notable influence on the morphology and composition of N-HC, this influence included the formation of heterocyclic N in the HC, reducing the O content on the surface of HC, and affecting the formation of spherical HC.

The results exhibited a promising performance of HTC for the synthesis of N-enriched carbon materials (NCM) as electrode materials in electrochemical double-layer capacitors (EDLCs). HTC enabled the incorporation of N to the bulk of the NCM and improved the overall capacitance of the produced NCM.

The outcome of this dissertation helps to support further research toward a sustainable conversion of biomass to a target-oriented N-HC for previously identified applications.

Zusammenfassung

Die Bewältigung des Klimawandels und die Verminderung der Treibhausgasemissionen sind die Hauptziele des Pariser Abkommens. Es ist eine Herausforderung, die gestiegene globale Nachfrage nach Lebensmitteln, Tierfutter und Energie mit einer nachhaltigen Strategie entgegenzuwirken. Das Konzept, Bioabfälle als Wertschöpfungsprodukt zu betrachten, ist bekannt und wird z.B. in der Biogas- oder Biokraftstoffproduktion in großem Ausmaß angewendet. Nachhaltigkeit erfordert jedoch eine ständige Optimierung der verfügbaren Konversionsstrategien und eine kontinuierliche Suche nach neuen Technologien für eine bessere Verwertung von Bioabfällen. Die hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist eine vielversprechende Technologie zur Umwandlung von Biomasse in funktionalisierte Kohlenstoffmaterialien. Eine nachhaltige Umwandlung von N-reichem Bioabfall mittels HTC ist allerdings nur durch Beeinflussung des N-Profils in den Produkten, d.h. der Hydrokohle (HC) oder dem Prozesswasser (PW) möglich.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Verständnis für die Reaktionen N-haltiger Verbindungen während der HTC, die Synthese zielgerichteter N-Hydrokohle (N-HC) und das Potential der N-Rückgewinnung in der HTC zu verbessern. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Modellverbindungen (Fructose und Glucose) und Biomasse (Kaffeesatz und Miscanthus) als C-Vorläufermaterialien in der HTC verwendet. Aminosäuren (Alanin, Asparagin), Harnstoff, Ammoniumchlorid, Natriumnitrat und Natriumnitrit wurden als N-haltige Verbindungen in der HTC verwendet. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Rückgewinnung von N zur HC während der HTC hauptsächlich von der Zusammensetzung der Biomasse, d.h. dem Ausgangsmaterial, vor der HTC abhängt. Anorganisches N wird über Sorption in die HC zurückgewonnen, mit Ausnahme von NHN_4-N, das auch chemisch in die Struktur der HC eingebaut werden kann. Darüber hinaus ist die Verfügbarkeit des Kohlenstoffnetzwerks in der HC ein Schlüsselfaktor für die N-Rückgewinnung in die HC.

Es stellt sich heraus, dass N-haltige Verbindungen einen bedeutenden Einfluss auf die Bildung von HC über den Weg der gelösten Zwischenprodukte während der HTC haben. Der pH-Wert der Reaktionslösung während der HTC kann die Maillard-Reaktion (MR) in Richtung der Bildung von N-HC oder ölartigen Materialien lenken. N-haltige Verbindungen weisen einen bemerkenswerten Einfluss auf die Morphologie und Zusammensetzung der N-HC auf. Dieser Einfluss beinhaltete die Bildung von heterocyclischem N im HC, die Herabsenkung des O-Gehalts auf der Oberfläche des HC, und die Beeinflussung der Bildung von sphärischem HC.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Anwendung von N-angereicherten Kohlenstoffmaterialien (NCM) als Elektrodenmaterialien in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (EDLCs)

vielversprechend erscheinen. HTC ermöglicht die Einbindung von N in die Masse des NCM und verbesserte die Gesamtkapazität des hergestellten NCM.
Das Ergebnis dieser Dissertation trägt dazu bei, die weitere Forschung in Richtung einer nachhaltigen Umwandlung von Biomasse zu einem zielgerichteten N-HC für EDLC-Anwendungen voranzutreiben.

Table of Contents

List of Figures

List of Tables

List of Abbreviations

ADF	Acid detergent fiber
ADL	Acid detergent lignin
AC	Activated Carbon
Al	Alanine
As	Asparagine
CV	Cyclic voltammetry
DW	Distilled water
EC	Electrical conductivity
EDLCs	Electrochemical double-layer capacitors
SEM	Field emission scanning electron microscopy
GC	Gas chromatography
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HC	Hydrochar
HTC	Hydrothermal carbonization
HMF	Hydroxymethylfurfural
MR	Maillard reaction
NCM	N-enriched carbon materials
N-HC	Nitrogen-containing hydrochar
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PSD	Pore size distributions
PW	Process water
SSA	Specific surface areas
SCG	Spent coffee grounds
BET	The Brunner-Emmett-Teller theory
TCD	Thermal conductivity detector
TC	Total carbon
TIC	Total inorganic carbon
TNb	Total nitrogen
TOC	Total organic carbon
U	Urea
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy