

**Untersuchung der Biomasseverflüssigung
unter reduzierenden Bedingungen
im nah-kritischen Wasser**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Alexander Hammerschmidt

Geboren am 06 Oktober 1977, in Alma-Ata (Kasachstan)

2012

Referent Prof. Dr. Bernd Hitzmann
Institut für Technische Chemie
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Korreferent Prof. Dr. Thomas Scheper
Institut für Technische Chemie
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

Tag der Promotion: 09.01.2012

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel, sowie eventuell zur Hilfeleistung herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe. Ich versichere ferner, dass die Dissertation nicht schon als Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet worden ist.

Alexander Hammerschmidt

Hannover, im Januar 2012

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis Dezember 2011 extern am Campus Nord Institut für Katalysatorforschung und -Technologie (IKFT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt.

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Bernd Hitzmann, der mir stets engagiert und freundlich zur Seite stand, bedanke ich mich herzlich, für die Anregungen und Diskussionen in den letzten Jahren sowie für seine exzellente Betreuung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer und Gruppenleiter am IKFT Herrn Dr. Nicolaos Boukis für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit, für seinen ansteckenden Optimismus und vor allem für seine jederzeit gewährte freundliche Unterstützung. Unsere breitthemenige Gespräche auf den Fußweg zum Mittagessen waren für mich sehr lernreich und interessant.

Herrn Prof. Dr. Thomas Scheper danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Weiteren Kolleginnen und Kollegen möchte ich an dieser Stelle auch mein Dank aussprechen. Frau Elena Hauer für die hervorragende Einarbeitung in die experimentelle Arbeit und Ihre Unterstützung bei der Bewältigung jeglicher Art von Hindernissen sowie für Ihre ständige Hilfsbereitschaft und ausgezeichnetes Organisationstalent.

Den Herrn Dipl. Ingenieur Ulrich Galla für die Unterstützung und die wertvollen Ratschläge im Rahmen der Anlagekonzeption sowie für die Lösung technischer Probleme. Herrn Karl Weis für die Wartung der Laboranlage sowie für die schnellen Umbauarbeiten. Herrn Holger Kahrau für die Durchführung von elektrotechnischen Arbeiten an der Versuchsanlage. Herrn Ricki Drexler für die Unterstützung bei Chemikalierversorgung, Wartungsarbeiten an GC und seine Hilfe bei Angelegenheiten im Laborbereich.

Herrn Dr. Thomas Otto für die Bestimmung der Oberflächen von Katalysatorpellets mittels BET-Analyse. Herrn Dipl. Chemiker Willi Habicht für REM-Untersuchungen und quantitative Analyse mittels EDX. Herrn Köhler für Bestimmung anorganischer Ionen. Herrn Gilbert Zwick für GC-MS Messungen und Installation der Software und Frau Birgit Rolli für quantitative GC Messungen sowie für wertvolle Beratung bezüglich GC Analysen. Herrn Dr. Tom Zevaco für fachkundige Betreuung an FT-IR, NMR Geräten, für spezielle NMR Messungen und wertvolle Diskussionen. Frau Silbernagel-Donath für die Bestimmung der Molmassenverteilung sowie auch den Herrn Dr. Dietrich Meier von BFH-Institut für

Holzchemie und chemische Technologie des Holzes in Hamburg für einige Analysen. Herrn Dr. Olaf Walter für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Dr. Ralph Stahl für die Bereitstellung der Pyrolyseanlage und Frau Dipl. Ingenieur Nicol Tröger für experimentelle Arbeit.

Frau Jessica Maier für die Brennwert- und Wassergehaltbestimmung. Frau Sonja Habicht für die Untersuchung der wässrigen Proben und Quantifizierung einiger Komponenten.

Der TID-VEA, KIT, Karlsruhe, für die Elementaranalysen, die unter Leitung von Herr Dr. Thomas Bergfeldt durchgeführt wurden.

Der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe, für die fachliche Auskunft und Analysen, die unter Leitung von Herr Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing. Frank Graf durchgeführt wurden.

Frau Dr. Bianca Grote von Universität Hohenheim (PAG) für die Einweisung am 2D-Floureszenzspektrometer BioView[®]. Herrn Dr. Patrick Lindner von Leibniz Universität Hannover (ITC) für die Tipps in Sachen Matlab[®].

Auch allen, hier namentlich nicht genannten Kolleginnen und Kollegen danke ich herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Jens Mattiza und Herrn Franz Girke für das aufmerksame Korrekturlesen bedanken.

Ein großer Dank geht aber auch an meiner Verwandtschaft die mich auf meinen gewählten beruflichen Weg immer unterstützt haben.

Allen meinen Freunden danke ich für das aufgebrachte Verständnis für knapp gemessene Freizeit während des Studiums und ihre großzügige Unterstützung in diesem Lebensabschnitt.

Kurzzusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der Verflüssigung verschiedener nasser Biomassen in nahkritischem Wasser. Der Einstieg in die experimentelle Arbeit erfolgte im Rahmen eines Projektes mit der dänischen Firma Microrefinery A/S. Das Ziel dieses Projektes war eine Feinoptimierung der Versuchsparameter mit Hilfe einer kürzlich fertig getesteten Laboranlage zur Erzeugung von flüssigen Biokraftstoffen von nassen organischen Abfallstoffen in einem katalytischen Einstufenverfahren unter hydrothermalen Bedingungen. Hier konnten die bereits vorhandenen Erkenntnisse der Verflüssigung nach dem CatLiq[®]-Verfahren benutzt werden. Um eine ausreichende Produktqualität zu erzielen, wurde ZrO₂ als heterogener und K₂CO₃ als homogener Katalysator verwendet. Die experimentellen Ergebnisse haben die Durchführbarkeit des CatLiq[®]-Verfahrens bestätigt. Die verwendeten organischen Abfallstoffe konnten erfolgreich in ein ölartiges Produkt konvertiert werden. Um Ausbeute und Qualität des Öls zu verbessern, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Im Hauptteil der Arbeit wurde die Verölung von Bäckerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) in einem katalytischen Einstufenverfahren unter reduzierenden hydrothermalen Bedingungen in der Anwesenheit von überschüssigem Wasserstoff und K₂CO₃ untersucht. Die Verflüssigungsexperimente erfolgten in unter- bis überkritischem Wasser (T = 330-450 °C, p = 200-320 bar) und in einem senkrecht aufgebauten Reaktor (up-flow). Die Produkte bestanden aus drei Phasen: eine ölige Phase, eine wässrige und eine gasförmige Phase. Ein genereller Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffausbeute in der öligen Phase, der Produktqualität und der Reaktionstemperatur konnte bestätigt werden. Eine Reaktionstemperatur von 400 °C ist optimal hinsichtlich der Ölausbeute und Produktqualität. Des Weiteren wurde der Einfluss weiterer Parameter u. a. Druck, Verweilzeit, TS-Gehalt, H₂-Konzentration und der Katalysatoren ZrO₂ sowie K₂CO₃ untersucht. Hier wurden verschiedene Effekte festgestellt. Generell war die Verölung von Bäckerhefe erfolgreich. Es konnte ein leicht viskoses ölartiges Produkt mit einem Brennwert von bis zu 38,6 MJ/kg und einem niedrigen Wasser- und Aschegehalt hergestellt werden. Ebenfalls wurde der Einfluss der Aufheizungsrate auf den Verflüssigungsprozess untersucht. Es stellte sich heraus, dass ein schnelles Aufheizen der verschiedenen Biomassen erheblich den Verflüssigungsprozess beeinflussen kann. Außerdem wurde ein Modell zur Berechnung der Kohlenstoffausbeute in öliger Phase erstellt, um die Ergebnisse bzw. den komplexen Einfluss der Versuchsparameter besser verstehen und optimieren zu können.

Schlagworte: Abfallstoffe, *Saccharomyces cerevisiae*, Verflüssigung, hydrothermale Bedingungen, Biokraftstoff, Wasserstoff.

Abstract

The work reported here focused on the investigation of liquefaction of various wet biomass feedstocks in near-critical water. The first part of the experimental work was accomplished as a project in cooperation with Microrefinery A/S from Denmark. Aim of this project was the improvement of the production of liquid biofuels from wet organic waste materials in a catalytic one-stage process under hydrothermal conditions. For this reason, the process parameters of the already working lab-scale plant were fine optimized. Findings gained from liquefaction by the CatLiq[®] process were used to optimize the method. To reach a sufficient product quality, ZrO₂ and K₂CO₃ were used as heterogeneous and homogeneous catalyst, respectively. The experimental results confirmed the feasibility of the CatLiq[®] process. The organic waste materials used were converted successfully into an oil-type product. More experiments were performed to increase the yield and improve the quality of the oil.

In the main part, oil production from baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) in a catalytic one-stage process was studied under reducing hydrothermal conditions in the presence of excessive hydrogen and K₂CO₃. The liquefaction experiments were performed in near and supercritical water (T = 330 – 450 °C, p = 20 – 32 MPa) in a vertical reactor (up-flow). The products consisted of three phases: An oily phase, an aqueous phase, and a gaseous phase. A general relationship among the carbon yield in the oily phase, product quality, and reaction temperature was confirmed. A reaction temperature of 400 °C was found to be ideal in terms of oil yield and product quality. In addition, the influence of other parameters, among others of pressure, residence time, dry matter content, H₂ concentration, and the catalysts ZrO₂ and K₂CO₃, was studied. Various effects were found. In general, conversion of baker's yeast into oil was successful. A slightly viscous, oily product of up to 38.6 MJ/kg in calorific value and a low water and ash content was produced.

Subsequently, the effect of the heating rate on the liquefaction process was studied. It was found that rapid heating of the different biomass feedstocks may considerably influence the liquefaction process. A model was generated for the calculation of the carbon yield in the oily phase, the objective being to better understand and optimize the results and the influence of the test parameters.

Keywords: wastewater treatment, *Saccharomyces cerevisiae*, thermochemical conversion, allothermal conversion, biofuel, hydrogen

Abkürzungen

bspw.	beispielsweise
BTL	Biomass-to-Liquid
Btu	Britische Energieeinheit 1KW = 3413 BTU
bzw.	beziehungsweise
CatLiq [®]	catalytic liquid conversion
CBS	Chemischer Sauerstoffbedarf
COSY	Korrelationspektroskopie
CTL	Coal-to-Liquid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIA	Energy Information Administration (U.S)
FAME	fatty acid methyl ester
FTIR	Fourier-Transform Infrarotspektrometrie
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
GTL	Gas-to-Liquid
HDO	Hydrodeoxygenierung
HDS	Hydrodesulfurierung
KC	Kristalline Cellulose
Kp	Kritischer Punkt
LENA	Laboranlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PVC	Polyvinylchlorid
R ²	Quadrat des Korrelationskoeffizienten (Pearson)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RME	Rapsöl-Methylester
RT	Raumtemperatur
SD	standard deviation
TC	Total Carbon
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
THG	Treibhausgas
TIC	Total Inorganic Carbon
TMSP	Na-3-Trimethylsilylpropionat (D, 98 %)
TN _b	Gesamter gebundener Stickstoff
TOC	Total Organic Carbon
TS	Trockensubstanz
u. a.	unter anderen
Vol.	Volumenprozent
VZ	Verweilzeit
XtL	Allgemeine Definition für synthetische Kraftstoffe, siehe BTL, GTL und CTL

Symbole

C_p	Wärmekapazität [kJ/kg·K]
D	Dispersität
H	Enthalpie [kJ/kg]
H_s	Brennwert [MJ/kg]
m	Masse [g]
M	Molare Masse [g/mol]
M_n	Zahlenmittel [g/mol]
M_w	Massenmittel [g/mol]
M_z	Zentrifugenmittel [g/mol]
p	Druck [bar]
p_{Kw}	Ionenprodukt des Wassers
S	Entropie [kJ/kg·K]
T	Temperatur [°C]
V	Volumen [ml]
δ	Chemische Verschiebung [ppm]
ϵ	Dielektrizitätszahl
η	Viskosität [mPas]
λ	Leitfähigkeit [mW/m·K]
ρ	Dichte [kg/m ³]
σ	Standardabweichung

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung der ZrO ₂ Pellets.....	26
Tabelle 2: Übersicht über die Versuche mit drei verschiedenen Abfallsorten bei 250 bar.....	27
Tabelle 3: Zusammensetzung der Trockensubstanz von verwendeten Abfallbiomassen.....	29
Tabelle 4: Massenbilanzen und Massenverteilung nach Abtrennung der Phasen.....	36
Tabelle 5: Kohlenstoffbilanzen und die entsprechende Kohlenstoffverteilung nach Abtrennung der Phasen.....	36
Tabelle 6: Übersicht über die CHN und Wasseranalysen der organischen und öligen Phasen.....	37
Tabelle 7: Übersicht über die Konzentration der wichtigsten Elemente der organischen Produktphase (Feed 1) nach Zentrifugation und Säurebehandlung.....	41
Tabelle 8: Energieverbrauch der Anlagenkomponenten während des Betriebs.....	44
Tabelle 9: Eigenschaften der verschiedenen Verfahren zur Biomassekonversion.....	46
Tabelle 10: Übersicht über die Versuche mit kristalliner Cellulose bei 250 bar.....	48
Tabelle 11: Zusammensetzung der Trockensubstanz vom verwendeten Edukt (Avicel®).....	49
Tabelle 12: Massenbilanzen und Massenverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Massenverteilung beziehen sich auf die kristalline Cellulose.....	52
Tabelle 13: Kohlenstoffbilanzen und die entsprechende Kohlenstoffverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Kohlenstoffverteilung beziehen sich auf die kristalline Cellulose.....	52
Tabelle 14: Übersicht über die CHN und Wasseranalysen der organischen und öligen Phasen.....	54
Tabelle 15: Identifizierte organische Substanzen der Extraktphase des Versuches KC2.....	57
Tabelle 16: Übersicht über die C:H:O:N Molverhältnisse der öligen Produktphasen der Versuche mit kristalliner Cellulose.....	58
Tabelle 17: Identifizierte organische Substanzen der öligen Phase.....	62
Tabelle 18: Übersicht über die Versuche mit der Bäckerhefe.....	67-68
Tabelle 19: Übersicht über die chemische Zusammensetzung von der <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	70
Tabelle 20: Zusammensetzung der Trockensubstanz von der Hefe.....	71-72
Tabelle 21: Analyse der Reaktorrückstände.....	76
Tabelle 22: Reflexindizierung und die Lage der Röntgenreflexe der untersuchten Pulverprobe.....	78
Tabelle 23: Massenbilanzen und Massenverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Kohlenstoffverteilung beziehen sich auf die Hefe (Edukt).....	82
Tabelle 24: Kohlenstoffbilanzen und die entsprechende Kohlenstoffverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Massenverteilung beziehen sich auf die Hefe (Edukt).....	83
Tabelle 25: Übersicht über die Elementaranalyse der öligen Phasen.....	85-86

Tabelle 26: Übersicht über die Elementaranalyse der wässrigen Phasen	87-88
Tabelle 27: Der Flussverhältnis H ₂ O:Hefe und seine Auswirkung auf die Ölphase.	95
Tabelle 28: Identifizierte organische Substanzen der Extraktphase des Versuches 1 bei 330 °C.....	97
Tabelle 29: Identifizierte organische Substanzen der Extraktphase des Versuches 6 bei 450 °C.....	97
Tabelle 30: Die Elementaranalyse von nah- und überkritischem Produkt.	99
Tabelle 31: Der Vergleich zwischen den gemessenen Brennwerten mit den über die Hs-Formel berechneten Brennwerten.	102
Tabelle 32: Identifizierte organische Substanzen der öligen Phase aus dem Versuch 6.....	104-105
Tabelle 33: Übersicht über die Ergebnisse der Gelpermentationschromatographie von einigen öligen Phasen.	106
Tabelle 34: Energieverbrauch der Anlagenkomponenten während des Betriebs.	107
Tabelle 35: Die Kohlenstoff- und Massenbilanz sowie die Verteilung nach Phasentrennung.	111
Tabelle 36: Übersicht über die Elementaranalyse von Pyrolyseöl.	112
Tabelle 37: Übersicht über die Versuche mit der Altheife.	115
Tabelle 38: Übersicht über die Zusammensetzung der verwendeten Altheife.....	116
Tabelle 39: Massenbilanzen und Massenverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Massenverteilung beziehen sich auf die Altheife.	116
Tabelle 40: Kohlenstoffbilanzen und die entsprechende Kohlenstoffverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Kohlenstoffverteilung beziehen sich auf die Altheife.....	117
Tabelle 41: Übersicht über die Elementaranalyse der wässrigen Phasen (Altheife).....	117
Tabelle 42: Übersicht über die Elementaranalyse von öligen Phasen (Altheife).....	118
Tabelle 43: Übersicht über die Aktivität der Abwasserproben.....	120
Tabelle 44: Auflistung der chemischen Verschiebungen der Ölproben (¹ H-NMR).....	138
Tabelle 45: Übersicht über die Ergebnisse der Messung mit BioView [®]	139
Tabelle 46: Ergebnis der EDX-Analyse.	143
Tabelle 47: Übersicht über die Ergebnisse der pH-Messung mit einem pH-Meter.	144
Tabelle 48: Übersicht über die Massenbilanz weiterer Komponenten (Heferversuche).....	145
Tabelle 49: Rückstand der Ölproben nach der TG-Analyse (Avicel [®] - und Heferversuche).....	146
Tabelle 50: Übersicht über die benötigten Hauptkomponenten.	148

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Biokraftstoffen.	3
Abbildung 2: Energie Produktion in den USA. (Btu Zahlenangaben von EIA wurden auf 100 % kalkuliert.).....	5
Abbildung 3: Phasendiagramm von Wasser mit technisch relevantem Bereich für die Verflüssigung von Biomasse.	7
Abbildung 4: Physikalische Eigenschaften des Wassers bei 250 bar in Abhängigkeit von der Temperatur.	8
Abbildung 5: Kritische Kurven von ausgewählten binären wässrigen Systemen (Links) und Löslichkeit von Salzen in nahkritischem Wasser bei 25 MPa als Funktion der Temperatur (Rechts).....	9
Abbildung 6: Abbaumechanismus der 2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure unter hydrothermalen Bedingungen bei 250 °C und 34,5 MPa.	13
Abbildung 7: Ein möglicher Reaktionsmechanismus des Glucoseabbaus in überkritischem Wasser. (Gestrichelte Pfeile weisen auf einen Retro-Aldolmechanismus hin).....	14
Abbildung 8: Übersicht des Reaktionsverhaltens von Aminosäuren unter hydrothermalen Bedingungen und der Maillard-Reaktion.	16
Abbildung 9: Aufbau der Versuchsanlage (LENA) für die Untersuchung der Verflüssigung in nahkritischem Wasser. Modifizierungen der experimentell abhängigen Konfiguration der Anlage sind farblich gekennzeichnet. (Blau:Rezirkulationssystem, Grün:Erzeugung und Zufuhr von H ₂ -reichem Gas). 17	
Abbildung 10: Übersicht über die verwendeten Industrieabfälle.....	28
Abbildung 11: Übersicht über die Produktphasen eines Experiments mit dem ersten Feed.....	31
Abbildung 12: ¹ H-NMR-Spektrum (250 MHz) der isolierten Substanz (n-Heptadecansäure) aufgenommen in CD ₃ OD.	33
Abbildung 13: ¹³ C-NMR-Spektrum (250 MHz) der isolierten Substanz (n-Heptadecansäure) aufgenommen in CD ₃ OD.	33
Abbildung 14: Inhalt des Reaktors nach Experimenten mit Feed 1(A) und Feed 3(B).	35
Abbildung 15: Relative Kohlenstoffverteilung in den drei Produktphasen als Funktion der organischen Kohlenstoffkonzentration im Feed.	39
Abbildung 16: Kohlenstoffgehalt der öligen Phase als Funktion des Kohlenstoffgehalts der organischen Phase. 39	
Abbildung 17: Brennwerte und Wassergehalte der öligen Phasen.	41
Abbildung 18: FTIR-Spektren von öligen Produkt aus dem Versuch Nr. 1 mit Feed 1 und aus dem Versuch Nr. 6 mit Feed 2.	42
Abbildung 19: Schema der Demonstrationsanlage zur theoretischen Energieberechnung des Verfahrens.	43
Abbildung 20: Übersicht über die Produktphasen eines Versuches mit kristalliner Cellulose.	49
Abbildung 21: Gemessene Gasbildung während der Experimente mit kristalliner Cellulose als Funktion der Versuchsdauer. (Scheidetrichter wurde etwa nach 2 Stunden ausgetauscht).....	53
Abbildung 22: Kohlenstoff-, organischgebundener Sauerstoff- und Wassergehalt der öligen Phasen als Funktion der Brennwerte.	59
Abbildung 23: Vergleich zwischen den gemessenen Brennwerten mit dem über die Hs-Formel berechneten Brennwerten.....	59
Abbildung 24: FTIR-Spektren von öligen Produkt aus den Versuchen mit kristalliner Cellulose.	60
Abbildung 25: ¹ H-NMR-Spektrum der Ölprobe KC1 aufgenommen in CD ₃ OD mit TMSP.	61
Abbildung 26: Übersicht über die Vorbereitung der Biomasse (Hefe). In der Mitte ist zur TS-Bestimmung getrocknete Biomasse abgebildet.....	70
Abbildung 27: Übersicht über flüssige Produkte eines Versuches mit der Hefe bei 330 °C.	74
Abbildung 28: Übersicht über flüssige Produkte eines Versuches mit der Hefe bei 400 °C.	74
Abbildung 29: Inhalt des Reaktors nach Experimenten mit der Hefe.....	75
Abbildung 30: Das Diffraktogramm einer Pulverprobe aus dem Reaktor, gemessen mit Anode Material: Cu K-Alpha 1,5406 [Å] (0,15406 nm).	77
Abbildung 31: Der Kohlenstoffanteil bezogen auf die Hefe in der wässrigen Phasen und in der Gasphasen als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck von 250 bar und 0,9 % K ₂ CO ₃ Zusatz.	84

Abbildung 32: Kohlenstoffausbeute und -konzentration in der Ölphase als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 250 bar (Versuche Nrn. 1, 6, 8, 9, 21).	89
Abbildung 33: Der Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen der Ölphase als Funktion der Reaktionstemperatur.	90
Abbildung 34: Die Kohlenstoffausbeute in den wässrigen und öligen Phasen als Funktion der Verweilzeit (Versuche bei 400 °C).	91
Abbildung 35: Das Stickstoff-Kohlenstoffverhältnis in der Ölphase und in der Hefe als Funktion der Reaktionstemperatur.	92
Abbildung 36: Das Schwefel-Kohlenstoffverhältnis in der Ölphase und in der Hefe als Funktion der Kaliumcarbonatzusatz.	93
Abbildung 37: Kohlenstoff in der Gasphase bezogen auf den gesamten Kohlenstoff der Hefe und Kohlenstoffausbeute in der öligen und wässrigen Phase als Funktion des H ₂ -Partialdruckes (Versuche 21 bis 23).	95
Abbildung 38: TOC-Gehalt der wässrigen Phase aus dem Versuch 32 vor und nach der Extraktion.	96
Abbildung 39: Das organische Produkt nach Abrotieren der wässrigen Phase (Versuch 20) und nach der Aufarbeitung mit Methanol (links).	98
Abbildung 40: Übersicht über die Änderung der Viskosität von einigen erzeugten Ölen mit der Zeit.	100
Abbildung 41: Die gemessene Brennwerte der öligen Phasen nach der Zentrifugation als Funktion der Wasserkonzentration in der Ölphase (Versuche Nr. 8 und 9 sind rot markiert).	101
Abbildung 42: Die FTIR-Spektren von öligen Produktphasen der Versuche 24, 21, 14 und 7	103
Abbildung 43: Ein Gelpermentationschromatogramm von öligen Produkt aus dem Versuch 13 (Gemessen am BFH-Institut in Hamburg).	106
Abbildung 44: Schema der Anlage zur Energieberechnung des Verfahrens.	108
Abbildung 45: TG-Kurve des Pyrolyseöls und ihre erste Ableitung.	114
Abbildung 46: Die FTIR-Spektren von öligen Phasen aus den Versuchen mit der Altheefe.	119
Abbildung 47: Nach der Gleichung (17) vorhergesagte Kohlenstoffausbeute im Öl aufgetragen gegen die gemessene Kohlenstoffausbeute.	122
Abbildung 48: Übersicht über die Residuen der Anpassung	122
Abbildung 49: HH-COSY von Margarinsäure	137
Abbildung 50: CH-COSY von Margarinsäure	138
Abbildung 51: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölprobe (KC1) als 3D-Zeichnung (links) und als Konturdiagramm (rechts). Mit Balken wird relative Fluoreszenzintensität [unit] dargestellt.	140
Abbildung 52: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (KC2 und KC3) als Konturdiagramm.	140
Abbildung 53: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (2 und 3) als Konturdiagramm.	140
Abbildung 54: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (7 und 8) als Konturdiagramm.	141
Abbildung 55: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (9 und 11) als Konturdiagramm.	141
Abbildung 56: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (12 und 13) als Konturdiagramm.	141
Abbildung 57: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (14 und 15) als Konturdiagramm.	142
Abbildung 58: REM Aufnahme der rötlichen Substanz. Probenanmerkungen: Vakuum - getrocknet über die Nacht bei RT.	142
Abbildung 59: ¹ H-NMR Spektrum der rötlichen Substanz in CD ₃ OD (250 MHz)	143
Abbildung 60: ¹³ C-NMR Spektrum der rötlichen Substanz in CD ₃ OD (250 MHz)	143
Abbildung 61: HH-COSY der rötlichen Substanz in CD ₃ OD (250 MHz)	144
Abbildung 62: Korrelation zwischen Bilanzwerten von Kalium- und Phosphorkomponenten.	146
Abbildung 63: TG-Kurven der öligen Phasen einiger Versuche mit der Hefe.	146
Abbildung 64: TG-Kurve der öligen Phase (KC1) und ihre erste Ableitung.	147
Abbildung 65: PCA Score-Plot für Temperatur (Originaldaten; Ausreißer nicht eliminiert).	149
Abbildung 66: Erklärte Varianz.	149
Abbildung 67: PCA Loadings-Plot für Temperatur.	150
Abbildung 68: Influence-Plot.	150

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2	GRUNDLAGEN THEORIE	3
2.1	Biokraftstoffe: Herstellung und Klassifikation	3
2.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser	6
2.3	Hydrothermale Technologie: CatLiq® - Verfahren.....	10
2.4	Nah-kritisches Wasser als Reaktionsmedium für organische Stoffe	12
3	MATERIAL UND METHODEN	17
3.1	Laboranlage.....	17
3.2	Analysemethoden	19
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	26
4.1	Experimente nach dem CatLiq®-Verfahren mit verschiedenen Abfallbiomassen als Edukt	26
4.1.1	Allgemeine Versuchsbeschreibung und Durchführung	26
4.1.2	Zusammensetzung der verwendeten Abfallbiomassen	28
4.1.3	Beschreibung der erzeugten Produktphasen.....	30
4.1.4	Betrachtung der Kohlenstoff- und Massenbilanzen.....	34
4.1.5	Einfluss der Versuchsparameter auf das Verflüssigungsverfahren	37
4.1.6	Ölige Produktphase	40
4.1.7	Betrachtung des Energiegewinns des Prozesses	43
4.1.8	Ein kurzer Vergleich des vorliegenden Verfahrens mit anderen Biomassenkonversionsverfahren.....	45
4.2	Experimente mit kristalliner Cellulose	47
4.2.1	Allgemeine Versuchsbeschreibung und Durchführung	47
4.2.2	Beschreibung der erzeugten Produktphasen.....	49
4.2.3	Betrachtung der Kohlenstoff- und Massenbilanzen.....	50
4.2.4	Einfluss der Versuchsparameter auf das Verflüssigungsverfahren	54
4.2.5	Zusammensetzung der wässrigen Phase.....	56
4.2.6	Ölige Phase	58
4.3	Experimente mit der Bäckerhefe (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)	66
4.3.1	Allgemeine Versuchsbeschreibung und Durchführung	66
4.3.2	Zusammensetzung der verwendeten Biomasse	69
4.3.3	Beschreibung der erzeugten Produktphasen.....	73
4.3.5	Betrachtung der Kohlenstoff- und Massenbilanzen.....	79
4.3.6	Einfluss der Versuchsparameter auf das Verflüssigungsverfahren	84

4.3.7	Zusammensetzung der wässrigen Phase	96
4.3.8	Ölige Phase	99
4.4	Energetische Betrachtung des Prozesses	107
4.5	Pyrolyseexperiment mit der Bäckerhefe (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>).....	110
4.5.1	Versuchsbeschreibung und Durchführung	110
4.5.2	Ergebnisse des Pyrolyseexperimentes	111
4.5.3	Ölige Produktphase	112
4.6	Experimente mit der Altheife (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>).....	115
4.6.1	Betrachtung der Kohlenstoff- und Massenbilanzen.....	116
4.6.2	Ölige Produktphase	118
4.7	Untersuchung der wässrigen Phase unter dem Aspekt der Abwasserbelastung	120
5	EMPIRISCHE MODELLIERUNG DER KOHLENSTOFFAUSBEUTE IN DER ÖLPHASE	121
6	ZUSAMMENFASSUNG	123
7	LEBENS LAUF	126
8	PUBLIKATIONS LISTE	127
9	LITERATUR.....	128
10	ANHANG	136
10.1	Verwendete Formeln	136
10.2	Spektren.....	137
10.3	¹ H-NMR Untersuchungsergebnisse der Ölproben von einigen Heferversuchen .	138
10.4	Ergebnisse der Untersuchung der Ölproben mittels BioView [®] .	139
10.5	Untersuchung der rötlichen Substanz erhalten nach der Behandlung der wässrigen Phase (Hefe) mit HNO ₃ .	142
10.6	pH-Werte der wässrigen Phasen aus den Hefexperimenten.....	144
10.7	Massenbilanz und Korrelationsdiagramme (Heferversuche)	145
10.8	TG-Kurven der öligen Proben	146
10.9	Hauptkomponentenanalyse mit GC-MS-Spektren als Variablen.....	147
10.10	Matlab [®] Skript.....	151

1 Einleitung und Zielsetzung

Eine anspruchsvolle Aufgabe unserer modernen Gesellschaft bezogen auf politische, wirtschaftliche und ökologische Probleme besteht darin, die Nutzung der fossilen Kohlenwasserstoffe in erster Linie als Energiequelle deutlich zu begrenzen. Die effizientere Energienutzung plus intensive Förderung von erneuerbaren Energiequellen kann zur Lösung dieser Probleme signifikant beitragen. Die Energienachfrage und damit auch die Preise für fossile Brennstoffe auf dem Weltmarkt nehmen ständig zu. Infolge der globalen Preisentwicklung der Kohlenwasserstoffe wird verstärkt nach alternativen Energiequellen geforscht. Diese Situation begünstigt die Nutzung nachwachsender Rohstoffe als Energieträger nicht nur aus ökologischer Sicht, sondern auch in ökonomischer Hinsicht. Besonders nach den folgenschweren Ereignissen in Fukushima (Japan) rückten die alternativen Energien erneut in den Fokus des internationalen Interesses. Dies spiegelt sich derzeit auch in wachsender Bereitschaft deutscher Konsumenten, einen höheren Preis für die erneuerbaren Energien zu bezahlen. Über das gesamte Chancenpotenzial von biogenen Rohstoffen (Biomasse) als regenerative Energiequelle kann heute definitiv noch kein umfassendes Urteil gesprochen werden. Die wohl wichtigsten Kriterien für die sichere und zukunftsorientierte Energieversorgung basierend auf biogene Rohstoffe sind ihre örtliche Verfügbarkeit bzw. umweltverträgliche Erzeugung sowie die richtige Wahl geeigneter Umwandlungsverfahren in Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit der Produktionsanlagen und die ausreichende Produktqualität. Künstlich hergestelltes Biocrude oil aus biogenen Abfallstoffen ist eine mögliche Alternative für einen erneuerbaren Energieträger. Aufgrund seiner hohen Energiedichte ist Biocrude oil ein attraktiver Brennstoff, der leicht transportiert und gelagert sowie vollständig verbrennt werden kann. Die chemische Umwandlung der Biomasse in Biocrude oil kann in nah - oder überkritischem Wasser (Kp. 374 °C, 22,1 MPa) als Reaktionsmedium stattfinden. Dieses Konvertierungsverfahren der nassen Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen ist eine gute Alternative zur Trockenpyrolyse und zur Verbrennung unter Umgebungsdruck. Die Vorteile im Vergleich zu den konventionellen Energiequellen sind vor allem CO₂-Reduktion und Nachhaltigkeit. Bestimmte Arten von kohlenwasserstoffhaltigen Produktionsabfällen aus Industrie, organischer Restmüll oder frische Pflanzen, die verfügbar für die Produktion von Energie und Kraftstoffe sind, eignen sich wegen ihren hohen Wassergehaltes (> 70 %) nicht für herkömmliche Verfahren, wie zum Beispiel der Pyrolyse. Bei diesem Verfahren muss die dort zum Einsatz kommende Biomasse

vor der Konversion zunächst in einem Energie- und Zeitverbrauchenden Prozess getrocknet werden. Diese Vorbehandlung kann bei der Verflüssigung oder katalytischer Konversion der Biomasse in nah-kritischem Wasser vermieden werden. Das Ziel dieser Arbeit war die Konvertierung der besser geeigneten nassen Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen in einem katalytischen Einstufenverfahren zum flüssigen, ölartigen Produkt. Für diesen Zweck wurden verschiedene Biomassen untersucht: zwei schlammartige Produktionsabfälle der Nahrungsmittelindustrie, kristalline Cellulose und Bakerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*). Der Schwerpunkt dieser Untersuchung lag hierbei auf *Saccharomyces cerevisiae*. Darüber hinaus galt es, weitere Nutzungsmöglichkeiten und Optimierungspotenziale zu identifizieren. Im Verlauf dieser Arbeit sollen sowohl die Laboranlage als auch die experimentelle Vorgehensweise optimiert werden. Darüber hinaus sollen die gewonnenen Erkenntnisse zur Erzeugung von Biocrude oil auf hefehaltigen Abfallschlamm (Altheffe) des Bierherstellers Paulaner GmbH angewendet werden. Bei jedem Versuch sollen Kohlenstoff- und Massebilanzen aufgestellt und die chemische Zusammensetzung der einzelnen Phasen untersucht werden. Das Auffinden geeigneter Analysemethoden, um das ölige Produktgemisch quantitativ und qualitativ zu beschreiben, stellt eine besondere Herausforderung dar. Hierfür sollen einige potenziell geeignete Methoden auf ihre Zweckmäßigkeit hin untersucht werden.

2 Grundlagen Theorie

2.1 Biokraftstoffe: Herstellung und Klassifikation

Für die Erzeugung von Kraftstoffen wurde bereits eine Vielzahl verschiedener Verfahren aus biogenen Rohstoffen entwickelt und im industriellen Maßstab erfolgreich angewandt [Döhmel 2006, Schütte et al. 2007]. Eine kurze Übersicht der Konversionswege ausgehend von biogenen Rohstoffen bis hin zu den Kraftstoffen ist in Abbildung 1 dargestellt.

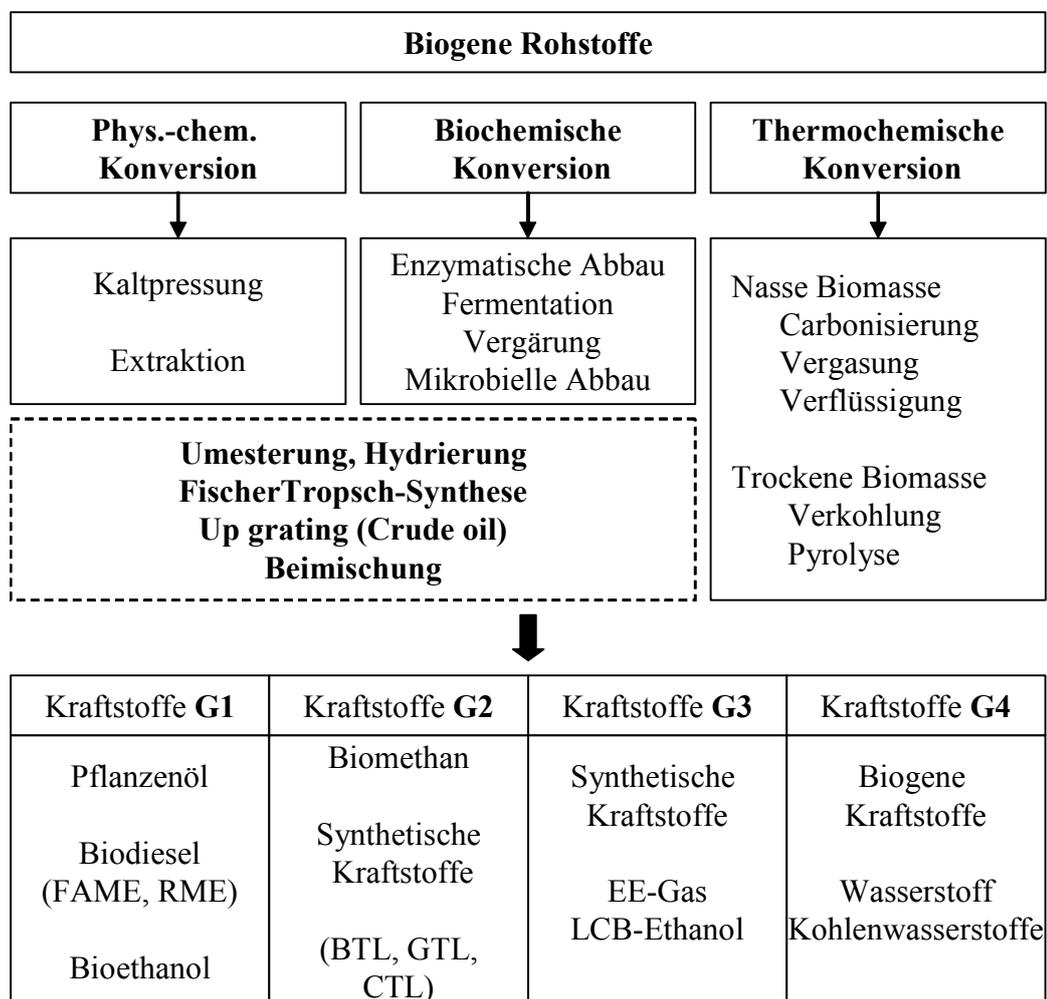


Abbildung 1: Übersicht der verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Biokraftstoffen [Kaltschmitt et al. 2001, Leible et al. 2009, Pabst et al. 2007].

Man unterscheidet zwischen physikalisch-chemischer, biochemischer und thermochemischer Konversion. Die primären Produktbestandteile können als Gase, Flüssigkeiten oder Feststoffe und häufig auch als Gemische vorliegen. Bei ausreichender Qualität lassen sich flüssige

Produkte als Additive einem fossilen Kraftstoff direkt beimischen. Andersfalls wird in einer geeigneten Methode im nächsten Verfahrensschritt die Produktqualität nachgebessert. Zudem können auch die Produktgase nach Fischer-Tropsch-Synthese in einen flüssigen Kraftstoff überführt oder auch direkt als Kraftstoff genutzt werden [Tijmensen et al. 2002, Huffman 2011]. Selbst koksartige Feststoffe als Bestandteile im Produkt verflüssigt nach dem Bergius-Pier-Verfahren (Kohlehydrierung), ergeben einen qualitativ hochwertigen Kraftstoff [Specks 1983].

Grob werden Biokraftstoffe, je nach Herstellungsverfahren, Rohstoffherkunft und Produktqualität, in vier Gruppen aufgeteilt [Schäfer et al. 2006, BMELV (2007), Schütte et al. 2007, IAV 2011, GreenGear 2011]. Die erste Gruppe bilden die sogenannten Kraftstoffe der ersten Generation. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Gruppe zählen vor allem Pflanzenöle, Biodiesel (FAME, RME) und entsprechende Kraftstoffadditive (Ethanol, ETBE, MTBE). Als Rohstoffe kommen dafür überwiegend ölhaltige, stärke- oder zuckerhaltige Nutzungspflanzen wie Raps, Soja, Mais, Getreide und Zuckerrohr zum Einsatz. Hinsichtlich der Produktionsmenge, bei optimaler Nutzung bereits bestehender Agrarflächen, sind aufgrund des zu niedrigen Ertragspotenzials mit steigender Weltbevölkerung Grenzen gesetzt. Um Nachhaltigkeitskriterien zu erfüllen ist es jedoch erforderlich die gestammte Pflanze energetisch zu nutzen, und bei der Herstellung von Biodiesel auf Methanol aus fossilen Rohstoffquellen zu verzichten.

Die eindeutig bessere Alternative dafür sind Kraftstoffe der zweiten Generation. Die XtL-Kraftstoffe oder Biomethan sind dafür bekannt, dass nahezu der gesamte Kohlenstoff der Pflanzen, vor allem aber die Struktursubstanzen, Lignin und Cellulose, für die Synthese verwendet werden kann. Auf diesem Weg ergibt sich für die Umwelt eine größere energiebezogene THG-Einsparung (kg CO₂-Äquivalent pro L Kraftstoffäquivalent). Vergleichsweise relativ hohe Kraftstoffbereitstellungskosten hindern dagegen die derzeitige Etablierung von Kraftstoffen der zweiten Generation auf dem Kraftstoffmarkt [Brauer et al. 2007]. Dennoch, laut Prognosen, kann Deutschland in 10 Jahren bis zu einem Viertel des fossilen Kraftstoffbedarfes mit regenerativen XtL-Kraftstoffen aus eigenen Ressourcen decken [FNR 2006].

Eine noch bessere Perspektive bieten die Kraftstoffe der dritten Generation. Es handelt sich dabei um synthetisch hergestellte Kohlenwasserstoffe. Das zukunftsorientierte Konzept dafür stützt sich auf die Verwendung von erneuerbaren Energien, die in Form vom Strom aus Sonne- oder Windkraft gewonnen werden. Auf demselben Prinzip beruht die Gewinnung von H₂ aus Wasser und gegebenenfalls für die Synthese benötigtes Methan aus den Gasen H₂ und

CO₂. Nach dieser Methode kann CO₂ der Atmosphäre entzogen und als Energieträger gespeichert werden. An dieser Stelle ergeben sich neben einer effizienteren Energieversorgung (virtuelle Kraftwerke) auch zahlreiche Möglichkeiten zur stofflichen Nutzung der Syntheseprodukte.

Die Kraftstoffe der vierten Generation bezeichnet man auch als biogene Kraftstoffe. Dabei werden genetisch veränderte Organismen wie Bakterien, Pilze oder Algen als Synthesekraftwerke genutzt. Die genetisch modifizierte Alge *Chlamydomonas reinhardtii* (stm6) kann heute bereits eine höhere Menge an H₂ als andere Wildstämme erzeugen [Gaffron 1931, Gaffron et al. 1943, Kruse et al. 2005, Florin et al. 2001, Hankamer et al. 2007]. Der photo-biochemische Prozess wird dabei durch Fe-Hydrogenasen katalysiert. Für eine industrielle Nutzung reichen die Wirkungsgrade allerdings noch nicht aus. Aus vergleichbaren Gründen sind entsprechend nicht alle Kraftstoffgenerationen auf dem heutigen Markt vertreten [Döhmel 2006]. Eine derzeitige Entwicklung auf dem Energiesektor in USA und eine Prognose bis zum Jahr 2035 verdeutlicht die Abbildung 2 [EIA 2011]. Laut dieser Statistik dürfen in der Zukunft etwa 11 % der gesamt produzierten Energie von regenerativen Biokraftstoffen stammen.

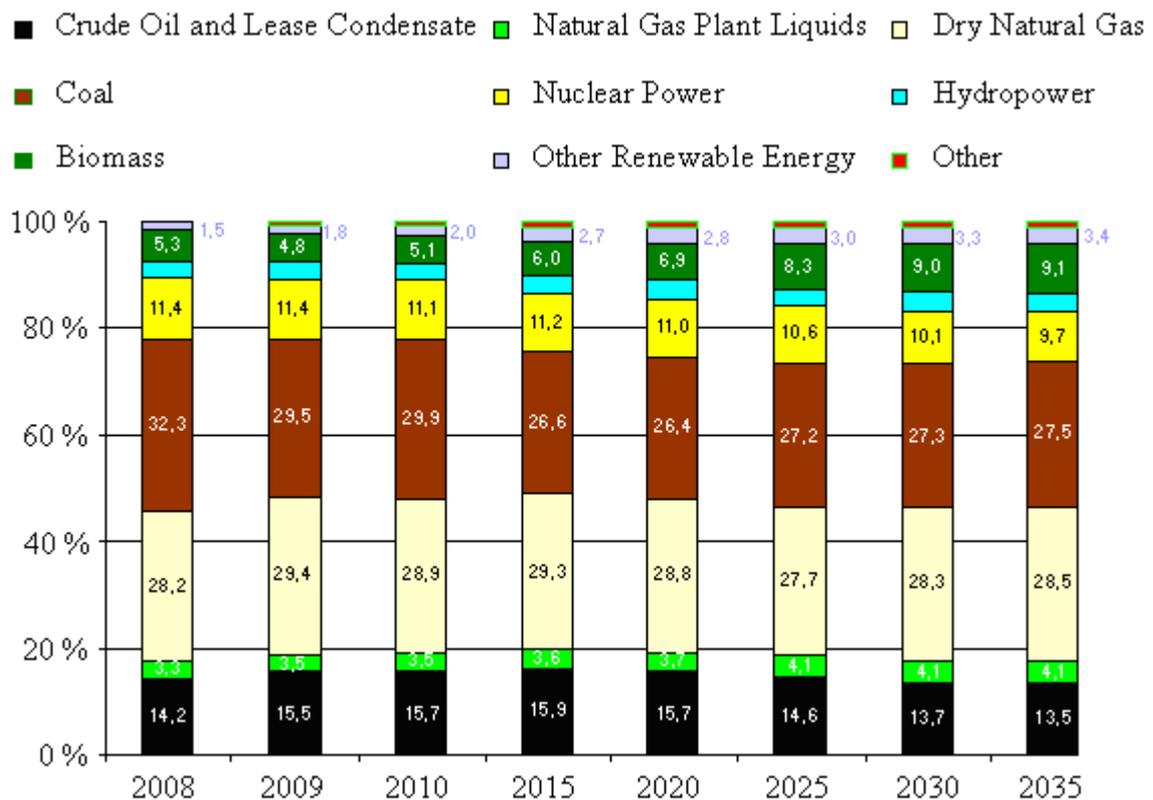


Abbildung 2: Energie Produktion in den USA. (Btu Zahlenangaben von EIA wurden auf 100 % kalkuliert.)

2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser

Unter bestimmten physikalischen Bedingungen (Druck und Temperatur) kann jeder Stoff in einen anderen Aggregatzustand überführt werden. Dieser funktionale Zusammenhang ist in einer einfachen Form für reines Wasser in der Abbildung 3 graphisch dargestellt. Wasser ähnelt in seinem spezifischen physikalischen Verhalten keinem uns bekannten Stoff. Unter Normalbedingungen ist reines Wasser eine klare und geruchlose Flüssigkeit, die im Gegensatz zu seinen Homologen (Chalkogenwasserstoffe), erst bei 100 °C siedet [Holleman und Wiberg 1995]. Beim Abkühlen auf 0 °C gefriert das Wasser unter Abnahme der Dichte zu gewöhnlichem Eis (hexagonales Gitter mit β -Tridymit Struktur). Die in Abbildung 3 eingezeichneten Gleichgewichtskurven haben einen gemeinsamen Schnittpunkt. An diesem stoffspezifischen Punkt (Einkomponentensystem) befinden sich alle drei Phasen (fest, flüssig und gasförmig) im Gleichgewicht. Der sogenannte Tripelpunkt des Wassers liegt bei 611,657 Pa und 0,01 °C. In der Gasphase liegt Wasser als H_2O Monomer vor. Nach der MO-Theorie entsteht das H_2O -Molekül durch Überlappung der sp^3 -Hybridorbitale des O-Atoms mit den 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome zu jeweils einer σ - Bindung. Diese Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs ist thermisch sehr beständig. Die molare Bildungsenthalpie beträgt hier für $\text{H}_2\text{O}(\text{fl.})$ 286,02 kJ und $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 241,98 kJ. Das Molekül selber ist gewinkelt ($\text{HOH} = 104,5^\circ$) gebaut und gehört symmetrisch gesehen zur Punktgruppe C_{2v} . Die Bindungslänge OH beträgt 0,957 Å. Im Unterschied zu den Homologenverbindungen erfährt das H_2O -Molekül die größte Veränderung seiner Molekülgeometrie (Bindungswinkel, Bindungslänge) [Herzberg. 1950, Sazepina 1972]. Aufgrund seiner Molekülgeometrie und der ungewöhnlichen Ladungsverteilung besitzt das H_2O -Molekül ein permanentes Dipolmoment ($\mu_z = 1,84 \text{ D}$ mit $\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$) [Holleman und Wiberg 1995]. Das vorhandene Dipolmoment verleiht den H_2O -Molekülen die Fähigkeit über starke Wasserstoffbrückenbindungen zu assoziieren. Demzufolge ist Wasser für viele Substanzen ein außergewöhnliches polares Lösungsmittel. Eine genauere Kenntnis über die "Struktur" des flüssigen Wassers ist immer noch nicht vorhanden [Holleman und Wiberg 1995]. Das Gleiche gilt auch für den überkritischen (fluiden) Zustand, wo die physikalischen Eigenschaften des Stoffes zwischen denen von Gas und Flüssigkeit liegen.

Ein bedeutender Beitrag zum Erforschen kritischen Zustände stammt von Cagniard de la Tour [Berche et al. 2009, Walter et al. 1983]. Darauf aufbauend weist Thomas Andrews in seinen Experimenten mit CO_2 auf das Koexistenzgebiet hin, in welchem die Dichte der Flüssigkeit gleich der Dichte des Gases ist, und nannte es kritischer Bereich (kritischer Punkt = Endpunkt

der Dampfdruckkurve). Der kritische Punkt des Wassers liegt bei 374 °C und 221 bar [Holleman und Wiberg 1995]. Für die Biomassekonversion zu ölartigem Produkt ist vor allem der nahkritische Bereich sehr interessant (siehe Abb. 3).

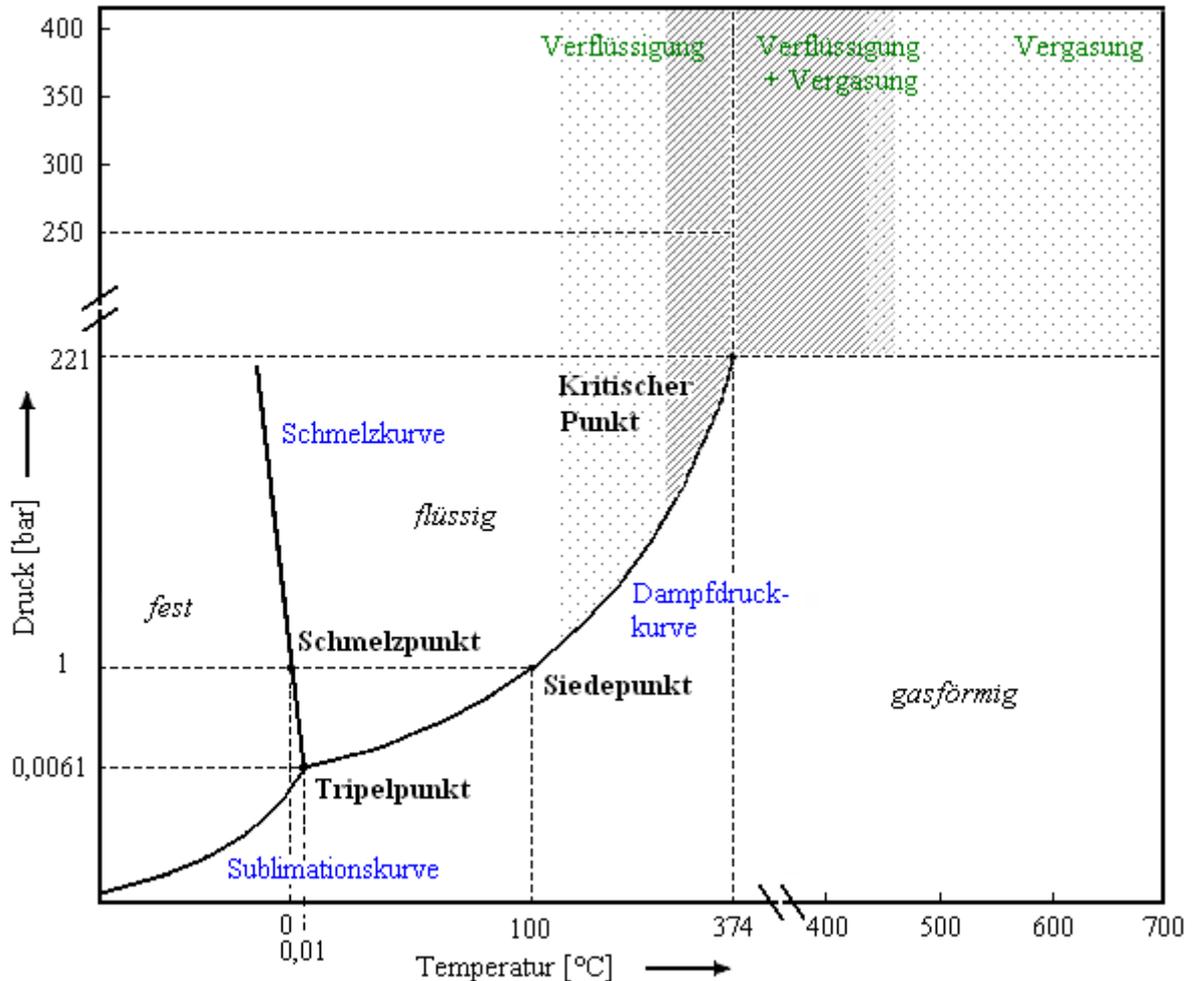


Abbildung 3: Phasendiagramm von Wasser mit technisch relevantem Bereich für die Verflüssigung von Biomasse.

Auch unter hydrothermalen Bedingungen verfügt das Wasser über eine Reihe besonderer Eigenschaften, die für chemische und technische Verfahren von großer Bedeutung sind [Zalepugin 2006, Byrappa et al. 2007, Veriansyah et. al. 2007]. In Abbildung 4 sind einige physikalische Eigenschaften des Wassers bei 250 bar als Funktion der Temperatur dargestellt [ASME Steam Tables]. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kenngrößen sich besonders im nahkritischen Bereich stark verändern. Der Grund dafür liegt in der Fähigkeit des Wassers je nach Druck und Temperatur verschiedene Arten von Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, z. B. komplizierte räumliche Strukturen oder Cluster [Smith 1954, Weingärtner et al. 2005]. Die Wechselwirkungen in diesem komplexen und unbeständigen System bestimmen dann letztendlich die physikalischen Eigenschaften des Wassers. Dieses Verhalten

des Wassers kann benutzt werden, um durch Veränderung vom Druck und Temperatur die physikalischen Eigenschaften des Reaktionssystems präzise anzusteuern.

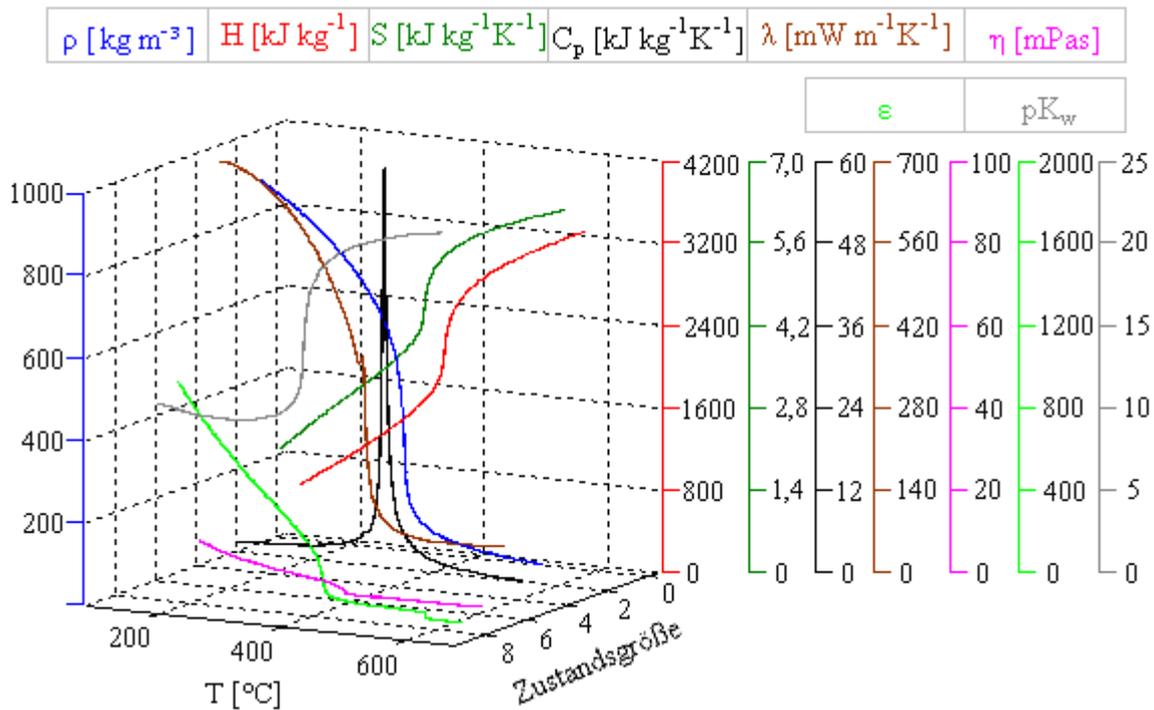


Abbildung 4: Physikalische Eigenschaften des Wassers bei 250 bar in Abhängigkeit von der Temperatur.

Unter hydrothermalen Bedingungen nimmt die Dichte bei konstantem Druck mit steigender Temperatur ab. Die genaue Kenntnis der Dichte des Reaktionsmediums bildet eine notwendige Voraussetzung zur Berechnung der Verweilzeit und wird bei der Planung von Experimenten auch aus technischer Sicht unbedingt benötigt (z. B. Massenstrom-Verweilzeit). Neben der Temperaturabhängigkeit der Ionenkonzentration (H⁺ und OH⁻) im Wasser hat die Dichte auch einen wesentlichen Einfluss auf das Ionenprodukt. Im überkritischen Bereich nimmt das Ionenprodukt mit zunehmender Temperatur und Druck (d. h. höhere Dichte) zu [Marshall 1981]. Die starke Veränderbarkeit der Ionenkonzentration im nahkritischen Bereich ist hauptsächlich für Säure-Base-Katalyse von Bedeutung. Auch die Viskosität nimmt im betrachteten Bereich mit steigender Temperatur deutlich ab. Im Hinblick auf heterogene Katalyse sind niedrig viskose Reaktionsmedien vorteilhafter, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch Strömungs- und Transportprozesse (bspw. Diffusion) beeinflusst werden kann. Außerdem ist auch eine Reduzierung der Katalysatorkonzentration möglich. Im nahkritischen Zustand des Wassers erreicht die Wärmekapazität sehr hohe Werte im Vergleich zu Normalbedingungen; ebenso ist auch die thermische Leitfähigkeit höher. Dabei ergeben sich Vorteile bei der Durchführung exotherm ablaufender Reaktionen [Weingärtner et al. 2005,

Bröll et al. 1999]. Die relative Dielektrizitätszahl wird als Maß für die Polarität zur Charakterisierung von Lösungsmittleigenschaften verwendet. Im nahkritischen Bereich sinkt die Dielektrizitätszahl mit steigender Temperatur bei konstantem Druck. Dementsprechend steigt auch die Löslichkeit von Gasen mit zunehmender Temperatur und Druck. Im überkritischen Wasser sind Gase unbeschränkt miteinander mischbar (siehe Abb. 5).

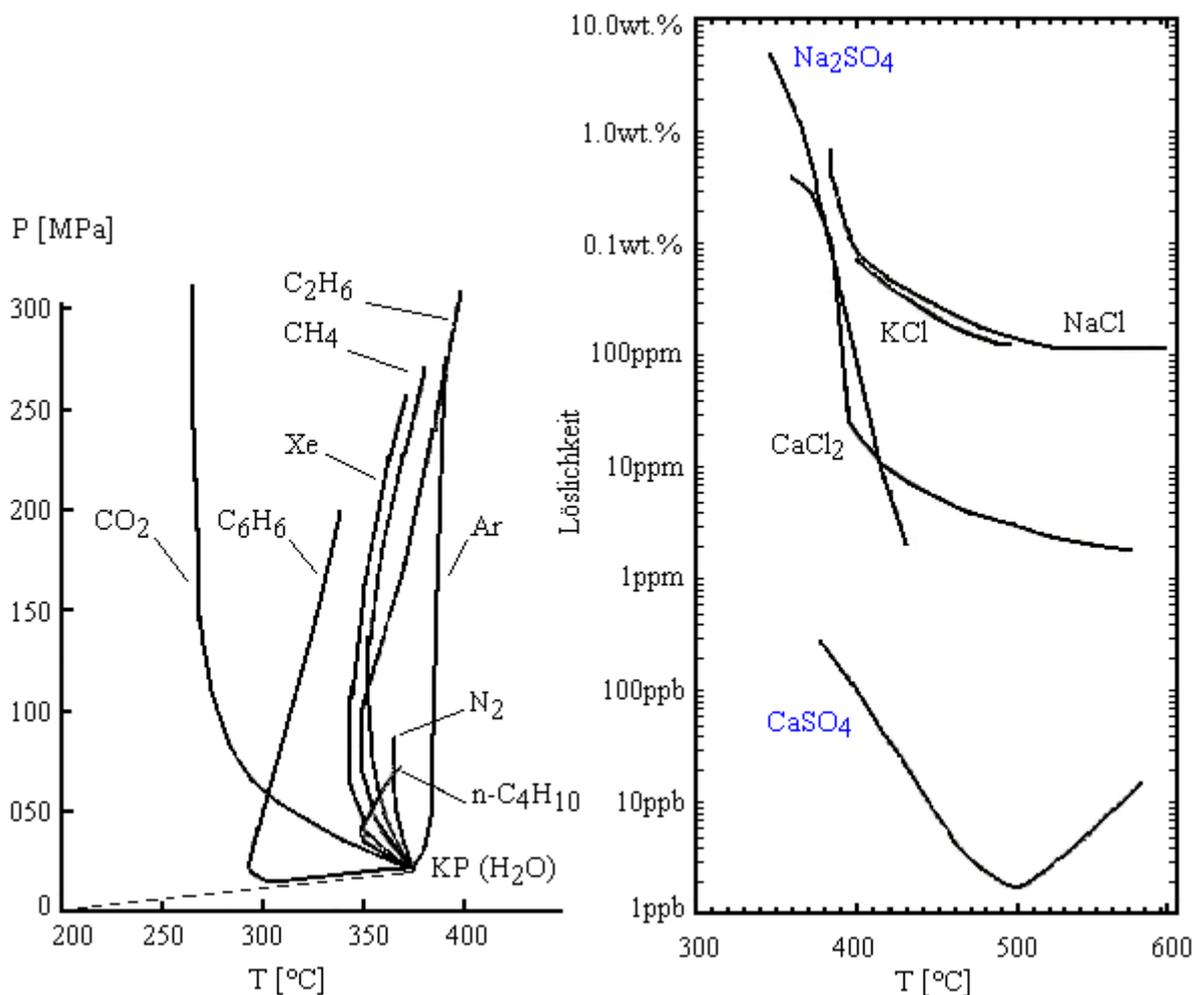


Abbildung 5: Kritische Kurven von ausgewählten binären wässrigen Systemen (Links) und Löslichkeit von Salzen in nahkritischem Wasser bei 25 MPa als Funktion der Temperatur (Rechts).

Diese Bedingungen sind aus kinetischen Gründen vor allem für Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, vorteilhaft. Weiterhin erhöht sich die Löslichkeit von unpolaren Substanzen im nahkritischen Wasser, während die Löslichkeit von Salzen stark abnimmt. Somit können unpolare Reaktionsprodukte ohne Zusatz von Extraktionsmittel von der wässrigen Phase abgetrennt werden. Hinsichtlich des Löslichkeitsverhaltens von Salzen unter hydrothermalen Bedingungen lassen sich zwei Grundtypen klassifizieren [Valyashko 1977]. Demnach sind Salze des Typs 1 löslich und die von Typ 2 unlöslich im nahkritischen Wasser. Abbildung 5

verdeutlicht den Unterschied zwischen Löslichkeit von Salztyp 1 (schwarz) und 2 (blau) im nahkritischen Wasser.

Die Salze können einerseits als Katalysatoren eingesetzt werden, andererseits verfahrenstechnische Probleme (Korrosion und Ablagerungen) verursachen [Kritzer 1998-2004, Boukis et al. 2000, Kruse et al. 2000 und 2003, Elliott 1983].

2.3 Hydrothermale Technologie: CatLiq[®] - Verfahren

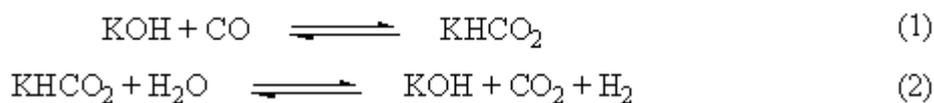
In den zahlreichen Studien wurde die Verflüssigung verschiedenen Biomassesorten, wie zum Beispiel Holz, Schilf, Algen oder Cellulose, untersucht. Die gewonnenen Daten bestätigen die Machbarkeit des hydrothermalen Verflüssigungsprozesses und geben Auskunft über die erforderlichen Prozessbedingungen und erreichbare Produktqualität [Elliot et al. 2007-2011, Toor et al. 2011, 2010, Demirbas et al. 2000, Kumar et al. 2009, Brennan et al. 2010, Mursito et al. 2010 und Mursito et al. 2010]. Um die ablaufenden chemischen Vorgänge besser zu verstehen, wurden Modellbiomassen eingesetzt. Auch die Kenntnis katalytischer Auswirkungen auf den Verflüssigungsprozess ist erforderlich um die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen und die Produktqualität und -quantität zu optimieren [Kruse et al. 2003^b, 2007, 2010, Smag̃ et al. 2010, Balat et al. 2008, Watanabe 2006].

Die Entwicklung technischer Verfahren zur Konversion nasser Abfallbiomasse unter hydrothermalen Bedingungen im Pilotmaßstab begann bereits Mitte der 80er Jahre in den Niederlanden mit dem HTU[®]-Verfahren, das ursprünglich für die Kohleverflüssigung entwickelt worden war [Berends et al. 2004, Naber et al. 2002-2004, Goudriaan et al. 1994-2000 und Elliott et al. 2011]. Es gelingt dabei über 50 % des in der Biomasse enthaltenen Kohlenstoffs in ein Biocrude oil, mit einem Heizwert von 27 MJ/kg, zu konvertieren. Die anschließende Hydrodeoxygenierung (HDO) von Biocrude oil zu einem konventionellen Kraftstoff kann in einer zentralen Anlage durchgeführt werden. Die dafür kalkulierten Herstellungskosten liegen voraussichtlich bei ca. 400-450 \$/t.

Im Zuge eines schnellen Fortschritts der hydrothermalen Technologie wurde ein alternatives Verfahren zu HTU[®], mit dem Namen "CatLiq[®]" in den letzten Jahren entwickelt und genau untersucht [Boukis et al. 2004, Larsen et al. 2005, Torre et al. 2008 und Vattenfall 2009]. Ein verfahrenstechnischer Nachweis für die Umsetzbarkeit des CatLiq[®]-Prozesses wurde in einer Pilotanlage mit einer Kapazität bis zu 100 kg/h im Rahmen der EG-5FP FTE-Forschungsprojektes mit dem Titel "KWK-Anlage auf Catalytic Conversion Liquid based"

erbracht. Dieses Verflüssigungsverfahren erfordert den Einsatz von ZrO_2 als heterogenen und K_2CO_3 als homogenen Katalysator. ZrO_2 ist ein bifunktionseller Katalysator, der gerade wegen seiner hohen thermischen und mechanischen Stabilität auch unter hydrothermalen Bedingungen als Trägermaterial sehr attraktiv erscheint. Es sind drei ZrO_2 -Modifikationen bekannt: $\alpha\text{-ZrO}_2$ (monoklin), $\beta\text{-ZrO}_2$ (tetragonal, 1100 °C) und $\gamma\text{-ZrO}_2$ (kubisch, 2300 °C) [Holleman et al. 1995]. Die letzten beiden Modifikationen sind unter Normalbedingungen metastabil. Die Stabilisierung kann mit Elementen aus den Gruppen der Erdalkalimetalle, der Übergangsmetalle oder aus der Gruppe der Seltenen Erden erfolgen. Eine höhere Symmetrie des ZrO_2 - Modifikation ist aufgrund zunehmender Sauerstoffaktivität im Kristallgitter für Oxidationsreaktionen von Bedeutung [Kharlanov et al. 2008].

Bei der heterogenen Katalyse ist die Anzahl von aktiven Zentren bzw. deren Säure-Base-Charakter von zentraler Bedeutung. Es ist generell bekannt, dass durch Vorbehandlung des Katalysators (Oxide) mit Wasserdampf die Anzahl saurer Zentren erhöht werden kann [Krylov 2004, Atkins 1996]. Zudem wirken eingeführte Halogenide verstärkend auf die Acidität von sauren Zentren. Beide Sachverhalte sind für Biomassekonversion unter hydrothermalen Bedingungen zutreffend. Ferner sind an der Oberfläche des ZrO_2 neben cus-Zr^{4+} und O^{2-} Zentren auch Hydroxylgruppen vorhanden, die ebenfalls Adsorption und Katalyse beeinflussen können. Durch Einbau von K^+ in das Zirkoniumdioxid erhöht sich die Acidität der cus-Zr^{4+} Zentren und die Anzahl von Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Katalysators. Die katalytische Aktivität des binären Katalysatorgemisches (ZrO_2 und K_2CO_3) nimmt bei Ersetzen des K_2CO_3 durch die entsprechende homologe Verbindung (Na_2CO_3 , K_2SO_4 oder KOH) ab. Eine plausible Erklärung dafür ist unter anderem eine bessere Löslichkeit des Kaliumcarbonates im nahkritischen Wasser. Zudem können unvollständig gelöste Salze auch als heterogene Katalysatoren die Reaktion beeinflussen [Roberts 2008]. Ein möglicher Mechanismus für basische Katalyse durch Kaliumcarbonat wird in der Literatur [Elliott et al. 1983] beschrieben und ist hier nur vereinfacht dargestellt:



Des Weiteren wird auch berichtet, dass durch den Zusatz von hohen Kaliumcarbonatkonzentrationen (13,8 Gew.-%) die Konversion der Biomasse begünstigt und kohlenstoffhaltige Feststoffrückstände um 4 % reduziert werden können [Bhaskar et al. 2008 und Karagöz et al. 2006]. Im Vergleich mit NaOH und KOH ist Kaliumcarbonat (1 mol/L) ein

besserer Katalysator für die Verflüssigung von Biomasse [Akhtar et al. 2009]. Es ist auch bekannt, dass ZrO_2 die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse katalytisch begünstigt, wobei die Effizienz sich verdoppelt, im Gegensatz zur Vergasung ohne Katalysator bei 400 °C und 30 MPa [Watanabe et al. 2002]. Auch hier wird durch Zusatz von NaOH die katalytische Aktivität des ZrO_2 erhöht, sodass die H_2 -Ausbeute aus ligninhaltiger Biomasse fast um das Vierfache zunimmt, verglichen mit der Reaktion ohne Katalysator [Watanabe et al. 2003]. Trotz der zahlreichen Untersuchungen sind die katalytischen Prozesse unter hydrothermalen Bedingungen noch nicht explizit erforscht worden. Einige interessante Ansätze sind in der Literatur beschrieben worden [Roberts 2008, Audry et al. 1997, Tanabea et al. 1994, Bensitel et al. 1987].

2.4 Nah-kritisches Wasser als Reaktionsmedium für organische Stoffe

Zu den typischen organisch-chemischen Reaktionen im nahkritischen Wasser zählen neben der Hydrolyse und Oxidation mit O_2 auch verschiedene Eliminierungsreaktionen wie Dehydrierung, Decarboxylierung und Desaminierung [Savage 1999]. Bei der Verwendung von Reaktionsgemischen mit zahlreichen Komponenten sind die resultierenden Reaktionswege oft unüberschaubar und dementsprechend schwer zu analysieren. Daher ist es wichtig, mindestens die wesentlichen Reaktionstypen sowie die erforderlichen Reaktionsbedingungen zu kennen, unter denen sie optimal verlaufen oder gegebenenfalls sich vermeiden lassen.

Unter hydrothermalen Bedingungen zersetzen sich niedermolekulare Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure) relativ leicht. Die Zersetzung erfolgt nach verschiedenen Reaktionsmechanismen und hängt stark von der Temperatur ab. Ameisensäure zersetzt sich bereits bei 300 °C unter Bildung von CO und H_2O . Bei 380 °C ändert sich der Reaktionsmechanismus und die Ameisensäure decarboxyliert zu CO_2 und H_2 [Yu et al. 1998, Akiya et al. 1998, Antal et al. 1987]. Als Beispiel ist in der Abbildung 6 ein Abbaumechanismus der 2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure dargestellt.

Im Gegensatz dazu wird kristalline Cellulose bereits im Temperaturbereich von 200 °C bis 270 °C abgebaut [Kamio et al. 2008]. Bei dieser Umsetzung entstehen Oligomere $((C_6H_{10}O_5)_n + 2 H + O$ mit $n = 2-6$), Monomere (Glucose, Erythrose und Fructose) und Abbauprodukte wie 5-HMF, 1,6-Anhydroglucose, 2-Hydroxyethanal, 2,3-Dihydroxypropanal, Dihydroxyaceton, 2-Oxopropanal und niedermolekulare organische Säuren [Bobleter et al.

1968, Bonn et al. 1985, Kabyemela et al. 1997, 1999, Antal et al. 1990 und Sasaki et al. 2000]. In Abbildung 7 ist ein Reaktionsmechanismus des Glucoseabbaus in überkritischem Wasser dargestellt [Peterson et al. 2008, Klinger et al. 2010, Girisuta et al. 2006, Horvat et al. 1986, Carniti et al. 2011, Cabiac et al. 2011, Kupiainen et al. 2011].

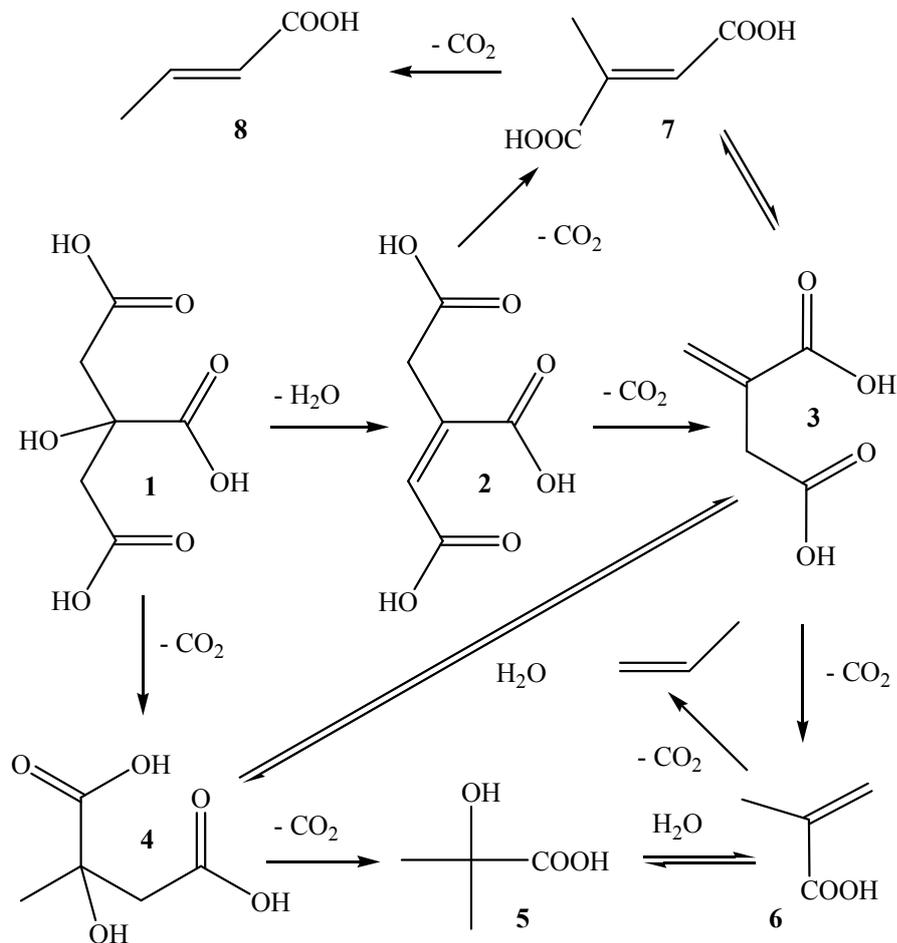


Abbildung 6: Abbaumechanismus der 2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure unter hydrothermalen Bedingungen bei 250 °C und 34,5 MPa [Yu et al. 1998, Akiya et al. 1998, Antal et al. 1987].

Konversionsmechanismen von proteinhaltiger Biomasse im nahkritischen Wasser können anhand der Beispielreaktionen der Aminosäuren analog abgeleitet werden. Ohne Katalysator erfolgt Proteinhydrolyse im Temperaturbereich von 200-300 °C [Rogalinski et al. 2005, Xian et al. 2008]. Während maximale Ausbeuten an Aminosäuren bei 290 °C beobachtet werden, reagieren freie Aminosäuren bei diesen Bedingungen (200-340 °C) schon weiter [Sato et al. 2004, Klingler et al. 2007, Imai et al. 1999]. Dabei sind Reaktionspotenziale und resultierende Reaktionsmechanismen verschieden (siehe Abb. 8).

beispielsweise Glycin (2) bei 400 °C und 340 bar mit einer Selektivität von 84 % zu Methylamin (6). Glycin ist unter hydrothermalen Bedingungen relativ stabil und hydrolysiert erst bei Temperaturen über 250 °C zu Glykolsäure (7) [Peterson et al. 2010].

Bekannt ist auch die Cyclisierung von Glycin zu Diketopiperazin (5) [Klingler et al. 2007]. Bei den Temperaturen von 250-300 °C wird ebenfalls eine Cyclisierung von Glutamin zu Pyroglutaminsäure beobachtet. Bei langkettigen Aminosäuren, wie γ -Aminobutyricsäure, 5-Aminovalericsäure und 6-Aminohexanoinsäure erfolgt häufig eine intramolekulare Cyclisierung im Temperaturbereich von 250-300 °C innerhalb von 2 Minuten zu den stabileren Produkten: 2-pyrrolidinone, 2-Piperidone und 2-oxohexamethyleneimine [Islam et al. 2003, Li et al. 2003].

Erwähnenswert ist außerdem der Mechanismus der intramolekularen Cyclisierung von Asparagin (10) zu Maleimid (13). Die Reaktion kann in zwei Richtungen verlaufen. Einmal erfolgt eine Eliminierung der Aminogruppe mit anschließender Cyclisierung des gebildeten Intermediates (11) nach Abspaltung von Wasser zur Maleimid. Oder andererseits findet zunächst die Cyclisierung zu 3-Aminosuccinimid (12) statt, das daraufhin unter Eliminierung von Ammoniak zu Maleimid abgebaut wird [Zhang et al. 2009, Li et al. 2003].

Die Addition von Glucose (14) führt je nach Reaktionsbedingungen und Reaktionsumgebung zu verschiedenen Produkten [Peterson et al. 2010, Zhang et al. 2009, Hodge 1953]. Diese Umsetzung wird auch als Maillard-Reaktion bezeichnet. In der ersten Reaktionsphase entstehen N-substituierte Glykosidamine (3), die nach der intramolekularen Umlagerung relativ stabile Intermediate, die so genannten Amadoriprodukte (4) bilden. Im nächsten Schritt entstehen nach Abspaltung vom Wasser α -Dicarbonylverbindungen (Reduktone) und Schiff'sche Basen in Verbindung mit Furfural oder HMF sowie zahlreiche Abbauprodukte: Acrylamide, Niacinamide, Diacetyl oder Methylglyoxal. Weiterhin bilden sich β -Hydroxyaldehyde, stickstofffreie Polymere und, unter Beteiligung stickstoffhaltiger Intermediate, auch Melanoidine. Die Letzteren sind stickstoffhaltige und oft hochmolekulare Polymerverbindungen. Die resultierenden Reaktionsmechanismen sind zu komplex, um einheitlich formuliert zu werden. Daher sind sie in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

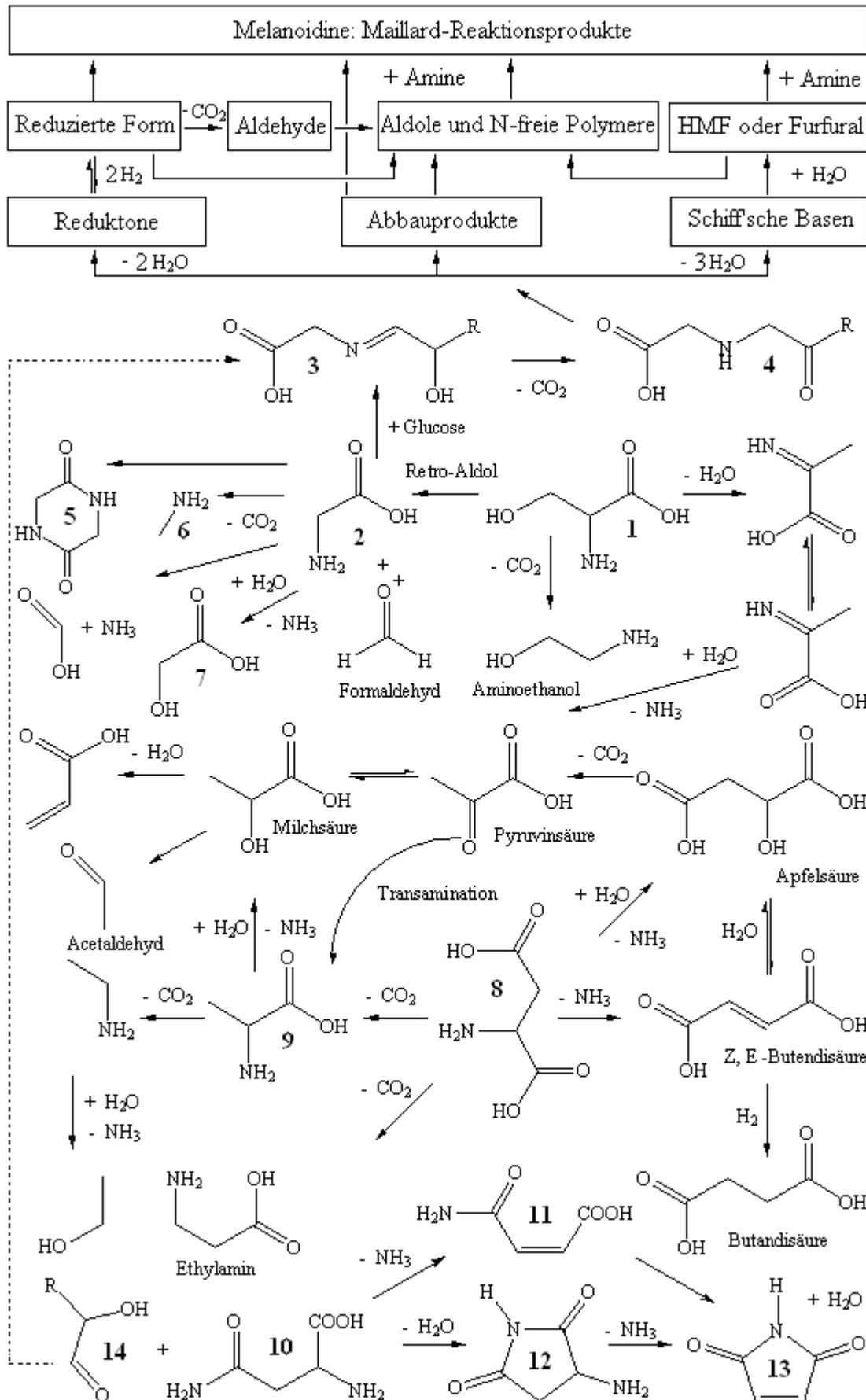


Abbildung 8: Übersicht des Reaktionsverhaltens von Aminosäuren unter hydrothermalen Bedingungen und der Maillard-Reaktion [Sato et al. 2004, Zhang et al. 2009, Peterson et al. 2010].

3 Material und Methoden

3.1 Laboranlage

In diesem Abschnitt wird die voll automatisierte Hochdruck-Laboranlage LENA (Laboranlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe) vorgestellt. Entwickelt und gebaut wurde LENA am Forschungszentrum Karlsruhe (heute KIT) zur Umwandlung der nassen Restbiomasse in wertvollere Produkte, unter Anwendung von nah- und überkritischen Medien. Dabei wurde ein hoher Wert auf anwendungsfreundliches Design und korrosionsfeste Werkstoffe gelegt. Aufbau der Versuchsanlage ist in der Abbildung 9 schematisch dargestellt.

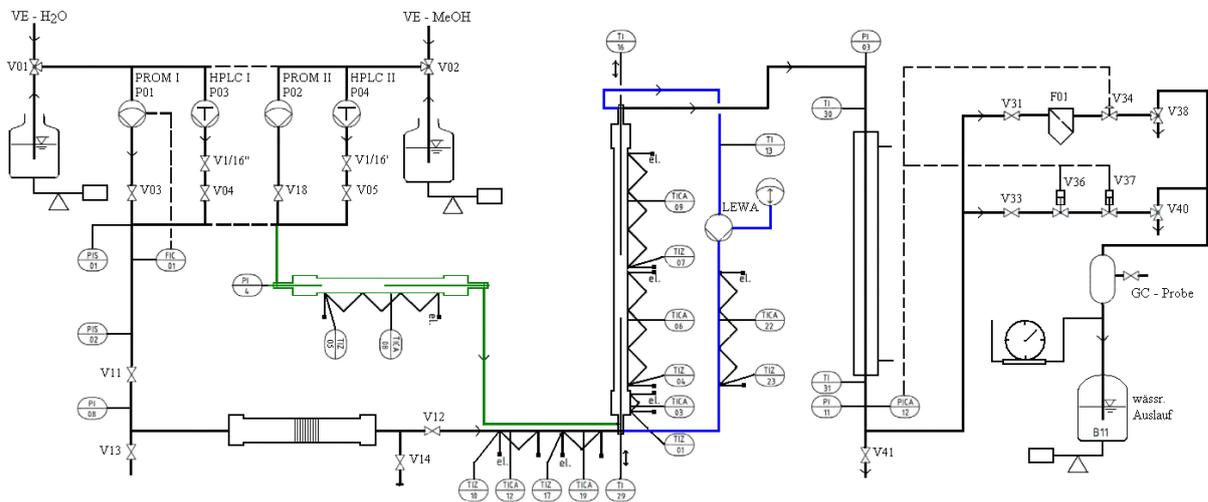


Abbildung 9: Aufbau der Versuchsanlage (LENA) für die Untersuchung der Verflüssigung in nahkritischem Wasser. Modifizierungen der experimentell abhängigen Konfiguration der Anlage sind farblich gekennzeichnet. (Blau: Rezirkulationssystem, Grün: Erzeugung und Zufuhr von H₂-reichem Gas).

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus Feed-, Reaktor- und Abscheidesystem. Das Feedsystem, mit einem Füllvermögen von bis zu 3,5 L, dient zum Transport der Biomasse in das Reaktorsystem. Die Steuerung der Zylinder-Kolben-Einheit erfolgt mittels einer HPLC-Pumpe (Firma Bischoff) für kleine Flüsse bis zu 5 g/min. Sind höhere Stoffströme bzw. kürzere Verweilzeiten gewünscht, dann kann eine leistungstärkere Hochdruckmembrankolbenpumpe (3-34 g/min), die aus technischen Gründen mit einem Pulsationsdämpfer ausgerüstet werden muss, verwendet werden. Alternativ kann beim Gebrauch weiterer Reaktionskomponenten eine zweite Pumpe verwendet werden. Die Massenflüsse wurden zusätzlich mit einem Durchflussmessgerät gemessen (ENDRESS und

HAUSER, PROMASS A; nicht dargestellt in Abbildung 9). Des Weiteren ist das Feedsystem mit einem Vorwärmer ausgestattet. Die Versuchsanlage verfügt über einen 50 cm langen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 18 mm, wobei wahlweise ein Strömungsrohrreaktor mit anderen Abmessungen installiert werden kann. Eine vertikale Reaktorkonfiguration mit nach oben gerichteter Strömungsrichtung erwies sich in früheren Arbeiten als eine zuverlässige Konzipierung. Um den H_2 -Partialdruck im Reaktorsystem zu erhöhen bzw. reduzierende Bedingungen zu schaffen, wird zunächst eine Methanol-Lösung in einem 500 mm langen Rohreaktor vergast. Die verwendeten Reaktoren waren aus der korrosionsbeständigen Nickel-Chrom-Legierung Inconel[®] 625 angefertigt und verfügten über zwei bis drei separat gesteuerte elektrische Heizungen. Die Regelung dieser Heizungen erfolgt über Thermoelemente, die sich an den Heizelementen und im Reaktor (bei $T < 400\text{ °C}$) befinden. Das Reaktorrohr kann experimentabhängig mit z. B. Zirkoniumoxid-Pellets oder mit Füllkörper aus Edelmetall (kleinen Sechskantmuttern M3) befüllt oder aber leer gelassen werden. Ferner kann das Reaktorsystem mit einer Rezirkulationspumpe (Drehfrequenz ab 5 Hz) der Firma LEWA verbunden werden. Durch diese Modifizierung der Anlage entsteht ein Loop-Reaktor. Vorteile dieser Reaktoren sind gute Energieabfuhr und Durchmischung von mehrphasigen Reaktionspartnern ohne Rückvermischung. Außerdem wird der Einfluss der Stofftransportlimitierung auf die Reaktionsgeschwindigkeit minimiert, sowie die Entstehung von Totzonen und Durchbrüchen verhindert. Gleichzeitig kann die höhere spezifische Oberfläche, die ein Rohrreaktor mit Füllkörpern gefüllt bietet, möglicherweise katalytisch genutzt werden.

Nach Verlassen des Reaktorsystems wird das heiße Produktgemisch in einem Kühler abgekühlt. Anschließend werden im Abscheidesystem Flüssigkeit- und Gasphasen voneinander getrennt und quantifiziert. Das Gasvolumen wurde mit der Gasuhr TG Model 5 der Firma Ritter bestimmt. Der Phasenseparator aus Glas erlaubt jederzeit die Probenahme von Gas- und Flüssigkeitsphase. Des Weiteren verfügt das Abscheidesystem über ein Regelventil mit einem vorgeschalteten Filter, um den Anlagendruck auf dem Sollwert zu regeln.

LENA ist für eine Betriebstemperatur bis 550 °C und einen Druck bis 350 bar ausgelegt. Aus Gründen der Sicherheit verfügt die Anlage über ein Luftabzug- und Alarmkontrollsystem und schaltet sich im Notfall automatisch ab. Zur Bedienung der Anlage und Visualisierung der Daten wird ein herkömmlicher PC mit Prozessvisualisierungssoftware basierend auf SIMATIC WinCC K6.02.0 der Firma Siemens AG und für die Prozessautomatisierung Software auf der Basis von Phoenix Contact verwendet.

3.2 Analysemethoden

Gasanalyse

Die Messung der Konzentrationen an H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 in der Gasphase wurde mit einem Gaschromatographen des Typs HEWLETT PACKARD 5890 mit einem WLD-Detektor durchgeführt. Die gepackte Säule (Capillary Column $30m \times 0,53$ mm) und zur Injektion verwendete Spritzen (Series A-2 Syringe 50 μ l) waren von der Firma SUPELCO USA. Als Trägergas diente Argon. Die Kalibrierung erfolgte über einen externen Standard.

TS-Bestimmung

Für die TS-Bestimmung wurde eine Probe der eingesetzten Biomasse im Trockenschrank (Firma Memmert) bei 105 °C und 24 h getrocknet und für nachfolgende Laboranalyse der durch die Trocknung entstandene Feststoffrückstand sorgfältig zermörsert. Aus der Massedifferenz wurde der TS-Wert errechnet.

Bestimmung des Aschegehalts

Die Bestimmung des Aschegehalts erfolgte gemäß DIN CEN/TS 14775 in einem M110-Muffelofen der Firma Heraeus. Die Probe wurde zunächst im Porzellantiegel im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Danach wurde der Tiegel mit der Probe in den Muffelofen gestellt und die Temperatur langsam von 100 °C bis auf 550 °C erhöht und bis zur Gewichtskonstanz geblüht. Dieses Vorgehen sollte bei den Proben mit einem hohen Anteil an TOC das Verbrennen oder die Verpuffung der Probe verhindern.

CHN Analyse

Die Bestimmung von CHN wurde mit dem CHN-Elementaranalysator „TruSpec Macro“ der Firma LECO nach DIN 51721 durchgeführt. Die Feststoffprobe wurde im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Als Nächstes wurde die Probe zermörsert und ca. 100 mg davon in eine Kupferkapsel eingewogen, in den Autosampler des TruSpec platziert und vermessen. Verbrennung der Probe fand bei 850 °C im Sauerstoffstrom und die

Homogenisierung der Gasphase in einem Ballastvolumentank statt. Nachträglich wurde ein Aliquot aus dem Tank entnommen, um die Konzentrationen an CO₂ und H₂ mit einem IR-Detektor zu bestimmen. Die Stickstoffmessung geschah mit einem Wärmeleitfähigkeitssensor. Die Auswertung der Probenbestandteile erfolgte mit der Kalibrationskurve eines zertifizierten Standards. Es wurde je Probe eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

TIC, TOC und TC Analysen

Die Bestimmung von TIC bei Feststoffproben erfolgte mit einem Multi EA/2000 CS der Firma Analytik-Jena nach DIN EN ISO 10694. Die Feststoffprobe wurde im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und zermörsert. Die erforderliche Probemenge (20-500 mg) hängt von der Beschaffenheit des Analysematerials ab. Die Einwaage erfolgte zweckmäßig in einem 50-ml-Erlenmeyerkolben, der mit dem EA/2000 CS-Gerät direkt koppelbar war. Um den anorganischen Kohlenstoffgehalt der Probe zu bestimmen, wurden über einen Schlauch 25 ml Phosphorsäure zugeführt. Bei der Zersetzung entstandenes CO₂ wurde mit einem IR-Detektor gemessen und die Konzentration des Gases mittels einer Kalibrationskurve (Na₂CO₃-Kurve) bestimmt. Aus den entsprechenden Daten von CHN und TIC Analysen ergab sich als Differenz der TOC-Gehalt.

Die Bestimmung von TIC, TOC in wässrigen Proben geschah mit einem Multi N/C3000-Analysator der Firma Analytik-Jena nach DIN EN 1484. Dafür wurde ein Aliquot der wässrigen Lösung in das Gefäß des Analysators gegeben. Nach Zugabe der Phosphorsäure wurde das entstandene CO₂ mit dem Sauerstoffstrom ausgetrieben und, wie bei der TIC-Bestimmung bereits beschrieben, analysiert. Hier fand ebenfalls eine Dreifachbestimmung statt.

Bei der TC- und TOC-Bestimmung der wässrigen Proben wurde der gesamte Kohlenstoff der Originalprobe bzw. der vorbehandelten Probe in einem Ofen mit einem Sauerstoffstrom bei 850 °C zu CO₂ verbrannt. Anschließend erfolgte die Detektion des entstandenen CO₂ mit einem IR-Detektor.

Schwefelanalyse

Die Bestimmung der Schwefelkonzentrationen in den Proben erfolgte auch mit dem Elementaranalysator Multi EA2000 (Analytik-Jena) nach dem Protokoll des Herstellers.

TNb Analyse

Bestimmung von TNb geschah mit einem Multi N/C3000-Analysator der Firma Analytik-Jena nach DIN EN 12260. Bei der TNb Bestimmung wurde ein Aliquot der wässrigen Probe in dem Ofen platziert und in einem Sauerstoffstrom bei 850 °C verbrannt. Die Bestimmung des Stickstoffgehalts geschah mit einem Chemolumineszenz-Detektor.

ICP Analyse

Die Elementaranalyse erfolgte mittels ICP-OES „Vista Pro“ der Firma Varian / Agilent gemäß der DIN EN ISO 11885. Wässrige Proben wurden direkt vermessen. Feste und ölige Proben wurden zunächst unter Mikrowellenstrahlung eines Gerätes der Firma S-prep GmbH aufgeschlossen. Dafür wurden 200-300 mg von der Probe in einem kleinen Teflongefäß eingewogen und mit einem probenspezifischen Gemisch, bestehend aus Säure und Wasserstoffperoxid, versetzt und aufgeschlossen. Nach dem Aufschluss wurde die flüssig gewordene Probe in einem PP-Gefäß auf 50 ml Gesamtvolumen mit entsalztem Wasser verdünnt. Ein Aliquot der vorbehandelten Probe wurde dann in das ICP-OES-Gerät gegeben, was in einer Plasmaflamme verbrannte und über entsprechende spektrale Auswertung bei bestimmten Wellenlängen die Elementarzusammensetzung der Probe bestimmt. Die Quantifizierung erfolgte für jedes Element anhand der gespeicherten Kalibrationsdaten.

H₂O Bestimmung (erste Methode)

Die Wassergehaltbestimmung erfolgte nach Karl-Fischer-Methode an einem Autotitrator 716 DMS Titrator des Typs 703 Ti Stand der Firma Omega Metrohm. Als Titrationsmittel wurde HYDRANAL von Sigma Aldrich verwendet.

H₂O Bestimmung (zweite Methode)

Die Bestimmung des Wassergehalts im Trockenschrank der Firma Memmert UNB-500 basic erfolgte gemäß DIN 38409 H1-1. Dafür wurde die Probe in einem Porzellantiegel im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei dieser Methode wurden auch die flüchtigen Bestandteile der Probe mit erfasst.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und EDX-Analyse

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Proben wurden mit einem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop LEO Gemini 982 (Oberkochen Deutschland), ausgestattet mit einer LINK ISIS 300 EDX-Einheit der Oxford GmbH, England, durchgeführt. Das REM hatte ein hochauflösendes Schottky-Feldemissions-Kathodensystem (Auflösung 1,2 nm bei 20 kV). Bei Energie-Dispersions-Röntgen-Analyse (EDX) wurde ein hochauflösender Germaniumdetektor (112 eV / 5,9 keV) verwendet. Mit dem REM-EDX System war es möglich, die orts aufgelöste quantitative Analyse der festen Proben durchzuführen. Um die Aufladung der Oberfläche zu vermeiden, mussten die entsprechenden Proben vor der Messung mit einer dünnen Kohlenstoffschicht bedampft werden. Die Katalysator-Pellets wurden auf dem Probenhalter mit einem C-Leitkleber befestigt. Ölige Proben wurden direkt auf dem Probenhalter aufgetragen und nach Trocknen unter Vakuum gemessen. Präparation von Pulverproben und größere Probenpartikel erfolgte auf einem Leit-Tabs, das auf den passenden Probenhalter befestigt wurde.

FT-IR-Analyse

IR-Spektren wurden nach herkömmlichen Verfahren (KBr-Pressling) mittels eines FT-IR-Spektrometers Varian 660-IR der Firma Varian bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit der Software des Herstellers Varian Resolution Pro, Version 50.070.

Fluoreszenz-Analyse

Die öligen Proben wurden mit einem Bioview-Fluoreszenzspektrometer der dänischen Firma DELTA Light and Optics vermessen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software MATLAB[®] (2011a).

Röntgenstrukturanalyse (Pulverdiffraktogramme)

Die Pulverdiffraktogramme wurden auf einem SMART 1000 CCD-Diffraktometer der Firma Siemens AG aufgenommen. Die Pulverproben wurden mit dem Anodenmaterial Cu K-Alpha 1,5406 Å gemessen.

NMR

Die in dieser Arbeit durchgeführten NMR-Untersuchungen wurden mit einem NMR der Firma Bruker, Typ AVANCE 250 in 5-mm-Röhrchen durchgeführt. Das verwendete Lösungsmittel war hauptsächlich Methanol oder falls erforderlich Chloroform gewesen. Alle NMR-Spektren wurden mit dem BRUKER-Programm XWINNMR erstellt und mit diesem bzw. dem Programm WINNMR 6.1 der Firma BRUKER weiter bearbeitet.

UV-Vis-Analyse

UV-Vis-Spektren wurden mit einem DR 5000 UV-/VIS-Spektrometer der Firma HACH LANGE aufgenommen. Die Probe wurde dazu nach einer Vorbehandlung (Reinigung mit Lösungsmittel und Filter) in eine Küvette aus Quarzglas gegeben und im Wellenlängenbereich 190-1100 nm bei Raumtemperatur gemessen.

BET-Analyse

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Katalysators erfolgte durch N₂-Adsorption bei 77 Kelvin in einem NOVA 2200 Gerät der Firma Quantachrome. Dabei wurde im relativen Druckbereich von $p/p_0 = 0,05-0,3$ eine Sechspunkt-Adsorptionsisotherme gemessen sowie die Monoschichtkapazität (BET-Oberfläche) und die wahre Dichte ermittelt. Vor der Messung wurden die 1,2 g ZrO₂-Pellets bei 250 °C im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet. Die Datenauswertung erfolgte mit der Software Nova[®].

HPLC- Analysen

Zur Bestimmung von Phenolindex, Alkohole und organische Säuren in wässriger Phase wurden HPLC-Analysen mit einem Hitachi D-7000 Elite Lachrom, Firma Merck, durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung im Verhältnis 1:100 verdünnt. Als Eluent diente eine 4 M H₂SO₄-Lösung. Die verwendete Säule war eine Aminex HPX 87H. Die Messung wurde kontinuierlich bei einer Flussrate von 0,065 ml/min durchgeführt. Die Detektion der Peaks erfolgte über UV- und IR-Spektroskopie.

pH-Messung

Die pH-Messung erfolge entweder mit Lakmusindikatorpapier oder alternativ mit einem pH-Meter SB70P, einer Ag/AgCl-Elektrode der Firma VWR.

Messung der dynamischen Viskosität

Viskositätsmessungen der öligen Proben erfolgten an einem Thermo-VISCOTESTER 6L/R der Firma HAAKE. Hierzu wurde eine rotierende Standard-Spindel L3 oder L2 in das passende Gefäß mit der Probe eingetaucht und bei der vorgegebenen Drehzahl von 100 U/min das Drehmoment gemessen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (22 ± 1 °C).

GC-MS-Analyse

Bei der quantitativen Analyse der Probe wurde die Ölphase bzw. das Extraktionsprodukt in Dichlormethan gelöst und die Messung mit dem GC-MS-Analysator Agilent Technologies 6890N GC mit Agilent 5973 Network MS-Detektor durchgeführt. Die verwendete unpolare Säule war von der Firma J&W (Typ DB-5, Länge 30 m, Durchmesser 0,25 mm, Belegungsdichte 0,25 µm). Als Trägergas diente Helium mit einem Vordruck von 0,8 bar. Die Temperatur der Säule während der gaschromatographischen Trennung startete bei 40 °C. Nach 5 min wurde die Temperatur um 20 °C pro Minute bis auf 300 °C erhöht. Die Auswertung geschah mit der MS-System-Software mit StandAlone-Data-Analysis-Package, G1701AA, 2009.

Alternativ erfolgte die GC-Messung mit dem Gaschromatograph Varian 3900 mit einem FID-Detektor. Die Säule war eine Agilent HP-SIMDIST (Länge 30 m, Durchmesser 0,53 mm, Belegungsdichte 0,15 µm). Als Trägergas diente Helium. Die Temperatur der Säule während der gaschromatographischen Trennung startete bei 35 °C. Nach 1,5 min wurde die Temperatur zunächst um 5 °C/min bis auf 60 °C und danach um 15 °C/min bis auf 350 °C erhöht.

Brennwertbestimmung

Die Bestimmung der Brennwerte von öligen Proben erfolgte in einem Parr 6772 Bombenkalorimeter. Als Hilfsmittel wurde Benzoesäure verwendet.

Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte von öligen Proben erfolgte mit einem Pyknometer (2 ml bei 20 °C). Das richtige Befüllen des Glasgefäßes hing stark von der Viskosität der Probe ab und war deswegen bei dieser Methode eventuell die größte Fehlerquelle. Alternativ konnte die Dichte von wässrigen Proben mit einem passenden Aräometer bestimmt werden.

IC-Analysen

Die Bestimmung der Anionen erfolgte mit dem IC-Anionen-Analysator ausgestattet mit einem 753 Suppressor Modul der Firma Metrohm. Die verwendete Säule war eine Metrosept Dual 2. Der Eluent war eine wässrige Lösung bestehend aus Na_2CO_3 (190,9 mg/L), NaHCO_3 (168,6 mg/L) und Aceton (15 %). Die Analyse wurde kontinuierlich bei einer Flussrate von 0,8 ml/min durchgeführt und die Anionen mit einem Leitfähigkeitsdetektor bestimmt.

Molmassenscreening

Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgte mit der Gelpermeationschromatographie-Anlage (Modul L-6200), ausgestattet mit einem IR-Detektor (LaChrom Modell L-7490) der Firma Merck-Hitachi. Die öligen Proben wurden vor der Messung im Verhältnis 1:1000 verdünnt. Als Eluent diente THF. Die verwendeten GPC - Säulen der Firma PSS waren SDV, 5 μ , VS, 1000 und 100 Å. Die Messungen wurden bei Temperatur von 35 °C und einer Flussrate von 1 ml/min durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) der öligen Proben erfolgte mit einer Thermowaage von der Firma Netzsch, Model: STA 409 C. Im Rahmen der Analyse wurde ein Temperaturprogramm von 20 °C - 550 °C mit einer Heizrate von 2 K/min und einer Haltezeit von 30 min bei 550 °C unter Stickstoffatmosphäre gewählt.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Experimente nach dem CatLiq®-Verfahren mit verschiedenen Abfallbiomassen als Edukt

Experimente mit Abfallbiomassen wurden zu Beginn dieser Arbeit im Rahmen eines Projektes mit der Firma Microrefinery mit der Laboranlage LENA durchgeführt. Das Hauptziel dieses Projektes war eine Feinoptimierung der Versuchsparameter. Auch die Anwendbarkeit dieses Prozesses auf einen ölhaltigen Abfalltyp aus der metallverarbeitenden Industrie wurde in diesem Projekt untersucht.

4.1.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung und Durchführung

Die verwendete Anlagekonfiguration (siehe Abb. 9 mit blau gefärbtem Teil) bestand aus einem Biomasseförderungssystem, einem Reaktor, ausgestattet mit einem Rezirkulationssystem und einem Vorheizer sowie einer Druckregelung und einem Phasenseparator. Das Prozessschema entsprach einem kontinuierlichen Loop-Reaktor und sollte eine rasche Erhitzung der Biomasse auf Reaktionstemperatur ermöglichen. Das Reaktorrohr war mit ZrO₂-Pellets, die von der Firma BASF geliefert wurden, gefüllt. Die Dichte der Pellets vor den Experimenten betrug 0,8 g/ml und die gemessene BET-Oberfläche 32,7 m²/g. Die Pellets besaßen eine zylindrische Form mit einem Durchmesser von 2,5 mm, einer Länge von 2 mm und wurden nach vier bis fünf Versuchen ausgetauscht. Die Zusammensetzung der verwendeten Katalysatorpellets wurde mit EDX-Analyse bestimmt und ist in der Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Zusammensetzung der ZrO₂ Pellets.

Element	Massenanteil [%]	Atomanteil [%]
O	22,82	62,83
Sr	0,69	0,34
Zr	76,00	36,70
Hf	0,49	0,12

In der Tabelle 2 sind die durchgeführten Versuche mit ausgewählten Parametern dargestellt. Die Versuchsparameter wurden in Zusammenarbeit mit Microrefinery definiert. Die meisten Versuche fanden bei 330 °C und 10 minütiger Verweilzeit statt. Die Verweilzeitangaben sind um 5 Minuten niedriger angegeben, da das Volumen des Rezirkulationssystems ohne ZrO₂ bei der Berechnung nicht berücksichtigt wird. In allen diesen Versuchen wurde K₂CO₃ zum Feed als homogener Katalysator hinzugefügt. Im Versuch 8 wurden anstatt 1,5 % nur 0,75 % K₂CO₃ dazugegeben, um zusätzlich einen Einfluss vom Alkalisalz auf die Biomasseverölung festzustellen.

Ferner wurde auch das Verhältnis Feed- zu Rezirkulationsfluss variiert. Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: Der zuvor aufgetaute Feed 1 wurde in einem Thermomix mit dem K₂CO₃-Salz versetzt und 40 Minuten gerührt bzw. homogenisiert. Ein Teil vom Feed wurde in einer keramischen Schale zur Bestimmung der Trockenmasse eingewogen und anschließend im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz über Nacht getrocknet. Im Falle von Feed 2 erfolgte hier die gleiche Prozedur, allerdings mit einer kurzzeitigen Beheizung der Biomasse auf ca. 60 °C. Nach dieser Vorbereitung wurden die Feeds in das Feedsystem gepumpt. Feed 3 war eine graue schlammartige Masse mit metallischen Spänen (siehe Abschnitt 4.1.2). Diese Späne konnten in der kleinen Laboranlage mit dem niedrigen Durchfluss nicht gefördert werden. Aus diesem Grund wurde versucht die Späne mit einem Sieb (Maschenweite 0,5 mm) abzutrennen.

Tabelle 2: Übersicht über die Versuche mit drei verschiedenen Abfallsorten bei 250 bar.

Exp. No.	Edukt	Temperatur [°C]	VZ [min]	Dichte [g/ml]	Massenfluß [g/min]	TS [%]	Feed/ Rezirkulationsrate.
1	Feed 1	330	10	0,688	5,23	13,12	1:4 -1:5
2	Feed 1	330	10	0,688	5,23	12,00	1:10-1:9
3	Feed 1	330	10	0,688	5,23	11,88	1:10-1:9
4	Feed 1	350	10	0,625	4,75	11,68	1:4.5
5	Feed 1	330	10	0,688	5,23	11,45	1:10-1:9
6	Feed 2	330	10	0,688	5,23	6,54	1:4 -1:6
7	Feed 2	330	10	0,688	5,23	6,81	1:4 -1:6
8	Feed 2	330	10	0,688	5,23	6,01	1:4.5
9	Feed 2	330	5	0,688	10,46	6,52	1:5.6
10	Feed 3	330	5	0,688	10,5	8,01	1:5
11	Feed 3	330	10	0,688	5,23	7,35	1:10-1:9

Es stellte sich heraus, dass eine Menge von feinen metallischen Partikeln mit dem Sieb nicht abgetrennt werden konnten. Ein Sieb mit kleineren Poren war dafür ungeeignet, da es sofort verstopfte. Aus diesem Grund wurde eine kontinuierlich betriebene Vorrichtung, bestehend aus einer Schlauchpumpe, einem großen Scheidetrichter (5 L) und zwei Abscheidebehältern für die Späne, die jeweils mit zwei starken Magneten versehen wurden, angefertigt. Der Schlamm wurde nach dem Sieben zwei Tage zusätzlich mit dieser beschriebenen Vorrichtung gereinigt. Nicht magnetisierbare Metallspäne, wie z. B. Aluminium, konnten nur zum Teil abgetrennt werden. Kurz vor dem Versuch wurde gereinigter Schlamm unter Zugabe des K_2CO_3 -Salzes intensiv gerührt. Da dieser Schlamm zur Phasentrennung neigte bzw. eine Dichteinhomogenität beim längeren Stehen zeigte, war für die Beförderung in das Reaktionssystem eine spezielle Rezirkulationspumpe erforderlich. In dieser war auch ein mit einem Magneten ausgerüsteter Abscheider für die Späne installiert. Anschließend wurden erforderlichen Versuchsparametern eingestellt und die Anlage hochgefahren. Vor dem Beginn der Versuche wurde für jeweils etwa 1-2 h eine 1,5 %-ige K_2CO_3 -Lösung durch den Reaktor gefördert.

4.1.2 Zusammensetzung der verwendeten Abfallbiomassen

In Abbildung 10 sind drei Arten von kohlenstoffhaltigen Abfällen (gekennzeichnet hier als Feed 1-3) dargestellt, an denen das CatLiq[®]-Verfahren untersucht wurde.



Abbildung 10: Übersicht über die verwendeten Industrieabfälle.

Die ersten beiden Abfallsorten (Feed 1 und Feed 2) stammten aus der Lebensmittelindustrie. Feed 1 hatte den höchsten TS Anteil und den höchsten Kohlenstoffgehalt bezogen auf die Trockensubstanz.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Trockensubstanz von verwendeten Abfallbiomassen.

Exp. Nr.	Edukt	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	TOC [g/kg]	Asche [%]	Ca [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]
1	Feed 1	53,50	7,85	13,46	6,99	439	18,2	12574	299	69863	1323	3969	11421	1550
2	Feed 1	50,40	7,66	12,88	5,76	402	23,3	14399	395	51158	1564	3471	13062	2574
3	Feed 1	50,80	7,76	14,21	5,93	408	21,3	14718	383	46100	1620	3409	13331	2774
4	Feed 1	51,00	7,80	12,96	5,64	404	22,6	14955	425	50163	1511	3543	12329	2655
5	Feed 1	50,80	7,79	13,25	5,26	404	22,9	15443	429	51654	1534	3676	12488	2551
	\bar{x}	51,30	7,77	13,35	5,92	411	21,7	14418	386	53788	1510	3614	12526	2421
	σ	1,25	0,07	0,53	0,65	16	2,1	1099	53	9248	112	222	741	495
6	Feed 2	35,60	7,85	15,05	3,90	297	37,6	5149	1665	129150	695	42375	4614	1530
7	Feed 2	34,60	5,26	18,92	3,62	300	37,6	5223	1643	122270	685	40484	4429	2690
8	Feed 2	37,70	5,74	22,40	4,16	311	30,0	5541	1804	73730	734	44113	4912	3560
9	Feed 2	35,30	5,42	18,08	3,60	300	37,6	5458	1569	120310	676	41375	4213	2690
	\bar{x}	35,80	6,07	18,61	3,82	302	35,7	5343	1670	111365	698	42087	4542	2618
	σ	1,33	1,20	3,02	0,27	6	3,8	187	98	25375	26	1556	296	833
10	Feed 3*	5,82	10,00	n. b.	1,40	n. b.	20,8	394	215	8128	24	537	1708	602
11	Feed 3*	5,75	9,65	n. b.	1,40	n. b.	n. b.	402	393	3297	25	568	1753	585
	\bar{x}	5,79	9,83	n. b.	1,40	n. b.	n. b.	398	304	5713	25	553	1731	594
	σ	0,05	0,25	n. b.	0,00	n. b.	n. b.	6	126	3416	0,3	22	32	12

* Analyse des Abfallschlammes

Dagegen wies Feed 2 einen hohen Aschegehalt auf. Im Gegensatz zu Feed 2 waren mehr Ca und Phosphor und weniger K und Na im Feed 1 enthalten. Die Schwefelanteile sind ähnlich groß gewesen. Die dritte Abfallsorte war keine Abfallbiomasse im eigentlichen Sinne, sondern ein Abfallschlamm aus der Metallverarbeitung: ein heterogenes Gemisch aus Schmieröl, Wasser und Metallspänen. Es besaß einen Ascheanteil von 21 %. Mit diesem Abfallschlamm wurden nur zwei Versuche durchgeführt, um die Anwendbarkeit des Prozesses auf diesen Abfalltyp zu untersuchen. Diese Versuche werden hier nur der Vollständigkeit halber dargestellt und diskutiert. Aufgrund der Konsistenz von Feed 3 wurde der Kohlenstoffgehalt vom Feed selbst und nicht die Trockensubstanz zur Bilanzierung verwendet. Eine genauere Analyse der eingesetzten Abfallbiomassen und die Bezeichnung der durchgeführten Experimente sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

4.1.3 Beschreibung der erzeugten Produktphasen

Unter typischen physikalisch-chemischen Reaktionsbedingungen des durchgeführten katalysierten Prozesses wird in geringen Mengen Wasserstoff gebildet. Demzufolge verläuft die Konversion der verwendeten Abfallbiomassen unter chemisch reduzierenden Bedingungen ab. Die katalytisch hydrothermale Behandlung von Feed 1 führte zu einem Produkt, das aus vier unterschiedlichen Phasen bestand: einer gasförmigen Phase, zwei organische Phasen (beide mit einer kleineren Dichte als Wasser) sowie einer wässrigen Phase. Im Falle von Feed 2 und Feed 3 wurde nur eine ölige, organische Phase beobachtet. Nach 1-2 Stunden Anlagenbetrieb änderte sich die Farbe des entstandenen Produktes nicht mehr. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass ein stationärer Betriebszustand erreicht wurde. Daraufhin wurde der Phasenabscheider geleert, das Produktsammelgefäß (Scheidetrichter) ausgetauscht und der Zeitpunkt als der Beginn des Experimentes definiert.

Die Hauptbestandteile des Produktgases waren überwiegend Kohlenstoffdioxid als die konzentrationsreichste Komponente gefolgt vom Wasserstoff als zweithäufigste Komponente mit 2 bis 25 Vol.-%. Zudem konnten Spuren von Methan bei der manuellen Probenahmen mittels GC-Analyse nachgewiesen werden. Insgesamt betrug das gemessene Volumen der gasförmigen Phase nur wenige Liter pro Kilogramm Edukt. Dementsprechend war auch die Gesamtmenge an Kohlenstoff in der gasförmigen Phase gering und machte in den meisten Versuchen nur 1-2 Gew.-% des gesamten Kohlenstoffs der eingesetzten Biomasse aus. Die wässrige Phase sammelte sich im Scheidetrichter unterhalb der organischen Phase und konnte daher leicht abgetrennt werden.

Die wässrige Ausgangsphase war zunächst eine inhomogene braune Emulsion, die sich nach ein paar Minuten in eine wässrige Phase und eine braune organische Phase aufteilte. Diese stellte eine wässrige Dispersion von verschiedenen organischen Substanzen mit strukturell unregelmäßig geformten Partikeln im Millimeterbereich dar. Nach dem Abzentrifugieren dieser organischen Phase (aus den Versuchen mit dem Feed 1) und anschließender Abtrennung von öliger- und wässriger Phasen, war eine weitere zähflüssige organische Phase als Rückstand vorhanden. Bei den Versuchen mit den Feed 2 und Feed 3 war diese zweite organische Phase nicht vorhanden. In diesem Kontext wird bei Aufstellung der Kohlenstoffbilanzen nur diese nicht ölarartige Phase als organische Phase betrachtet.

In der Abbildung 11 ist ein Beispiel der Produktaufarbeitung dargestellt. Der linke Bildabschnitt zeigt das gewonnene Produkt mit Feed 1 direkt nach dem Versuch. Bei den Experimenten mit diesem Feed bildete sich direkt nach der Druckentlastung ein voluminöser, heller Schaum, der sich bis zum oberen Teil des Produktsammelgefäßes ausdehnte und mit der Zeit schwarz verfärbte. Die Schaumkrone war zunächst stabil gewesen. Beim Ablassen des Schaums über das untere Ventil am Auslauf des Scheidetrichters brach der Schaum langsam in sich zusammen. Auch bei längerem Stehenlassen wurde eine dilatatorische Reduktion des Schaumvolumens aufgrund von Koaleszenz beobachtet. Währenddessen bildete sich eine schwarz gefärbte, ölarartige Phase aus, welche in mittlerem Bildabschnitt gut zu erkennen ist. Wie bereits erwähnt, war bei Experimenten mit dem Feed 1 noch eine weitere organische Phase vorhanden. Die beiden organischen Phasen wurden nach Zentrifugieren abgetrennt. Der rechte Bildabschnitt zeigt voneinander durch Zentrifugieren abgetrennte wässrige, ölige und organische Phasen an.



Abbildung 11: Übersicht über die Produktphasen eines Experiments mit dem ersten Feed.

Die Produkte aller Experimente wurden auf diese Weise aufgearbeitet. Ferner wies die ölige Phase einen hohen Wasseranteil von bis zu 70 Gew.-% auf und musste ebenso wie die organische Phase zentrifugiert werden. Auch nach diesem Trennprozess enthielt die Ölphase noch eine erhebliche Menge an Wasser. Allerdings kann es durch chemische Behandlung (Ansäuerung) entfernt werden [Baumann et al. 1995]. In einem Versuch wurde diese Methode an der organischen Phase angewandt. Es gelang dabei neben der Wasserabtrennung auch eine zusätzliche Menge an Öl zu gewinnen.

Hinsichtlich der Schaumbildung wird die Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen (Tenside), wie Alkylsulfate, Glycoside, Betaine, Fettsäuresulfoalkylester, Polyethylenglycol, Aminoxide oder Proteine in wässriger Phase vorausgesetzt [Römpp 2011]. Als eine mögliche Erklärung für starke Schaumbildung in Experimenten mit dem ersten Feed können langkettige organische Säuren angesehen werden. Ein Indiz dafür liefert ein Befund an n-Heptadecansäure, die sich in einem Experiment nach Zentrifugieren als dünne, wachsartige Schicht oberhalb der öligen Phase ausgebildet hat. Die Substanzidentifikation erfolgte anhand mehrerer spektroskopischer Methoden (FTIR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und MS). In Abbildung 12 ist das aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der isolierten Substanz (n-Heptadecansäure) dargestellt. Bei dem 3H-Triplett-Signal zwischen $\delta = 0.87$ und 0.92 ppm handelt es sich wahrscheinlich um die endständige Methylgruppe am C-17-Atom mit einer Kopplungskonstante von $^3\text{J}(\text{HH}) = 12.5$ Hz. Ebenfalls klar identifizierbar sind die beiden 2H-Triplett-Signale im Bereich von $\delta = 1.62 - 1.57$ ppm und $2.18 - 2.24$ ppm als Protonen der CH_2 -Gruppe in C-3- und C-2-Position. Wegen der Nähe zu der COOH-Gruppe beträgt die Kopplungskonstante $^3\text{J}(\text{HH})$ an der C-2 Position 15 Hz und das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei hohen Feldstärken (C-3-Position) weist eine Kopplungskonstante von $^3\text{J}(\text{HH}) = 12.5$ Hz auf. Ein intensives $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 1.29$ ppm deutet auf die Anwesenheit weiterer Methylenprotonen hin. Weitere Signale im Aromatenbereich sind nicht vorhanden. Anhand dieser Signalzuordnung liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei der isolierten Substanz um eine langkettige, gesättigte Kohlenstoffsäure handeln könnte. Dies belegt auch das Signal im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 180.51$ ppm (siehe Abbildung 13). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt auch keine Signale, die auf Aromaten hindeuten könnten. Hervorstechend ist ein besonders intensives Signal zwischen $\delta = 30.63$ und 30.93 ppm, das für Kohlenstoffe der CH_2 -Gruppe in C-7- bis C-13-Positionsbereich kennzeichnend ist. Die Signallinien im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei $\delta = 37.27$ ppm (C-2), $\delta = 33.23$ ppm (C-15), $\delta = 27.11$ ppm (C-3), $\delta = 23.89$ ppm (C-16) und $\delta = 14.58$ ppm (C-17) haben eine vergleichbare Intensität. Die Ergebnisse der Spektrenauswertung von isolierter Substanz korrelieren gut mit den Messdaten

aus einer Spektrendatenbank, die den Stoff aufführt, der dort bei 89.56 MHz in CDCl_3 gemessen wurde [SDBS].

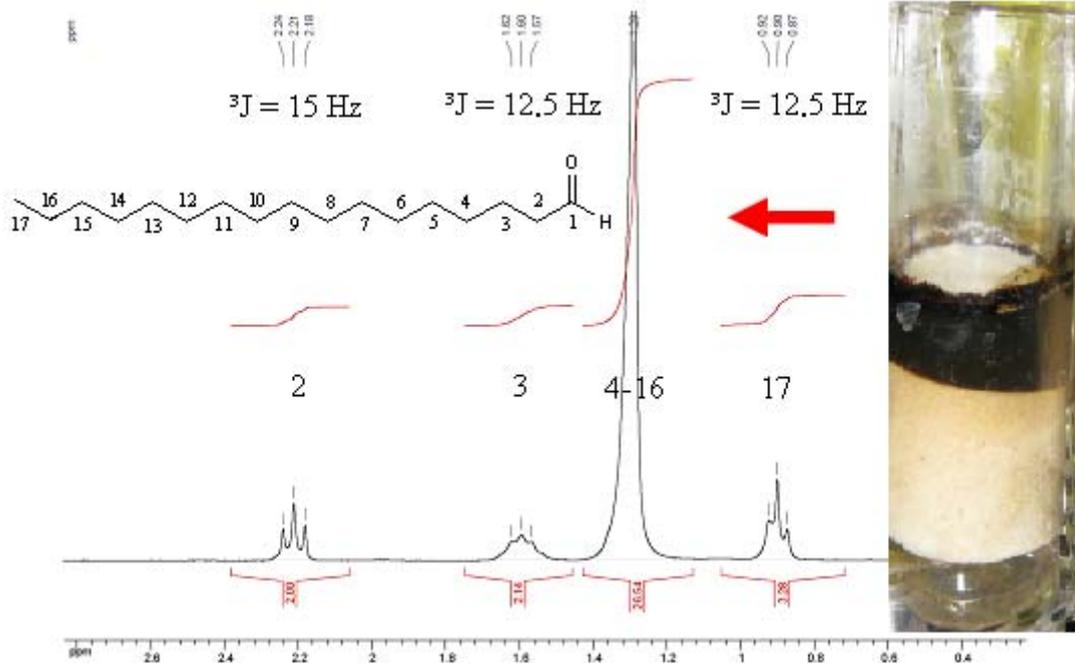


Abbildung 12: ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz) der isolierten Substanz (n-Heptadecansäure) aufgenommen in CD_3OD .

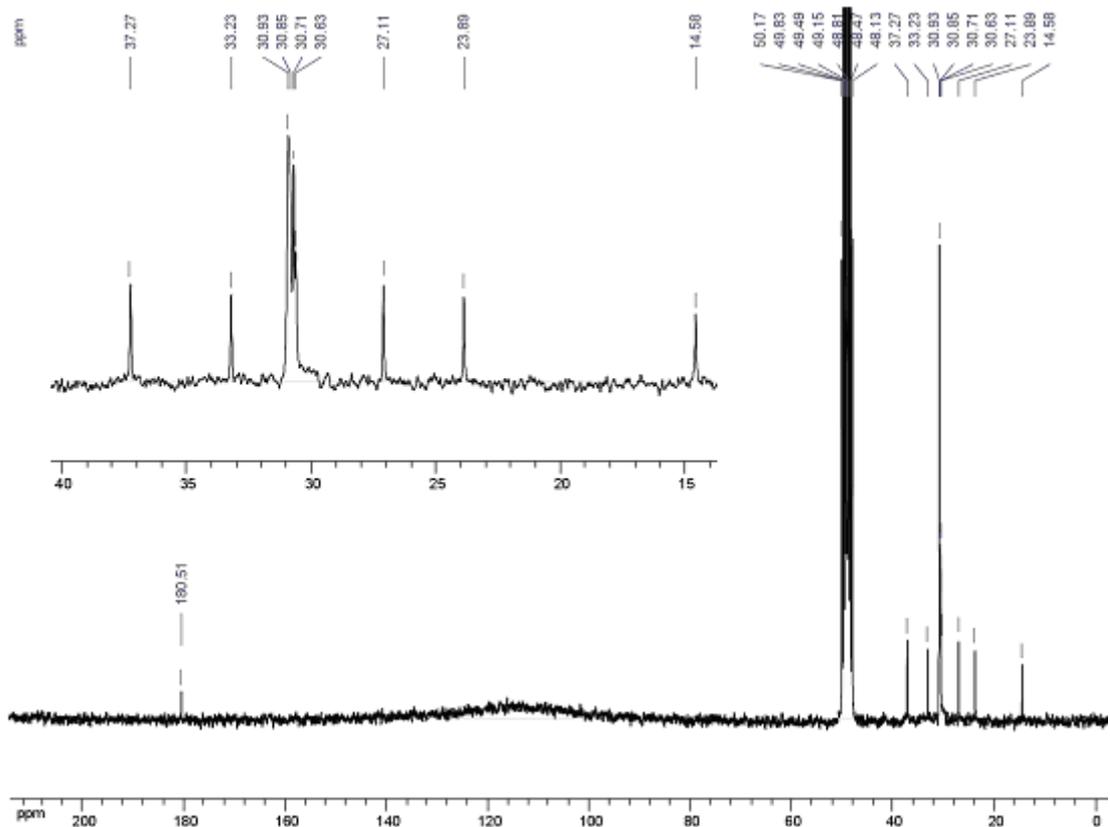


Abbildung 13: ^{13}C -NMR-Spektrum (250 MHz) der isolierten Substanz (n-Heptadecansäure) aufgenommen in CD_3OD .

^1H (δ in ppm): 11.3 (COOH); 2,34 (C-2); 1.63 (C-3); 1.26 (C-4 bis C-16); 0.89 (C-17).

^{13}C (δ in ppm): 180.49 (C-1); 34.14 (C-2); 24.71 (C-3); 29.10 (C-4); 29.28 (C-5); 29.46 (C-6); 29.72 (C-7 bis C-13); 29.40 (C-14); 31.97 (C-15); 22.72 (C-16); 14.12 (C-17).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3446, 3435, 3036, 2955, 2917, 2872, 2850, 1706, 1471, 1453, 1432, 1411, 1379, 1340, 1322, 1305, 1286, 1266, 1244, 1223, 1203, 1187, 1176, 1170, 1121, 1115, 1107, 1102, 932, 926, 769, 729, 720, 683.

MS (75 eV) m/z (%): 18.0 (18.7), 29.0 (24.0), 41.0 (45.0), 42.0 (10.0), 43.0 (76.4), 55.0 (43.1), 56.0 (13.9), 57.0 (78.5), 60.0 (85.9), 61.0 (29.4), 69.0 (31.7), 70.0 (10.9), 71.0 (46.4), 73.0 (100.0), 83.0 (23.9), 84.0 (11.6), 85.0 (30.7), 87.0 (20.2), 97.0 (20.5), 98.0 (16.8), 99.0 (11.3), 111.0 (10.6), 115.0 (17.4), 129.0 (50.8), 171.0 (19.3), 185.0 (17.8), 227.0 (21.0), 270.0 (67.6), 271.0 (M^+ , 12.8) [SDBS].

Die MS-Analyse der isolierten Substanz ergab für M^+ m/z 284 mit einer Intensität von weniger als 10 %. Dieser Befund entspricht der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (Stearinsäure $284,48 \text{ g mol}^{-1}$). Das widerspricht der zu erwarteten Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (*n*-Heptadecansäure $270,45 \text{ g mol}^{-1}$). Eine mögliche Erklärung dafür ist eine geringfügige Verunreinigung der isolierten Substanz mit Stearinsäure, was in ^{13}C -NMR und ^1H -NMR-Spektren nur bedingt zuerkennen, ist. Zudem wurde die Messung bei einer Frequenz von 250 MHz durchgeführt, die unter Umständen nicht groß genug war, um eine qualitativ bessere Aufspaltung der Signale zu erreichen.

Außerdem wurden ^1H - ^1H -COSY und ^{13}C - ^1H -COSY Spektren aufgenommen (siehe Anhang). Weitere Analysen zur Substanzidentifizierung wurden wegen geringer Substanzmenge nicht durchgeführt.

4.1.4 Betrachtung der Kohlenstoff- und Massenbilanzen

Bei allen Experimenten mit Abfallbiomassen gab es keinerlei Anzeichen von Verstopfungen in der Anlage durch Koks oder Teerbildung. Der Reaktor war sauber und wies keine Anhaltspunkte für die Bildung von Feststoffrückständen auf. ZrO_2 -Pellets waren nur mit einem dünnen grauen Film belegt (siehe Abb. 14). Im Gegensatz dazu wurde der Eingangsbereich des Reaktors (unterer Teil des Reaktors) bei den letzten Versuchen mit dem dritten Feed durch spröde Feststoffrückstände blockiert. Verantwortlich dafür waren überwiegend aus diesem Feed stammende Metallpartikel, die sich in unterem Teil des Reaktors angesammelt haben.

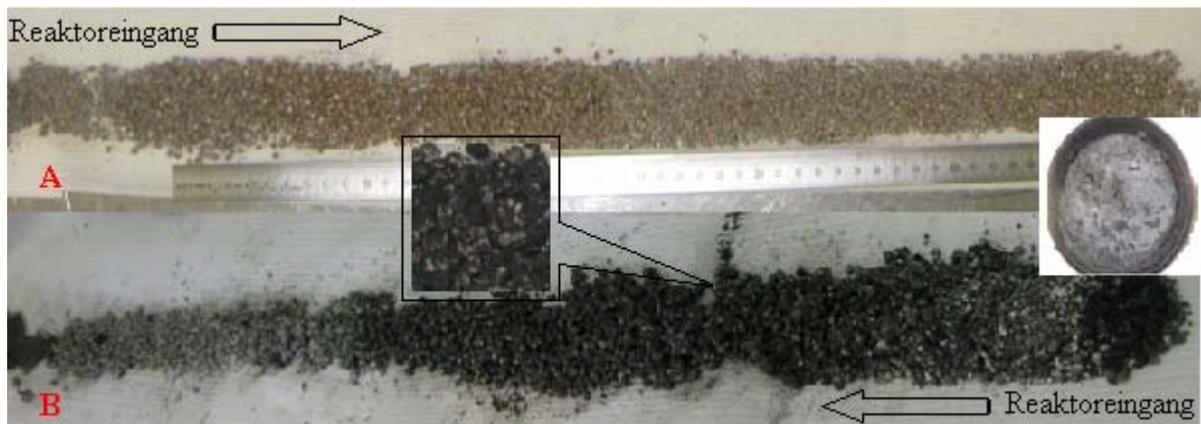


Abbildung 14: Inhalt des Reaktors nach Experimenten mit Feed 1(A) und Feed 3(B).

Im Mittel über alle Messungen konnten die aufgestellten Massenbilanzen mit einer akzeptablen Standardabweichung von weniger als 5 % geschlossen werden. Eine Ausnahme stellten Versuch Nr. 9 mit dem zweiten Feed und der letzte Versuch Nr. 11 mit dem dritten Feed dar, deren schlechtere Massenbilanzen im Vergleich zu den anderen Experimenten zum Teil durch Reaktorverstopfungen bedingt waren (siehe Tabelle 4). Bei der Bilanzierung des Kohlenstoffs wurde die Gesamtkohlenstoffkonzentration im Edukt anhand der TS-Werte berechnet. Bei den Experimenten mit Abfallbiomassen konnten die Kohlenstoffbilanzen mit Werten zwischen 67 % und 107 % bei einer mittleren Standardabweichung von 13,8 % geschlossen werden. Die Abweichungen sind aufgrund des Kohlenstoffverlusts bei den verschiedenen Analysen (siehe Tabelle 5) und zum Teil durch Akkumulation von Kohlenstoff in der Anlage entstanden. Zudem konnten bei der Gasanalyse aus technischen Gründen nur CO_2 , C_1 - und C_2 -Komponenten gemessen werden. Aus diesem Grund wurden alle anderen kohlenstoffhaltige Gaskomponente bei der Bilanzierung nicht erfasst.

Unmittelbar nach Ablauf eines Experimentes ergab die Reinigung mit Aceton (nach einer Vorspülung mit Wasser) eine geringfügige Akkumulation der öligen Substanzen in der Anlage und Rohrleitungen, was für die TOC-Messung vorgesehene, wässrige Proben zeigten. Mit der Zeit bildete sich eine dünne ölige Schicht oberhalb der wässrigen Phase aus. Diese ölige Phase verfälschte die Analyse des Kohlenstoffs und verringerte demnach die Kohlenstoffbilanz. Die Kohlenstoffausbeuten lagen bei den Versuchen mit Feed 1 und Feed 2 durchschnittlich zwischen 25-40 %. Es fand eine Aufkonzentrierung des Kohlenstoffs bis 40 % in weniger als 10 % der gesamten Masse statt. Der Anteil des Kohlenstoffs in wässriger Phase mit Feed 2 war mit 70 % am höchsten. Bei den Versuchen mit Feed 3 war die Kohlenstoffausbeute mit 46 % am Höchsten und es fand ebenfalls eine große Aufkonzentrierung des Kohlenstoffs statt.

Da es sich beim Feed 3 um keine richtige Abfallbiomasse handelte, sind diese Ergebnisse gesondert zu bewerten.

Tabelle 4: Massenbilanzen und Massenverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Massenverteilung beziehen sich auf das gesamte Produkt.

Exp. Nr.	Edukt	M-Bilanz	Ölphase	Org. Phase	Aq. Phase	Gasphase
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	Feed 1	103,3	13,3	7,2	79,2	0,3
2	Feed 1	101,0	7,7	10,4	81,5	0,4
3	Feed 1	101,7	6,7	5,9	86,9	0,5
4	Feed 1	99,3	5,5	12,2	81,9	0,4
5	Feed 1	105,3	4,9	13,5	81,4	0,2
6	Feed 2	104,3	4,0	0,0	95,7	0,3
7	Feed 2	98,7	3,5	0,6	95,6	0,3
8	Feed 2	99,4	2,5	0,0	97,1	0,4
9	Feed 2	114,9	0,0	31,7	67,9	0,4
10	Feed 3	98,9	3,4	0,6	96,0	0,1
11	Feed 3	91,5	8,5	1,3	90,1	0,0

Tabelle 5: Kohlenstoffbilanzen und die entsprechende Kohlenstoffverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Kohlenstoffverteilung beziehen sich auf das gesamte Produkt.

Exp. Nr.	Edukt	C-Bilanz	Ölphase	Org. Phase	Aq. Phase	Gasphase
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	Feed 1	73,3	49,0	14,4	35,0	1,7
2	Feed 1	96,7	36,9	23,9	37,1	2,1
3	Feed 1	100,7	45,2	13,6	39,0	2,2
4	Feed 1	103,6	30,0	35,0	32,9	2,1
5	Feed 1	107,2	31,8	34,5	32,8	0,9
6	Feed 2	92,9	25,3	0,0	71,2	3,5
7	Feed 2	82,2	24,1	0,0	72,1	3,8
8	Feed 2	66,8	25,9	0,0	67,8	6,3
9	Feed 2	91,8	0,0	49,2	45,9	4,9
10	Feed 3	66,5	48,5	4,7	46,3	0,5
11	Feed 3	61,8	49,4	7,6	43,0	0,0

4.1.5 Einfluss der Versuchsparameter auf das Verflüssigungsverfahren

Die Versuche 6 und 7 wurden nacheinander mit dem Feed 2 unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war hervorragend (siehe Tabellen 3-5). Während dieser Tests hat sich neben der wässrigen Phase nur eine ölige Phase gebildet. Unter diesen Reaktionsbedingungen gab es keine Anzeichen von einer Bildung einer weiteren organischen Phase. Die Reproduzierbarkeit der Versuche 2, 3 und 5 war gut (siehe Tabellen 3-5 mit dem Feed 1). Auffallend ist nur der niedrige Anteil an der organischen Phase bei Versuch 3. Aus technischen Gründen wurde in diesem Versuch das Reaktionsgemisch ausnahmsweise mit einem Hochdruckfilter vor der Druckentlastung und nachfolgender Phasentrennung filtriert. Offensichtlich konnte dabei die ölige Phase nicht quantitativ von voluminösem Hochdruckfilter abgetrennt werden, was dieses Ergebnis erklären würde.

Tabelle 6: Übersicht über die CHN und Wasseranalysen der organischen und öligen Phasen.

Exp. Nr.	Edukt	Organische Phase			Ölige Phase			H ₂ O
		C [%]	H [%]	N [%]	C [%]	H [%]	N [%]	
1	Feed 1	11,6	10,1	1,0	20,0	10,1	1,7	70,1
2	Feed 1	12,1	10,2	1,0	25,1	10,6	1,7	64,2
3	Feed 1	13,2	10,5	1,0	38,8	10,8	2,1	61,3
4	Feed 1	16,9	10,4	1,1	32,2	10,7	1,9	60,6
5	Feed 1	14,8	10,3	0,9	40,0	10,7	0,3	49,5
6	Feed 2	-	-	-	14,5	9,8	1,6	76,5
7	Feed 2	-	-	-	14,8	9,4	1,6	76,5
8	Feed 2	-	-	-	18,0	9,7	1,5	72,7
9	Feed 2	3,2	8,1	1,5	-	-	-	-
10	Feed 3	37,1	8,3	1,4	59,7	11,3	1,4	23,2
11	Feed 3	26,3	8,7	1,4	36,3	10,3	1,4	67,3

Eine leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur von 330 °C auf 350 °C bei den Versuchen mit Feed 1 (siehe Tabelle 2, Versuche 1 und 4) führte zu einem höheren Massenanteil an zähflüssiger organischer Phase, während der Massenanteil an öliger Produktphase abnahm. Dieses Ergebnis sollte mit Vorsicht bewertet werden, weil der Temperaturparameter nur einmal variiert wurde und der angesetzte Feed im vierten Versuch im Gegensatz zum ersten Versuch stärker verdünnt war.

Um Einflüsse der Verweilzeit zu untersuchen, wurde im Gegensatz zu den Versuchen 6 und 7, bei denen die Verweilzeit im Reaktor jeweils 10 Minuten betrug, der Versuch 9 mit dem zweiten Feed bei einer Verweilzeit von 5 Minuten und 330 °C durchgeführt. Die deutlichsten Unterschiede die bei diesen drei Versuchen beobachtet wurden, war das Fehlen einer öligen Phase im Versuch mit einer kürzeren Verweilzeit. Dagegen entstand ein Mangel an viskoser organischer Phase bei den Versuchen mit einer längeren Verweilzeit. Der Massenanteil an organischer Phase im Versuch 9 war mit einem Massenanteil von 31,7 % am Größten und wies einen Kohlenstoffanteil von fast 50 Gew.-% bezogen auf das gesamte Produkt auf. Die ölige Phase bei den Versuchen 6 und 7 enthielt etwa 25 Gew.-% des Kohlenstoffes bezogen auf den gesamten Produktstrom. Diese experimentellen Befunde zeigen, dass eine längere Verweilzeit erforderlich ist, um die Umwandlung von Abfallbiomasse (Feed 2) zu einem ölarartigen Produkt zu ermöglichen. Weiterhin wurde beim Versuch 8 die Konzentration des homogenen Katalysators im Gegensatz zu den Versuchen 6 und 7 von 1,5 Gew.-% auf 0,75 Gew.-% reduziert. Die dabei resultierende Ausbeute an öliger Phase war niedriger als bei den Versuchen 6 und 7. Dagegen stieg die Konzentration des Kohlenstoffes in der öligen Phase beim Versuch 8 leicht an.

Die Ergebnisse zeigen Korrelation zwischen Ölausbeute und Katalysatorkonzentration, die bei einer optimalen Katalysatorkonzentration oberhalb des unteren Konzentrationsniveaus untersucht war. Anhand der experimentell erhaltenen Daten ist es schwierig eindeutig zu beurteilen, wie sich die Variation der Rezirkulationsrate auf den Verflüssigungsprozess ausgewirkt hat. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Rezirkulationsrate auf das Prozessergebnis bei Verhältnissen von 1:5 bis 1:10 vermutlich nicht besonders stark ausgeprägt gewesen war.

Die verwendeten Abfallarten erwiesen sich als der stärkste Einflussfaktor im Hinblick auf das Ergebnis des Verflüssigungsprozesses. Die höchste Ölausbeute wurde bei der hydrothermalen Konversion mit dem Feed 3 erzielt. Dieses Ergebnis ist nicht sonderbar aussagekräftig, da Feed 3 bereits technische, wärmebeständige Öle enthielt. Die Abfallbiomassen Feed 1 und Feed 2 waren dagegen in ihrer chemischen Zusammensetzung verschieden (siehe Tabelle 3). Hier unterschieden sich die gebildeten Prozessprodukte deutlich voneinander. Bei den Versuchen mit dem Feed 1 wurde eine hohe Ölausbeute erzielt, während der Kohlenstoffgehalt der wässrigen Phase am niedrigsten war. Bei den drei Versuchen mit dem Feed 2 war keine zähflüssige organische Phase entstanden. Die ölige Phase wurde als ein einheitliches organisches Produkt gebildet. Im Versuch 9 gab es keine ölige Phase. Stattdessen wurde eine umfangreiche, viskose organische Phase, die fast zur Hälfte aus dem Kohlenstoff

des Feeds bestand, gebildet. Der Anteil an organischem Kohlenstoff in der eingesetzten Abfallbiomasse betrug bei Feed 1 ca. 6,1 Gew.-%, bei Feed 3 ca. 5,7 Gew.-% dagegen bei Feed 2 nur 2,1 Gew.-%. Diese Sequenz korreliert gut mit dem Kohlenstoffausbeuten im Zusammenhang mit öligen-, organischen- und wässrigen Phasen (siehe Abb. 15).

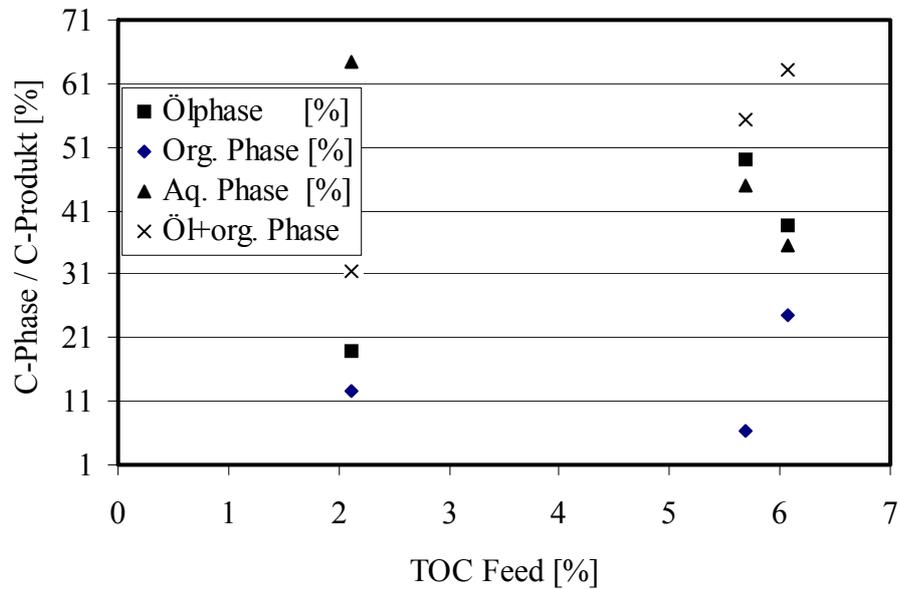


Abbildung 15: Relative Kohlenstoffverteilung in den drei Produktphasen als Funktion der organischen Kohlenstoffkonzentration im Feed.

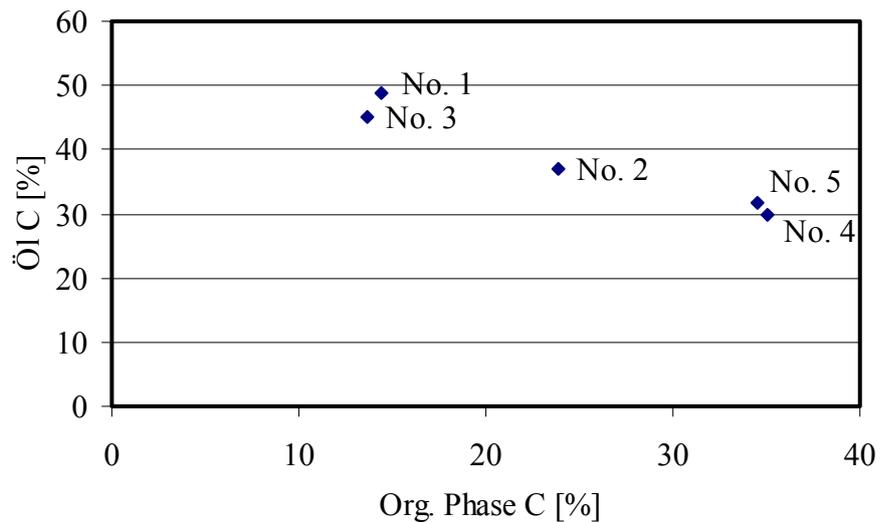


Abbildung 16: Kohlenstoffgehalt der öligen Phase als Funktion des Kohlenstoffgehalts der organischen Phase.

Der Kohlenstoffanteil der wässrigen Phase nimmt mit steigender Kohlenstoffkonzentration im Feed zu, wobei der gebildete Gesamtkohlenstoff aus der öligen und wässrigen Phase mit dem

TOC-Gehalt im Feed ebenfalls steigt. Dies zeigt eine klare Abhängigkeit, die stärker ist als die Wirkung aller anderen Varianten der Prozessparameter bei diesen Versuchen (siehe Tabellen 3-5). Weiterhin ergab die Datenauswertung, dass der Masse- und Kohlenstoffgehalt der öligen Phase und der viskosen organischen Phase umgekehrt proportional sind. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 16 für Abfallbiomasse Feed 1 dargestellt. Bei der Umwandlung von EPFB (empty palm fruit bunch) wurde berichtet, dass bei Verhältnissen von Biomasse zu Wasser größer als 2:10 sowohl die Konversionsrate der festen Biomasse als auch die Ausbeute der flüssigen Kohlenwasserstoffe abnehmen [Akhtar et al. 2009]. Diese Versuche wurden unter nahkritischen Bedingungen mit 1 M K_2CO_3 durchgeführt. Die maximal mögliche Ausbeute an flüssiger Produktphase betrug dabei 68 Gew.-%.

4.1.6 Ölige Produktphase

Die Brennwertbestimmung von öliger Phase erfolgte im Rahmen der Produktaufarbeitung nach der Zentrifugation, womit ein Teil des enthaltenen Wassers abgetrennt wurde. Die darauf gemessenen Brennwerte lagen im Bereich von 6 bis 32 kJ/g. In der Abbildung 17 sind Brennwerte der öligen Phasen nach Wasserabtrennung mit der Zentrifuge zusammen mit dem Wassergehalt der öligen Phasen dargestellt. Aufgrund der C- und H-Anteile in den Probengemischen ergibt sich, dass ölige Phasen mit einem hohen Wasseranteil niedrigere Brennwerte besitzen. Im zweiten Entwässerungsschritt wurde durch Ansäuern der öligen Phase und nachfolgender Phasenabtrennung mit der Zentrifuge der Wasseranteil der öligen Phase bis auf 4 Gew.-% reduziert und der Brennwert auf 38 kJ/g erhöht. H_3PO_4 war dafür besser geeignet als Zitronensäure oder andere anorganische Säuren wie H_2SO_4 , HCl und HNO_3 . Die auf diese Weise entwässerte und abzentrifugierte ölige Phase verfügte bei Raumtemperatur über eine hohe Viskosität. Diese Aufarbeitungsmethode wurde nur einmal mit der öligen Phase aus dem ersten Versuch durchgeführt. Es ist zu erwarten, dass im Rahmen dieser Behandlung auch bei anderen öligen Phasen aus den Versuchen mit dem Feed 1, annähernd vollständige Entwässerung zu erzielen ist.

Ergebnisse der Elementaranalyse der öligen Phase sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die Sauerstoffkonzentration in der öligen Phase resultierte indirekt nach Subtraktion aller anderen Massenanteile als Differenz zu 100 % und betrug etwa 10 Gew.-%. Das Molverhältnis von C:H:O liegt näherungsweise im Bereich von 6:10:0,6. Infolge der Entwässerung mittels Phosphorsäure nahm die Konzentration der Komponenten Na und K in etwa einer Größenordnung ab. Dieser Befund deutet auf eine wasserlösliche Form dieser Komponenten

hin. Im Gegensatz dazu nahm die Konzentration von Ca und Fe leicht zu. Vermutlich sind Ca und Fe organisch gebunden.

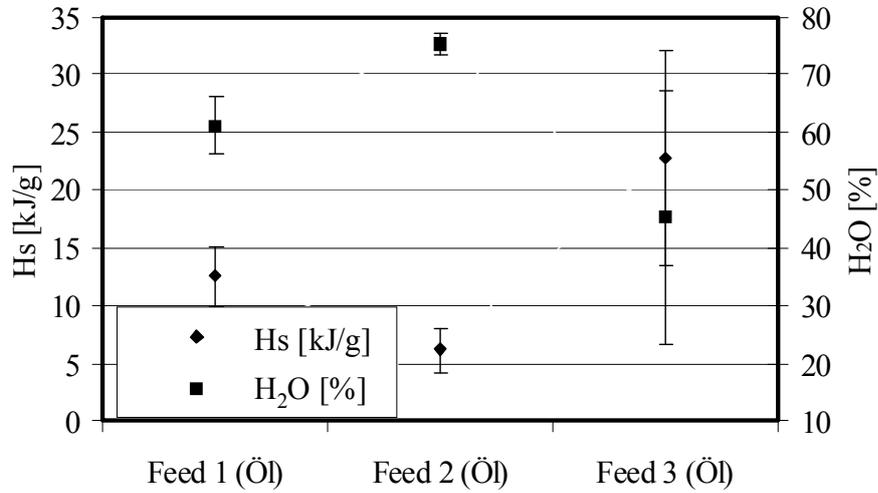


Abbildung 17: Brennwerte und Wassergehalte der öligen Phasen.

Tabelle 7: Übersicht über die Konzentration der wichtigsten Elemente der organischen Produktphase (Feed 1) nach Zentrifugation und Säurebehandlung.

Komponente	Einheit	Organische Phase nach der Entwässerung
C	[%]	71
H	[%]	11
N	[%]	3
Fe	[mg/kg]	200
Na	[mg/kg]	80
Ca	[mg/kg]	3500
K	[mg/kg]	600
Mg	[mg/kg]	100
H ₂ O	[%]	4

Für FTIR-Messungen wurden die Ölproben in eine Matrix aus Kaliumbromid eingebettet. In der Abbildung 18 sind FTIR-Spektren von zwei öligen Phasen aus Versuchen 1 und 6 dargestellt. Die hier abgebildeten Spektren von Ölprodukten aus verschiedenen Biomassen (Feed 1 und Feed 2) ähneln sich stark. Beide Spektren zeigen aromatische und aliphatische C-H-Valenzschwingungen. Die chemische Zusammensetzung von Feed 1 und Feed 2 ist

komplex und nicht weiter bekannt (da Abfallbiomasse). Aus diesem Grund ist es sehr schwer entsprechende Korrelationen zwischen den öligen Produkten und der eingesetzten Abfallbiomasse abzuleiten. Es ist eindeutig, dass die erzeugte ölige Phase ein Mehrkomponentengemisch unter anderem aus aromatischen und aliphatischen Verbindungen darstellt. Im ersten Spektrum sind zusätzliche OH-Streckschwingungen bei einer Wellenzahl von etwa 3444 cm^{-1} vorhanden. Weiterhin sind Valenzschwingungen von OH, CH_2 , CH_3 Gruppen gut zu erkennen. Eine breite Bande ist charakteristisch für eine C=O-Gruppe. Weitere Banden weisen auf Aromaten bzw. Phenolderivate hin. Die Carbonylbande und die C-O-Valenzschwingung deuten auf die Anwesenheit von Fettsäuren oder Ethern hin.

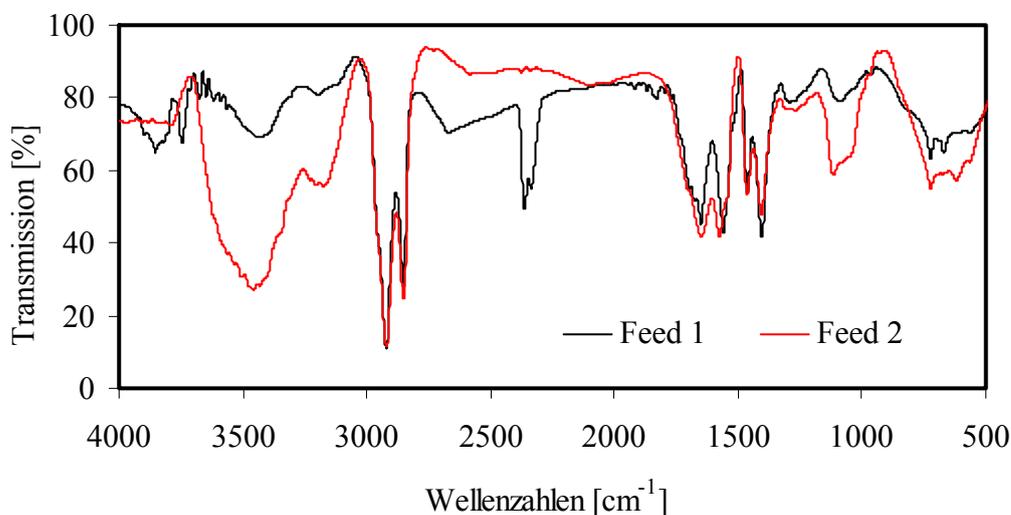


Abbildung 18: FTIR-Spektren von öligen Produkt aus dem Versuch Nr. 1 mit Feed 1 und aus dem Versuch Nr. 6 mit Feed 2.

Über die FTIR-Analyse von öligen Phasen, die unter vergleichbaren Bedingungen erzeugt wurden, sind zahlreiche Berichte verfügbar [Kumar et al. 2009, Toor et al. 2008, Escobar et al. 2001, Qian et al. 2007]. [Toor et al. 2008^a] haben Daten und Ergebnisse der Untersuchung von CatLiq[®] Bio-Ölprodukt aus der Verflüssigung von DDGS (Dried Distilled Grain with Solubles) veröffentlicht. Dabei wurden mit GC / MS folgende Substanzen detektiert: Hexadecansäure, Tetradecansäure, Octadecansäure, cis-11-Octadecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, (E)-9 Hexadecansäure, n-Pentadecansäure, β -D-glucopyranosid, Methyl 2,3-bis-O-(trimethylsilyl), cyclische Methylboronate, und Decansäure. Das CatLiq[®] Bio-Ölprodukt hatte einen Brennwert von 36 MJ/kg [Toor et al. 2008^a].

4.1.7 Betrachtung des Energiegewinns des Prozesses

Der theoretisch berechnete Energiegewinn des Prozesses bezieht sich auf eine von der Firma Microrefinery konzipierte Demonstrationsanlage zur Verflüssigung von verschiedenen Abfallbiomassen mit einem geplanten Durchsatz von bis zu 200 kg/h. Das Layout der Anlage ist in einer vereinfachten Form schematisch in Abbildung 19 dargestellt.

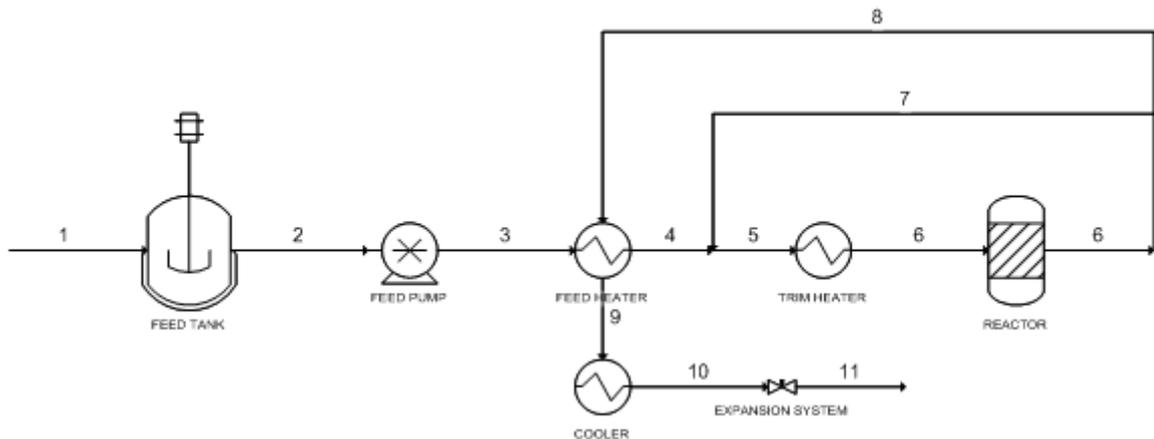


Abbildung 19: Schema der Demonstrationsanlage zur theoretischen Energieberechnung des Verfahrens.

Dabei sind folgende Prozessoperationen vorgesehen. Die Abfallbiomasse (Fluss 1) wird aus einem Vorratsbehälter, ausgestattet mit einem Rührer, mit Hilfe einer Hochdruckpumpe (Fluss 2) bei einem Druck von bis zu 250 bar gefördert und mit einer elektrischen Heizung (Fluss 3) auf 90 °C vorgewärmt. Im nächsten Prozessschritt wird die 90 °C warme Abfallbiomasse in einen Wärmetauscher (Fluss 4), vor der Vermischung mit dem heißeren Reaktionsgemisch aus dem Rezirkulationssystem (Fluss 7), weiter bis auf 200 °C aufgeheizt. Der Rezirkulationsmassenfluss mit einer Temperatur von 350 °C macht im Vergleich zur Durchsatzmenge (Fluss 3) das Vierfache aus. Nach der Vermischung dieser Ströme beträgt die Temperatur des resultierenden Reaktionsgemisches ca. 324 °C (Fluss 5). Diese Reaktionsmasse wird vor dem Einbringen in den katalytischen Reaktor mit einer Kompensationsheizung (Fluss 6) bis auf 350 °C weiter erhitzt. Während der größte Teil des Reaktionsproduktes aus dem Reaktor zurückgeführt wird (Fluss 7), gelangt die restliche Produktmasse (Fluss 8) in den Wärmetauscher und wird dort auf 266 °C (Fluss 9) abgekühlt. Anschließend wird die noch heiße Produktmasse mit einem Kühler (Fluss 10) möglichst unter den Siedepunkt des Wassers abgekühlt und nach einem Wärmeentzug über ein Druckregelungssystem (Fluss 11) auf den Normaldruck entspannt. Der geschätzte

Energieverbrauch der kommerziell erhältlichen Komponenten der Anlage ist zusammen mit der vorgesehenen Energieform (elektrisch oder thermisch) in Tabelle 8 aufgelistet.

Die Abfallbiomasse in dem Vorratsbehälter wird kontinuierlich mit einem Teil der abgeführten Wärme aus dem Kühler erhitzt. Die restliche Wärme des Kühlers wird nicht genutzt und entweicht in die Atmosphäre. Die für den Betrieb der Kompensationsheizung erforderliche Energiemenge wird durch Verbrennung eines Teils des öligen Produktes bereitgestellt.

Tabelle 8: Energieverbrauch der Anlagenkomponenten während des Betriebs [Hammerschmidt et al. 2011^a].

Komponente	Energieverbrauch [kW]	Energieform
Tank (Feed)	16,3	thermische
Pumpe (Feed)	2,4	elektrische
Kompensationsheizer	45,5	thermische
Rezirkulationspumpe	0,24	elektrische
Kühler	44,3	elektrische/Wärmeaustausch

Die elektrische Energie für den Pumpenbetrieb soll aus dem Stromnetz entnommen werden, da die dafür aufzubringende elektrische Energie viel zu gering ist, um regional in einem wirtschaftlich machbaren Herstellungsprozess bereitgestellt zu werden. Die auf diesem Konzept aufgestellte Energiebilanz basiert auf der Konversion einer herkömmlich nassen Abfallbiomasse mit 12,5 Gew.-% Trockensubstanz bezogen auf das Gesamtgewicht (einschließlich 1,5 Gew.-% des K_2CO_3 -Katalysators). Die Trockenmasse von Feed 1 hat eine organische Fraktion von 80 Gew.-% und einen Brennwert von 25 MJ/kg. Diese organische Fraktion besteht bis zu 50 % aus reinem Kohlenstoff. Dementsprechend verfügt die eingesetzte Abfallbiomasse über eine Energieleistung von 154,3 kW_{th}.

Ausgehend von den Versuchsergebnissen liegt die Bio-Ölproduktion bei durchschnittlich 12 kg/h. Dabei werden im Mittel bis zu 65 % des in der Abfallbiomasse enthaltenen Kohlenstoffs in das Bio-Ölprodukt überführt. Die maximal erreichbaren Eigenschaften des erzeugten Bio-Ölproduktes umfassen einen Kohlenstoffgehalt von bis zu 70 % und einen durchschnittlichen Brennwert von 34 MJ/kg bezogen auf aschefreier Trockenbasis. Die Energieleistung des Bio-Ölproduktes entspricht dem Wert von 45,5 kW_{th} und macht damit 74 % der Energieleistung aus, die ursprünglich in der eingesetzten Abfallbiomasse enthalten

war. Der Energieverbrauch der Kompensationsheizung beträgt $45,5 \text{ kW}_{\text{th}}$. Unter der Annahme, dass ein normaler Wirkungsgrad des Heizofens etwa 85 % beträgt, errechnet sich daraus ein Bio-Öl-Verbrauch von $5,7 \text{ kg/h}$.

Bei der Bilanzschließung ergibt sich demzufolge ein Energiegewinn bezogen auf den Restdurchfluss von $6,3 \text{ kg/h}$, was einer 36 %-igen Energiekonversion der eingesetzten Abfallbiomasse in Bio-Öl-Produkt entspricht und vermarktet werden kann. Zusätzlich können $28 \text{ kW}_{\text{th}}$ Heizleistung aus dem Kühler zurückgewonnen werden. Das Temperaturniveau der gewonnenen Wärme beträgt über $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Temperatur ist für die Wasserdampferzeugung und damit auch für die Erzeugung von elektrischer Energie ausreichend. Diese Berechnungen basieren auf experimentellen Daten und auf Grundlage der theoretischen Berechnungen für eine kleine Anlage mit einem Durchsatz von 200 kg/h . Kommerzielle Anlagen haben in der Regel einen 10-mal höheren Durchsatz, wodurch ein viel besserer Wirkungsgrad und Nutzungsgrad erreicht werden kann.

Nach vollständigem Detail-Engineering einer solchen Anlage können neue Daten für die Energiebilanz dieses Prozesses und der Verbrauch von Baumaterial (z. B. Edelstahl) verfügbar sein. Anschließend könnte auch eine Ökobilanzstudie durchgeführt werden. Da es sich bei dem Feed 1 um Abfallbiomasse aus der Industrie handelt, wird der für die Bereitstellung der Biomasse erforderlicher Energieaufwand in der Energiebilanz des Prozesses nicht berücksichtigt. Zudem wurde von einer ortsgebundenen Anlage ausgegangen.

4.1.8 Ein kurzer Vergleich des vorliegenden Verfahrens mit anderen Biomassenkonversionsverfahren

Andere Umwandlungsverfahren von Biomasse, wie zum Beispiel die Produktion von Biodiesel oder Bioethanol, unterscheiden sich in vielen Aspekten von dem vorliegenden Verfahren. Ein grundlegender Unterschied liegt für jeden dieser Prozesse bereits in der Art der verwendeten Biomasse. Mit dem vorliegenden Verfahren kann direkt aus verschiedenen Abfallbiomassen ein Biocrude Ölprodukt erzeugt werden; bspw. wenn bei der Produktion von Biodiesel mit frischen Rapspflanzen ausgegangen wird, aber nur das Rapsöl und nicht die ganze Pflanze genutzt wird. Der Produktionsprozess zur Herstellung von Bioethanol erster Generation nutzt nur die Zucker- und Stärke-Fractionen von frischen Pflanzen, die aber auch als Nahrungsmittel konsumiert werden könnten. Im Prinzip ist es technisch machbar verschiedene Abfallbiomassen oder Lignocellulose als Ausgangsmaterial für die Produktion von Bioethanol zu verwenden; jedoch ist dies bisher nicht in dem Stil angewandt worden.

Tabelle 9 zeigt die wichtigsten Unterschiede der drei genannten Prozesse auf [BioKing 2011, Bernhard 2011].

Tabelle 9: Eigenschaften der verschiedenen Verfahren zur Biomassekonversion.

	Vorliegendes Verfahren	Biodiesel	Bioethanol
Produkt	Biocrude oil	Biodiesel	Ethanol
Biomasse	Abfallbiomasse	Rapssamen	Zucker oder stärkehaltigen Pflanzen
Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion	Nein	Ja	Ja
Art des Verfahrens	Thermochemisch	Chemisch	Fermentation
Mittlere Verweilzeit	10 min	45 min	72-96 h, oder länger als 18 Tage
Prozesstemperatur	< 350 °C	< 45 °C	< 90 °C
Prozessdruck	25 MPa	0.1 MPa	0.1 MPa
Komplexität des Prozesses	klein	mittel	hoch
Stadium der Entwicklung	F&E-Arbeiten	weit verbreitet	weit verbreitet

4.2 Experimente mit kristalliner Cellulose

In diesem Teil der Arbeit wurde kristalline Cellulose (Avicel[®] PH-101, Sigma Aldrich) als Ausgangsstoff verwendet. Das Ziel war hier die Untersuchung des Verflüssigungsprozesses von cellulosehaltiger Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen in Anwesenheit von Wasserstoff. Avicel[®] kann als ideale Modellbiomasse für holzhaltige Abfälle dienen. Der Versuch mit den Holzspänen (vermischt mit Wasser und Xanthan) war der Transport des Feeds durch die Leitung nicht möglich. Es kam sehr schnell zur pfropfenartigen Blockierung der Anlage. Der wesentliche Grund dafür ist die faserige Struktur der Holzpartikel. Ferner sollte eine Aussage über die Qualität von derartig erzeugten Biocrude oil getroffen werden.

4.2.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung und Durchführung

Die verwendete Anlagekonfiguration (siehe Abb. 9 ohne blau gefärbten Teil) bestand aus einem Biomasseförderungssystem, einem Reaktor ausgestattet mit einem Vorheizer sowie einer Druckregelung und einem Phasenseparator. Für zwei erste Versuche mit einem erhöhtem Wasserstoffpartialdruck (KC1 mit 27,57 bar, KC2 mit 25,87 bar und KC3 mit 7,22 bar) im Reaktionssystem wurde eine 15 %-ige Methanollösung als Wasserstoffquelle benutzt. Zu diesem Zweck war ein zweiter kontinuierlicher Rohrreaktor für die Vergasung von Methanol vorgesehen. Dieser waagrecht angeordnete Reaktor war 500 mm lang und hatte einen Innendurchmesser von 8 mm. Um eine mögliche Konvektion zu vermeiden, waren zwei Stangen an beiden Enden des Rohrreaktors platziert [Boukis 1997]. Die Reformierung von verschiedenen Methanollösungen unter den Bedingungen des überkritischen Wassers wurde bereits vor einigen Jahren untersucht [Boukis et al. 2002, 2003^a]. Das Reaktormaterial war eine korrosionsbeständige Nickel-Chrom-Legierung Inconel[®] 625. Die innere Wand des Reaktors wurde einmalig mit einer wässrigen H₂O₂-Lösung (3 Gew.-%) über zwei Tage behandelt [Boukis 2003^b]. Diese Behandlung steigerte die katalytische Aktivität von Ni-Kristallen auf der inneren Oberfläche des Reaktors und begünstigte dadurch auch den Vergasungsprozess. Alle drei Versuche wurden in einem mit Füllkörper gepackten Reaktor durchgeführt. Als Füllkörper wurden kleine M3 Sechskantmuttern aus Edelstahl verwendet. Die Analyse der verwendeten rostfreien Sechskantmuttern ergab eine Zusammensetzung von 64,8 % Fe, 18,9 % Cr, 10,3 % Ni, 2,8 % Cu, 1,5 % Mo, 0,7 % Si und 1 % Mn. Ferner sollte das Prozessschema eine rasche Erhitzung der Biomasse auf Reaktionstemperatur ermöglichen. Dieser Effekt wurde zu einem späteren Zeitpunkt bei Versuchen mit der Hefe untersucht. In

der Tabelle 10 sind durchgeführte Versuche mit ausgewählten Parametern dargestellt. Alle Versuche fanden bei einem Druck von 250 bar statt. Im Versuch mit der Bezeichnung KC3 wurden anstatt 15 %-iger Methanollösung nur das Wasser durch den zweiten Reaktor gefördert, um nur den Einfluss vom Wasser auf den Verölungsprozess festzustellen. Ferner wurde auch ein Versuch bei einer niedrigen Temperatur durchgeführt.

Tabelle 10: Übersicht über die Versuche mit kristalliner Cellulose bei 250 bar.

Exp. Nr.	T [°C]	VZ [min]	Dichte [g/ml]	K ₂ CO ₃ [Gew.-%]	MeOH [%]	Massenfluß MeOH Lösung [g/min]	Massenfluß Feed [g/min]	TS [%]
KC1	450	1	0,10	1,5	15	1,78	2,4	24,3
KC2	400	2	0,17	0,9	15	2,79	4,18	24,2
KC3	450	1	0,10	1,5	0	1,78	2,4	22,8

Diese Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt. Avicel® wurde in einem Thermomix mit Wasser, Xanthan und Kaliumcarbonat vermengt und bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Minuten homogenisiert. Es ergab sich eine weiße viskose Masse mit einem pH-Wert von 10. Eine geringfügige Menge an Xanthan (0,3 Gew.-% bezogen auf den TS-Wert) war erforderlich, um die Masse zu homogenisieren und das spätere Absetzen von kristalliner Cellulose zu vermeiden. Nach dieser Vorbereitung wurde der Rest dieses Gemisches in das Feedsystem gepumpt. Die Herstellung von verwendeter Methanollösung geschah immer vor dem Beginn des Versuches. Daraufhin wurden gewählten Versuchsparameter eingestellt und die Anlage hochgefahren. In der Einfahrphase wurde die Laboranlage zunächst auf die Betriebsbereitschaft hin geprüft. Vor dem Beginn der Versuche wurde zunächst eine Stunde lang eine 1,5 %-ige K₂CO₃-Lösung durch den senkrecht angeordneten Reaktor gefördert. Und nachdem auch die Methanolvergasung erfolgreich durchgeführt werden konnte, begann der eigentliche Versuch.

In der Tabelle 11 sind CHN-Analyse und Aschegehalt von dem Feed (kristalline Cellulose) für alle drei Versuche dargestellt. Weiterhin ergab die Analyse der Trockensubstanz, dass die folgenden Elemente, abgesehen von Kalium, nur in einer sehr geringen Konzentration vorhanden waren: Ca 24 mg/kg, K 30,4 g/kg, Mg 6 mg/kg, Na 141 mg/kg, P 23 mg/kg und S 27 mg/kg.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Trockensubstanz vom verwendeten Edukt (Avicel®).

Versuchsbezeichnung	C	H	N	TIC	Asche
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KC1	40,7	6,15	<1	0,1	6,3
KC2	43,1	6,14	<1	0,1	6,1
KC3	43,5	5,9	<1	0,27	5,9

4.2.2 Beschreibung der erzeugten Produktphasen

Die katalytische hydrothermale Behandlung der kristallinen Cellulose führte zu einem Produkt bestehend aus drei unterschiedlichen Phasen: einer gasförmigen Phase, einer organischen Phase und einer wässrigen Phase. Nach wenigen Stunden Anlagenbetrieb änderte sich die Farbe des Produktes und das erzeugte Gasvolumen pro Zeiteinheit nicht mehr. Der pH-Wert der wässrigen Phase nahm ab. Demzufolge war ein stationärer Betriebszustand erreicht. Nachfolgend wurde der Phasenabscheider geleert, das Produktsammelgefäß (Scheidetrichter) ausgetauscht und der Zeitpunkt als Beginn des Versuches definiert.



Abbildung 20: Übersicht über die Produktphasen eines Versuches mit kristalliner Cellulose.

In der Abbildung 20 ist ein Beispiel der Produktaufarbeitung dargestellt. Das linke Bild zeigt das gewonnene Produkt, des ersten Versuchs mit der kristallinen Cellulose direkt nach dem Versuch. Am Anfang war die Farbe der wässrigen Phase mit wenigen braunen Öltröpfchen ein helles Milchkaffeebraun. Nach wenigen Stunden zeigte die wässrige Phase, genauer gesagt die Emulsionsphase, eine sehr intensive hellgelbe Färbung an. Zu diesem Zeitpunkt bildete sich mehr von der leichten, sowie auch von der schweren öligen Phase aus. Beim längeren Stehen (Referenzprobe) verschwand allmählich die schwere ölige Phase und es bildete sich ein leichtes schwarz-braunes Ölprodukt aus, wobei die Emulsionsphase selber dunkler wurde, aber blieb dennoch über mehrere Tage stabil. Um die Zeit bei der Produktaufarbeitung zu sparen und den Einsatz von organischen Extraktionsmitteln zu vermeiden, konnte durch die Beimischung von K_2CO_3 , NaOH oder NaCl eine rasche Phasentrennung erzielt werden. Eine Voruntersuchung ergab, dass die Salze NaCl und K_2CO_3 dafür besser geeignet waren. Mittels einer Filtrierung durch den Feinfilter mit einer Porengröße von $0,2\ \mu m$ konnte die Emulsionsphase ebenfalls zerstört werden, allerdings blieb dabei die wässrige Phase leicht gelblich. Nach dem Zentrifugieren der Emulsionsphase ließ sich die ölige Phase leicht abtrennen, aber im Gegensatz zu der Filtrierung stellte die verbliebene wässrige Phase noch eine trübe und gelbe Emulsion dar. Im Folgenden wurde nach der Zugabe von 0,34 Gew.-% NaCl das Produktgemisch in eine klare wässrige Phase mit einem pH-Wert von 3 und in eine ölige Phase mit niedriger Dichte als Wasser abgetrennt (siehe Bild in der Mitte). Die schwerere ölige Phase hat sich dabei mit leichterem Öl vermischt und es entstand insgesamt eine homogene, nicht klebrige ölige Phase (Film). Die ölige Phase wurde nach Zentrifugieren abgetrennt. Die abgetrennte ölige Phase war ein leicht viskoses Produkt und je nach der Wasserkonzentration schwarz bis braungelb. Das rechte Bild der Abbildung 20 zeigt die voneinander abgetrennte wässrige (filtriert) und ölige Phase. Die Reaktionsprodukte aller drei Versuche wurden auf diese Weise aufgearbeitet.

4.2.3 Betrachtung der Kohlenstoff- und Massenbilanzen

Bei allen drei Versuchen mit kristalliner Cellulose gab es keine Anzeichen von physikalischer Verstopfung der Anlage durch Koks oder Teerbildung. Wegen des niedrigen Ascheanteils des Feeds gab es auch keine salzartigen Feststoffrückstände im Reaktor. Die verwendeten Füllkörper waren sauber und leicht dunkel verfärbt. Unter den hydrothermalen Bedingungen wurde ein Teil des im M3-material enthaltenen Chroms in wasserlöslicher Form ausgespült. Dies geschah allerdings vor dem Beginn der Versuche im Rahmen der ersten

Betriebsbereitschaftsprüfung der Anlage. Die Massenbilanz des Prozesses wurde wie folgt berechnet:

$$Y^m (\text{Gew.} - \%) = \frac{m_{\text{oil}} + m_{\text{aq}} + m_{\text{gas}}}{m_{\text{feed}} + m_{\text{MeOH solution}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Die kumulative Kohlenstoffbilanz wurde wie folgt berechnet:

$$Y^C (\text{Gew.} - \%) = \frac{m_{\text{oil}}^C + m_{\text{aq}}^C + m_{\text{gas}}^C}{m_{\text{feed}}^C + m_{\text{MeOH Lösung}}^C} \cdot 100 \quad (4)$$

Bei den ersten zwei Versuchen war die Vergasung der wässrigen Methanol-Lösung ($w = 15\%$) nicht vollständig. Aus der Kohlenstoffbilanz von Versuchen ohne Biomasse (kristalline Cellulose) war ersichtlich, dass im Durchschnitt 1,38 % des Kohlenstoffs der wässrigen Methanol-Lösung in dem Abwasser zurückbleiben. Diese Kohlenstoffkonzentration wurde bei den Versuchen ohne kristalline Cellulose unter identischen Bedingungen (gleichen Flussraten und Temperaturen) gemessen. Es ergab sich eine Vergasungsausbeute der wässrigen Methanol-Lösung von 98,62 %. In Rahmen der Kohlenstoffbilanzierung muss dies bei der Kohlenstoffausbeute in der wässrigen Phase, welche von der kristallinen Cellulose stammt, berücksichtigt werden. Daher wurde der entsprechende Anteil von Kohlenstoff in der wässrigen Phase, der bei der Vergasung von Methanol entsteht, von dem gemessenen organischen Kohlenstoff in der wässrigen Phase in Versuchen mit kristalliner Cellulose nach der folgenden Gleichung subtrahiert.

$$Y_{\text{aq}}^C (\text{Gew.} - \%) = \frac{m_{\text{aq}}^C - 0.0138 \cdot m_{\text{MeOH}}^C}{m_{\text{feed}}^C} \cdot 100 \quad (5)$$

Viel wichtiger ist die Berechnung des Kohlenstoffgehalts in der Gasphase, der aus der kristallinen Cellulose stammt. Hier wurde von der Menge an Kohlenstoff in der Gasphase, das während des Versuchs gemessen wurde, die entsprechende Menge an Kohlenstoff, die bei der Vergasung von Methanol entstanden ist, nach folgender Gleichung subtrahiert:

$$Y_{\text{gas}}^C (\text{Gew.} - \%) = \frac{m_{\text{gas}}^C - 0.9862 \cdot m_{\text{MeOH}}^C}{m_{\text{feed}}^C} \cdot 100 \quad (6)$$

Des Weiteren wurde angenommen, dass der gemessene Kohlenstoff in der Öl-Phase nur aus dem Feed-Gemisch (kristalline Cellulose) und nicht aus der Vergasung von Methanol stammt. Daher wurde die Ölausbeute des Verfahrens bezogen auf den Kohlenstoff des Feeds (kristalline Cellulose), anstatt auf den gesamten Kohlenstoff im System, berechnet.

$$Y_{\text{oil}}^{\text{C}} (\text{Gew.} - \%) = \frac{m_{\text{oil}}^{\text{C}}}{m_{\text{feed}}^{\text{C}}} \cdot 100 \quad (7)$$

Im Durchschnitt konnte die Massenbilanz bei den meisten Versuchen mit einer akzeptablen Standardabweichung von 2 % geschlossen werden (siehe Tabelle 12). Bei der Bilanzierung des Kohlenstoffs wurde die Gesamtkohlenstoffkonzentration im Edukt anhand der TS-Werte berechnet. Bei den Experimenten mit kristalliner Cellulose konnte die Kohlenstoffbilanz gut mit einer mittleren Standardabweichung von 3,1 % geschlossen werden (siehe Tabelle 13).

Tabelle 12: Massenbilanzen und Massenverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Massenverteilung beziehen sich auf die kristalline Cellulose.

Versuchsbezeichnung	M-Bilanz	Ölphase	Aq. Phase	Gasphase
	[%]	[%]	[%]	[%]
KC1	99	5,5	79,7	13,6
KC2	103	5,3	91,3	7,7
KC3	102	6,2	84,9	11,5

Tabelle 13: Kohlenstoffbilanzen und die entsprechende Kohlenstoffverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Kohlenstoffverteilung beziehen sich auf die kristalline Cellulose.

Versuchsbezeichnung	C-Bilanz	Ölphase	Aq. Phase	Gasphase
	[%]	[%]	[%]	[%]
KC1	94	46,6	22,3	22,6
KC2	98	34,6	54,7	7,5
KC3	100	49,1	18,7	32,1

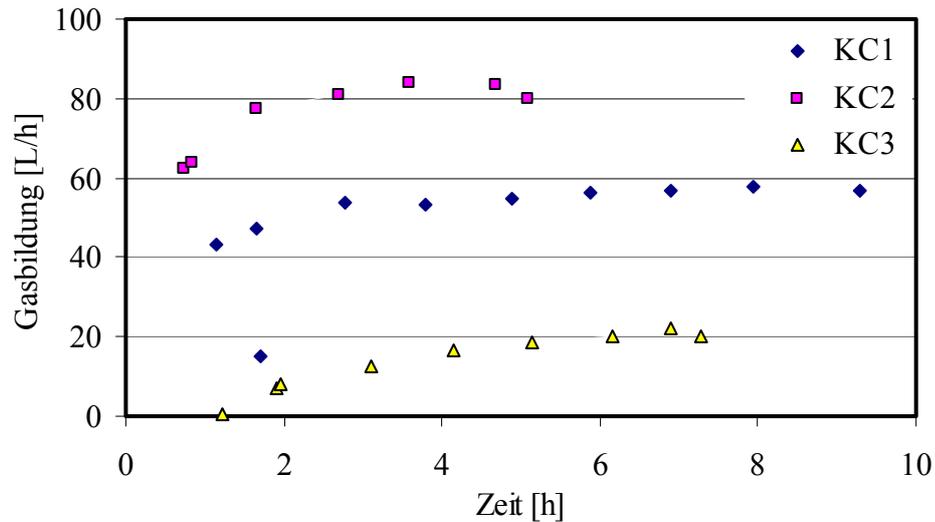


Abbildung 21: Gemessene Gasbildung während der Experimente mit kristalliner Cellulose als Funktion der Versuchsdauer (Scheidetrichter wurde etwa nach 2 Stunden ausgetauscht).

Wie bei den Versuchen mit der Abfallbiomassen (CatLiq[®]) wurden bei der Gasanalyse auch nur CO₂, C₁- und C₂-Komponenten gemessen. Deshalb wurden auch nur diese bei der Bilanzierung erfasst. Die Kohlenstoffausbeuten im öligen Produkt lagen bei den Versuchen mit kristalliner Cellulose zwischen 35-49 %. Es fand eine Aufkonzentrierung des Kohlenstoffs bis 49 % in etwa 6 % der gesamten Masse statt. Der Anteil des Kohlenstoffs in wässriger Phase mit diesem Feed war mit 50 % am höchsten. Im Unterschied zu den anderen Experimenten dieser Arbeit wurde bei der kristallinen Cellulose eine zunehmende Gasbildung mit der Zeit beobachtet (siehe Abbildung 21). Demnach wird das chemische Gleichgewicht dieses Prozesses offensichtlich erst nach einer Versuchsdauer von 4 bis 6 Stunden erreicht. Bei dem Versuch mit der Bezeichnung KC3 war der Kohlenstoffanteil in der Gasphase mit 32 % sehr hoch. In der Literatur wird berichtet, dass bei 330 °C, 276 bar, 5 sec, 2,6 Gewichtsprozent und in Anwesenheit von K₂CO₃ (0,13 Gew.-%) bis zu 43 % an Kohlenstoff in der Gasphase gemessen wurde [Kumar et al. 2008]. Außerdem stieg durch die Verdopplung der K₂CO₃ Konzentration bei 302 °C der Kohlenstoffanteil in der Gasphase von 16 % auf 35 %. Aufgrund dieses chemischen Verhaltens führte möglicherweise eine geringfügige Akkumulation an K₂CO₃ im Reaktorsystem zu einer Zunahme des Kohlenstoffanteils in der Gasphase während der Experimente.

4.2.4 Einfluss der Versuchsparameter auf das Verflüssigungsverfahren

Bei den drei Versuchen mit kristalliner Cellulose war immer eine ölige Phase vorhanden und die hydrothermale Konversion erfolgte vollständig. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur von 450 °C auf 400 °C bei den Versuchen mit kristalliner Cellulose (siehe Tabelle 14 und 10, Versuche KC1 und KC2) führte zu einem höheren Anteil an Kohlenstoff in der wässrigen Phase während der Kohlenstoffanteil der öligen Produktphase abnahm. Ebenfalls im Versuch KC2 nahm die Kohlenstoffkonzentration in der öligen Produktphase wegen einer schlechteren Wasserabtrennung ab. Die höchste Ölausbeute wurde bei dem Versuch KC3 ohne zusätzlichen Wasserstoff erzielt. Hier soll im Vergleich zum Versuch KC1 die bessere Kohlenstoffbilanz berücksichtigt werden. Dabei zeigen die Ergebnisse, dass bei diesem Versuch der Anteil an Kohlenstoff in der Gasphase (kristalline Cellulose) mit rund 32 % deutlich größer ist als bei dem ersten Versuch mit 22,6 % hier ohne Wasserstoffzufuhr. Vermutlich wird durch den zusätzlichen Wasserstoff im Reaktorsystem die Vergasung von organischen Komponenten der wässrigen Phase unterdrückt. Ferner kann auch die Aufheizungsrate den Verflüssigungsprozess beeinflussen.

Tabelle 14: Übersicht über die CHN und Wasseranalysen der organischen und öligen Phasen.

Versuchsbezeichnung	Wässrige Phase			Ölige Phase			
	C	H	N	C	H	N	H ₂ O
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
KC1	1,57	8,2	1	83,1	9,6	<1	1,6
KC2	4,00	9,6	1	67,7	8,0	<1	2,2
KC3	1,14	8,2	1	78,6	9,1	<1	1,5

Zur Berechnung der Aufheizungsrate wurde angenommen, dass eine weitere Temperaturerhöhung der zuvor auf 150 °C vorgewärmten Biomasse nur durch Vermischung mit einem zweiten Strom ($\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, MeOH}}$) erfolgt und sich diese im unteren Teil des Reaktors, vor der Katalysatorschicht, eine vollständige Vermischung der beiden Massenströme (\dot{m}_{feed} , $\dot{m}_{\text{H}_2\text{O, MeOH}}$) in einem Volumen (V_M) von 1,5 cm³ stattfindet.

Der Wärmeaustausch mit innerer Wand des Mischers (Wärmeleitung) ausgestattet mit einer elektrischen Heizung wird vernachlässigt, weil die Energiezufuhr durch direkte Wärmeübertragung (Konvektion) hier zwischen zwei "Dampfphasen" erheblich schneller

erfolgt [Emig und Klemm 1995]. Des Weiteren werden auch die vorhandenen Wärmeverluste durch endotherm ablaufende Reaktionen ebenso wie die Verluste durch die Wärmeabgabe nach außen nicht berücksichtigt. Streng betrachtet, beziehen sich die angegebenen Temperaturen (150 °C und 630 °C) der beiden Ströme auf die Messung im Bereich der jeweiligen Heizung (Thermoelemente platziert direkt am Rohr) und entsprechen damit nicht der tatsächlichen Temperaturen vor der Vermischung (siehe Abb. 9). Für den Feed-Strom bedeutet dies infolge der Wärmeleitung eine leicht höhere Temperatur als 150 °C am unten liegenden Reaktoreintritt. Die Temperaturprofile im Inneren der beiden Strömungsröhren wurden in diesem Bereich der Anlage aufgrund des hohen technischen Aufwands nicht gemessen.

Anstelle der fehlenden Enthalpiewerte der verwendeten Biomassen wurden als Näherung die entsprechenden Werte des Wassers in die Gleichung (8) eingesetzt. Die Mischtemperatur (T_{M,H_2O}) ergibt sich tabellarisch aus dem nach der Gleichung (8) berechneten Energiegehalt des Reaktionsgemisches (H_{M,H_2O}).

$$H_{M,H_2O} = \frac{m_{\text{feed}} \cdot H_{H_2O,\text{feed}} + m_{H_2O,\text{MeOH}} \cdot H_{H_2O,\text{MeOH}}}{m_{\text{feed}} + m_{H_2O,\text{MeOH}}} \quad (8)$$

$$H_{M,H_2O} \Rightarrow T_{M,H_2O} \quad (9)$$

Anschließend berechnet sich die Aufheizungsrate als Funktion der Temperaturdifferenz, der Dichte der Mischphase (ρ_{T_M,H_2O}), dem Mischungsvolumen und des gesamten Massenstroms.

$$\Delta T = T_{M,H_2O} - T_{H_2O,\text{feed}} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta T}{t} = \frac{\Delta T}{\rho_{T_M,H_2O} \cdot V_M / (\dot{m}_{\text{feed}} + \dot{m}_{H_2O,\text{MeOH}})} \quad (11)$$

Nach dieser Berechnung ergab sich eine Aufheizungsrate für die Versuche KC1 und KC3 von 22 °C/s bei einer Mischtemperatur von 378 °C und für den Versuch KC2 von 33 °C/s bei einer Mischtemperatur von 373 °C. In einer anderen Arbeit wurden Versuche mit kristalliner Cellulose und Stärke in einem Mikroreaktor unter Drücken bis zu 800 MPas und bei ähnlichen Aufheizungsraten von 14 bis 29 °C/s durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen lagen im

Bereich von 375-426 °C bei einer Verweilzeit von 20 sec. [Ogihara et al. 2008]. Es zeigte sich, dass bei einem Eduktgemisch aus kristalliner Cellulose und Stärke ein schnelleres Aufheizen der Biomasse bei höheren Dichten als 0,7 g/cm³ neben öliger Phase zu massiven Feststoffbildungen mit aromatischem Charakter geführt hat, während sich bei den Versuchen nur mit kristalliner Cellulose gar keine ölige bzw. feste Phase gebildet hat. Im Unterschied zu den eigenen Versuchen wurde kein K₂CO₃ beigemischt und die Konzentration an Kohlenstoff war deutlich niedriger (kristalline Cellulose 4 Gew.-%). Dennoch könnte eine hohe Aufheizungsrate in diesem Zusammenhang für die niedrigere Kohlenstoffausbeute im Produkt sowie den höheren Kohlenstoffkonzentration in der wässrigen Phase ursächlich sein. Diese Ergebnisse sind von vorläufigem Charakter, da die Parameter nur einmal variiert und keine Wiederholungsversuche durchgeführt worden sind.

4.2.5 Zusammensetzung der wässrigen Phase

Bei allen drei Versuchen mit kristalliner Cellulose lag der pH-Wert der wässrigen Phasen bei 3. Eindeutig lässt sich dieser Befund durch die Bildung von organischen Säuren während der hydrothermalen Konversion erklären. Zu diesem Zweck wurde die wässrige Phase mit dem höchsten Kohlenstoffanteil untersucht. Die quantitative Analyse der originalen wässrigen Phasen ergab folgendes Ergebnis (MeOH 1,18 Vol.-%, EtOH 0,51 Vol.-%, Phenolindex 101 mg/L, Glycinsäure 207,1 mg/L, Ameisensäure 465,9 mg/L, Essigsäure 2303 mg/L, Acetal 328,8 mg/L). Demnach macht es etwa 47,71 % des in wässriger Phase enthaltenen Kohlenstoffs aus. Davon fallen 2,3 % auf die Essigsäure und 0,3 % auf die Ameisensäure. Den größten Kohlenstoffanteil machen enthaltene Alkohole aus, Methanol mit 23,3 % und Ethanol mit rund 21 %. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der leicht variierten Versuchsparameter auf die restliche chemische Zusammensetzung der wässrigen Phasen vermutlich keinen besonders stark ausgeprägten Charakter besaß. Das bestätigen zum Teil die GC-MS Untersuchungsergebnisse. In der Tabelle 15 sind weitere identifizierte Bestandteile der wässrigen Phase aufgelistet. An dieser Stelle handelt es sich um eine qualitative Analyse der Extraktphase. Als Extraktionsmittel wurde Dichlormethan verwendet. Aufgrund zu geringfügiger Substanzaufnahme des Dichlormethans (30-50 %) konnte nur ein geringer Komponentenanteil identifiziert werden.

Tabelle 15: Identifizierte organische Substanzen der Extraktphase des Versuches KC2.

Komponente	Summenformel	Retentionszeit [min]	Genauigkeit [%]	Flächenanteil [%]
2-Butanone	C ₄ H ₈ O	2,27	87	20,66
Butanal	C ₄ H ₈ O	2,24	86	0,23
1-Propanol, 2-methyl-	C ₄ H ₁₀ O	2,50	91	12,66
2-Butanone, 3-methyl-	C ₅ H ₁₀ O	2,81	83	1,02
1-Propanol	C ₄ H ₁₀ O	2,86	90	8,45
2-Pentanone	C ₅ H ₁₀ O	3,16	86	1,40
3-Pentanone	C ₅ H ₁₀ O	3,31	64	3,76
1-Butanol, 2-methyl	C ₅ H ₁₂ O	4,15	83	0,64
Toluene	C ₇ H ₈	4,86	90	2,39
Cyclopentanol	C ₅ H ₁₀ O	5,37	90	1,73
Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	5,48	91	10,87
Butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂	5,71	74	0,96
Cyclopentanone, 2- methyl	C ₆ H ₁₀ O	6,66	95	12,31
Cyclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	6,74	50	1,70
Cyclopentanone, 3- methyl	C ₆ H ₁₀ O	6,78	91	3,04
Cyclopentanone, 2,5- dimethyl	C ₇ H ₁₂ O	7,48	90	1,32
trans-3,4- Dimethylcyclopentanone	C ₇ H ₁₂ O	7,75	83	1,14
2-Cyclopenten-1-one, 2- methyl	C ₆ H ₈ O	7,87	91	4,84
Cycloheptene, methyl	C ₈ H ₁₄	8,50	83	0,21
3-Ethylcyclopentanone	C ₇ H ₁₂ O	8,65	83	0,44
1,2-Butadiene, 3-methyl	C ₅ H ₈	8,75	50	1,51
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	C ₆ H ₆ O ₂	9,13	52	1,36
2,4-Hexadiene, 2,5- dimethyl	C ₈ H ₁₄	9,48	74	0,77
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl	C ₇ H ₁₀ O	9,69	91	3,76
2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl	C ₈ H ₁₂ O	9,98	59	1,14
2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl	C ₈ H ₁₂ O	10,27	50	1,67

4.2.6 Ölige Phase

Im Gegensatz zu den Versuchen mit Abfallbiomassen war bei den Versuchen mit kristalliner Cellulose sehr wenig Wasser in den öligen Phasen vorhanden. Bei der Zentrifugation der öligen Produktphasen wurde nur ein unwesentlicher Teil des enthaltenen Wassers abgetrennt. Demnach war hier im Rahmen der Produktaufarbeitung vorerst keine zusätzliche Entwässerung mit der Phosphorsäure oder der Einsatz von anderen Mitteln für die Restwasserentfernung notwendig gewesen. Die ölige Produktphase war bei allen drei Versuchen flüssig und klebte nicht an der Gefäßwand. Eine genauere Bestimmung der Viskosität war wegen zu geringer Menge von der öligen Phase nicht möglich gewesen. Im Vergleich mit anderen, ähnlich viskosen Ölphasen (siehe Versuche mit der Hefe), lag sie schätzungsweise bei der Raumtemperatur in einem Bereich von etwa 1000 bis 500 mPas. Die Dichte der öligen Phasen betrug bei einer Temperatur von 23 °C im Durchschnitt $0,92 \pm 0,01$ g/ml und war damit leichter als Wasser. Die Sauerstoffkonzentration in der öligen Phase resultierte indirekt nach der Subtraktion aller anderen Massenanteile als Differenz zu 100 % und betrug beim Versuch KC1 4,8 Gew.-%, beim Versuch KC2 21,3 Gew.-% und bei dem letzten Versuch 9,8 Gew.-%. Es ist offensichtlich, dass der Sauerstoffanteil in der öligen Phase bei dem Versuch KC3 ohne zusätzlichen Wasserstoff und bei dem Versuch KC2 mit einer niedrigen Temperatur von 400 °C am höchsten ist. In der Tabelle 16 sind die entsprechenden Molverhältnisse von C:H:O:N aufgelistet.

Tabelle 16: Übersicht über die C:H:O:N Molverhältnisse der öligen Produktphasen der Versuche mit kristalliner Cellulose.

Ölphase im Versuch	C	H	O	N
KC1	6,92	9,37	0,3	0,07
KC2	5,64	7,65	1,33	0,07
KC3	6,54	8,79	0,61	0,07

Die gemessenen Brennwerte der Ölphasen unterscheiden sich eindeutig voneinander und liegen im Bereich von 38 bis 37 kJ/g. In der Abbildung 22 sind Brennwerte der öligen Phasen nach Wasserabtrennung mit der Zentrifuge zusammen mit dem Kohlenstoff-, organischgebundener Sauerstoff- und Wassergehalt der öligen Phasen dargestellt. Dabei korrelieren die (C, O und H₂O)- Konzentrationen gut mit den entsprechenden Brennwerten der öligen Phasen.

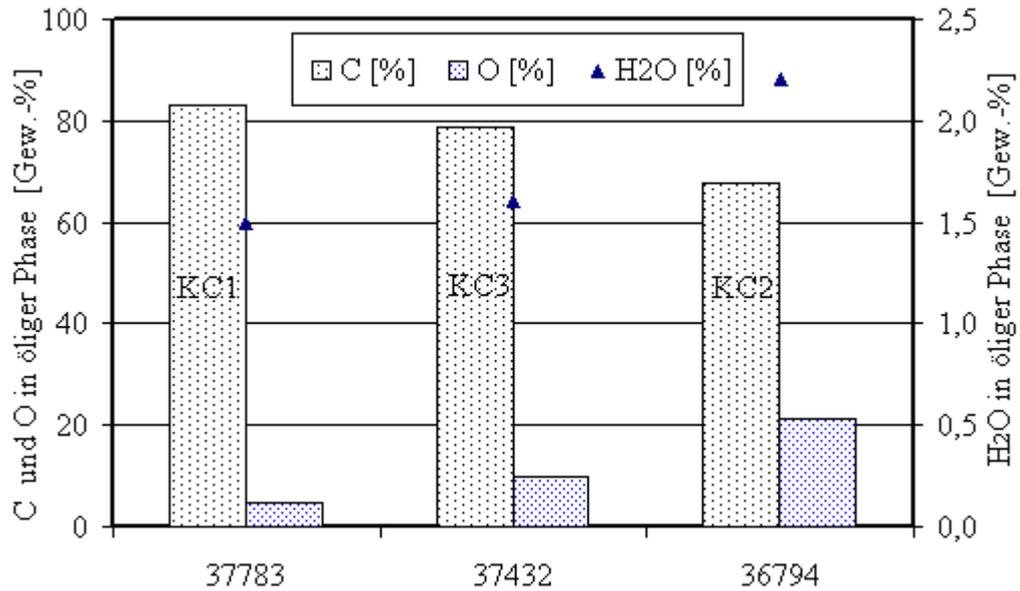


Abbildung 22: Kohlenstoff-, organischgebundener Sauerstoff- und Wassergehalt der öligen Phasen als Funktion der Brennwerte.

Alternativ können die Brennwerte für ein flüssiges organisches Produktgemisch nach der folgenden Formel von S. A. Channiwala und P. P. Parikh bestimmt werden [Channiwala et al. 2002].

$$H_s = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211Asche \quad (12)$$

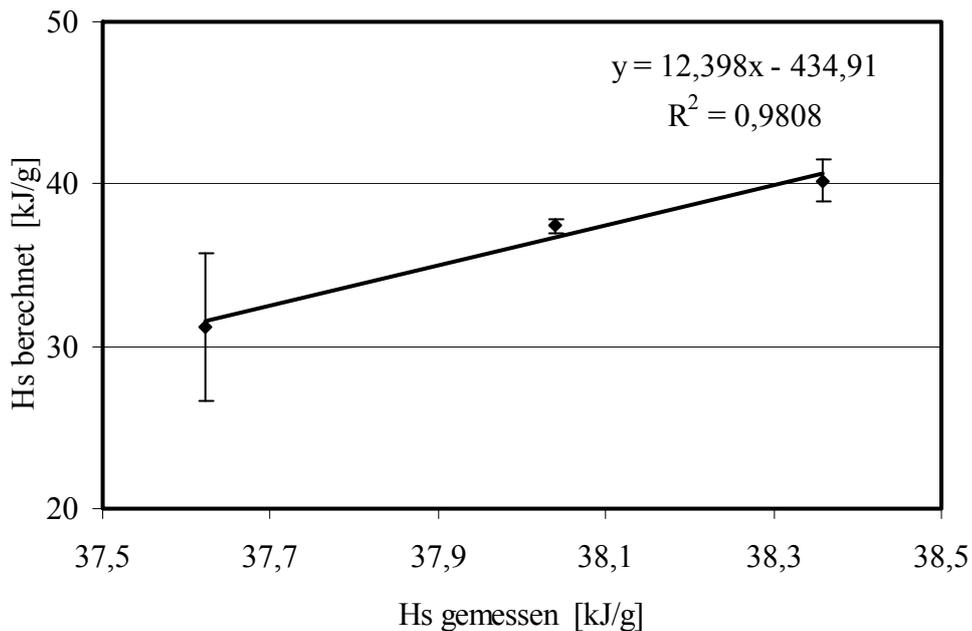


Abbildung 23: Vergleich zwischen den gemessenen Brennwerten mit dem über die Hs-Formel berechneten Brennwerten.

Die Brennwerte von nasser öliger Phase wurden auch mit einem Bombenkalorimeter bestimmt und auf den Wert für ein entwässertes Ölprodukt umgerechnet. Beide Ergebnisse sind gemeinsam mit der entsprechenden Abweichung als Fehlerbalken zum Vergleich in der Abbildung 23, dargestellt. Abgesehen von einem Brennwert des öligen Produkts aus dem Versuch KC2 stimmen die gemessenen und nach Formel (12) berechneten Brennwerte mit R^2 von 0,981 recht gut überein. Der berechnete Mittelwert der Abweichung von allen Messwerten beträgt lediglich 1,2 kJ/g. Nur beim Versuch KC2 mit einer Standardabweichung von 4,6 kJ/g ergaben sich die größten Unterschiede bei den Brennwerten. Die Gründe hierfür sind vermutlich ein Messfehler bei der Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration sowie keine direkte Analyse der Sauerstoffkonzentration. Trotzdem sind die beiden Methoden der Brennwertbestimmung von öligen Produkten aus kristalliner Cellulose gut geeignet (siehe Versuche mit der Hefe). Im Vergleich mit dem berechneten Brennwert von der Trockenmasse (kristalline Cellulose mit 17,15 kJ/g) mit dem Brennwert der entwässerten öligen Phase ergibt sich eine Erhöhung der Energiedichte von etwa 20,86 kJ/g. Diese ergibt sich vermutlich im Sauerstoffgehalt.

Für FTIR-Messung wurden die Ölproben in eine Matrix aus Kaliumbromid eingebettet. In der Abbildung 24 sind FTIR-Spektren von drei öligen Phasen aus den Versuchen mit kristalliner Cellulose dargestellt. Die hier abgebildeten Spektren von Ölprodukten ähneln sich wie erwartet sehr stark. Alle drei Spektren zeigen starke OH-Streckschwingungen bei 3395 cm^{-1} und Valenzschwingungen von OH-, CH_2 -, CH_3 -Gruppen. Die nächste breite Bande bei 1683 cm^{-1} ist charakteristisch für C=O Gruppen. Weitere Banden weisen auf aromatische C=C und C-O Gruppen hin.

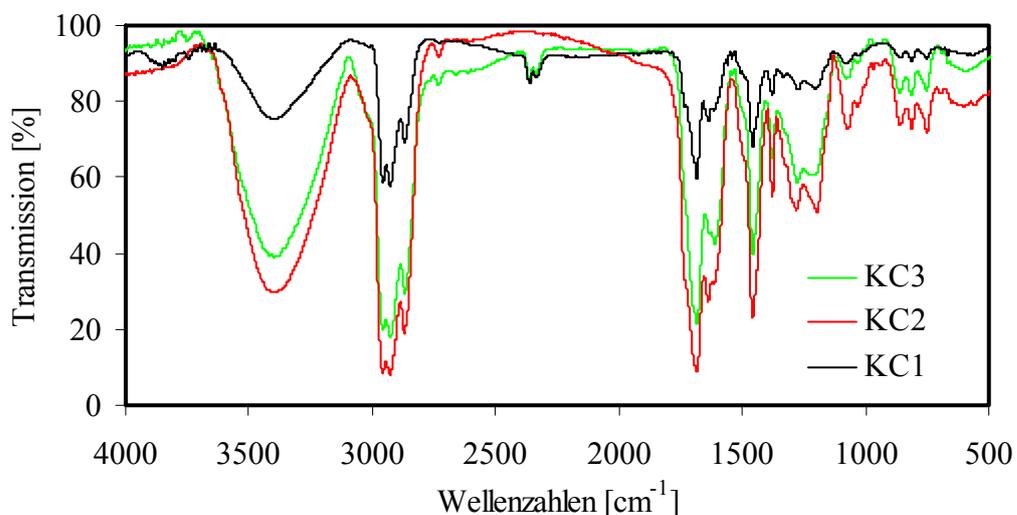


Abbildung 24: FTIR-Spektren von öligen Produkt aus den Versuchen mit kristalliner Cellulose.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3395, 2955, 2926, 2867, 1683, 1614, 1456, 1376, 1274, 1196, 1083, 858, 812, 751.

Anhand einmaliger Untersuchung der öligen Phase aus dem Versuch KC1 mittels $^1\text{H-NMR}$ Methode (CD_3OD mit TMS) wurde nachgewiesen, dass ein qualitatives Screening über die Eigenschaften der öligen Produktphase möglich ist, aber eine genaue Bestimmung der Einzelkonzentrationen von spezifischen Verbindungen nur bei Wasser erfolgen kann. Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (siehe Abb. 25) ergab in etwa folgende Verhältnisse: $\text{CH}_2:\text{CH}_3$ von 1: 1,79, $\text{O-CH}:\text{CH}_3$ von 1:2,41, $\text{CH}_{\text{aromat.}}:(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$ von 9,98:2,79 und H_2O : Organik von 7,29: (10,05+71,66) mit 71,66 nicht aromatischen Anteil.

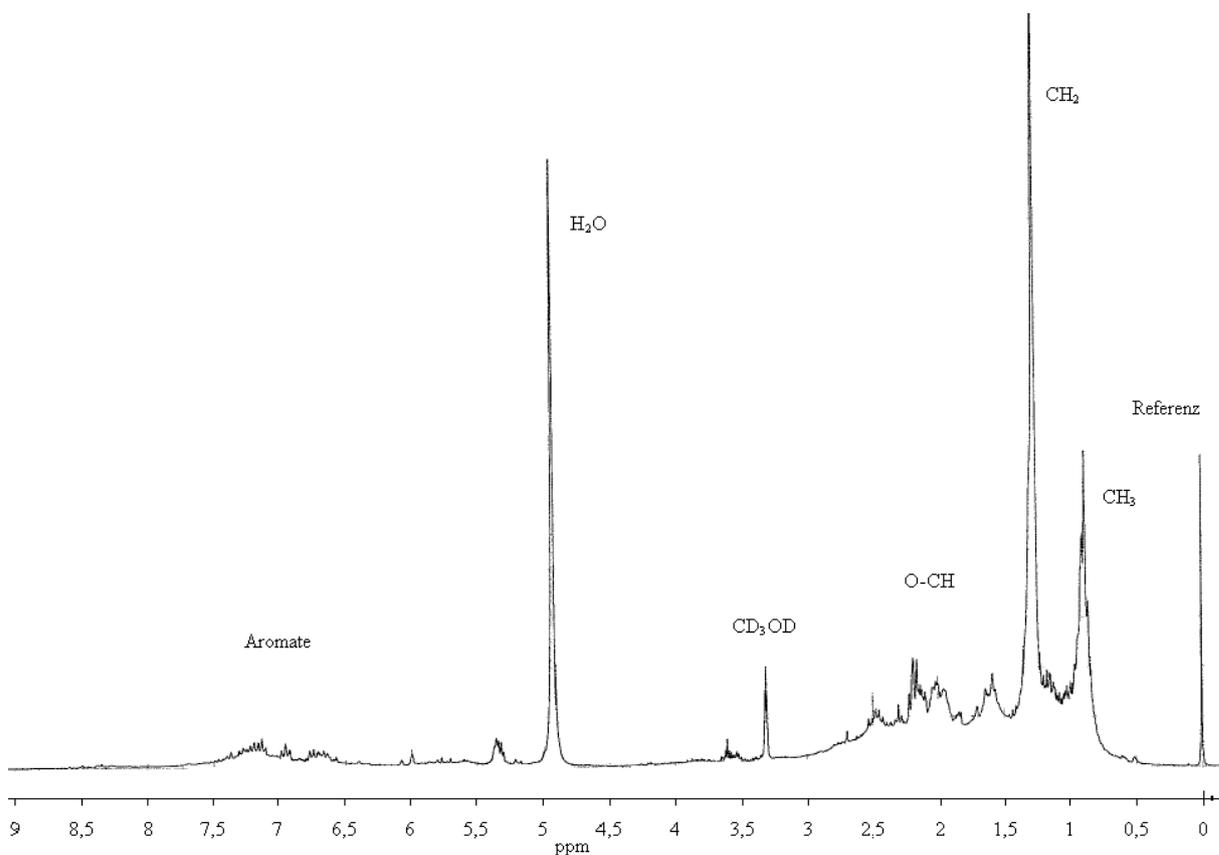


Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Ölprobe KC1 aufgenommen in CD_3OD mit TMS.

In der Literatur wurde berichtet, dass bei hydrothormaler Behandlung von Cellulose (280 °C, 15 sec., 5 Gew.-%) Furanderivate als Hauptbestandteile der erzielten öligen Phasen nachgewiesen wurden [Karagöz et al. 2005]. Mit GC-MS wurden 2-Furancarboxaldehyde mit einem Flächenanteil von 26,13 % und 5-Methyl-2-Furancarboxaldehyde mit einem Flächenanteil von 21,95 % detektiert. Insgesamt wurden nach Extraktion mit dem Ether nur 10 Substanzen in der öligen Phase qualitativ erfasst. Dabei lag die Kohlenstoffverteilung im Bereich von $\text{C}_7\text{-C}_{17}$. Die Ölausbeute betrug insgesamt 3,2 Gew.-%. In der Tabelle 17 sind identifizierte Substanzen der öligen Phase aus dem Versuch KC2 aufgelistet. Es sind deutlich

mehr Komponenten identifiziert worden. Dennoch wurden hier auch Furanderivate als Hauptbestandteile der GC-MS Analyse nachgewiesen. Im Ganzen konnten mit GC-MS Analyse nur 8-10 % an gesamten Kohlenstoff der Ölphase mit erfasst werden.

Tabelle 17: Identifizierte organische Substanzen der öligen Phase.

Komponente	Summenformel	Masse in der Probe [g]	M [g/mol]	Genauigkeit [%]	Retentionszeit [min]
Isopropyl Alcohol	C3H8O	0,005	60	80	1,86
Ethanol	C2H6O	0,005	46	91	1,77
Acetone	C3H6O	0,007	58	87	1,90
1-Propanol	C3H8O	0,030	60	87	2,09
2-Butanone	C4H8O	0,063	72	83	2,27
2-Butanol	C4H10O	0,001	74	83	2,30
1-Propanol, 2-methyl	C4H10O	0,065	74	91	2,50
Cyclopentene, 3-methyl	C6H10	0,005	82	90	2,75
2-Butanone, 3-methyl-	C5H10O	0,017	86	90	2,81
1-Butanol	C4H10O	0,054	74	94	2,86
2-Pentanol	C5H12O	0,006	88	78	3,09
2-Pentanone	C5H10O	0,023	86	87	3,16
3-Pentanone	C5H10O	0,036	86	87	3,31
3,5-Dimethylcyclopentene	C7H12	0,010	96	90	3,42
Cyclopentene, 4,4-dimethyl	C7H12	0,004	96	80	3,62
1-Butanol, 3-methyl	C5H12O	0,005	88	83	4,07
1-Butanol, 2-methyl	C5H12O	0,026	88	90	4,15
1,3-Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl	C7H10	0,001	94	90	4,21
3-Pentanone, 2-methyl-	C6H12O	0,009	100	58	4,43
2-Pentanone, 3-methyl	C6H12O	0,001	100	80	4,48
Cyclopropane, trimethylmethylene	C6H12O	0,006	96	91	4,54
Cyclopentene, 1-ethyl	C7H12	0,002	96	91	4,60
Cyclopentene, 1,2,3-trimethyl	C8H14	0,002	110	91	4,77
Toluene	C7H8	0,013	92	94	4,87
1-Pentanol	C5H12O	0,023	88	90	4,93
3-Pentanone, 2-methyl	C6H12O	0,032	100	58	5,40

Cyclopentanone	C5H8O	0,037	84	91	5,48
Cyclopentene, 1,2,3-trimethyl	C8H14	0,010	110	87	5,74
1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	C8H14	0,026	110	91	6,04
Cyclopentanone, 2-methyl	C6H10O	0,262	98	95	6,69
Cyclopentanol, 2-methyl	C6H12O	0,036	100	96	6,77
Cyclopentanone, 3-methyl	C6H10O	0,026	98	95	6,80
Cyclopentane, 2-ethylidene-1,1-dimethyl	C9H16	0,002	124	78	6,93
Ethylbenzene	C8H10	0,010	106	81	7,12
Cyclopentadiene, 2,5,5-trimethyl	C8H12	0,005	108	91	7,21
p-Xylene	C8H10	0,001	106	95	7,27
1-Hexanol	C6H14O	0,003	102	80	7,30
Cyclopentanone, 2,5-dimethyl	C7H12O	0,003	112	97	7,50
Cyclohexanone, 3-methyl	C7H12O	0,237	112	90	7,50
Cyclohexanone, 3-methyl	C7H12O	0,145	112	90	7,59
Cyclopentanone, 2,5-dimethyl	C7H12O	0,160	112	97	7,59
Cyclopentanone, 2,4-dimethyl	C7H12O	0,036	112	90	7,63
Cyclopentanone, 2,3-dimethyl	C7H12O	0,035	112	94	7,69
Cyclopentanone, 2,4-dimethyl	C7H12O	0,024	112	91	7,75
1,3-Cyclopentadiene, 1,2,5,5-tetramethyl	C9H14	0,003	112	83	7,80
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C6H8O	0,057	96	91	7,87
3,4-Dimethylcyclopentanone	C7H12O	0,004	112	83	7,92
Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-ene	C8H12	0,001	108	91	8,04
Ethanone, 1-cyclopentyl	C7H12O	0,003	112	81	8,27
1,3-Cyclopentanedione, 4,5-dimethyl	C7H10O2	0,025	126	47	8,33
Cyclopentanone, 2-ethyl-	C7H12O	0,216	112	94	8,40

2,3-Dimethyl-2 Cyclopenten-1-ONE	C7H10O	0,018	110	62	8,50
Cyclohexanone, 2-methyl	C7H12O	0,011	112	95	8,53
3-Ethylidenecycloheptene	C9H14	0,007	112	90	8,57
3-Ethylcyclopentanone	C7H12O	0,084	112	93	8,66
Furan, 2,4-dimethyl	C6H8O	0,023	96	81	8,77
Benzenemethanol, .alpha.- methyl	C8H10O	0,014	122	64	8,84
1,3-Cyclopentanedione, 4- ethyl	C7H10O2	0,017	126	47	8,89
1,3-Cyclopentanedione	C5H6O2	0,046	98	70	8,98
Cyclopentane, 1,2- dimethyl-, trans	C7H14	0,078	98	76	9,06
2-Cyclopenten-1-one, 3,4- dimethyl	C7H10O	0,042	110	94	9,15
2-Cyclopenten-1-one, 3,4- dimethyl	C8H14	0,045	110	90	9,15
2-Cyclopenten-1-one, 2,3- dimethyl	C7H10O	0,089	110	93	9,21
1,3-Cyclopentadiene, 1,2,5,5-tetramethyl	C9H14	0,002	112	93	9,45
1,6-Dimethylhepta-1,3,5- triene	C9H15	0,014	112	90	9,45
2-Cyclopenten-1-one, 3,4- dimethyl	C7H10O	0,011	110	96	9,49
2-Cyclopenten-1-one, 3,4,4-trimethyl	C8H12O	0,018	124	87	9,54
2-Cyclopenten-1-one, 2,3- dimethyl-	C7H10O	0,177	110	91	9,71
Phenol, 3-methyl	C7H8O	0,055	108	95	9,92
2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl	C8H12O	0,201	124	93	9,98
Phenol, 4-methyl	C7H8O	0,082	108	95	10,13
2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl	C8H12O	0,226	124	95	10,28
Bicyclo[2.2.2]octane, 2- methyl	C9H16	0,076	124	90	10,40
Benzene, 1,4-dimethoxy	C8H10O2	0,139	138	70	10,46

Cyclohexane, (1-methylethylidene	C9H16	0,015	124	83	10,53
Phenol, 2-methoxy-4-methyl	C8H10O2	0,052	138	86	10,59
Phenol, 3-ethyl-	C8H10O	0,099	122	76	10,75
Phenol, 2,3-dimethyl	C8H10O	0,085	122	95	10,86
1,3-Hexadiene, 3-ethyl-2,5-dimethyl	C10H18	0,104	138	78	10,90
Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	C10H10	0,035	130	95	10,98
Phenol, 3,5-dimethyl	C8H10O	0,009	122	91	11,04
1,3-Hexadiene, 3-ethyl-2,5-dimethyl	C10H18	0,086	138	60	11,13
1H-Indene, 2,3-dimethyl	C11H12	0,052	144	96	11,21
Phenol, 2,3,5-trimethyl	C9H12O	0,137	136	91	11,39
Cyclohexene, 1-ethyl-6-ethylidene	C10H16	0,004	136	70	11,51
Phenol, 2,3,5-trimethyl	C9H12O	0,040	136	70	11,56
Phenol, 2,4,6-trimethyl	C9H12O	0,117	136	87	11,65
Phenol, 2,4,5-trimethyl	C9H12O	0,036	136	91	11,92
1H-Indene, 1,3-dimethyl	C11H12	0,069	144	95	12,01
1,2,3-Trimethylindene	C12H14	0,031	158	93	12,09
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl	C10H14O	0,022	150	70	12,15
Phenol, 2-ethyl-5-methyl	C9H12O	0,036	136	86	12,22
1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-2-methyl-	C10H10O	0,154	146	96	12,31
Ethanone, 1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-	C9H10O2	0,033	150	90	12,68
1H-Inden-1-ol, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl	C11H14O	0,038	162	70	13,52
Benzene, 1,3,5-triethyl	C12H18	0,015	162	95	13,69
Docosane	C22H46	1,2	310	98	19,01
Summe		4,56	g		
Einwage org. Anteil		51,6	g/L		

4.3 Experimente mit der Bäckerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*)

In diesem Teil der Arbeit wurde Bäckerhefe (BÄKO Mittelbaden AG, Deutschland) als Edukt verwendet. Das Ziel hier war eine systematische Untersuchung des Verflüssigungsprozesses von proteinhaltiger Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen in Anwesenheit von Wasserstoff in einem modifizierten Reaktionssystem. Die Bäckerhefe kann aufgrund der konstanten Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften als Modellbiomasse für proteinhaltige Abfälle dienen, vor allem aber für Altheфеabfälle aus der Lebensmittelindustrie. Ebenfalls sollte eine Aussage über die Qualität von derartig erzeugten Biocrude oil getroffen und mit Ergebnissen von Versuchen mit anderen Biomassen verglichen werden. Außerdem wurde ein Vergleich zwischen Pyrolyse und hydrothermalen Konversion der *Saccharomyces cerevisiae* bezüglich Ölausbeute und Ölqualität durchgeführt.

4.3.1 Allgemeine Versuchsbeschreibung und Durchführung

Bei den ersten drei Versuchen bestand die verwendete Anlagekonfiguration aus einem Biomasseförderungssystem, einem Reaktor, ausgestattet mit einem Rezirkulationssystem und einem Vorheizer sowie einer Druckregelung und einem Phasenseparator (siehe Abb. 9 mit blau gefärbtem Teil). Mit Hilfe von einem zweiten kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor konnte durch Vergasung von Methanol, der Wasserstoffpartialdruck im Reaktionssystem variiert werden. Zu diesem Zweck war eine entsprechende Methanollösung von 1,5-64 % eingesetzt worden. Nach der Gleichung 13 errechnet sich aus den Messdaten der jeweilige Wasserstoffpartialdruck des Reaktionssystems. In der Tabelle 18 sind die berechneten Wasserstoffpartialdrücke zusammen mit anderen Versuchsparametern dargestellt. Die aufgelisteten Aufheizungsraten sind nach der Gleichung 11 berechnet worden.

$$p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum_i n_i} \quad \text{mit } n_i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{Ethan}, \text{Ethen}, \text{Propen und Propan.} \quad (13)$$

Abgesehen von den ersten drei Versuchen wurden alle weiteren Experimente mit der Versuchsanlage ohne Rezirkulationssystem durchgeführt. Ferner wurde der Reaktor mit und ohne Füllkörper (Katalysator ZrO_2) betrieben. Eine Beschreibung und die chemische Zusammensetzung der verwendeten Füllkörper sind in Abschnitten 4.1.1 und 4.2.1 bereits erwähnt worden.

Tabelle 18: Übersicht über die Versuche mit der Bäckerhefe.

Exp. Nr.	Feed	T [°C]	P [bar]	D [g/ml]	VZ [min]	TS [%]	MeOH [%]	K ₂ CO ₃ [%]	Reaktor -Inhalt	Feed/ Rez.	MeOH Lösung [g/min]	Feed [g/min]	H-rate [°C/s]	p(H ₂) [bar]
1	Hefe	330	250	0,688	10	18,40	15	0,9	M3	0	2,95	2,89	45,1	3,69
2	Hefe	330	250	0,688	15	24,21	15	0,9	M3	0:6	1,95	1,92	n.	4,03
3	Hefe	330	250	0,688	5	25,34	15	0,9	M3	1:2-1:4	4,82	6,78	n.	3,82
4	Hefe	330	250	0,688	10	26,12	0	0,9	M3	0	2,95	2,89	45,1	0,03
5	Hefe	450	250	0,100	5	24,66	15	0,9	M3	0	0,713	0,96	8,9	7,10
6	Hefe	450	250	0,100	1,25	23,24	15	0,9	M3	0	1,78	2,4	22,2	6,99
7	Hefe	450	250	0,100	1	24,95	15	0,9	M3	0	1,78	2,4	22,2	24,38
8	Hefe	400	250	0,166	2	23,23	15	0,9	M3	0	2,79	4,18	32,5	18,32
9	Hefe	360	250	0,589	2	23,24	15	0,9	M3	0	6,17	9,26	71,9	18,24
10	Hefe	450	250	0,100	1	22,35	1,5	0,9	M3	0	1,78	2,4	22,2	4,65
11	Hefe	400	320	0,418	2	24,37	15	0,9	M3	0	7,47	10,1	77,4	16,27
12	Hefe	400	250	0,166	2	24,57	0	0,9	M3	0	2,79	4,18	32,5	1,01
13	Hefe	400	250	0,166	2	25,90	15	2,0	M3	0	2,79	4,18	32,5	21,91
14	Hefe	400	250	0,166	2	25,22	15	0,9	M3	0	2,79	4,18	32,5	23,31
15	Hefe	400	250	0,166	2	24,47	15	0,0	M3	0	2,79	4,18	32,5	21,05
16	Hefe	400	250	0,166	4	24,63	64	0,9	M3	0	1,395	2,09	16,2	27,05

Tabelle 18: Übersicht über die Versuche mit der Bäckerhefe.

Exp. Nr.	Feed	T [°C]	P [bar]	D [g/ml]	VZ [min]	TS [%]	MeOH [%]	K ₂ CO ₃ [%]	Reaktor -Inhalt	Feed/ Rez.	MeOH Lösung [g/min]	Feed [g/min]	H-rate [°C/s]	p(H ₂) [bar]
17	Hefe	400	250	0,166	2	13,10	15	1,7	M3	-	2,79	4,18	32,5	18,30
18	Hefe	400	250	0,166	2	33,00	15	0,8	-	-	2,80	4,17	33,0	21,50
19	Hefe	400	250	0,166	10	25,14	15	0,9	-	-	0,88	1,24	10,7	18,25
20	Hefe	360	250	0,589	30	25,35	15	0,9	-	-	1,03	1,46	12,5	20,88
21	Hefe	345	250	0,640	5	25,00	10	0,9	-	-	6,71	9,58	80,2	13,55
22	Hefe	345	250	0,640	5	24,83	30	0,9	-	-	6,71	9,58	80,2	31,15
23	Hefe	345	250	0,640	5	24,71	0	0,9	-	-	6,71	9,58	80,2	0,01
24	Hefe	330	250	0,688	5	23,85	0	0,9	-	-	7,00	10,5	81,5	0,02
25	Hefe	400	200	0,101	2	24,58	15	0,9	-	-	2,63	3,73	123,9	21,33
26	Hefe	330	250	0,688	5	24,84	15	0,9	ZrO ₂	-	4,22	5,97	51,3	19,94
27	Hefe	400	250	0,166	2	25,60	15	0,9	ZrO ₂	-	3,04	4,56	35,4	22,70
28	Hefe	400	250	0,166	2	16,03	0	0,9	ZrO ₂	-	0,50	7,1	4,3	0,32
29	Hefe	400	250	0,166	2	21,95	0	0,9	ZrO ₂	-	2,65	7,95	25,6	0,57
30	Hefe	400	250	0,166	2	32,56	0	0,9	-	-	5,30	5,30	80,0	0,67
31	Hefe + Zucker	400	250	0,166	2	23,13	15	0,9	-	-	4,24	6,36	49,4	18,45
32	Hefe	400	250	0,166	2	25,50	15	5,0	-	-	4,24	6,36	49,4	22,15

Die Versuche fanden bei Temperaturen von 330 °C bis 450 °C statt. Die Dichte von Wasser lag unter den Reaktionsbedingungen bei 0,1 bis 0,7 g/ml und die Durchflussrate des Feeds im Bereich von 0,96 bis 10,1 g/min. Um den Einfluss des Druckes auf die Hefeverölung zu untersuchen, wurden zwei Experimente bei Drücken von 200 bar und 320 bar durchgeführt. Die Verweilzeiten lagen zwischen 1 und 30 min. Weiterhin wurde Trockensubstanzgehalt von 13 Gew.-% bis 33 Gew.-% und die Konzentration des homogenen Katalysators (K_2CO_3) von 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% variiert. Um den Einfluss der Aufheizungsrate auf die Hefeverölung zu untersuchen, wurde anschließend das Durchflussverhältnis (Methanollösung /Feed) von 0,1 bis 1 variiert.

Diese Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt. Die Hefe wurde entsprechend den Anforderungen vorbereitet. Dafür wurde in einem Thermomix die zuvor aufgetaute Hefe mit Wasser und dem Additiv K_2CO_3 vermischt und 10 Minuten gerührt bzw. homogenisiert. Es ergab sich eine graue flüssige Masse mit einem pH-Wert von 8. Ein Teil dieser Masse wurde in einer Keramikschale zur Bestimmung der Trockenmasse gewogen und anschließend im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz über Nacht getrocknet. Die verwendete Methanollösung wurde immer zu Beginn des Versuches hergestellt. Im nächsten Schritt wurden die gewählten Versuchsparametern (Temperatur, Druck und Massenflüsse) eingestellt und die Anlage hochgefahren. In der Einfahrphase wurde die Laboranlage zunächst auf die Betriebsbereitschaft geprüft. Vor dem Beginn der Versuche wurde zunächst eine Stunde lang eine 1,5 %-ige K_2CO_3 -Lösung durch den senkrecht angeordneten Reaktor (up-flow) gefördert. Nachdem auch die Methanolvergasung erfolgreich durchgeführt werden konnte, begann der eigentliche Versuch.

4.3.2 Zusammensetzung der verwendeten Biomasse

Die frische Bäckerhefe (siehe Abb. 26), genauer betrachtet ein Pilz der Gattung *Saccharomyces cerevisiae*, ist ein lebender Organismus, dessen chemische Zusammensetzung in Folge des druck- und temperaturabhängigen Stoffwechsels permanent den leichten Veränderungen unterliegt. Zu den wichtigsten organischen Bestandteilen der Hefe bezogen auf Trockensubstanz zählen Proteine (42-46 %), Lipide (4-7 %), Aminosäuren (6-8 %) und Kohlenhydrate (30-37 %) [Lamoolphak et al. 2006]. Eine approximative chemische Zusammensetzung der Bäckerhefe ist in Tabelle 19 [Toledo 2004] gezeigt. Es ist offensichtlich, dass die chemische Zusammensetzung der Bäckerhefe, abgesehen von dem Stoffwechsel auch von dem Herstellungsprozess stark abhängig ist. Um möglichst eine

genauere Quantitative Analyse der Trockensubstanz gewährleisten zu können, wurden unter zeitlich konstanten Bedingungen die Biomasse vorbereitet und der Trockensubstanzanteil bestimmt. Es ist zu erwarten, dass aufgrund der relativ langen Versuchszeiten bis zu 20 h bei Experimenten mit niedriger Durchflussrate, die chemische Zusammensetzung des Produktgases (CO₂) bzw. die Kohlenstoffkonzentration der Gasphase von den Stoffwechsel der Hefezellen (Vorratsbehälter) leicht verändert wurde und nicht allein auf die Reaktionsvorgänge im Reaktor zurückzuführen ist.

In der Tabelle 20 sind Elementaranalysen der Trockensubstanz von der Hefe aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen einen geringfügigen Unterschied bei dem Kohlenstoff mit einer Standardabweichung von 0,91 %, während die Abweichungen bei S-, P- und Mineralstoffen deutlich größer sind.

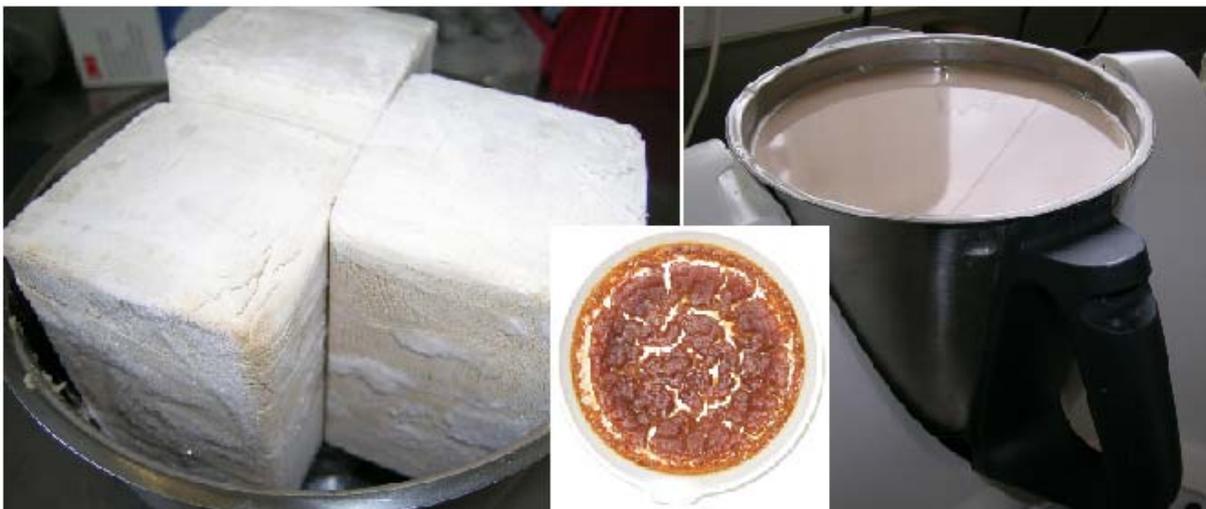


Abbildung 26: Übersicht über die Vorbereitung der Biomasse (Hefe). In der Mitte ist zur TS-Bestimmung getrocknete Biomasse abgebildet.

Tabelle 19: Übersicht über die chemische Zusammensetzung von der *Saccharomyces cerevisiae*.

Parameter	Einheit	Chemische Zusammensetzung von 1 kg Hefe (<i>S. cerevisiae</i>)
Protein	[g/kg]	167
Fettsäuren	[g/kg]	12
Carbonhydrate	[g/kg]	11
Dietary fibre	[g/kg]	69
Mineralstoffe	[g/kg]	21
Moisture	[g/kg]	720
Brennwert	[kJ/kg]	3470

Tabelle 20: Zusammensetzung der Trockensubstanz von der Hefe.

Exp. Nr.	Edukt	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	TIC [g/kg]	Asche [%]	Ca [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]
1	Hefe	44,8	6,6	31,8	6,7	0,1	10,1	356	62,0	31217	1231	611	9531	3247
2	Hefe	43,6	6,8	34,0	6,47	0,1	9,16	466	68,1	32294	1283	676	9110	3112
3	Hefe	44,4	6,81	32,9	6,84	0,1	9,05	516	145	1401	55,6	20,2	822	3513
4	Hefe	42,1	6,75	37,8	6,58	0,1	6,81	363	100	24057	1000	464	7749	2675
5	Hefe	44,4	6,69	34,7	6,77	0,1	7,42	404	83,6	34419	1370	531	9531	3271
6	Hefe	45,6	6,74	32,7	7,22	0,1	7,78	390	84,6	36016	1353	619	9736	3366
7	Hefe	45,7	6,68	33,1	6,7	0,1	7,84	380	80,9	33866	1253	574	9236	3259
8	Hefe	44,6	6,81	33,5	6,9	0,1	8,18	342	78,1	37673	1195	568	9441	3454
9	Hefe	44,3	6,77	34,5	6,89	0,1	7,57	890	47,0	31522	1108	317	10369	3295
10	Hefe	45,5	6,63	32,3	7,68	0,1	7,93	1102	24,1	37073	1038	266	11464	3587
11	Hefe	46,3	6,77	31,4	7,54	0,1	8,0	1110	21,0	32100	1040	300	11100	3530
12	Hefe	45,2	6,65	32,6	7,32	0,1	8,2	1100	23,0	34900	1080	246	11300	3610
13	Hefe	44,1	6,58	31,5	6,72	0,2	11,1	579	51,0	41800	1030	593	8490	2970
14	Hefe	45,0	6,67	33,4	6,79	0,1	8,1	635	56,0	35600	1180	777	9530	2910
15	Hefe	46,7	6,78	33,4	7,21	0,1	5,9	688	57,0	20400	1210	785	9670	3170
16	Hefe	45,1	6,58	33,0	6,99	0,1	8,3	656	56,0	41800	1200	787	10200	3330
17	Hefe	44,5	6,56	32,7	6,99	0,1	9,3	612	52,0	45700	1150	695	9280	2770
18	Hefe	45,1	6,7	32,9	7,7	0,1	7,6	789	45,0	27000	1130	513	10300	3490
19	Hefe	45,5	6,51	32,8	7,45	0,1	7,7	1140	21,0	32200	1030	241	10800	3700
20	Hefe	45,7	6,76	33,5	6,76	0,1	7,3	333	51,0	34100	1080	979	9100	3160
21	Hefe	45,7	6,77	32,8	7,16	0,1	7,6	356	54,4	33600	1230	941	9840	3300

Tabelle 20: Zusammensetzung der Trockensubstanz von der Hefe.

Exp. Nr.	Edukt	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	TIC [g/kg]	Asche [%]	Ca [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]
22	Hefe	45,2	6,85	33,3	6,86	0,1	7,8	329	51,2	32700	1140	902	9470	3300
23	Hefe	46,1	6,68	31,8	7,42	0,1	8,0	576	42,0	35000	1130	792	10300	3450
24	Hefe	45,9	6,40	32,8	7,33	0,1	7,6	362	55,5	36400	1190	1060	9810	3400
25	Hefe	46,0	6,54	32,9	6,82	0,1	7,7	340	51,0	35200	1160	1000	9720	3240
26	Hefe	45,3	6,48	34,0	6,88	0,1	7,3	373	43,0	33600	1060	773	9440	3260
27	Hefe	45,8	6,36	33,6	7,29	0,1	7,0	424	29,0	31600	921	683	9020	3100
28	Hefe	45,7	6,55	33,3	7,26	0,1	7,2	449	30,0	32900	929	566	9080	3100
29	Hefe	45,6	6,51	33,6	7,43	0,1	6,9	476	36,0	32000	966	464	9500	3330
30	Hefe	45,4	6,40	32,9	7,5	0,1	7,8	494	34,0	35500	997	498	9780	3430
31	H + Z	46,2	6,48	36,8	5,27	0,1	5,3	321	22,0	22500	626	320	6600	2280
32	Hefe	41,7	5,86	36,8	6,58	0,9	18,6	252	38,0	66300	970	1080	8180	2930
	Mittelwert	45,2	6,6	33,2	7,1	0,1	7,9	568	54,4	32788	1091	608	9424	3278
	STABW	0,91	0,14	1,16	0,34	0,0	1	260	26,4	7629	227	252	1804	237
	P (95 %)	0,34	0,05	0,43	0,13	0,0	0,37	96,78	9,84	2844	84,54	94,03	672,5	88,44
	t-Wert für P (95%)	2,04	n=30											

4.3.3 Beschreibung der erzeugten Produktphasen

Die hydrothermale Behandlung der Hefe führte nach der Expansion zu einem Produkt bestehend aus drei unterschiedlichen Phasen: einer gasförmigen Phase, einer organischen Phasen und einer wässrigen Phase. Mit einem Phasenabscheider aus Glas wurden flüssige Produkte direkt nach der Expansion der primären Produktbestandteile von den gasförmigen Produkten abgetrennt und in einem Scheidetrichter gesammelt. Nach wenigen Stunden Anlagenbetrieb änderte sich die Farbe des Produktes und das erzeugte Gasvolumen blieb konstant. Demzufolge hatte sich ein stationärer Betriebszustand eingestellt. Daraufhin wurde der Phasenabscheider geleert, das Produktsammelgefäß (Scheidetrichter) ausgetauscht und der Zeitpunkt als Beginn des Versuches definiert.

Der Phasenabscheider diente gleichzeitig zur Entnahme von Gasproben. Im Verlauf der Arbeit wurde die Gasprobeentnahme modifiziert, um die Säule des GC-Geräts zu schonen. Dabei erfolgte die Probeentnahme mit der GC-Spritze erst nachdem die Gasprobe mit einem Filter (0,2 µm) filtriert wurde. Zu Beginn der experimentellen Arbeiten war der Phasenabscheider mit der Anlage über einen PVC-Niederdruckschlauch verbunden gewesen. Es stellte sich schnell heraus, dass dieses Material (Polyvinylchlorid) bei dem Gebrauch über einen längeren Zeitraum von den chemischen Bestandteilen der Produktphase angegriffen wurde. Der leicht spröde gewordener Schlauch wurde für Gase, vor allem aber für H₂ durchlässig. Aus diesem Grund ergab sich die Notwendigkeit den PVC-Schlauch durch einen speziellen Hochdruckschlauch (Ø 1/8 Zoll mit 30 cm Länge) aus Teflon (PTFE) mit Stahl-Überzug zu ersetzen. Nach dieser Verbesserung ergab sich bei der Gasmessung ein höherer Volumenstrom. Um die Richtigkeit der Messdaten zu beweisen bzw. zu prüfen wurde jeweils in einem Vorversuch das erzeugte Gasvolumen gemessen und die entsprechende H₂-Analyse durchgeführt. Ferner musste bei Experimenten mit hohen Gasdurchflussraten das Volumen vom Phasenabscheider vergrößert werden, um den Expansionsdruck besser mindern zu können.

Ein typisches Beispiel der Produktaufarbeitung der Experimente bei 300 °C und 400 °C ist in der Abbildung 27 und 28 dargestellt. Diese Abbildungen zeigen (von links nach rechts) jeweils die flüssigen Produktphasen direkt nach dem Versuch und die darauf erfolgte Phasentrennung. In der Regel war die wässrige Produktphase am Anfang eine braungelbe bis dunkelbraune Emulsion, die sich in eine wässrige gelbgrüne bis braune Phase und in eine leichte oder schwere braungelbe bis schwarze organische Phase (Biocrude oil) trennte. Die Phasentrennung verlief unterschiedlich schnell, daher erfolgte die Aufarbeitung erst am nächsten Tag. Die wässrige Phase wurde abgelassen bzw. abgesaugt und filtriert. Der pH-

Wert der wässrigen Phase betrug 7 bis 8. Aus der organischen Phase wurde mittels einer Zentrifuge das restliche Wasser entfernt mit Ausnahme der Versuche in nah kritischem Bereich bei niedrigen Temperaturen 330 °C, wo die organische Phase klebrig und stark viskos war. In diesem Fall wurden die Reste der öligen Phase von der inneren Wand des Scheidetrichters mit Hilfe eines Spatels gesammelt.



Abbildung 27: Übersicht über flüssige Produkte eines Versuches mit der Hefe bei 330 °C.



Abbildung 28: Übersicht über flüssige Produkte eines Versuches mit der Hefe bei 400 °C.

4.3.4 Betrachtung der Reaktorrückstände bei den Versuchen mit der Hefe

Bei der Hefeverölung in einem Reaktor ohne Füllkörper gab es in der Anlage keine Anzeichen von Verstopfungen durch Koks oder Teerbildung. Nach acht durchgeführten Versuchen wurde der Reaktor geöffnet und kontrolliert. Das Reaktorinnere war sauber und wies keine Anhaltspunkte für die Bildung von organischen Ablagerungen auf. Des Weiteren gab es auch keine Feststoffrückstände. Ein anderes Bild ergab sich beim Versuchen, wo der Reaktor mit Füllkörper (ZrO₂ oder M3-Muttern) beladen war. In diesem Fall gab es zwar auch keine Hinweise auf die Bildung von kompakten festen Rückständen aber die Füllkörper im Reaktorinneren waren mit einem dünnen schwarz / grauen Film überzogen. In Abbildung 29 sind die Inhalte des Reaktors nach dem Öffnen in der Reihenfolge der durchgeführten Versuche abgebildet. Aus Zeit und Kostengründen wurde der Reaktor nur beim Bedarf geöffnet. Bei der letzten Versuchsreihe (siehe Abbildung 29 gekennzeichnet mit B) kam es zur kurzfristigen Verstopfung der Anlage, die durch Aufbringung von zusätzlichem Druck (Feedsystem) bzw. durch Druckreduktion (Expansion) sich wieder löste.

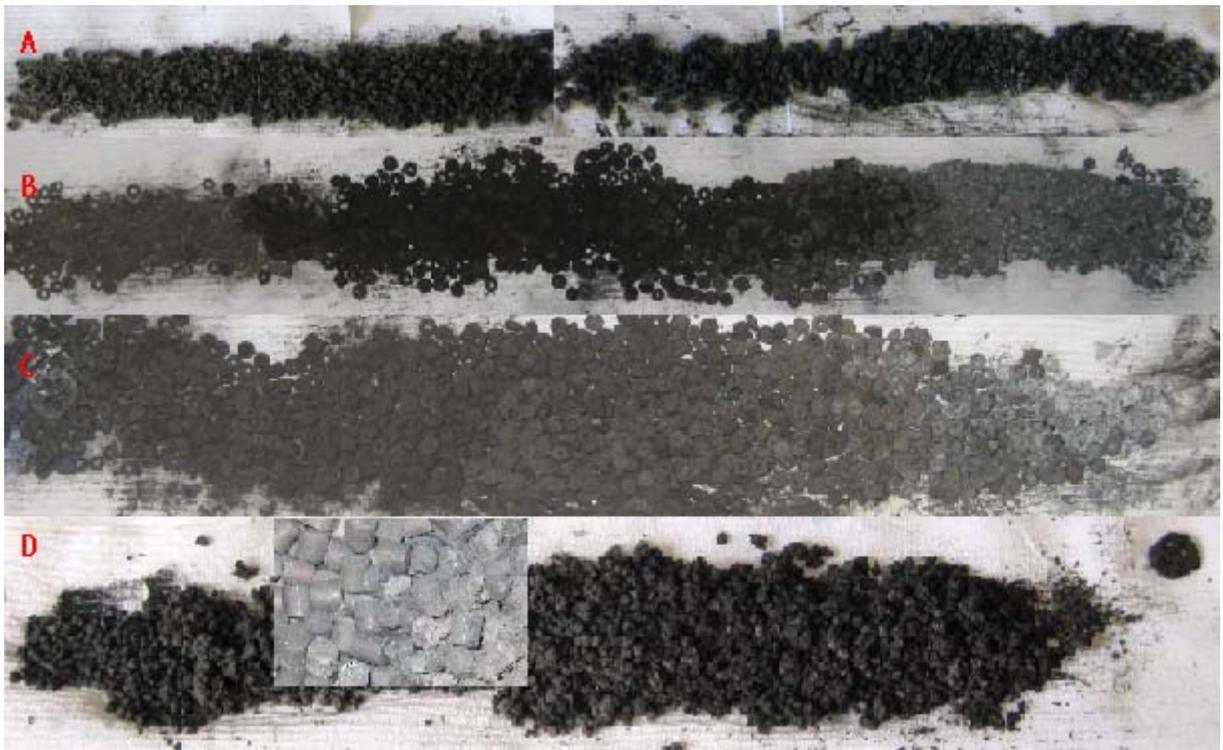


Abbildung 29: Inhalt des Reaktors nach Experimenten mit der Hefe. Reaktorinhalt nach Abschluss vom Versuch 3 (A), Reaktorinhalt nach Abschluss vom Versuch 10 (B), Reaktorinhalt nach Abschluss vom Versuch 17 (C) und Reaktorinhalt nach vier Experimenten mit ZrO₂ (Hefe und ein Versuch mit dem Stroh) (D).

Tabelle 21: Analyse der Reaktorrückstände.

	C	O	Na	Mg	Al	P	S	K	Ca	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Nb	Mo	Mn	Si	
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Analyse der Reaktorrückstände nach Versuch 6 (Probe am Reaktoreingang P1, Probe nach erster Heizung P2 und am Reaktormitte P3)																			
P1	21,0	41,8	0	5,37	0,14	11,0	1,06	7,32	2,27	5,78	0,92	0,15	0	1,02	0	2,03	0	0	0
P2	16,7	29,6	0	1,31	0	5,95	3,35	5,84	1,43	11,7	8,7	14,1	0,8	0	0	0	0,31	0,14	0,14
P3	12,1	30,9	0	1,44	0	6,08	4,37	5,71	1,12	11,7	9,08	17,2	0	0	0	0	0	0	0,21
Analyse des grauen Reaktorrückstandes nach den Versuchen mit Nummern 6, 17 und 28.																			
6	13,6	37,5	0,26	3,77	0,09	12,2	0,57	12,8	1,41	10,8	3,68	1,46	0,48	1,01	0	0,53	0	0	0
17	0	44,0	0	13,5	0,12	21,8	0	2,28	10,4	2,74	0,22	0,13	0	3,93	0	0,55	0,26	0	0
28	8,6	37,8	0,3	2,98	0	15,7	3	8,23	13,9	0	2,98	6,43	0	0	0	0	0	0	0

Die Analysen der Reaktorrückstände von einigen Proben sind in der Tabelle 21 aufgelistet. Die Masse des getrockneten, hellgrauen Reaktorrückstands betrug in etwa 20 g. Daraus ergibt sich ein Kohlenstoffanteil (Koks) von etwa 3 bis 5 g.

Weiterhin zeigen die Analysenergebnisse, dass die Kohlenstoffverteilung im Reaktor unregelmäßig ist. Die möglichen Ursachen dafür sind einerseits Temperatureffekte oder kinetisch gesehen Reaktionen, welche vorzugsweise erst in einem bestimmten Teil des Reaktors unter Bildung von koksartigen Rückständen ablaufen. Die Verstopfung der Versuchsanlage ist eher auf die Akkumulation von salzhaltigen Rückständen im unteren Bereich des Reaktors (Reaktoreingang) zurückzuführen. Im oberen Bereich des Reaktors (Reaktorausgang) gab es nach dem Öffnen keine Anzeichen von organischen oder anorganischen Rückständen. Beim Versuchen mit einem Reaktor ohne Füllkörper, wie es bereits erwähnt wurde, gab es keine Probleme mit Verstopfung der Anlage, was aufgrund besserer Durchspülung nach dem Versuch zu erklären ist.

Nach den Experimenten mit der Hefe wurde ein hellgrauer, feiner Rückstand aus dem Reaktor analysiert (siehe Abb. 30).

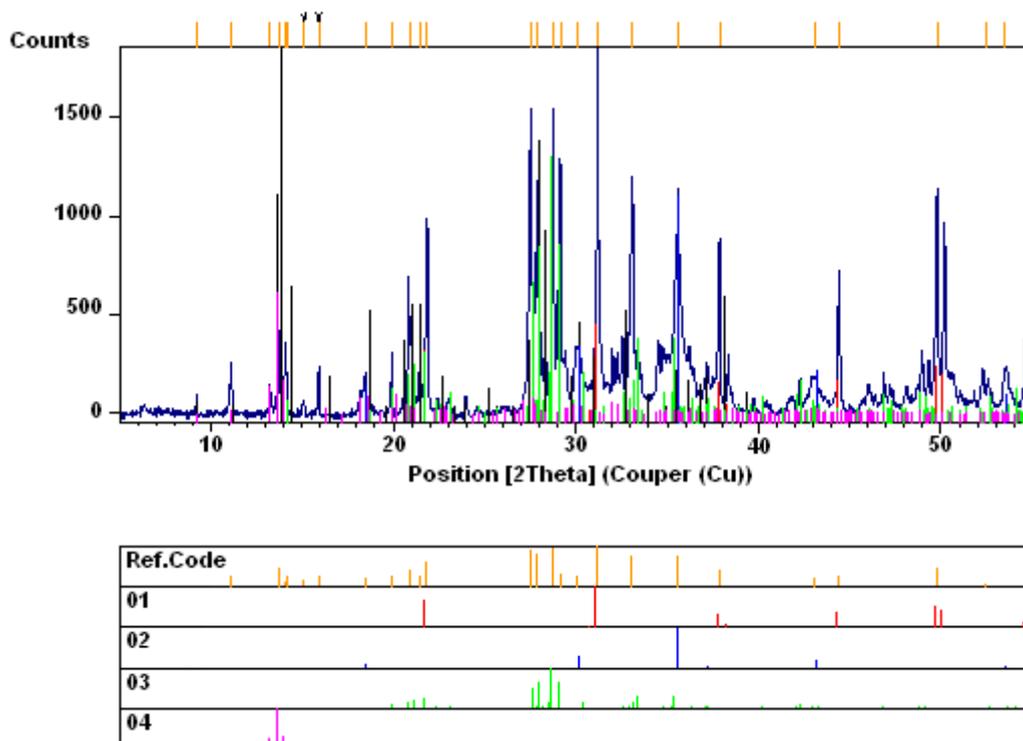


Abbildung 30: Das Diffraktogramm einer Pulverprobe aus dem Reaktor, gemessen mit Anode Material: Cu K-Alpha 1,5406 [Å] (0,15406 nm).

Tabelle 22: Reflexindizierung und die Lage der Röntgenreflexe der untersuchten Pulverprobe.

Position [°2 θ .]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel.Int. [%]
9,2140	1,26	9,59029	0,09
11,1180	409,19	7,95183	30,17
13,1410	14,50	6,73187	1,07
13,7184	628,80	6,44978	46,37
14,1096	153,77	6,27183	11,34
14,2120	353,01	6,22688	26,03
15,0790	258,83	5,87075	19,09
15,9056	329,70	5,56745	24,31
18,4678	347,89	4,80042	25,65
19,9271	411,19	4,45203	30,32
20,8970	558,11	4,24755	41,15
21,4808	423,31	4,13341	31,21
21,8390	847,82	4,06642	62,52
27,5041	1259,16	3,24036	92,85
27,8876	1110,16	3,19666	81,86
28,7720	1306,23	3,10038	96,32
29,1762	459,23	3,05833	33,86
30,0899	372,84	2,96752	27,49
31,2101	1356,13	2,86352	100,00
33,0915	1033,01	2,70488	76,17
35,6245	1063,94	2,51815	78,45
37,8696	566,91	2,37386	41,80
43,1165	298,50	2,09635	22,01
44,4595	374,12	2,03610	27,59
49,8198	601,52	1,82885	44,36
52,4778	95,46	1,74230	7,04
53,5094	4,67	1,71112	0,34
54,6736	401,66	1,67741	29,62

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3747, 3423, 2990, 2920, 1736, 1651, 1559, 1457, 1031, 583, 502.

Anhand der EDX-, IR- und Röntgenstrukturanalyse konnte die Zusammensetzung des Reaktorrückstands analysiert werden. Im Pulverdiffraktogramm lassen sich vier Hauptphasen Ni_3S_2 , Fe_3O_4 , KMgPO_4 und $(\text{NH}_4)\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$ identifizieren. Die Anwesenheit von gut wasserlöslichen Salzen, wie zum Beispiel $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ mit einer Löslichkeit im Wasser von 1240 g/L kann ausgeschlossen werden [Roempp Online]. Anstelle von Me^{III} Kationen mit einem zu erwarteten Ionenradius von etwa 103 pm, kommen folgende infrage; Mn^{3+} , Nb^{3+} oder Cr^{3+} (siehe Tabelle 21). Ihre Radien sind groß genug um die entsprechende Kristallstruktur bilden zu können. Die Reflexlagen und Indizierungen dieses Pulverdiffraktogramms sind in der Tabelle 22 aufgelistet.

Das Anreichern von Ni_3S_2 (Heazlewoodite) im Reaktorrinneren weist auf die Entschwefelung des Produktes hin. Wegen seines hohen Potenzials zur Adsorption von H_2 , H_2S oder schwefelhaltigen organischen Verbindungen (Thiophene) wirkt Ni_3S_2 unter hydrothermalen Bedingungen möglicherweise als ein Raffinations-Upgradingkatalysator [Hensen 2000]. Des Weiteren ist auch bekannt, dass sulfidische Katalysatoren (HDS) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit aktiven Spezies aus MeS_2 -Kristallen bei der Hydroraffination in der Erdölverarbeitung eingesetzt werden [Reschetilowski 2007].

Zu beachten ist auch die Tatsache, dass aus Zeit- und Kostengründen der Reaktor (wie bereits erwähnt) nicht nach jedem Versuch geöffnet worden ist und durch die Spülung des Reaktors mit Wasser durchaus einige weitere Salzurückstände entfernt worden sind. Weitere Befunde werden in Abschnitt 4.3.7 diskutiert.

4.3.5 Betrachtung der Kohlenstoff- und Massenbilanzen

Die Massenbilanz des Prozesses wurde nach der Gleichung 3 und die Kohlenstoffbilanz nach Gleichung 4 berechnet. Im Durchschnitt konnte die Massenbilanz bei den meisten Versuchen mit einer akzeptablen Standardabweichung von 3,3 % geschlossen werden (siehe Tabelle 23). Eine Ausnahme stellen die Versuche 5 und 18 dar. Bei diesen Experimenten trat während der Durchführung eine Leckage im Reaktorsystem auf, wodurch sich die negativ ausgefallenen Ergebnisse der Bilanzierung leicht erklären lassen.

Bei der Bilanzierung des Kohlenstoffs wurde die Gesamtkohlenstoffkonzentration im Edukt anhand der TS-Werten berechnet. Bei den Hefeexperimenten konnte Kohlenstoffbilanz im

Durchschnitt bis zu 94 % mit einer mittleren Standardabweichung von 9,8 % geschlossen werden (siehe Tabelle 24). Die ersten sieben Experimente zeigten eine Kohlenstoffbilanz zwischen 52 und 79 %. Die Ursache dafür war ein Verlust der Gasphase, welche wegen einer auftretenden Leckage in dem PVC-Niederdruckschlauch zustande kam (siehe Abschnitt 4.3.3). In den nachfolgenden Versuchen wurde dieses Problem behoben. An dieser Stelle sollten ebenfalls folgende Faktoren berücksichtigt werden:

- Unmittelbar nach Ablauf eines Experimentes ergab die Reinigung mit Aceton (nach einer Vorspülung mit Wasser) eine geringfügige Akkumulation der öligen Substanzen in der Anlage und Rohrleitungen.
- Mit der Zeit bildete sich eine dünne ölige Schicht oberhalb der wässrigen Phase aus. Diese ölige Phase wurde bei der Analyse des Kohlenstoffs der wässrigen Phase nicht gemessen und verringerte somit die Kohlenstoffbilanz. Dieser Punkt betrifft vor allem die Versuche, die bei einer niedrigen Reaktionstemperatur durchgeführt wurden und bei denen die Kohlenstoffkonzentration in der wässrigen Phase relativ hoch war.
- Bei der Gasanalyse konnten aus technischen Gründen nur CO₂, C₁- und C₂-Komponenten gemessen werden. Aus diesem Grund wurden alle anderen kohlenstoffhaltige Gaskomponente bei der Bilanzierung nicht erfasst.

Die gasförmige Phase setzte sich zum größten Teil aus der Vergasung von wässriger Methanol-Lösung sowie zum Teil aus den gasförmigen Produkten, die in Folge der hydrothermalen Konversion der Hefe entstanden sind zusammen. Aus diesem Grund wurde bei der Bilanzierung, wie bereit oben erwähnt, von dem gesamten Kohlenstoffanteil der Gasphase der Kohlenstoffanteil der bei der Vergasung von Methanol entstand ist, nach Gleichung 6 subtrahiert. Auf diese Weise kann die Menge an Kohlenstoff in der gasförmigen Produktphase abgeschätzt werden. Die berechneten Kohlenstoffanteile liegen je nach Reaktionsbedingungen maximal bei 17,6 Gew.-% bzw. bei 25,2 Gew.-% (siehe Tabelle 24). Im Vergleich zu den Experimenten mit kristalliner Cellulose sind die Kohlenstoffanteile in der Gasphase deutlich niedriger. In entsprechender Form wurde ebenfalls ein kleiner Anteil von Kohlenstoff in der wässrigen Phase, welcher bei der Vergasung von Methanol zurückblieb, von dem gemessenen organischen Kohlenstoff in der wässrigen Phase in Versuchen mit der

Hefe nach der Gleichung 5 subtrahiert. Dies entspricht einer üblichen Vergasungsausbeute der wässrigen Methanol-Lösung von 98,62 %. Bei der Verwendung einer höher konzentrierten Methanol-Lösung in Kombination mit einer höheren Strömungsgeschwindigkeit von 6,7 g/min, führte in Falle einer 30 Gew.-%-igen Methanol-Lösung zu einer niedrigeren Vergasungsausbeute von 86,2 % (Versuch Nr. 22). Bei dem Versuch Nr. 11 mit einem Massendurchfluss von 7,47 g/min ergab sich für eine 15 Gew.-%-ige Methanol-Lösung eine Vergasungsausbeute von 95,9 %. Die Vergasungsausbeute der 64 Gew.-%-ige Methanol-Lösung war wegen der geringeren Strömungsgeschwindigkeit und einer längeren Verweilzeit im Versuch Nr. 16 hoch.

Die Kohlenstoffausbeuten im öligen Produkt lagen bei den Versuchen mit der Hefe zwischen 30-51 %. Es fand eine Aufkonzentrierung des Kohlenstoffs bis 50 % in etwa 4 % der gesamten Masse statt. Die Aufkonzentrierung des Kohlenstoffs in der öligen Phase ist im Vergleich zu Versuchen mit kristalliner Cellulose deutlich besser. Der Anteil des Kohlenstoffs in der wässrigen Phase betrug im Durchschnitt 45 %. Der Kohlenstoffanteil in der wässrigen Phase bei den Experimenten mit einer Reaktionstemperatur kleiner als 400 °C lag im Durchschnitt bei 60 % und bei Experimenten mit einer Reaktionstemperatur größer als 400 °C bei 40 %.

Die Stoffbilanz der Komponenten N, S, P, Ca, Fe, Na, Mg und K konnten nicht geschlossen werden. Die Bilanzierung des Stickstoffs ergibt sich im Durchschnitt zu einem Wert von 122 % mit einer Abweichung von 31 %. Der Bilanzwert im Falle des Magnesiums ist mit 2 % am schlechtesten. Die Bilanzwerte restlicher Elemente liegen im Durchschnitt bei 49 % mit einer Standardabweichung von 63 %. Es konnte eine positive Korrelation von 0,9-0,8 (mit R^2 von 0,8-0,7) zwischen steigender Dichte und Bilanzwerten bei Komponenten P, Na und K festgestellt werden. Weiterhin konnte eine positive Korrelation von 0,9 zwischen Phosphor- und Kaliumbilanzen bestimmt werden. Dieser Zusammenhang kann durch ein Polynom des zweiten Grades mit R^2 von 0,885 beschrieben werden (siehe Anhang). Diese Ergebnisse stimmen mit der X-ray Analyse überein (siehe Seiten 75 und 91). Unter Berücksichtigung der Bilanz der Komponenten Ca, Fe, Na, Mg und deren Anteil im eingesetzten Feed, verbleiben im Reaktor nach der Durchführung des Versuchs etwa 0,5 g als Rückstand.

Tabelle 23: Massenbilanzen und Massenverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Kohlenstoffverteilung beziehen sich auf die Hefe (Edukt).

Versuch. Nr.	M-Bilanz [%]	Ölphase [%]	Wässrige Phase [%]	Gasphase [%]
1	97	5,7	99,1	0,0
2	99	6,3	101,7	0,0
3	99	5,9	95,7	0,0
4	91	1,9	80,2	0,1
5	82	4,0	71,2	0,0
6	100	5,6	96,3	0,0
7	93	5,5	74,9	8,1
8	101	6,6	88,7	6,3
9	91	7,5	73,9	3,1
10	96	6,9	79,7	6,2
11	101	8,7	91,4	1,1
12	99	6,9	86,0	5,2
13	96	7,2	82,2	3,4
14	99	6,9	89,1	2,3
15	97	7,0	82,3	6,2
16	94	5,7	83,7	0,8
17	97	2,9	88,1	4,8
18	84	7,7	57,0	8,2
19	104	7,3	89,8	9,9
20	99	7,4	83,6	7,7
21	103	7,4	92,5	6,1
22	101	6,3	92,1	0,0
23	103	7,4	92,4	5,1
24	103	6,8	93,5	4,4
25	99	7,0	82,0	10,0
26	101	6,7	89,9	5,5
27	101	6,6	85,0	9,3
28	100	4,8	92,0	3,4
29	99	6,4	87,0	5,5
30	101	9,3	85,2	7,3
31	99	4,9	80,8	13,1
32	100	5,2	87,0	7,7

Tabelle 24: Kohlenstoffbilanzen und die entsprechende Kohlenstoffverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Massenverteilung beziehen sich auf die Hefe (Edukt).

Versuch. Nr.	C-Bilanz [%]	Ölphase [%]	Wässrige Phase [%]	Gasphase [%]
1	81	30,6	83,6	0,0
2	76	34,6	68,9	0,0
3	78	31,4	56,2	0,0
4	76	9,8	65,9	0,1
5	52	27,2	21,7	0,0
6	70	40,6	32,1	0,0
7	79	37,2	22,3	12,3
8	95	49,1	33,7	10,0
9	95	49,4	45,7	0,0
10	98	50,8	31,3	15,7
11	102	51,4	59,5	0,0
12	98	44,1	41,0	12,8
13	88	47,0	39,8	0,0
14	90	46,6	44,9	0,0
15	92	46,9	36,6	5,6
16	93	39,7	35,4	7,9
17	95	37,9	46,6	7,2
18	84	36,1	35,8	8,0
19	106	46,6	44,0	17,6
20	102	48,2	44,5	9,6
21	100	41,8	50,0	7,7
22	98	40,6	52,1	3,5
23	103	45,4	44,5	12,8
24	103	40,4	51,4	11,0
25	100	46,5	37,3	16,6
26	102	37,5	61,5	3,9
27	101	42,1	48,0	11,4
28	101	47,4	40,5	12,8
29	102	46,7	40,19	15,1
30	99	46,2	38,81	13,7
31	104	31,3	48,29	25,2
32	95	36,3	52,29	11,4

4.3.6 Einfluss der Versuchsparameter auf das Verflüssigungsverfahren

Die Hauptbestandteile des Produktgases waren überwiegend Kohlenstoffdioxid als die konzentrationsreichste Komponente (75 bis 98 Vol.-%), gefolgt vom Wasserstoff als zweithäufigste Komponente mit 2 bis 25 Vol.-%. Zudem konnten Spuren von Methan (0,3 bis 2 Vol.-%), Ethan, Ethen, Propen und Propan (<1 Vol.-%) bei manueller Probenahme mittels GC-Analyse nachgewiesen werden. Die Volumina der gasförmigen Phasen sind unterschiedlich groß und hängen stark von den experimentellen Bedingungen ab.

Ein Teil des Kohlenstoffs in der Gasphase stammt aus wasserlöslichen organischen Substanzen. Die Abbildung 31 zeigt, dass durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur in dem Hauptreaktor, die Menge an Kohlenstoff in der wässrigen Phase abnimmt, während dessen der Kohlenstoffanteil in der Gasphase steigt. Dieser Aspekt spielt vor allem für die Abwasserentsorgung eine wichtige Rolle.

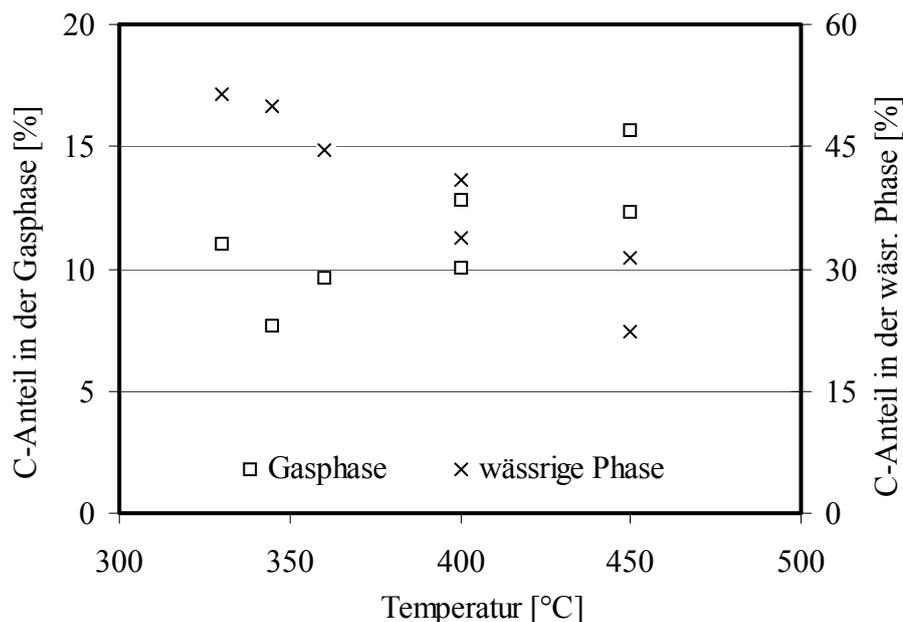


Abbildung 31: Der Kohlenstoffanteil bezogen auf die Hefe in der wässrigen Phasen und in der Gasphasen als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck von 250 bar und 0,9 % K_2CO_3 Zusatz.

Die beiden Versuche 6 und 7 wurden nacheinander unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse (siehe Tabellen 23-25) sind alle gut reproduzierbar.

Tabelle 25: Übersicht über die Elementaranalyse der öligen Phasen.

Exp. Nr.	C [%]	H [%]	N [%]	H₂O [%]	Asche [%]	Ca [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]
1	56,6	9,2	4,7	20,5	1,7	2607	352	826	413	37	1648	3229
2	57,5	9,6	4,2	19,7	1,3	7	3	4034	5	131	826	76
3	60,1	9,4	5,2	17,9	0,9	440	139	1076	391	82	861	4883
4	61,0	9,1	5,2	-	-	1401	307	710	886	26	2372	4730
5	71,7	9,4	4,3	16,7	0,2	94	92	8,88	21	2	81	2429
6	76,5	10,0	3,8	2,5	0,1	46	66	5,10	4	2	22	3104
7	77,0	10,0	4,1	2,4	0,1	6	63	3,33	2	2	3	3370
8	77,2	10,1	4,9	3,0	0,0	3	30	48,5	1	112	1	4471
9	68,0	9,8	5,8	12,7	0,8	227	613	818	225	11	618	6049
10	75,2	9,4	5,5	2,5	0,0	3	52	5,97	2	5	3	2967
11	66,9	10,2	4,8	10,2	-	830	308	346	157	50	508	5260
12	70,7	9,0	4,8	2,0	0,1	6	674	15	3	3	13	4930
13	75,1	9,9	5,3	2,2	-	12	32	27	2	3	13	3610
14	77,1	9,9	5,2	2,4	0,1	10	27	24	2	9	2	4540
15	77,1	9,7	5,7	2,2	0,1	5	22	2	2	3	2	5840
16	77,4	10,0	5,2	2,7	0,1	15	93	9	2	2	8	3870

Tabelle 25: Übersicht über die Elementaranalyse der öligen Phasen.

Exp. Nr.	C [%]	H [%]	N [%]	H ₂ O [%]	Asche [%]	Ca [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]
17	76,9	10,0	4,5	2,2	0,1	8	47	23	2	2	12	2550
18	70,1	9,3	5,4	3,1	0,1	11	27	2	2	2	2	7030
19	73,5	9,7	4,6	2,9	0,2	13	19	2	2	6	2	5560
20	75,1	9,7	5,8	2,5	0,2	3	17	73	3	3	12	5260
21	65,0	9,7	5,7	12,1	0,2	38	37	656	76	20	215	5030
22	72,5	10,0	5,8	4,0	0,1	11	25	153	8	7	24	4700
23	69,8	9,3	6,0	7,8	0,1	8	21	330	8	7	101	5200
24	65,2	9,3	6,0	9,3	0,2	44	29	507	32	15	173	5320
25	75,6	9,9	4,9	2,3	0,1	4	13	3	3	3	3	7280
26	63,1	9,7	5,5	14,7	0,9	306	65	918	575	38	774	4070
27	75,1	9,8	5,5	2,8	0,1	20	14	20	3	20	3	5840
28	73,0	9,3	5,7	5,5	0,3	20	21	159	3	20	21	6050
29	73,3	9,9	5,8	2,9	0,1	100	15	43	20	10	10	6430
30	73,8	9,6	5,0	2,3	0,1	100	13	10	20	10	10	8040
31	69,7	9,7	4,8	6,2	0,1	20	22	4	20	5	2	5830
32	73,7	10,3	4,3	3,8	0,2	20	42	292	20	2	2	5350

Tabelle 26: Übersicht über die Elementaranalyse der wässrigen Phasen.

Exp. Nr.	C [%]	N [%]	Phenol [mg/L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]	NO ₂ ²⁻ [mg/L]	NO ₃ ⁻ [mg/L]	Ca [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]
1	4,7	1,4	292	3	5	15	10,0	1,0	3926	2,2	92	838	188
2	4,0	1,0	209	3	5	15	4,0	3,7	4289	4,2	83	950	84
3	4,3	1,0	268	3	10	15	90,7	3,5	5434	8,5	125	1059	126
4	2,3	1,4	180		10	15	2,6	1,0	3385	2,4	64	709	94
5	2,0	1,4	122	3	0	22	1,7	1,0	2	1,0	1	4	15
6	2,2	1,4	110	914	1	153	1,7	1,0	694	1,0	12	6	18
7	1,9	0,6	137	12076	0	21	2,7	1,0	554	1,0	10	4	22
8	2,5	1,0		10583			2,2	1,0	3685	1,0	54	350	36
9	3,6	1,0		7091			4,6	1,0	5946	1,0	58	1497	97
10	2,1	1,0	184	9677	0	22	4,2	1,6	521	1,6	19	2	32
11	4,6	1,1	149	2			4,0	0,0	2340	5,2	40	70	97
12	3,0	1,0	138	0			1,0	2,6	2630	4,0	23	205	65
13	3,3	1,1	103	0			0,6	0,0	5200	0,2	75	304	45
14	3,5	1,2	133	1365	2	197	0,3	0,0	3500	0,1	70	188	35
15	3,1	1,1	214	705	2	282	0,2	0,0	44	0,1	5	3	39
16	3,9	1,6	78	1383	2	137	0,7	0,1	3340	0,3	76	8	30

Tabelle 26: Übersicht über die Elementaranalyse der wässrigen Phasen.

Exp. Nr.	C [%]	N [%]	Phenol [mg/L]	NH ₄ ⁺ [mg/L]	NO ₂ ²⁻ [mg/L]	NO ₃ ⁻ [mg/L]	Ca [mg/kg]	Fe [mg/kg]	K [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Na [mg/kg]	P [mg/kg]	S [mg/kg]
17	1,9	0,6	113	1158	0	10	0,2	0,0	2870	0,1	56	21	14
18	4,7	2,0	142	3710	0	0	0,5	0,1	13	0,1	2	0	36
19	3,4	1,5	124	390	0	0	0,3	0,1	4	0,2	1	1	25
20	3,6	1,1	52				0,4	0,1	6260	0,7	156	1380	66
21	4,1	1,0	313	3948	0	0	1,0	0,1	5230	2,1	148	1360	126
22	4,9	1,2	318	4497	0	0	0,5	0,1	5740	1,6	164	1450	112
23	2,9	1,0	362	4938	0	0	0,3	0,1	5220	0,5	111	1320	206
24	3,5	2,0	320	4067	0	18	0,6	0,1	5660	1,4	162	1260	213
25	3,0	1,2	136	9381	0	29	0,4	0,1	63	0,3	3	2	27
26	5,1	1,0	317	4409	0	0	6,1	0,1	5160	1,9	122	378	167
27	4,1	1,4	120	15500	0	0	0,3	0,1	1450	0,2	18	54	50
28	2,9	1,1	215	11800	0	0	0,8	0,1	3600	1,0	44	137	76
29	3,3	1,2	139	11100	0	10	0,5	0,1	1490	0,1	18	67	82
30	3,1	1,1	201	14900	0	10	0,5	0,1	1240	0,1	16	33	82
31	3,8	0,7	204	4954	0	55	0,3	0,1	31	0,1	4	1	45
32	3,5	1,1	36	8972	0	0	0,6	0,1	7390	0,4	139	704	40

Bei den Versuchen mit der Hefe, genauso wie auch bei den drei Versuchen mit kristalliner Cellulose, war unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine zweite organische Phase aufgetreten, sondern es bildete sich im Gegensatz zu den Versuchen mit Abfallbiomassen (siehe Abschnitt 4.1.3) neben der wässrigen Phase nur eine Ölphase.

Ein Vergleich der durchgeführten Experimente in einem Festbett-Reaktor mit den Experimenten in einem Reaktor ohne Füllkörper zeigt, dass das Edelstahl-Material keine signifikanten Auswirkungen auf die hydrothermale Umwandlung von Hefe hat. Im Gegensatz dazu berichteten andere Autoren [Bell et al. 1994, Duana et al. 2010] über verschiedene katalytische Effekte. Auch der Füllkörper selbst trägt nicht zur Verbesserung der Reaktion bei unterkritischen Temperaturen mit zwei oder sogar drei Phasen bei.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionstemperatur ein wichtiger Parameter für die Umwandlung von organischem Material in das Ölprodukt darstellt. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 330 °C bis zu 450 °C bei der hydrothermalen Behandlung der Hefe (siehe Abb. 32) resultiert in einer höheren Konzentration an Kohlenstoff in der Ölphase. Dieser Befund korreliert gut mit den Ergebnissen der Autoren aus anderen Studien [Qu et al. 2003, Karagoz et al. 2004, Shuping et al. 2010, Yin et al. 2010, Akhtar et al. 2011].

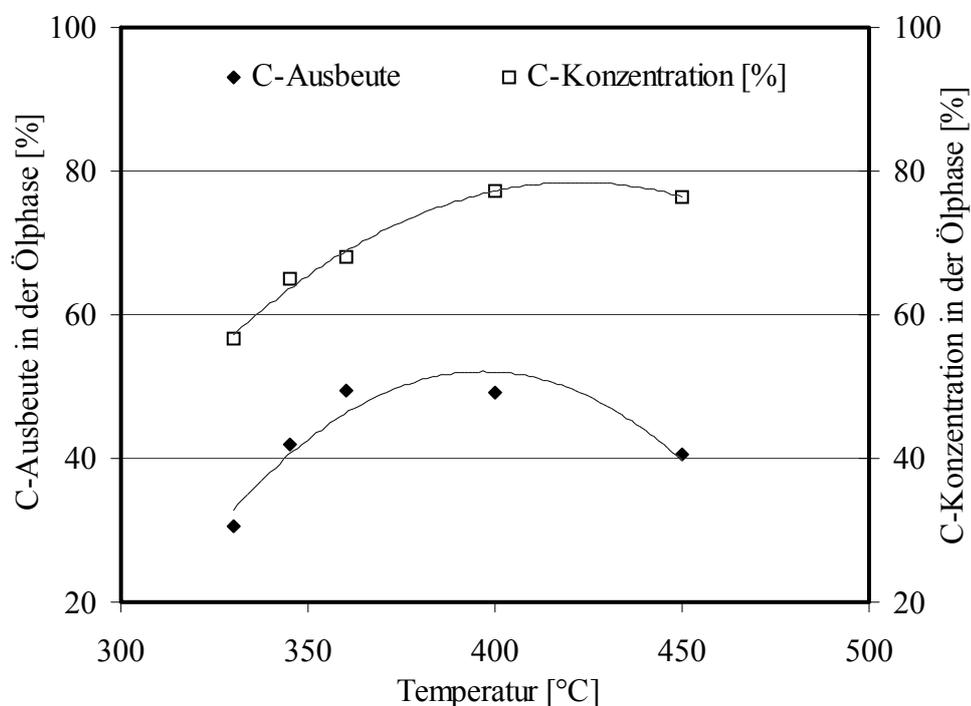


Abbildung 32: Kohlenstoffausbeute und -konzentration in der Ölphase als Funktion der Temperatur bei einem Druck von 250 bar (Versuche Nrn. 1, 6, 8, 9, 21).

Neun bis 30 Prozent (Gew.-%) der organischen Verbindungen der Ölphase mit einem unangenehmen Geruch sind bei 105 °C flüchtig. Dabei soll in Betracht gezogen werden, dass in der Wasseranalytik häufig das Trocknen bei 105 °C als Standardmethode durchgeführt wird. In Bezug auf die Bestimmung des Wassergehalts der öligen Produktphasen ergeben sich die genaueren Ergebnisse nur durch Titration nach Karl-Fischer. Der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen in der Ölphase wird aus der Differenz der Wasser-Konzentration, bestimmt durch Trocknen bei 105 °C und der Konzentration, gemessen nach der Karl-Fischer-Methode, berechnet. Im Ergebnis erhöht sich der Gehalt an flüchtigen Komponenten in der öligen Produktphase beinahe linear mit der Reaktionstemperatur (siehe Abb. 33).

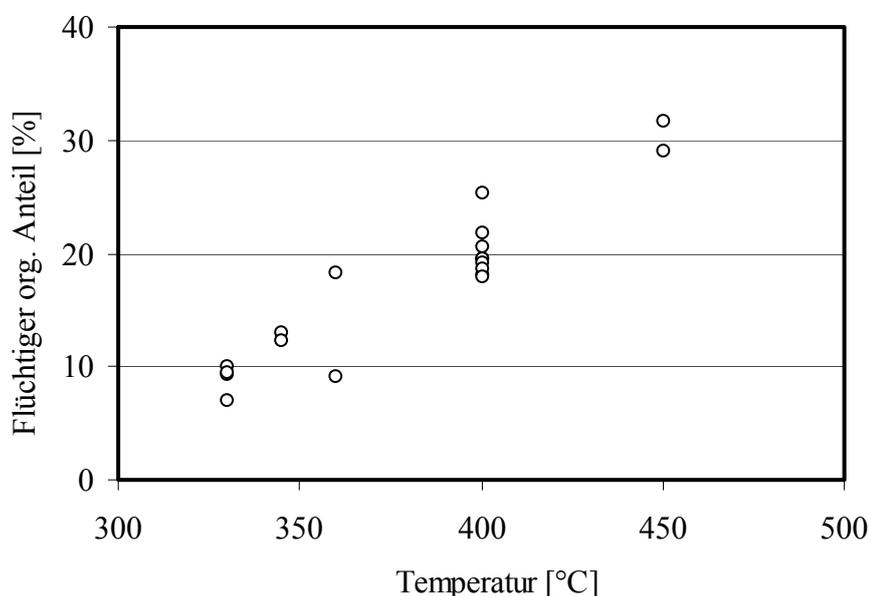


Abbildung 33: Der Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen der Ölphase als Funktion der Reaktionstemperatur.

Die Verweilzeit im Reaktor ist ebenfalls ein wichtiger Parameter, der einen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute von Biocrude oil und auf die Produktqualität hat. Qu et al. berichten, dass die Ausbeute von einem schweren Ölprodukt bei der Verflüssigung von *Cunninghamia lanceolata* unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich von 280-360 °C mit abnehmenden Verweilzeiten begünstigt würde [Qu et al. 2003]. Andere Autoren [Karagoz et al. 2004, Minowa et al. 1995] beobachteten bei längeren Verweilzeiten und Reaktionstemperaturen über 180 °C für Sägespäne und über 250 °C für Algenzellen der *Dunaliella tertiolecta* eine sinkende Ausbeute der öligen Produktphase. Die Ergebnisse zeigen, dass während der hydrothermalen Behandlung der Hefe, die kürzeren Verweilzeiten zu höheren Kohlenstoffausbeuten in der Ölphase geführt haben (siehe die Ergebnisse der

Experimente bei 400 °C in Abb. 34). Im Gegensatz dazu erhöht sich der Kohlenstoffanteil in der wässrigen Phase mit zunehmender Verweilzeit. Die Versuche 9 und 20, welche bei 360 °C durchgeführt wurden, zeigen, dass die Kohlenstoffausbeute in der Ölphase im Vergleich zu dem Experiment mit einer kürzeren Verweilzeit (Nr. 9) niedriger war.

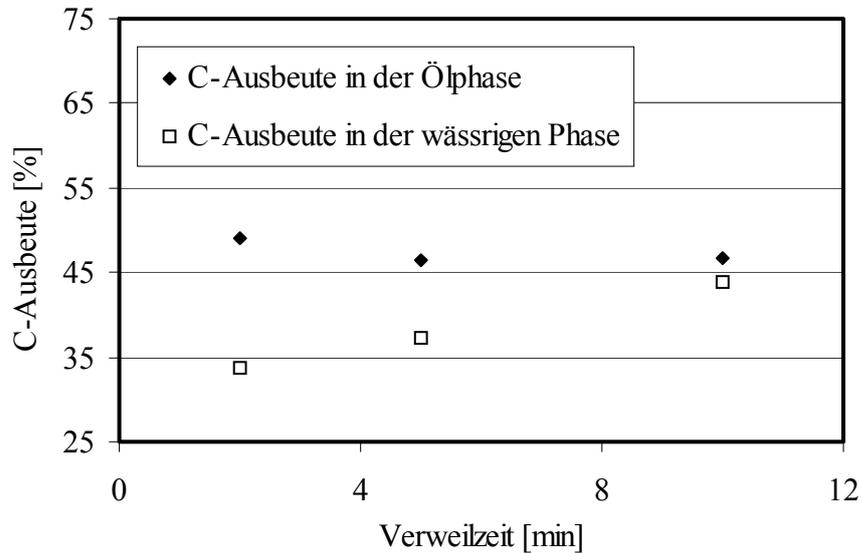


Abbildung 34: Die Kohlenstoffausbeute in den wässrigen und öligen Phasen als Funktion der Verweilzeit (Versuche bei 400 °C).

Die Molarenverhältnisse von Stickstoff und Schwefel bezogen auf den Kohlenstoffgehalt der verschiedenen Phasen werden wie folgt berechnet:

$$N : C = \frac{m_N / M_N}{m_C / M_C} \quad (14)$$

$$S : C = \frac{m_S / M_S}{m_C / M_C} \quad (15)$$

Bei höheren Temperaturen tritt eine geringfügige Entstickung von der öligen Produktphase auf. Das Stickstoff-Kohlenstoffverhältnis der Hefe variiert leicht. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Hefe ein Mikroorganismus und keine reine Chemikalie mit einer konstanten Zusammensetzung ist. Das Stickstoff-Kohlenstoffverhältnis der öligen Produktphase ist niedriger als das der Hefe. Bei höheren Reaktionstemperaturen wird mehr Stickstoff aus der Hefe entfernt (siehe Abb. 35). Die mittlere Differenz der N:C Verhältnisse

in der Hefe- und in dem Ölprodukt ist in Abbildung 35 zusammen mit der entsprechenden Standardabweichung als Fehlerbalken dargestellt. Die Berechnung erfolgte auf der Grundlage aller Experimente, die jeweils bei einer bestimmten Temperatur stattfanden.

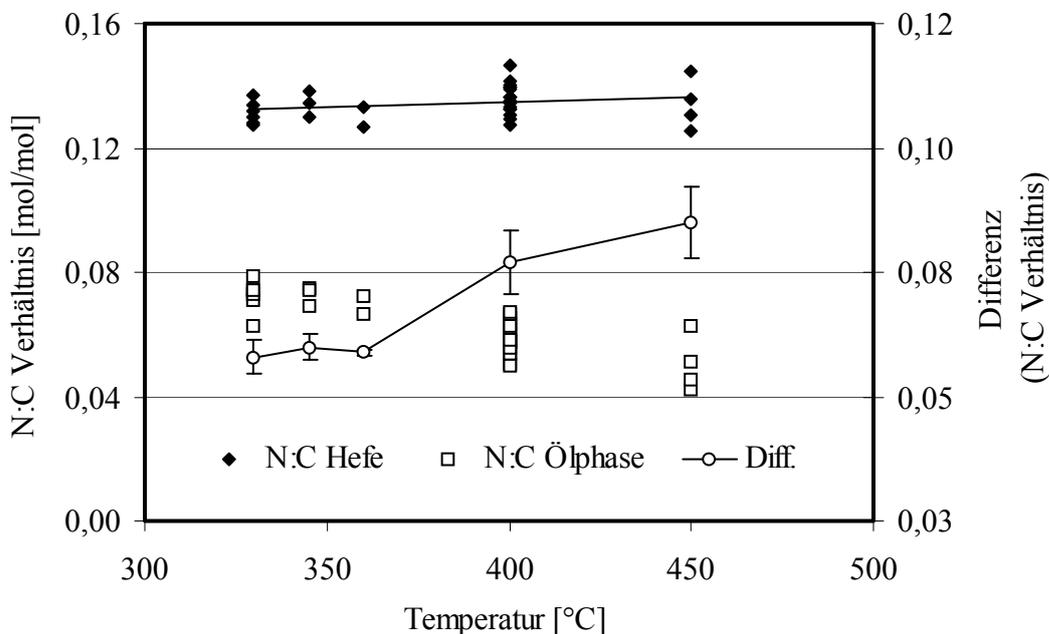


Abbildung 35: Das Stickstoff-Kohlenstoffverhältnis in der Ölphase und in der Hefe als Funktion der Reaktionstemperatur.

Das Schwefel-Kohlenstoff-Verhältnis in dem Ölprodukt variiert nicht mit der Reaktionstemperatur. Die zunehmende Konzentration des eingesetzten homogenen Katalysators (K_2CO_3) führte zu einem leichten Rückgang der Schwefelkonzentration in der öligen Phase. Die Wirkung der Konzentration von Kaliumcarbonat auf dem S / C-Verhältnis in der Ölphase ist in Abbildung 36 dargestellt. Ein katalytischer Effekt der Konzentrationserhöhung von Kaliumcarbonat auf die Stickstoffkonzentration in der öligen Produktphase wurde nicht festgestellt.

Aus der Hefe erzeugten öligen Produktphasen enthalten im Durchschnitt (alle Versuche) 0,48 % Schwefel, 5,12 % Stickstoff und 0,29 % anorganische Komponenten (Asche). Um den anorganischen Salzgehalt der wässrigen Phase zu bestimmen, wurde eine Fraktion der wässrigen Produktphase entnommen und in einem Rotationsverdampfer eingedampft. Danach wurde der Rückstand analysiert (O 70,04, P 14,61 und K 15,35 Atom-%).

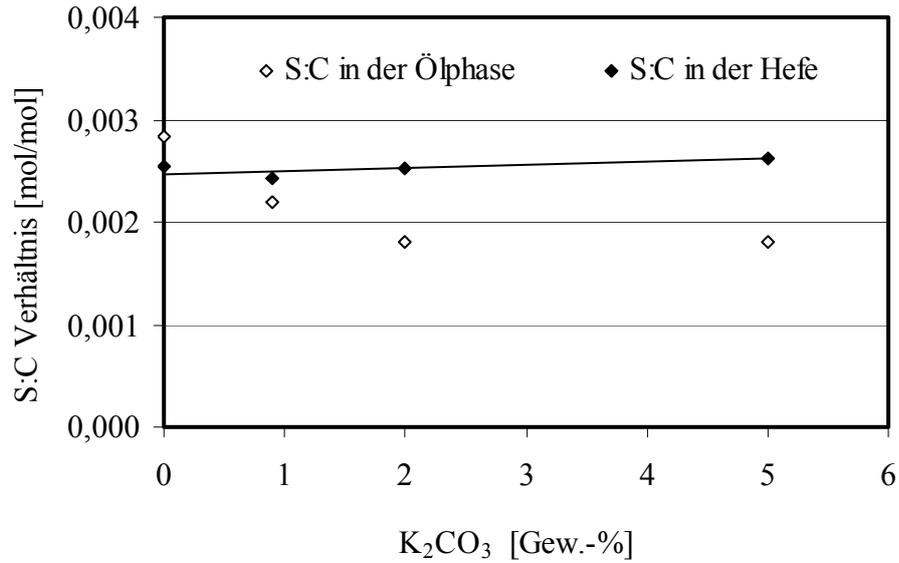


Abbildung 36: Das Schwefel-Kohlenstoffverhältnis in der Ölphase und in der Hefe als Funktion der Kaliumcarbonatzusatz.

Die X-ray Analyse des salzigen Rückstandes (nach Rekrystallisation und Reinigung mit Aceton) zeigt im Pulverdiffraktogramm die Anwesenheit von KH_2PO_4 . Die Konzentrationen an Phosphor in den öligen Phasen sind unterschiedlich und hängen stark von dem Wassergehalt und dem darin gelösten KH_2PO_4 ab. Laut Literatur wirkt K_2CO_3 als ein homogener Katalysator besonders effektiv bei der hydrothermalen Konversion der verschiedenen Arten von Biomassen (siehe auch Abschnitt 2.3).

Bei der hydrothermalen Konversion von Biomasse (Holz) in flüssigen Produkten steigt die Ausbeute in Gegenwart von Kaliumcarbonat von sonst niedrigen Werten wie 56 % bis 69 % auf Werte von mehr als 95 % an. Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in dem Bereich von n-C7 und n-C8 nimmt dabei mit zunehmender Alkalisalzkonzentration zu. Die n-C11 Kohlenwasserstoffe wurden ebenfalls in wachsendem Maße mit der Steigerung der Alkalisalzkonzentration in der Lösung gefunden [Bhaskar et al. 2008]. Weiterhin wird berichtet, dass Kaliumcarbonat ein effektiverer Katalysator als NaOH und KOH (Konzentration von 1 M) für die Verflüssigung von Biomasse bei einer Temperatur von 270 °C und einem Druck von 2 bis 4 MPa ist [Akhtar et al. 2009]. Die maximal erreichbare Konversionsausbeute betrug dabei 68 %. Die Zugabe von Kaliumcarbonat beschleunigt ebenfalls die Re- und Polymerisation der Produkte [Akhtar et al. 2009]. In Gegensatz dazu berichten andere Autoren [Balat et al. 2008], dass Kalium als homogener Katalysator in Form von KOH am effektivsten für die Verflüssigung von Biomasse ist. Es wurde auch berichtet,

dass durch den Zusatz von K_2CO_3 die Ausbeute in dem Temperaturbereich von 300 °C bis 330 °C an schweren Öl bis zu 30 Gew.-% erhöht und die Bildung von festen Rückständen im Vergleich zu den Experimenten ohne Katalysator von 20 Gew.-% auf die Werte unter 10 Gew.-% reduziert werden [Zhong et al. 2004].

Ein weiterer Effekt der Salzzugabe (K_2CO_3) ist die Erhöhung der Polarität und Dichte der wässrigen Lösung. Dadurch wird die Phasentrennung (die Trennung der Ölphase von der wässrigen Phase) verbessert. In der vorliegenden Studie ist die Wirkung der Zugabe von Kaliumsalz zu der Hefe nicht ausgeprägt. Dies ist auf die Tatsache darauf zurückzuführen, dass die Hefe mehr als 1 Gew.-% an K^+ bereits enthält. Aus diesem Grund hat vermutlich eine weitere Zugabe von Kalium keinen weiteren Effekt auf die Produktausbeute ergeben. Im Versuch 32 (5 Gew.-% K_2CO_3) beträgt die erzielte Ölausbeute zwar 37 %, allerdings bei einer Kohlenstoffbilanz von 95 %. Daher ist dieses Ergebnis nicht ganz eindeutig. Eine starke Wirkung hingegen zeigt die anfangs gemessene Viskosität der öligen Phase, die in diesem Versuch im Vergleich zu allen anderen Experimenten überhaupt den niedrigsten Wert hat (siehe Abbildung 40). Wie bereits erwähnt, war sonst nur die Konzentration von Schwefel in der Ölphase von der K^+ Konzentration in der Hefe schwach abhängig.

Der Einfluss der Konzentration von Wasserstoff in den Hauptreaktor, erzeugt durch die Vergasung von der Methanollösung und dann mit dem Zulaufstrom (Hefe) vermischt, auf die Kohlenstoffausbeute in der öligen Phase war messbar. In den Versuchen 21, 22, und 23, welche bei einer Reaktionstemperatur von 345 °C durchgeführt wurden, nahm die Ausbeute an Kohlenstoff in der wässrigen Phase mit der steigenden Wasserstoffkonzentration in dem Reaktor zu (siehe Abb. 37). In Gegensatz dazu verringerte sich die Ausbeute an Kohlenstoff in der öligen Phase leicht. Die Vergasung von Kohlenstoff aus der Hefe und seine Anreicherung in der Gasphase erhöhen sich mit der Wasserstoffkonzentration im System. Der Kohlenstoffgehalt wurde aus der Gesamtmenge an Kohlenstoff im Produktgas und aus dem Kohlenstoffgehalt der Methanolvergasung als Differenz berechnet. Der Verbrauch von Wasserstoff und damit auch eine Erhöhung der Wasserstoffmenge in der Ölphase sind gering. Dieser Befund liegt in der gleichen Größenordnung wie die Streuung der experimentellen Werte: Konzentration und Flussgeschwindigkeit von Wasserstoff, direkte Wasserstoffmessung in der Ölphase sowie die Bewertung der Menge an erzeugtem Öl.

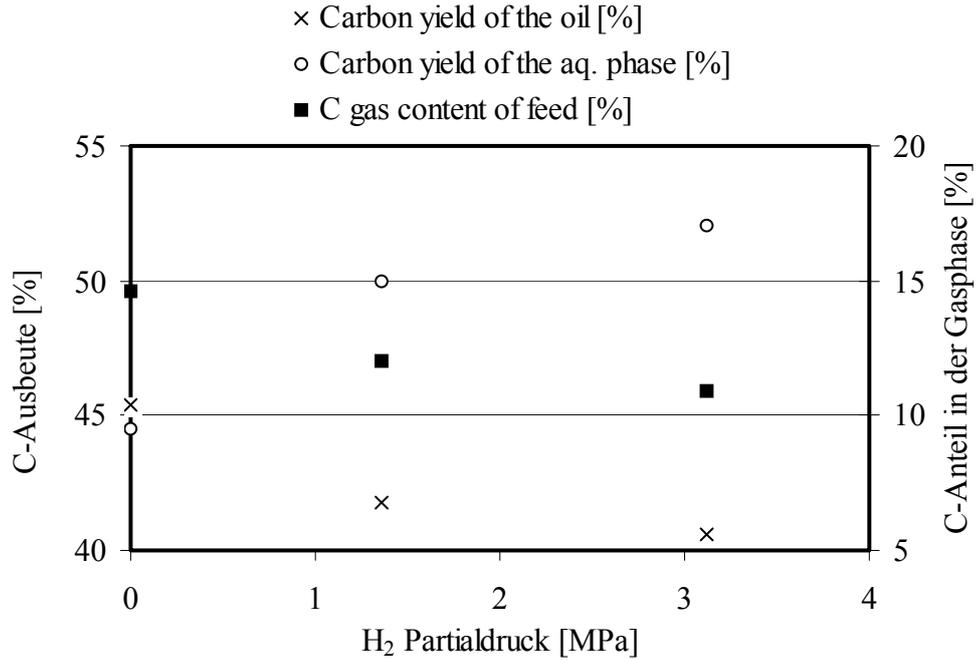


Abbildung 37: Kohlenstoff in der Gasphase bezogen auf den gesamten Kohlenstoff der Hefe und Kohlenstoffausbeute in der öligen und wässrigen Phase als Funktion des H₂-Partialdruckes (Versuche 21 bis 23).

Tabelle 27: Der Flussverhältnis H₂O:Hefe und seine Auswirkung auf die Ölphase.

Exp. Nr.	Flussverhältnis H ₂ O:Hefe [g·min ⁻¹ /g·min ⁻¹]	H _s [kJ/g]	H ₂ O im Öl [%]	η [mPas]	C-(flüchtiger Anteil im Öl) [%]
30	1,0	37,61	2,5	188	18,4
27	0,7	37,02	2,8	460	18,0
29	0,3	36,70	2,9	470	17,5
28	0,1	35,47	5,5	830	14,9

In Tabelle 27 sind die erzielten Ergebnisse der Untersuchung von dem schnellen Aufheizen der Hefe aufgelistet. Deutlich zu erkennen, ist die Abnahme der Viskosität der erzeugten öligen Produktphasen durch die Erhöhung der Flussverhältnis H₂O:Hefe. Außerdem nehmen in diesem Zusammenhang auch die Brennwerte leicht mit der Abnahme der Wasserkonzentration in der Ölphase zu. Weiterhin erhöht sich der Gehalt an flüchtigen Komponenten in der öligen Produktphase um etwa 19 % im Versuch 30 mit einem Flussverhältnis H₂O:Hefe von 1. Dies ist ein deutlicher Hinweis auch auf die Änderung der

chemischen Zusammensetzung der öligen Phasen. Ein Einfluss auf die Kohlenstoffausbeute sowie auch auf die Elementarzusammensetzung der Ölphase ist nicht signifikant beobachtbar.

4.3.7 Zusammensetzung der wässrigen Phase

Bei allen Versuchen mit der Hefe lag der pH-Wert der wässrigen Phasen annähernd bei 8 mit einer Standardabweichung von 0,42 (siehe Anhang). Dies trifft auch auf die Experimente ohne einen Zusatz von K_2CO_3 zu. Eindeutig lässt sich dieser Befund durch die Bildung von Ammonium während der hydrothermalen Konversion erklären. Es konnte nach der Durchführung von mehreren Experimenten, Ammonium im Wasser aus der Gasuhr nachgewiesen werden. Die ausgewählten Ergebnisse der Analyse der wässrigen Phasen sind in der Tabelle 26 aufgelistet. Abgesehen von den Ergebnissen der Elementaranalyse können die übrigen Analysebefunde bezüglich der Wirkung der Versuchsparameter nicht eindeutig geordnet werden. Vermutlich liegt hier ein sehr komplexer Zusammenhang vor.

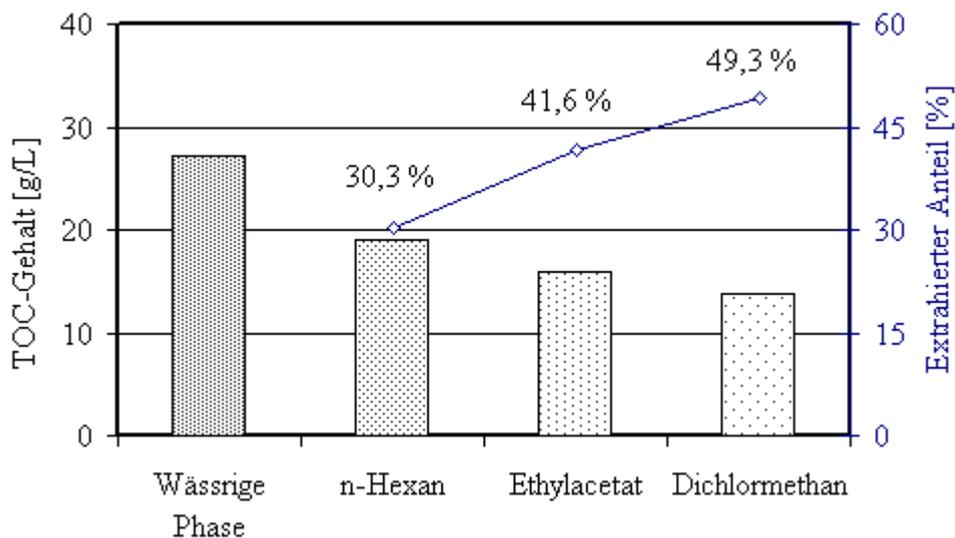


Abbildung 38: TOC-Gehalt der wässrigen Phase aus dem Versuch 32 vor und nach der Extraktion.

Die GC-MS Untersuchungsergebnisse der wässrigen Phase sind für zwei Versuche als Beispiel in der Tabelle 28 und 29 aufgelistet. An dieser Stelle handelt es sich um eine qualitative Analyse der Extraktphase. Als Extraktionsmittel wurde Dichlormethan verwendet. In der Abbildung 38 ist das Extraktionsverhalten der wässrigen Phase aus dem Versuch Nr. 32 dargestellt. Die Substanzaufnahme des Dichlormethans beträgt etwa 50 %. Aus diesem Grund kann maximal die Hälfte der organischen Komponenten der wässrigen Phasen auf diese Weise

identifiziert werden. Im Vergleich zu den Versuchen mit kristalliner Cellulose wurde hier mittels GC-MS eine deutlich geringere Anzahl an organischen Verbindungen in den wässrigen Phasen nachgewiesen. Auffallend ist auch das Fehlen von Stickstoffverbindungen (Pyrazine) bei dem Experiment mit einer höheren Reaktionstemperatur von 450 °C.

Tabelle 28: Identifizierte organische Substanzen der Extraktphase des Versuches 1 bei 330°C.

Komponente	Summenformel	Retentionszeit	Genauigkeit
		[min]	[%]
Pyrazine, methyl	C5H6N2	6,33	94
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	C6H8N2	8,00	90
Pyrazine, ethyl-	C6H8N2	8,06	86
Phenol	C6H6O	9,07	91
Pyrazine, trimethyl	C7H10N2	9,29	90
2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C5H7NO2	10,26	90
2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	C6H9NO2	10,71	93
Phenol, 2-ethyl-	C8H10O	11,04	90
1,2-Benzenediol	C6H6O2	11,33	94
1,2-Benzenediol, 4 methyl	C7H8O2	12,12	91
4-Ethylcatechol	C8H10O2	12,86	83

Tabelle 29: Identifizierte organische Substanzen der Extraktphase des Versuches 6 bei 450°C.

Komponente	Summenformel	Retentionszeit	Genauigkeit
		[min]	[%]
2-Butanone	C4H8O	2,26	86
1-Propanol, 2-methyl-	C4H10O	2,48	91
1-Butanol	C4H10O	2,87	83
1-Butanol, 3-methyl	C5H12O	4,05	86
1-Butanol, 2-methyl-,(S)	C5H12O	4,13	83
Cyclopentanone	C5H8O	5,49	83
Cyclopentanone,-methyl	C6H10O	6,67	86

Für weitere Untersuchung wurden die wässrigen Phasen aus drei Versuchen 13, 20 und 21 abrotiert. Dabei entstand neben ausgefallenem KH_2PO_4 ein öartiges Produkt. Nach der Aufarbeitung mit Methanol und der Trocknung unter Vakuum wurde eine organische Phase erhalten. Diese hatte eine niedrige Viskosität von 50-100 mPas und eine Dichte von $1,23 \text{ g/cm}^3$. Die Analyse von diesem organischen Produkt aus der wässrigen Phase (siehe Abbildung 39) ergab ein Ascheanteil von 19,9 %, die Kohlenstoff- und Stickstoffanteile betragen 43,1-41,8 % und 7,41-6,4 %. Diese Werte zeigen einen deutlichen Unterschied zu der öligen Phase. Ausgehend von ITC-Analyse dürfte der Hauptanteil dieses Gemisches aus organischen Natrium- und Kalium-Salzen bestehen. Unter Berücksichtigung des enthaltenen Kohlenstoffs kann die Gesamtkohlenstoffausbeute auf 70 % bis zu 80 % erhöht werden. Zusätzliche Untersuchungsergebnisse der wässrigen Phase aus Experimenten mit der Hefe sind im Abschnitt 4.6 und in dem Anhang enthalten.

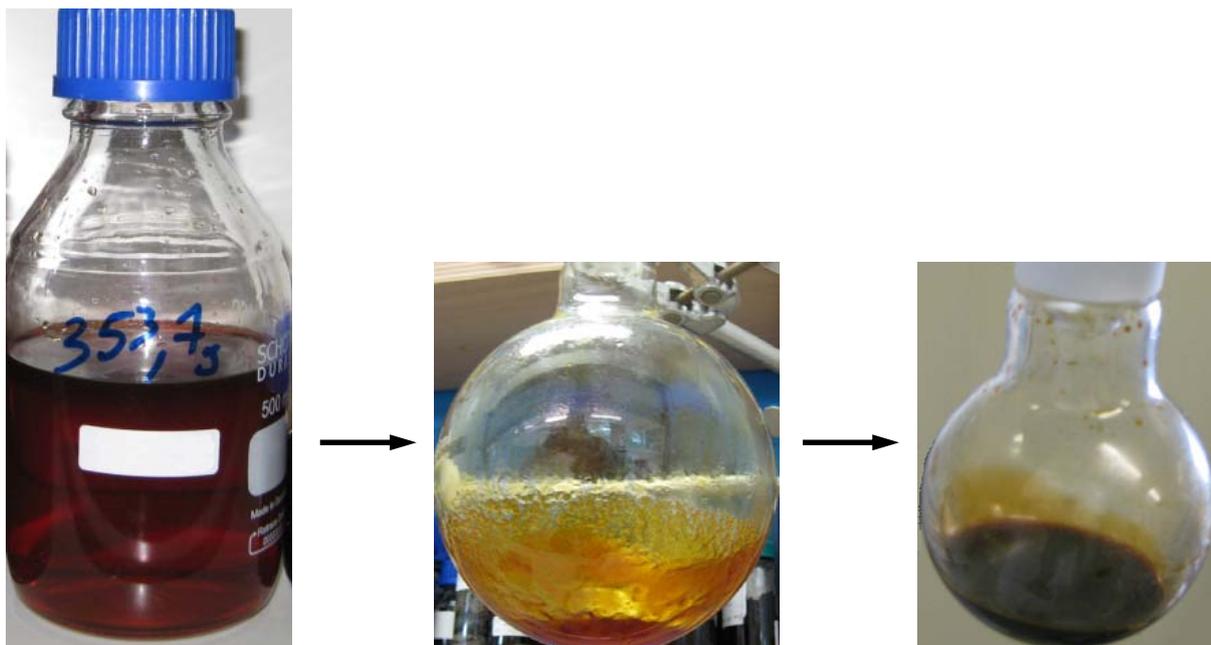


Abbildung 39: Das organische Produkt nach Abrotieren der wässrigen Phase (Versuch 20) und nach der Aufarbeitung mit Methanol (links).

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3493-2210, 2965, 2934, 2876, 1824, 1770, 1674, 1578, 1408, 1293, 1169, 1120, 1074, 1050, 922 und eine breite Bande bei 652.

4.3.8 Ölige Phase

Die Charakterisierung der erzeugten öligen Produktphasen wurde überwiegend anhand der Elementaranalyse, Messung der Wasserkonzentration und Bestimmung der Brennwerte sowie der spektroskopischen Methoden durchgeführt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Öle sind in Tabelle 30 zusammengefasst. Die Sauerstoffkonzentration des Öls beträgt maximal 7,1 Gew.-%. Aufgrund des Mangels an Zugang zu einem Verfahren zur direkten Sauerstoffanalyse wurde die Sauerstoffkonzentration indirekt nach der Subtraktion aller anderen Massenanteile als Differenz zu 100 % bestimmt. Die berechneten C:H:O:N Molverhältnisse der öligen Phasen liegen im Bereich von 6:11,4:0,45:0,3-6:9,5:0,38:0,4 und das entsprechende Molverhältnis der Hefe (TS) beträgt 6:10,6:3,3:0,8. Im Ergebnis resultiert demnach eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration der trockenen Biomasse (Hefe) um den Faktor 10, was natürlich für die Nutzung der öligen Phase zum Zweck der Energieerzeugung besonders wichtig ist. Auch ohne Ansatz von einem Hydrierkatalysator lag der C:H-Verhältnis der öligen Phase in einigen Experimenten in der Nähe von 1:2. Bei einem Vergleich von öligen Produkten, die bei Reaktionstemperaturen von 330 °C und 400 °C erzeugt wurden, zeigten sich deutliche Unterschiede.

Tabelle 30: Die Elementaranalyse von nah- und überkritischem Produkt.

Parameter		Ölige Produktphase bei 330 °C	Ölige Produktphase bei 400 °C
C	[%]	58,80	74,20
H	[%]	9,33	9,78
O*	[%]	5,92	7,10
N	[%]	4,83	5,04
S	[%]	0,32	0,48
P	[%]	0,14	0,01
Asche	[%]	1,29	0,10
H ₂ O	[%]	19,37	3,29
Viskosität [mPas]		8080**	880
Dichte [g/cm ³]		1-1,02	0,92-1

*Sauerstoffkonzentration bestimmt als Differenz der Mittelwerte.

** nur Versuch 24

Ein deutlicher Unterschied besteht bei der verbleibenden Restwassermenge in den öligen Phasen nach der Zentrifugation. Die ölige Phase produziert bei einer Reaktionstemperatur von 330 °C weist ein Wasseranteil von bis zu 19 Gew.-%. Im Gegensatz dazu beträgt die Wasserkonzentration bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C nur etwa 3 Gew.-%. Die Aschekonzentration in der Ölphase hängt in erster Linie von der Wasserkonzentration ab. Die ölige Phase produziert bei 330 °C enthält bis zu 1,3 Gew.-% an Asche und die Ölphase produziert bei 400 °C enthält dagegen weniger als 0,1 Gew.-% an Asche. Dieser Wert stellt gleichzeitig die Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens bei der Aschekonzentrationsbestimmung dar. Im Vergleich enthält das überkritische Produkt mehr Schwefel und Stickstoff, aber wenig Phosphor. Die Dichte des nahkritischen Produktes lag beim 1,02 g/cm³ und war etwas höher als beim überkritischen Produkt (0,97-0,99 g/cm³). Die Viskosität der öligen Phase, gemessen bei Raumtemperatur, verringert sich auch um den Faktor 10. In Abbildung 40 ist die Änderung der Viskosität von aus der Hefe erzeugtem Ölprodukt aus vier ausgewählten Versuchen dargestellt. Im Vergleich zu den überkritischen Ölprodukten nimmt die Viskosität des nahkritischen Produktes mit der Zeit am stärksten zu. Im Versuch 32 mit einem K₂CO₃-Zusatz von 5 Gew.-% wurde eine stark ausgeprägte Änderung der Viskosität der öligen Phase festgestellt.

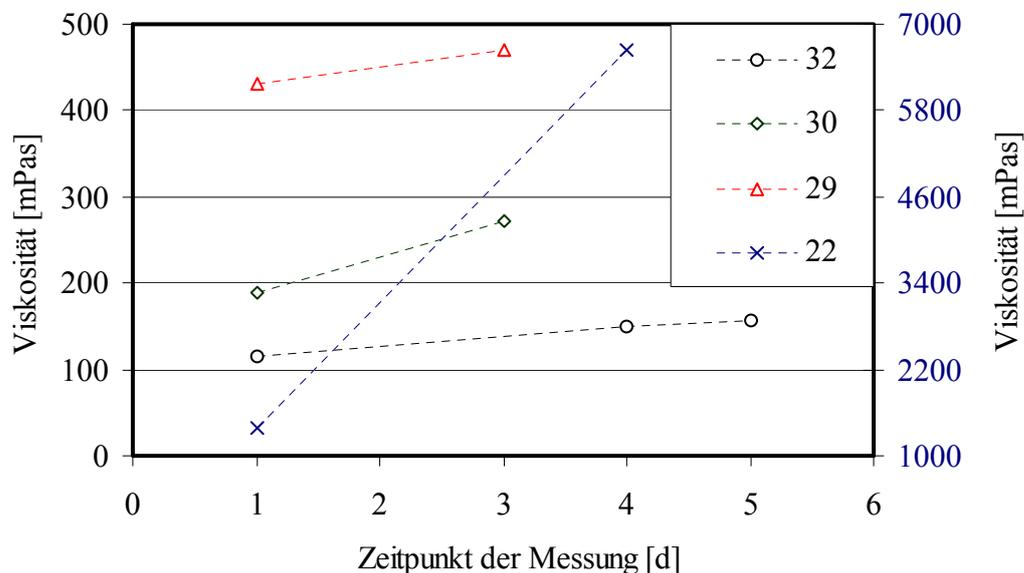


Abbildung 40: Übersicht über die Änderung der Viskosität von einigen erzeugten Ölen mit der Zeit.

In der Literatur sind nur wenige Daten über die Viskosität der Ölprodukte aus der thermochemischen Verflüssigung von verschiedenen Biomassen veröffentlicht. Laut einiger Autoren wird in der Regel eine ölige Phase mit einer niedrigen Viskosität von ca. 102 mPa s

erzeugt [Minowa et al. 1998]. Die Viskosität der öligen Phase hergestellt aus der Algenzellen (*Dunaliella tertiolecta*) verringerte sich mit sinkender Reaktionstemperatur und Verweilzeit [Minowa et al. 1995^a]. Diese Experimente wurden bei einer Reaktionstemperatur von 340 °C, einem Druck von 10 MPa und einer Verweilzeit von 5 bis 60 min in Anwesenheit von Na₂CO₃ als homogener Katalysator durchgeführt. Auf diese Weise erzeugten Ölphasen hatten eine Viskosität im Bereich von 2000-330 mPas, gemessen bei 50 °C.

Die Brennwertbestimmung der öligen Produkte erfolgte direkt nach der Zentrifugation, wobei die ölige Phase zum Teil entwässert wurde. Die gemessenen Werte lagen im Bereich von 29 bis 39 kJ/g und sind in der Abbildung 41 als Funktion der Wasserkonzentration in der öligen Phase dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Ölprodukte mit einer höheren Wasserkonzentration auch niedrigere Brennwerte aufweisen. Die Messdaten von nur zwei Ölproben aus den Versuchen 8 und 9 weichen von dem erwarteten Ergebnis ab. Dennoch ist ein linearer Zusammenhang zwischen den Brennwerten und Wasserkonzentration gut gegeben. Die Abweichungen sind überwiegend aufgrund der vorhandenen Inhomogenität der Ölproben entstanden.

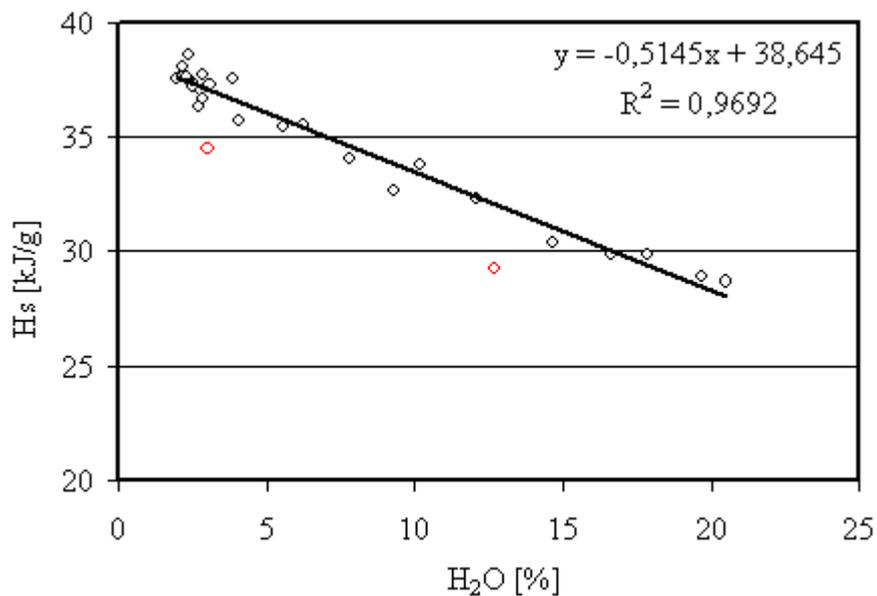


Abbildung 41: Die gemessene Brennwerte der öligen Phasen nach der Zentrifugation als Funktion der Wasserkonzentration in der Ölphase (Versuche Nr. 8 und 9 sind rot markiert).

Alternativ wurden die Brennwerte der öligen Phasen aus der Hefeverflüssigung nach Gleichung 12 berechnet. Ein Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Werten ist in der Tabelle 31 zu sehen. Gemessene und nach Formel 12 berechnete Brennwerte stimmen gut überein. Die Standardabweichung beträgt 1,5 bis 2,5 MJ/kg. Die Gründe dafür sind

vermutlich ein Messfehler bei der Bestimmung der Kohlenstoffkonzentration sowie keine direkte Analyse der Sauerstoffkonzentration und das nicht Berücksichtigen von organischem Phosphor in der Formel (12). Im Vergleich mit dem berechneten Brennwert von der Trockenmasse (Hefe mit 19,42 MJ/kg) mit dem Brennwert der entwässerten öligen Phase (38,11 MJ/kg) ergibt sich eine Erhöhung der Energiedichte um den Faktor drei (18,69 MJ/kg). Dies ist ein wichtiger Faktor für wirtschaftliche Anwendung, einschließlich des Transports oder der Lagerung des Ölproduktes.

Tabelle 31: Der Vergleich zwischen den gemessenen Brennwerten mit den über die Hs-Formel berechneten Brennwerten.

	Gemessener Brennwert [MJ/kg]	Berechneter Brennwert [MJ/kg]
Ölige Phase (Mittelwert)	37,41	38,12
Standardabweichung [MJ/kg]	1,6	2,7
Mittelwert der Abweichung von den Messwerten [MJ/kg]	2,8	2,2
	[%]	
	6,4	6,2

Um mehr Informationen über die chemische Zusammensetzung der öligen Phase zu gewinnen, wurde FTIR-Analyse durchgeführt. Für FTIR-Messung wurden die Ölproben in eine Matrix aus Kaliumbromid eingebettet. Die FTIR-Spektren von vier öligen Produktphasen (Versuche 24, 21, 14 und 7) sind exemplarisch in Abbildung 42 dargestellt. Obwohl die Öle bei verschiedenen Temperaturen von 330 °C, 345 °C, 400 °C und 450 °C hergestellt wurden, sind nur wenige erkennbare Unterschiede in den Spektren vorhanden.

Alle FTIR-Spektren zeigen aromatischen und aliphatischen C-H Banden. Die aromatischen (out-of-plane) C-H Deformationsschwingungen sind bei 967-700 cm^{-1} vorhanden. Es ist klar, dass die ölige Produktphase ein Gemisch aus aromatischen und aliphatischen Komponenten darstellt. Die starke Absorptionsbande bei etwa 3300-3400 cm^{-1} ist auf O-H (Wasser) oder möglicherweise auf N-H-Streckschwingungen zurückzuführen. Die nächste breite Bande im Bereich von 1734-1650 cm^{-1} ist charakteristisch für die Vibrationsschwingung der C = O Gruppe und weist auf das Vorhandensein von Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren hin. Die Banden bei 1464, 900-700 cm^{-1} können den Benzolring (Stretching) zugeordnet werden und reflektieren in der Ölphase vorhandene Phenolderivate. Berichte über die FTIR-Spektren

von Ölen aus den vergleichbaren Experimenten mit entsprechenden Zuweisungen der Banden sind in [Kumar et al. 2009, Shuping et al. 2010, Escobar et al. 2001, Qian et al. 2007] veröffentlicht. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind im Einklang mit den FTIR-Spektren von den öligen Produkten aus diesen Publikationen.

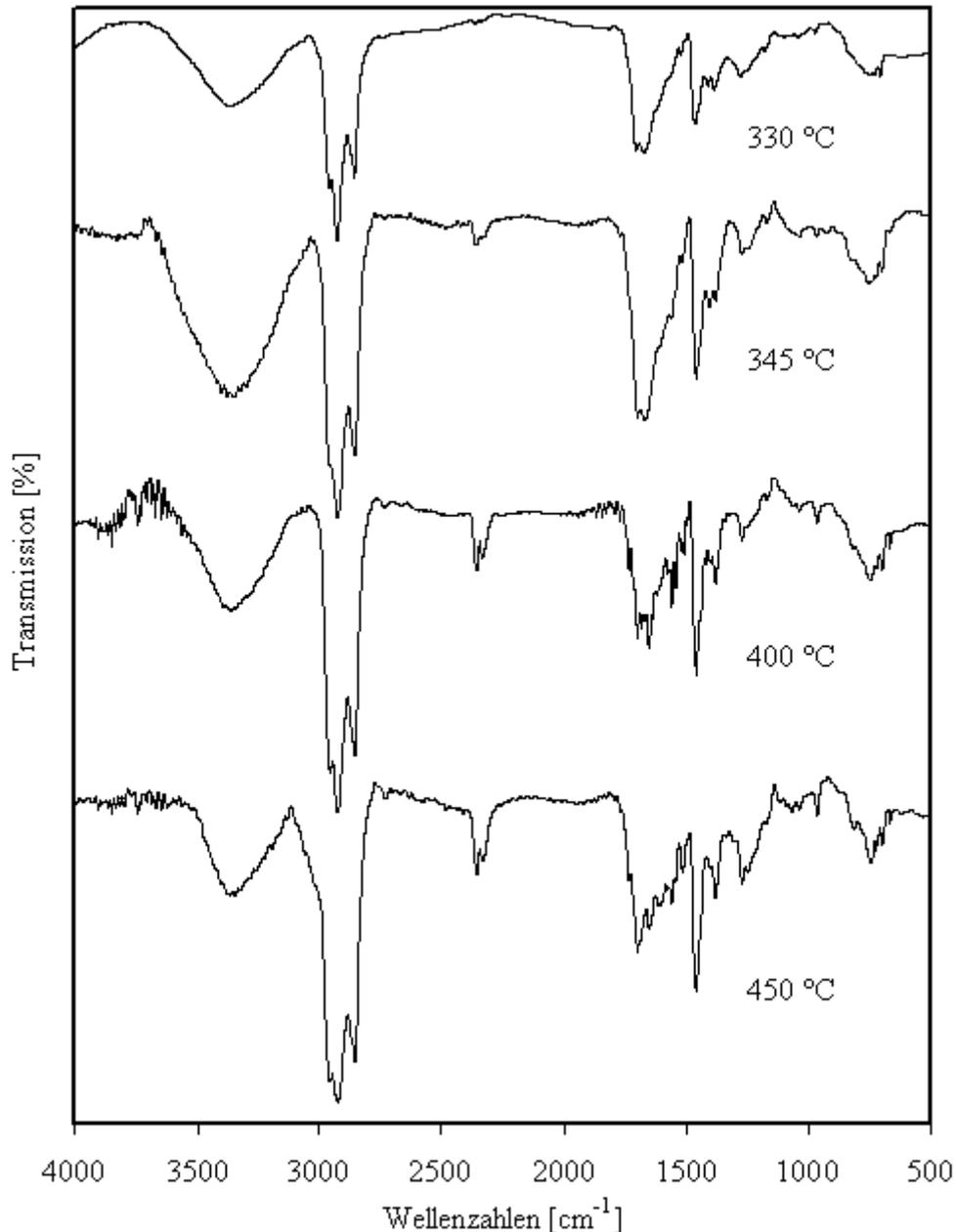


Abbildung 42: Die FTIR-Spektren von öligen Produktphasen der Versuche 24 (330 °C), 21 (345 °C), 14 (400 °C) und 7 (450 °C).

Resultate der quantitativen und qualitativen Analyse von den kohlenstoffhaltigen Substanzen mittels GS-MS sind in der Tabelle 32 aufgelistet. Die Auswertung erfolgte nach der Methode der Flächensummierung. Es konnte nur ein Anteil von 6,5 % des Gemisches erfasst werden. Dies zeigt sich auch bei der Molmassenanalyse, die mittels eines

Gelpermentationschromatographen (siehe Abb. 43 und Tabelle 33) durchgeführt worden war. Es ist eine starke Dispersität im Chromatogramm und ein breiter Bereich mit großen Molmassen (Zentrifugemittel = 934 g/mol) vorhanden. Die größte Molmasse, die mit GC-MS Analyse gemessen worden war, lag beim 390 g/mol. Ferner wurden nur wenige Ölproben mittels Gelpermentationschromatographie untersucht, weil wegen der Beschaffenheit der Öle die Gefahr bestand, die Säule zu beschädigen.

Tabelle 32: Identifizierte organische Substanzen der öligen Phase aus dem Versuch 6.

Komponente	Summenformel	Masse in der Probe [g]	Molmasse [g/mol]	Genauigkeit [%]
Acetic acid, 1-methylethyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,064	102	78
Butane, 1-ethoxy	C ₆ H ₁₄ O	0,069	102	91
1-Butanol, 3-methyl-	C ₅ H ₁₂ O	0,029	88	74
1-Butanol, 2-methyl	C ₅ H ₁₂ O	0,061	88	78
1H-Pyrrole, 1-methyl	C ₅ H ₇ N	0,007	81	72
Toluene	C ₇ H ₈	0,048	92	90
3-Hexanone	C ₆ H ₁₂ O	0,005	100	90
Cyclopentanone, 2-methyl	C ₆ H ₁₀ O	0,016	98	86
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0,040	106	91
Cyclopentanone, 2,5-dimethyl	C ₇ H ₁₂ O	0,015	112	91
Cyclopentanone, 2,5-dimethyl	C ₇ H ₁₂ O	0,008	112	91
Styrene	C ₈ H ₈	0,104	104	95
Cyclopentanone, 2-ethyl	C ₇ H ₁₂ O	0,034	112	94
1-Heptene	C ₇ H ₁₄	0,007	98	50
Phenol	C ₆ H ₆ O	0,044	94	98
1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	0,004	130	53
Benzene, 1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediyl	C ₁₇ H ₁₈	0,011	222	78

2,3-Dimethyl-2-Cyclopenten-1 one	C7H10O	0,027	110	74
Phenol, 2-methyl	C7H8O	0,042	108	96
Phenol, 4-methyl	C7H8O	0,067	108	97
		0,054		
Phenol, 2,6-dimethyl	C8H10O	0,025	122	87
Phenol, 3-ethyl	C8H10O	0,041	122	80
Phenol, 2,4-dimethyl	C8H10O	0,053	122	93
Phenol, 4-ethyl	C8H10O	0,110	122	94
Phenol, 2-ethyl-6-methyl	C9H12O	0,047	136	90
Phenol, 2-ethyl-5-methyl	C9H12O	0,050	136	91
Quinoline, 1,2,3,4-tetrahydro	C9H11N	0,040	133	87
1H-Indole, 3-methyl	C9H9N	0,050	131	81
1-Heptadecene	C17H34	0,029	238	91
Benzenamine, N-methyl-N-2-propynyl	C10H11N	0,041	145	86
5-Octadecene, (E)-	C18H36	0,013	252	80
Hexadecenoic acid, Z-11	C16H30O2	0,347	254	96
Hexadecenoic acid	C16H32O2	0,740	256	99
9-Octadecenoic acid, (E)	C18H34O2	0,444	282	99
Octadecanoic acid	C18H36O2	0,406	284	97
Dodecanamide /Hexadecanamide	C12H25NO	0,023	199	50
Docosane	C22H46	1,2	310	98
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	C24H38O4	0,100	390	91
Summe		3,3	g	
Einwage org. Anteil		51	g/L	

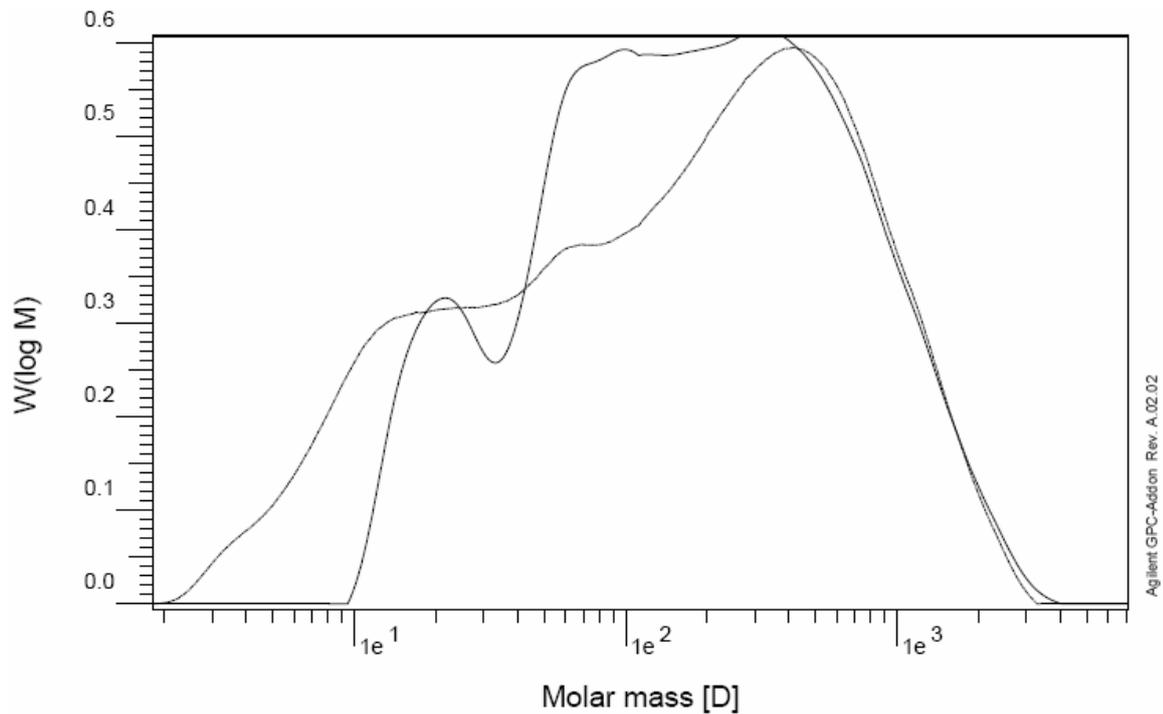


Abbildung 43: Ein Gelpermentationschromatogramm von öligem Produkt aus dem Versuch 13 (Gemessen am BFH-Institut in Hamburg).

Tabelle 33: Übersicht über die Ergebnisse der Gelpermentationschromatographie von einigen öligen Phasen.

Versuch Nr.	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	D
8	167,34	223,46	280,82	1,3353
13 (Detektor 1)	789,33	355,92	934,20	4,5091
13 (Detektor 2)	372,07	339,86	909,87	913,43
30	265,27	295,81	328,12	1,1151
Pyrolyse	150,32	248,79	396,72	1,6551

(Mn: Zahlenmittel, Mw: Massenmittel, Mz: Zentrifugemittel, D: Dispersität)

4.4 Energetische Betrachtung des Prozesses

Die experimentellen Daten, die zur Berechnung der Energie des Prozesses benötigt werden, beziehen sich auf eine von KIT konzipierte und betriebene Hochdruckanlage (VERENA) zur Vergasung oder Verflüssigung von verschiedenen Biomassen. Das Layout der Anlage kann aus der Literatur [Boukis et al. 2007, FZK 2011] entnommen werden.

In diesem Zusammenhang wurde ein Versuch mit der VERENA-Anlage bei 250 bar und 400 °C durchgeführt. Der Durchsatz (Wasser) betrug 50,3 kg/h. Die Temperaturmessung am Reaktorausgang ergab ein Wert von 404 °C und am Ausgang des Wärmetauschers ein Wert von 386 °C. Dem zufolge wurden 84,63 % der Wärmehalt des Reaktionsprodukts auf den Feed-Strom übertragen und zurück gewonnen. Der Feed-Strom wurde bis auf eine Reaktionstemperatur von 404 °C weiter erhitzt. Dieser Vorgang erfordert rechnerisch eine zusätzliche Energiemenge von rund 6 kW. Beim Einsatz eines Schlammes anstelle des Wassers ist hier logischerweise mit einem leicht abweichenden Energiebedarf zu rechnen. Der Energiebedarf der Anlagenkomponenten ist in Tabelle 34 gezeigt.

Tabelle 34: Energieverbrauch der Anlagenkomponenten während des Betriebs.

Komponente	Energieverbrauch	Energieform
Pumpe (Feed)	1	elektrisch
Pumpe (Wasser)	1	elektrisch
Kompensationsheizung	6	elektrisch
Sonstige Komponente	2	elektrisch

Die Aufstellung der Energiebilanz erfolgt hier bewusst anhand der Ergebnisse des Versuchs 28. Der Grund dafür ist die verwendete Konfiguration der LENA-Anlage, die im Gegenteil zur VERENA- Anlage bei den Experimenten mit der Hefe über einen zweiten Strom verfügte. Werden im Versuch 28 die gewählten Flussverhältnisse berücksichtigt, dann ist die größtmögliche Annäherung der Versuchsdurchführung bezüglich der Anlagekonfiguration vorhanden. Diese Berechnung basiert auf die Konversion der herkömmlichen Bäckerhefe (verdünnt mit demineralisiertem Wasser) mit 16,03 Gew.-% Trockensubstanz bezogen auf das Gesamtgewicht (einschließlich 0,9 Gew.-% des K_2CO_3 -Katalysators). Die Trockenmasse der Hefe hat ein Brennwert von 19,42 MJ/kg und besteht bis

zu 45 % aus reinem Kohlenstoff. Dementsprechend verfügt der eingesetzte Hefeschlamm über eine Energieleistung von $44 \text{ kW}_{\text{th}}$.

Ausgehend von den Versuchsergebnissen (28) liegt die Ölproduktion bei $2,4 \text{ kg/h}$. Dabei werden 47,4 % des in der Hefemischung enthaltenen Kohlenstoffs in die ölige Phase überführt. Die Analyse des erzeugten Ölproduktes ergab ein Kohlenstoffgehalt von 73 % und einen Brennwert von $35,5 \text{ MJ/kg}$. Die Energieleistung des erzeugten Ölproduktes entspricht einem Wert von etwa $24 \text{ kW}_{\text{th}}$ und macht damit fast 55 % der Energieleistung aus, die ursprünglich in der eingesetzten Hefe enthalten war. Bei der Bilanzschließung ergibt sich demzufolge ein Energiegewinn von etwa $15 \text{ kW}_{\text{th}}$. Unter der Annahme, dass ein normaler Wirkungsgrad des Heizofens etwa 85 % beträgt, errechnet sich daraus ein Ölverbrauch von $1,1 \text{ kg/h}$. Die Restlichen 46 % können vermarktet werden.

Unter der Annahme, dass für eine Anlage mit einem zweiten Stromfluss auch insgesamt 85 % von der benötigten Energiemenge durch einen Wärmetauscher zurückgewonnen werden kann, wird die Energiebilanz für eine theoretische Anlage (siehe Abbildung 44) aufgestellt.

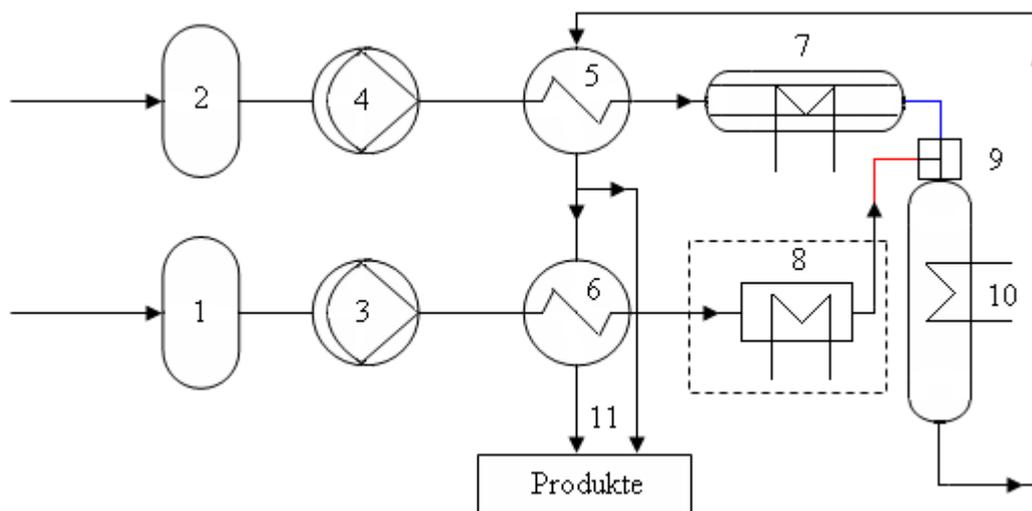
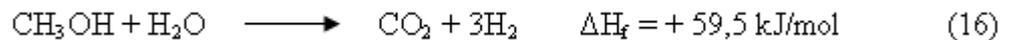


Abbildung 44: Schema der Anlage zur Energieberechnung des Verfahrens.

Dabei sind folgende Prozessoperationen vorgesehen. Es wird weiter hin von einem Durchsatz von 50 kg/h ausgegangen. Die Hefe wird aus einem Vorratsbehälter (1), unter Umständen ausgestattet auch mit einem Rührer, mit Hilfe einer Hochdruckpumpe (3) bei einem Druck von 250 bar mit einem Massenfluss von 25 kg/h gefördert und von 20 °C auf 150 °C vorgewärmt. Dabei soll ein Teil der Wärme durch einen Wärmetauscher (6) an den Feedfluss übertragen werden. Für diesen Schritt ist eine Energie von 4 kW erforderlich. Um eine optimale Temperaturregelung zu gewährleisten, kann optional eine elektrische Heizung (8)

installiert werden. Die angegebene Temperatur von 150 °C bezieht sich auf die Messung im Bereich der Heizung und entspricht damit nicht der tatsächlichen Temperatur unmittelbar vor dem Reaktoreintritt (siehe für LENA Abb. 9 und Seite 54). Aus technischen Gründen konnte die Temperaturmessung im Inneren der Rohrleitung (hier rot und blau markiert) nicht erfolgen. Im betrachteten Reaktorsystem gilt dies auch für die resultierende Mischungstemperatur der beiden Ströme.

Das Wasser oder falls erforderlich eine Methanol-Lösung wird aus einem Vorratsbehälter (2) mit Hilfe einer weiteren Hochdruckpumpe (4) ebenfalls bei einem Druck von 250 bar gefördert. Durch einen Wärmetauscher wird dieser Massenfluss auf eine Temperatur von 386 °C gebracht und in einen Reaktor (7) weiter bis auf 630 °C erhitzt und vergast. Für den letzten Schritt wird eine Energie von 24 kW benötigt. Wegen der exothermen Vergasung von Methanol (15 Gew.-%) entsprechend der Gleichung 16 erhöht sich der Energiebedarf um 1,7 kW.



Der thermische Energiegehalt des Methanols wird nicht einkalkuliert, da der vorliegende Vorgang nicht optimiert ist. Entsprechend wird der Energiegehalt des Produktgases ebenfalls nicht berechnet.

Nach der Vermischung beider Ströme (9) beträgt die Temperatur des resultierenden Reaktionsgemisches nun 384 °C. Als Nächstes gelangt die Reaktionsmasse in den zweiten Reaktor (10), wo sie mit der Kompensationsheizung auf die Reaktionstemperatur von 404 °C gebracht wird. Dafür ist eine Energie von 7 kW erforderlich. In der Summe ergibt sich für das Heizen ein Aufwand an elektrischer Energie von rund 37 kW. Nach der Subtraktion der Energie, die mittels Wärmetauscher zurückgewonnen wird, ergibt sich ein Restenergiebedarf von etwa 7 kW und insgesamt gerechnet von 11 kW. Bei der Bilanzschließung (siehe oben) ergibt sich demzufolge ein Energiegewinn im Durchschnitt von etwa 7 kW_{th}. Im Bezug auf die Menge der produzierten Ölphase können demnach 33 % vermarktet werden. Ferner beträgt der Energiegehalt des Produktgases aus Hefe 1-2 kW_{th}.

4.5 Pyrolyseexperiment mit der Bäckerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*)

In diesem Teil der Arbeit wurde Bäckerhefe (BÄKO Mittelbaden AG, Deutschland) verwendet. Das Ziel hier war ein Vergleich zwischen Pyrolyse und der hydrothermalen Konversion der Hefe bezüglich Ölausbeute und Ölqualität. Dabei wurde keine systematische Untersuchung des Pyrolyseprozesses durchgeführt, sondern nur ein alternatives Verfahren zur Verölung der Hefe erprobt. Bisher sind in der Literatur noch keine Daten über die Pyrolyse der Hefe vorhanden.

4.5.1 Versuchsbeschreibung und Durchführung

Zur Durchführung der Pyrolyse wurde eine Anlage am KIT verwendet. Die Anlage bestand aus einem Biomasseförderungssystem (Schnecke), einem Wirbelschichtreaktor befüllt mit SiO₂-Partikeln und ausgestattet mit mehreren Kühlfällen, einem Koksbehälter mit einem Zyklon, einem großen E-Filter sowie auch mit zwei Gasuhren zur Gasstrommessung verwendet. Die Hefe wurde anfangs aus dem Vorratsbehälter mittels zwei Förderschnecken, kontrolliert über zwei Rotametern in den Wirbelschichtreaktor befördert. Der weitere Transport erfolgte allein durch den N₂-Gasstrom. Eine genauere Beschreibung der verwendeten Anlagekonfiguration ist in [Duman et al. 2010] vorhanden. Die Pyrolyse fand bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einem Druck von 1,12-1,67 bar statt. Die Förderungsrate der Hefe (TS) betrug 100 g/h und der N₂-Gasstrom lag im Bereich von 626-649 L/h.

Dieses Experiment wurde folgendermaßen durchgeführt. Die Hefe musste entsprechend den Anforderungen der Pyrolyse vorbereitet werden. Dafür wurde in einem Thermomix die zuvor aufgetaute Hefe mit dem K₂CO₃ vermengt und homogenisiert. Es ergab sich eine graue zähe Masse mit einem pH-Wert von 8. Diese Masse wurde auf ein Edeltallblech verteilt und im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz über Nacht getrocknet. Das Zerkleinern getrockneter Hefemasse geschah in einem Thermomix. Nach mehrmaliger Zerkleinerung und nachfolgendem Sieben der zerbröselter Hefemasse wurden für das Pyrolyseexperiment ausschließlich Körner mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 mm bis 2,5 mm aussortiert. Anschließend wurden erforderliche Versuchsparameter (N₂-Gasstrom, Reaktionstemperatur) eingestellt, die Anlage hochgefahren und das Experiment gestartet. Um das Festfahren der Förderschnecke zu vermeiden, war die Anlage mit einer Rütlevorrichtung ausgestattet. Das

Pyrolyseexperiment mit der Hefe wurde beendet, als die Förderschnecke nach 2 Stunden festgefahren war.

4.5.2 Ergebnisse des Pyrolyseexperimentes

Nach dem das Experiment beendet war, wurde die Pyrolyseanlage geöffnet und die entstandenen Produktphasen quantifiziert. Insgesamt wurden 197 g der Hefemasse umgesetzt. Die Pyrolyse der Hefe führte zu einem Produkt bestehend aus mehreren unterschiedlichen Phasen: einer gasförmigen Phase, einer organischen Phasen, einer festen Phase und zwei wässrigen Phasen. Im Inneren des Wirbelschichtreaktors befand sich ein koksartiger Rückstand vermischt mit SiO_2 und einem kleinen Teil von nicht umgesetzter Hefe. Die Letzte wurde abgetrennt und bei der Bilanzierung nicht bewertet.

Die Hauptbestandteile des Produktgases waren Stickstoff als die konzentrationreichste Komponente mit 97,6 Vol.-% und Kohlenstoffdioxid als zweithäufigste Komponente mit nur 1,4 Vol.-%. Zudem konnten Spuren von Methan (0,4 Vol.-%), Kohlenstoffmonoxid (0,3 Vol.-%), Wasserstoff (0,1 Vol.-%) und Sauerstoff (0,18 Vol.-%) mittels GC-Analyse nachgewiesen werden. Insgesamt betrug das gemessene Volumen der gasförmigen Phase 1,4 m³. Die Massenbilanz konnte nur mit einem Wert von 74 % und die Kohlenstoffbilanz mit einem Wert von 81 % geschlossen werden. Die Hauptursache dafür ist eine starke Verdünnung der Gasphase mit dem Stickstoffstrom, was in der Gasanalyse zu dem größten Fehler bei der Kohlenstoffbestimmung geführt hat. Die gemessene Gesamtmenge an Kohlenstoff in der gasförmigen Phase betrug 16,7 g und macht etwa 19 % des gesamten Kohlenstoffs der eingesetzten Biomasse aus (siehe Tabelle 35).

Tabelle 35: Die Kohlenstoff- und Massenbilanz sowie die Verteilung nach Phasentrennung.

	Bilanz	Ölphase	Aq. Phase	Gasphase	Feste Phase
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Masse-	74,0	15,7	10,0	11,9	36,4*
Kohlenstoff-	80,8	23,0	1,53	18,9	37,5

*0,7 g Koks aus dem char container

Die Kohlenstoffmenge in den beiden wässrigen Phasen zusammen ist sehr gering und macht nur 1,5 % des gesamten Kohlenstoffs der eingesetzten Biomasse aus. Die Kohlenstoffausbeute in der öligen Phase betrug 23 %. Dies entspricht einer geringfügigen Aufkonzentrierung des

Kohlenstoffs von 23 % in etwa 16 % der gesamten Masse. Dieses Ergebnis ist deutlich schlechter im Vergleich zur Verölung von der Hefe oder kristalliner Cellulose unter hydrothermalen Bedingungen.

4.5.3 Ölige Produktphase

Die Charakterisierung des erzeugten Pyrolyseöls wurde anhand der Elementaranalyse, Messung der Wasserkonzentration und Bestimmung der Brennwerte sowie spektroskopischen Methoden durchgeführt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Ölphase ist in der Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Übersicht über die Elementaranalyse von Pyrolyseöl.

Komponente	Einheit	Ölphase
C	[%]	66,6
H	[%]	8,93
N	[%]	9,12
O*	[%]	9,65
P	[mg/kg]	9
S	[mg/kg]	1600
Fe	[mg/kg]	7
Na	[mg/kg]	< 20
Ca	[mg/kg]	< 20
K	[mg/kg]	46
Mg	[mg/kg]	< 3
Asche	[%]	0,1
H ₂ O	[%]	4,1
Brennwert	[kJ/g]	31,54
Viskosität		leicht viskos
Dichte	[g/cm ³]	1,06

*Sauerstoffkonzentration bestimmt als Differenz

Das erzeugte Pyrolyseöl war leicht viskos und klebte nicht an der Gefäßwand. Wegen der kleineren Ölmenge konnte mit zur Verfügung stehender Methode, die Viskosität des öligen

Produktes nicht gemessen werden. Daher erfolgte in der Gegenüberstellung zu den anderen öligen Phasen die Abschätzung rein optisch. Die Dichte des Pyrolyseöls betrug bei einer Temperatur von 22,5 °C im Durchschnitt $1,06 \pm 0,01$ g/ml und war damit leicht dichter als die öligen Produktphasen aus den hydrothermal durchgeführten Experimenten bei der ähnlich hohen Temperatur. Bis zu 20 Prozent (Gew.-%) der organischen Verbindungen der Ölphase sind bei 105 °C flüchtig.

Die Sauerstoffkonzentration in öliger Phase resultierte indirekt nach der Subtraktion aller anderen Massenanteile als Differenz zu 100 % und betrug beim Pyrolyseexperiment 9,7 Gew.-%. Dieser Wert ist zwar im Vergleich zu den hydrothermal hergestellten Ölen aus der Hefe deutlich höher, ist aber für die Pyrolyseöle recht typisch. Zudem hängt der Sauerstoffanteil auch von der Art der verwendeten Biomasse ab. In einem Experiment mit kristalliner Cellulose (KC2) war der Sauerstoffanteil mit einem Wert von 21,3 Gew.-% ebenfalls sehr hoch. Das berechnete C:H:O:N Molverhältniss der öligen Phase beträgt 5,6:8,4:0,8:0,7 und das entsprechende Molverhältnis der Hefe (TS) ist 6:10.6:3.3:0,8. Im Ergebnis resultiert demnach eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration der trockenen Biomasse (Hefe) um den Faktor 4. Der C:H-Verhältnis beträgt genau 1:1,5. Auffällig ist eine relativ hohe Stickstoffkonzentration in dem Pyrolyseöl, die im Vergleich zu hydrothermale Öl um die Hälfte höher ist. Die Ursache dafür ist vermutlich das N₂-Gastrom des Prozesses.

Die Messung des Brennwertes der Ölphase mit einem Wasseranteil von 4 % ergab ein Wert von 32 kJ/g. Die ölige Phase produziert bei 500 °C enthält nur 0,1 Gew.-% an Asche. Dieser Wert stellt gleichzeitig die Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens bei der Aschekonzentrationsbestimmung dar. Im Vergleich zu den hydrothermal hergestellten Ölen aus der Hefe enthält das Pyrolyseöl eine um den Faktor 3 geringere Konzentration von Schwefel und auch kaum Phosphor. Der Wasseranteil im Pyrolyseöl stammt nicht von der wässrigen Phase, sondern kondensierte aus dem Pyrolysegas. Demnach müssen die gemessenen Metallkationen im Pyrolyseöl organisch gebunden sein.

Die FTIR-Messung der Ölprobe ergab:

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹): 3357, 2963, 2932, 2857, 1774, 1712, 1686, 1577, 1530, 1461, 1448, 1411, 1400, 1278, 1258, 1070, 1013, 979, 928, 759, 717, 671.

Obwohl das Pyrolyseöl nach einem anderen Verfahren und bei einer höheren Temperatur von 500 °C hergestellt wurde, sind nur wenige erkennbare Unterschiede in den Spektren von hydrothermal erzeugten Ölprodukten aus der Hefe vorhanden.

Des Weiteren wurde das Pyrolyseöl mittels TG-Analyse untersucht. Das Ergebnis der TG-Analyse ist in der Abbildung 45 dargestellt.

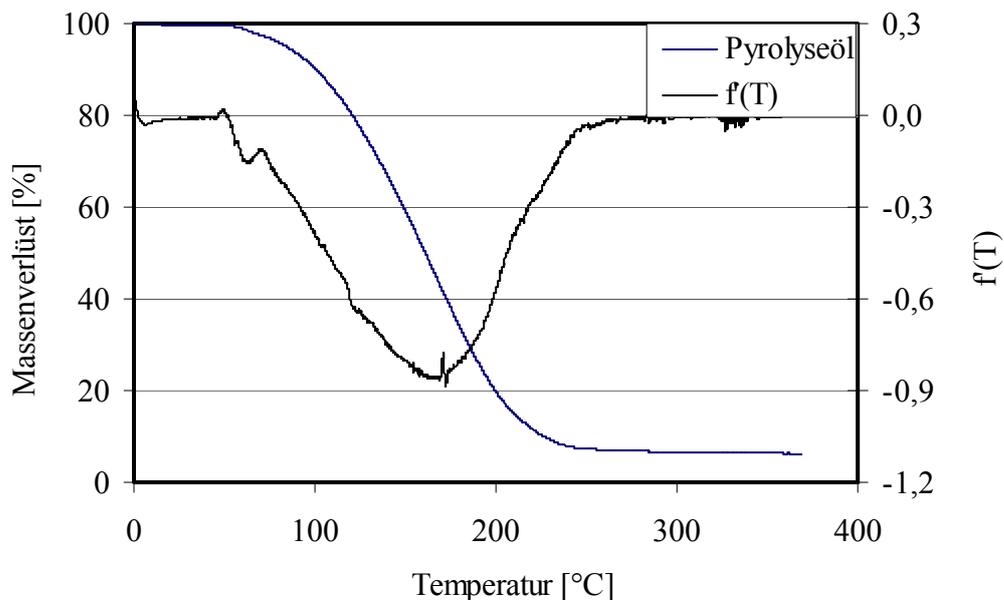


Abbildung 45: TG-Kurve des Pyrolyseöls und ihre erste Ableitung.

Am Wendepunkt, bei einer Temperatur von 172 °C hat das Pyrolyseöl 59,7 % an der Masse verloren. Der Rückstand bei dieser Probe beträgt 6,29 % und ist im Vergleich zu dem Ergebnis der Aschebestimmung (0,1 %) deutlich größer. Dies entspricht einem Massenverlust von insgesamt 93,71 %. In der Literatur sind zahlreiche TG-Analysen von verschiedenen Ölen unter anderen auch für Biodiesel und Crude oil vorhanden [Gökhan et al. 2008, Kok et al. 1996, Siddharth et al. 2011]. Dennoch ist ein direkter Vergleich nur beding möglich, da die chemische Zusammensetzung der öligen Phasen und das gewählte TGA-Programm sich oft stark unterscheiden. Daher werden hier nur wenige Beispiele erwähnt. Die Daten zeigen, dass je nach Art des Öls ein Rückstand von bis zu 10 % bei einer Temperatur von 450 °C noch existieren kann. Der Massenverlust einer Ölphase (Huntington Beach crude oil) beträgt in Abhängigkeit von Druck bei einer Temperatur von 400 °C nur 20 bis 40 % [Kok et al. 1996]. Die TG-Kurven von einigen Ölproben aus den Versuchen mit der Hefe ähneln sich ebenfalls sehr stark (siehe Anhang).

4.6 Experimente mit der Altheife (*Saccharomyces cerevisiae*)

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Paulaner Brauerei GmbH wurden zwei Experimente mit Altheife durchgeführt. Bei dem ersten Versuch mit der Bezeichnung VHB1 stammt die eingesetzte Altheife aus einem Sammelbehälter und war deswegen abgestanden. Bei dem zweiten Versuch (VHB2) wurde die eingesetzte Altheife direkt aus dem Herstellungsprozess entnommen und hatte eine schaumartige Konsistenz. Aus diesem Grund wurde die frische Altheife zunächst eingefroren und erst kurz vor dem Versuchsbeginn aufgetaut, um in der Hefemasse enthaltenen CO₂ auszutreiben. Die Durchführung der beiden Experimente mit der Altheife erfolgte unter den identischen Bedingungen mit Ausnahme der TS-Anteile und der eingesetzten Methanol-Lösung zur H₂ Erzeugung (siehe Tabelle 37).

Tabelle 37: Übersicht über die Versuche mit der Altheife.

Versuch	T [°C]	P [bar]	D [g/ml]	VZ [min]	TS [%]	MeOH [%]
VHB1	400	250	0,166	2	13,54	0
VHB2	400	250	0,166	2	25,5	15
	K₂CO₃ [%]	Reaktor- Inhalt	MeOH Lösung [g/min]	Feed [g/min]	H-rate [°C /s]	p(H₂) [bar]
VHB1	0,9	--	4,25	6,33	49,4	0,17
VHB2	0,9	--	4,24	6,36	49,4	17,08

Bei allen beiden Versuchen mit der Altheife gab es keine Anzeichen von Verstopfungen in der Anlage. Die hydrothermale Behandlung der Altheife führte nach der Expansion zu einem Produkt bestehend aus drei unterschiedlichen Phasen: einer gasförmigen Phase, einer organischen Phasen und einer wässrigen Phase. Im Unterschied zu den Versuchen mit der Hefe war die Phasentrennung hier deutlich schlechter. Deswegen wurde bei der Produktaufarbeitung des ersten Versuchs mit der Bezeichnung VHB1 Dichlormethan zur Abtrennung der öligen Phase verwendet (keine Extraktion). Nach Auswaschen der öligen Phase wurde Dichlormethan aus der Lösung unter Hochvakuum entfernt. Diese Vorgehensweise führte zu einer Ölphase mit einem Wassergehalt von nur 0,4 %. Die Produktaufarbeitung bei dem zweiten Versuch (VHB2) erfolgte in analoger Weise wie im Abschnitt 4.3.3 beschrieben ist.

4.6.1 Betrachtung der Kohlenstoff- und Massenbilanzen

In Tabelle 38 ist die CHN-Analyse von eingesetzten Feed (Altheife) für alle zwei Versuche dargestellt. Da im Gegensatz zu den Experimenten mit der Hefe (verdünnt mit demineralisiertem Wasser) bei der Bierherstellung das Trinkwasser verwendet wird, liegen einige Elemente in der Altheife in einer höheren Konzentration vor. Bei der Bilanzierung des Kohlenstoffs wurde die Gesamtkohlenstoffkonzentration im Edukt berücksichtigt. Wegen eines hohen Alkoholanteils in der Altheife von bis zu 5 Vol.-% hätte die Bilanzierung über die TS zu einem Mehrwert in der Kohlenstoffbilanz geführt. Die Massenbilanz des Prozesses wurde nach Gleichung 3 und die Kohlenstoffbilanz nach Gleichung 4 berechnet. Bei den zwei Versuchen mit der Altheife konnte die Kohlenstoffbilanz im Durchschnitt bis zu 100 % mit einer mittleren Standardabweichung von nur 0,8 % geschlossen werden (Tabelle 39). Des Weiteren wurde die Kohlenstoffbilanz mit einer akzeptablen Standardabweichung von 4,9 % geschlossen (Tabelle 40).

Tabelle 38: Übersicht über die Zusammensetzung der verwendeten Altheife.

Versuch	C	H	N	TIC	P	S
	[%]	[%]	[%]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
VHB1	8,34	10,4	1,42	0,1	1720	690
VHB2	10,9	10,4	1,48	0,1	2560	669
	Ca	Fe	K	Mg	Na	Asche*
	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[%]
VHB1	824	11,7	5830	264	47,8	10,1
VHB2	308	6,7	6720	378	24	--

* bezogen auf TS

Tabelle 39: Massenbilanzen und Massenverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Massenverteilung beziehen sich auf die Altheife.

Versuch	M-Bilanz	Ölphase	Aq. Phase	Gasphase
	[%]	[%]	[%]	[%]
VHB1	100	3,66	93,68	2,66
VHB2	101	3,17	85,11	11,72

Tabelle 40: Kohlenstoffbilanzen und die entsprechende Kohlenstoffverteilung nach Abtrennung der Phasen. Die prozentuellen Angaben der Kohlenstoffverteilung beziehen sich auf die Altheefe.

Versuch	C-Bilanz [%]	Ölphase [%]	Aq. Phase [%]	Gasphase [%]
VHB1	93	32,8	57,28	9,95
VHB2	100	21,5	56,98	21,52

Die Kohlenstoffausbeute betrug beim ersten Versuch mit der Altheefe 33 % und beim zweiten Versuch 22 %. Die hier erzielten Kohlenstoffausbeuten sind deutlich niedriger als diejenigen aus den vergleichbaren Versuchen mit der Hefe. Eine Ursache dafür ist vermutlich eine niedrige Dichte (1,01-1,0 g/cm³) der wässrigen Phase bei den Versuchen mit der Altheefe infolge einer höheren Ethanolkonzentration (siehe Tabelle 41). Außerdem ändern sich durch das Ethanol auch die Löslichkeitseigenschaften der wässrigen Phase. Die gemessene Ethanolkonzentration in der wässrigen Phase war bei dem zweiten Versuch (VHB2) doppelt so groß als bei dem ersten Versuch, womit sich die Ergebnisse der Althefeverflüssigung bezüglich der berechneten Kohlenstoffausbeuten erklären lassen.

Tabelle 41: Übersicht über die Elementaranalyse der wässrigen Phasen (Altheefe).

Versuch	C [%]	N [%]	P [mg/L]	S [mg/L]	Ca [mg/L]	Fe [mg/L]	K [mg/L]	Mg [mg/L]	Na [mg/L]
VHB1	2,7	0,6	102	43,0	0,5	0,1	1160	0,1	6,9
VHB2	4,4	0,7	3,43	44,6	2,01	0,1	47,2	0,34	2,02
	EtOH [Vol.%]	MeOH [Vol.%]	Phenol [mg/L]	HAc [mg/L]	Formal- dehyd [mg/L]	NH ₄ ⁺ [g/L]	NO ₃ ⁻ [mg/L]		
VHB1	2,38	0,01	122	797	333	5,66	<10		
VHB2	5,97	0,88	165	2811	0	5,06	53,8		

4.6.2 Ölige Produktphase

Bei beiden Versuchen mit der Altheife war die ölige Produktphase flüssig und klebte auch nicht an der Gefäßwand. Die Ergebnisse der Elementaranalyse der Ölphasen sind in Tabelle 42 zusammengefasst.

Tabelle 42: Übersicht über die Elementaranalyse von öligen Phasen (Altheife).

Komponente	Einheit	VHB1	VHB2
C	[%]	75,25	73
H	[%]	9,21	9,79
N	[%]	6,38	5,25
O*	[%]	7,74	7,8
P	[mg/kg]	10	16
S	[mg/kg]	9600	8520
Fe	[mg/kg]	17	45
Na	[mg/kg]	10	5
Ca	[mg/kg]	100	20
K	[mg/kg]	10	7,8
Mg	[mg/kg]	20	20
Asche	[%]	0,1	0,1
H ₂ O	[%]	0,4	3,6
Brennwert	[kJ/g]	36,7	36,5
Viskosität	[mPas]	1370	--
Dichte	[g/cm ³]	1,03	1,01

* Sauerstoff bestimmt als Differenz

Im Versuch VHB1 betrug die Viskosität der öligen Phase 1370 mPas. Wegen einer niedrigen Ölausbeute in zweitem Versuch konnte die Viskosität des öligen Produktes nicht bestimmt werden. Durch einen optischen Vergleich wurde allerdings kein nennenswerter Unterschied weder zu dem öligen Produkt aus dem ersten Versuch noch zu den entsprechenden Ölphasen aus den Experimenten mit der Hefe festgestellt. Die gemessenen Brennwerte der Ölphasen unterscheiden sich nur unwesentlich und liegen im Bereich von 36,7 bis 36,5 kJ/g. Die Dichte der öligen Phase beträgt im Durchschnitt 1,02 g/cm³ und ist damit etwas höher als beim Ölprodukt der frischen Hefe (0,97-0,99 g/cm³). Die beiden öligen Phasen produziert bei

400 °C enthalten nur 0,1 Gew.-% an Asche. Aus der Altheife erzeugten öligen Produktphasen enthalten im Durchschnitt 0,91 % Schwefel und 5,81 % Stickstoff. Diese Werte sind nur geringfügig höher als die durchschnittlichen Konzentrationen an Stickstoff und Schwefel in der Ölphasen aus den Experimenten mit der Hefe. Die Sauerstoffkonzentration in öligen Phasen resultierte indirekt nach der Subtraktion aller anderen Massenanteile als Differenz zu 100 % und beträgt hier 7,8 Gew.-%. Die berechneten C:H:O:N Molverhältnisse der beiden öligen Phasen liegen im Bereich von 6:8,7:0,48:0,42-6:9,1:0,48:0,36. Die Molverhältnisse der öligen Produktphasen aus den vergleichbaren Experimenten mit beiden Biomassen (Altheife und Hefe) sind untereinander gut vergleichbar. Im Ergebnis resultiert hier ebenfalls eine Verringerung der Sauerstoffkonzentration bezogen auf die trockene Biomasse (Hefe) um etwa 15 % (siehe Abschnitt 4.3.8). Im ersten Versuch VHB1 mit einem niedrigen Wasserstoffpartialdruck von 0,17 bar ist das C:H-Verhältnis etwas kleiner als im zweiten Versuch.

Für einen Vergleich der beiden öligen Produkte aus der Altheife bezüglich der chemischen Zusammensetzung wurde FTIR-Analyse durchgeführt. Dafür wurden die Ölproben in eine Matrix aus Kaliumbromid eingebettet und das Spektrum aufgenommen. Die Ergebnisse der FTIR-Analyse sind in Abbildung 46 dargestellt. Die Spektren von beiden Ölprodukten (Altheife) ähneln sich wie erwartet sehr stark. Außerdem ist die Übereinstimmung der Bandenlage mit Spektrum des Versuches 14 (frische Hefe) ebenfalls gut zu erkennen.

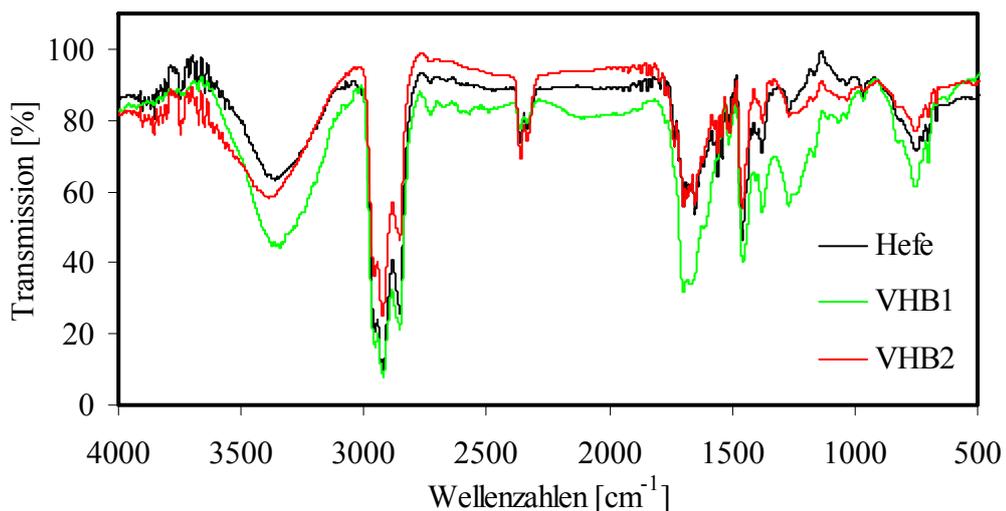


Abbildung 46: Die FTIR-Spektren von öligen Phasen aus den Versuchen mit der Altheife.

4.7 Untersuchung der wässrigen Phase unter dem Aspekt der Abwasserbelastung

In der Zusammenarbeit mit der Paulaner Brauerei GmbH wurden zwei wässrige Phasen aus dem Versuch mit der Hefe (Nr. 27) und aus dem Versuch mit der Althefe (VHB1) auf eine mögliche Abwasserbelastung hin untersucht. (Die hier dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf dem Bericht von Paques BV, Niederlande, erstellt im Auftrag der Paulaner GmbH am 28. Juni 2011.)

Zur Bestimmung der Aktivität der Probe wurde eine Standard CSB-Lösung in einer Probenflasche mit Pelletschlamm und Natriumbikarbonat als Puffer vermengt. Danach erfolgte noch eine Zugabe von einer Nährstofflösung bestehend aus Mikro- und Makronährstoffen. Vor dem Beginn der Untersuchung wurde zunächst die sogenannte Nullprobe (Standard-Referenzschlamm) eingesetzt um die Gasproduktion der Standardlösung zu bestimmen. Anschließend wurde die hemmende Wirkung als Differenz der Gasproduktionsraten von der Null- und Testprobe bestimmt. Die Testprobe wird im Hemmungstest als hemmend bezeichnet, wenn die Methanbildung zu niedrig ist.

Die Ergebnisse zum Hemmungstest der Abwasserproben auf anaeroben Klärschlamm zeigen ein unterschiedliches Hemmungsverhalten (siehe Tabelle 43). Die beiden Abwasserproben wirken hemmend auf die anaerobe Abbaubarkeit des Standardabwassers. Die wässrige Phase aus dem Versuch mit der Althefe ist besonders hemmend und stört den Anaerobschlamm derart, dass kein Abbau der Essigsäure zu Methan durch die Bakterien stattfindet. Die wässrige Phase aus dem Versuch mit der frischen Hefe wirkt sich auch hemmend auf die Aktivität der Anaerobbakterien. Im Vergleich zu dem Ergebnis des Hemmungstests der Abwasserproben aus der Althefeverölung verringerte sich die Aktivität des Schlammes um nur 37 %.

Tabelle 43: Übersicht über die Aktivität der Abwasserproben.

Abwasserprobe	Aktivität Null Probe [kg CSB/kg oTS*d]	Aktivität [kg CSB/kg oTS*d]	Hemmung [%]
27 (Hefe)	0,8	0,53	34
27 (Hefe)	1,2	0,76	37
VHB1 (Althefe)	0,8	0	100
VHB1 (Althefe)	1,2	0	100

Um die hohen Abwasserkosten zu vermeiden, muss laut dieser Analyse die Abwasserentsorgung optimiert werden. Es bittet sich an dieser Stelle durchaus eine realisierbare Möglichkeit, anstatt der Methanol-Lösung zur Wasserstoffherzeugung und rascher Aufheizung der Biomasse, ein Teil des Abwassers zu verwenden. Zum jetzigen Zeitpunkt liegen keine Daten über die Vergasung weder von der Hefe noch von dem Abwasser des Verfahrens vor. Diese Option soll zukünftig auf Machbarkeit hin geprüft werden.

5 Empirische Modellierung der Kohlenstoffausbeute in der Ölphase

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Versuch unternommen, ein geeignetes Modell zu finden. Zur Berechnung der Parameter mittels der nichtlinearen Regression wurde die im Matlab® integrierte Funktion *nlinfit* verwendet (siehe Anhang). Dabei dienten RMSE- (*root mean square error*) und R²-Werte als Gütekriterien. Um eine gute Anpassung zu erreichen und gleichzeitig die Anzahl der benötigten Parameter in einem vernünftigen Maßstab zu halten wurde eine passende Modellgleichung (17) mit drei Parametern und sieben Variablen ausgewählt.

$$Y_{\text{Öl}}^{\text{C}}(x_1 \dots x_7) = \frac{p1 * \log(x_7 * x_4 / x_2^2) + p2 * (x_1 * x_7 / x_2 + x_2) + p3 * (x_3^3 / x_4^2 + 1 / x_5)}{\log(x_2 + x_6)} \quad (17)$$

$Y_{\text{Öl}}^{\text{C}}$:	C-Ausbeute im Öl [%]	x_1 :	Druck [bar]
x_2 :	Temperatur [°C]	x_3 :	Verweilzeit [min]
x_4 :	Wasserstoffpartialdruck [bar]	x_5 :	K ₂ CO ₃ -Zusatz [%]
x_6 :	TS [%]	x_7 :	Aufheizungsrate [°C/s]

Dargelegtes Modell ist vorläufig das beste Modell mit drei Parametern. Die Anpassung der Kohlenstoffausbeute mit einer einfachen Polynomgleichung führte zu einem deutlich schlechten Ergebnis. Bei der Berechnung der Parameter wurden die Daten der Versuche 5 und 20 nicht verwendet. Die nach der Kreuzvalidierungsverfahren berechneten Parametern für die vorliegende Modellgleichung sind folgende: (p1=-4,245, p2=0,286 und p3=-0,099). Im Ergebnis konnte eine Anpassung der Ölausbeute mit R² von 0,7 und einem RMSE-Fehler von 4,3 erreicht werden (siehe Abbildung 47).

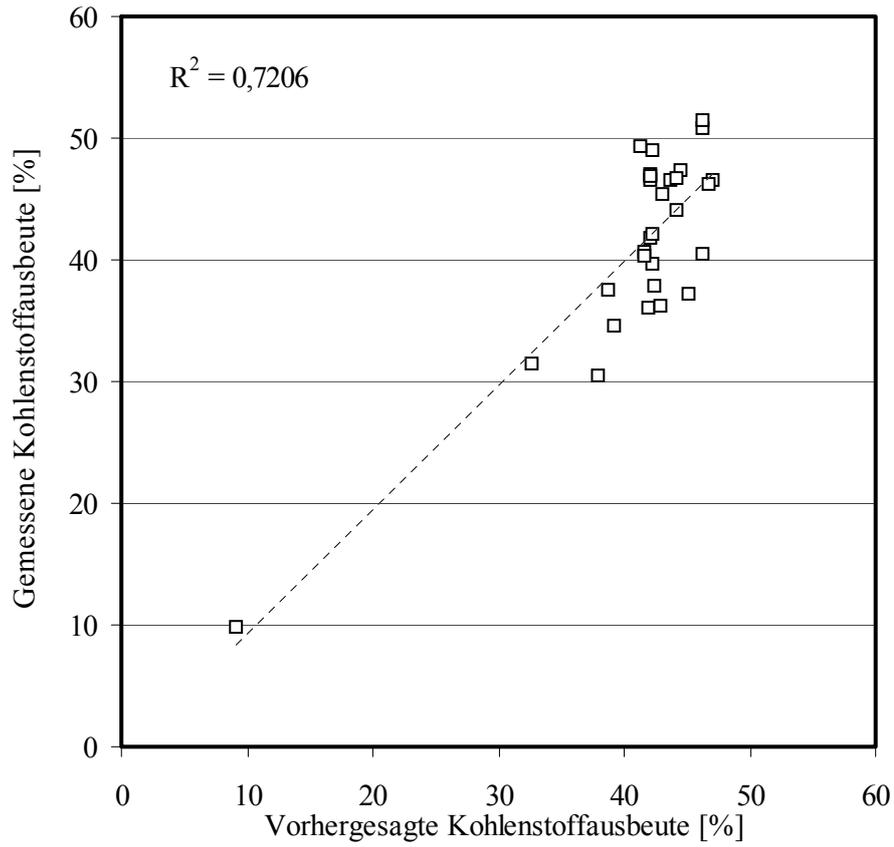


Abbildung 47: Nach der Gleichung (17) vorhergesagte Kohlenstoffausbeute im Öl aufgetragen gegen die gemessene Kohlenstoffausbeute.

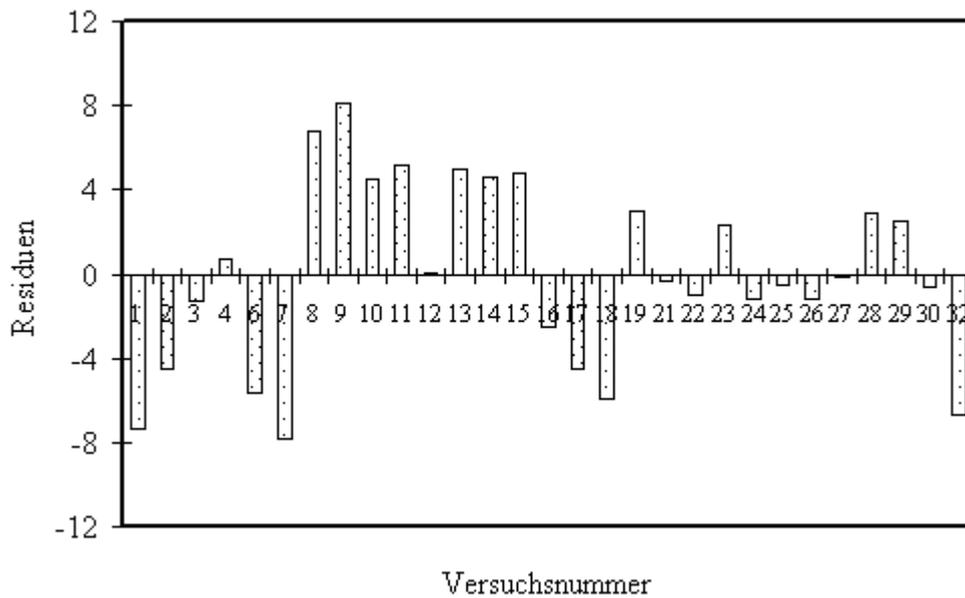


Abbildung 48: Übersicht über die Residuen der Anpassung.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergab die durchgeführte Untersuchung der Biomasseverflüssigung unter reduzierenden Bedingungen im nah-kritischen Wasser mit einer voll automatisierten Hochdruck-Laboranlage folgende Ergebnisse:

Es konnte im Rahmen eines Projektes mit der dänischen Firma Microrefinery A/S gezeigt werden, dass die hydrothermale Umwandlung von organischen Abfallstoffen in ein ölartiges Produkt durch das CatLiq[®]-Verfahren möglich ist. Bei diesem Verfahren wird ZrO_2 als heterogener und K_2CO_3 als homogener Katalysator verwendet. Eine Reaktionstemperatur von 330 °C und ein Druck von 250 bar können als optimale Bedingungen für diesen Prozess bestätigt werden. Eine leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur von 300 °C auf 350 °C hat nur einen geringen Einfluss auf die Produktqualität und Ausbeute ergeben. Das gleiche gilt auch für die Variation der Rezirkulationsrate in einem Bereich von 1:4 bis 01:10. Aus technischen Gründen konnte die Rezirkulationspumpe nur maximal bis 350 °C betrieben werden. Weiterhin zeigen die experimentellen Befunde, dass eine längere Verweilzeit im Bereich von 10 min erforderlich ist, um die Umwandlung von verwendetem Abfallschlamm zu einem ölartigen Produkt zu ermöglichen. Die hier verwendeten Abfallsorten erwiesen sich als der stärkste Einflussfaktor im Hinblick auf das Ergebnis des Verflüssigungsprozesses. Nach erster Abschätzung der erforderlichen Energiemenge ist ein Ansatz dieser Technologie in einem industriellen Maßstab gut möglich. Um die Effizienz des Verfahrens abschätzen zu können, muss der erforderliche Energieaufwand berücksichtigt werden. Die hierfür durchgeführte Kalkulation für eine Demonstrationsanlage mit einer Kapazitätmenge von 200 kg/h ergab eine positive Energiebilanz. Zusätzlich konnte am Beispiel von n-Heptadecansäure gezeigt werden, dass eine stoffliche Nutzung der erzeugten Produkte auch ohne den Ansatz von aufwendigen Trennmethode realisierbar ist.

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die Untersuchung der katalytischen Verölung von Bäckerhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) im nah-kritischen Wasser dar. Die verwendete Anlagekonfiguration zur systematischen Untersuchung des Verflüssigungsprozesses bestand aus einem Biomasseförderungssystem, einem Reaktor ausgestattet mit einem Vorheizer sowie einer Druckregelung und einem Phasenseparator. Mit Hilfe von einem zweiten kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor konnte durch Vergasung von Methanol, der Wasserstoffpartialdruck im Reaktionssystem variiert werden. Zu diesem Zweck war eine entsprechende Methanollösung von 1,5-64 % eingesetzt worden. Durch diese Anlagekonfiguration war ebenfalls eine rasche Erhitzung der eingesetzten Biomasse auf die gewählte Reaktionstemperatur gewährleistet. Die hydrothermale Konversion des

Hefeschlammes führte bei allen Experimenten zu einem Produkt bestehend aus drei unterschiedlichen Phasen: einer gasförmigen Phase, einer organischen Phasen (Biocrude oil) und einer wässrigen Phase. Die Phasentrennung erfolgte ohne einen Ansatz von organischen Lösungsmitteln.

Bei der Auswertung der Experimente zeigte sich, dass die Reaktionstemperatur ein wichtiger Parameter für die Hefeverölung darstellt. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 330 °C bis zu 450 °C resultierte in einer höheren Konzentration an Kohlenstoff in der Ölphase. Zudem konnte ein höherer Gehalt an flüchtigen organischen Komponenten in der öligen Produktphase nachgewiesen werden. Die Ölausbeute steigt anfangs mit zunehmender Temperatur und nimmt erst oberhalb 400 °C leicht ab. Die ölige Phase produziert bei einer Reaktionstemperatur von 330 °C zeigt ein Wasseranteil von bis zu 19 Gew.-%. Im Gegensatz dazu beträgt die Wasserkonzentration bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C nur etwa 3 Gew.-%. Die gemessenen Brennwerte liegen im Bereich von 29 bis 39 kJ/g. Die ölige Phase produziert bei 330 °C enthält bis zu 1,3 Gew.-% an Asche und die Ölphase produziert bei 400 °C enthält dagegen weniger als 0,1 Gew.-% an Asche. Im Vergleich enthält das überkritische Produkt mehr Schwefel und Stickstoff, aber wenig Phosphor. Die Dichte des nahkritischen Produktes liegt beim 1,02 g/cm³ und ist etwas höher als beim überkritischen Produkt (0,97-0,99 g/cm³). Die Viskosität der öligen Phasen (8080-880 mPas) verringert sich mit zunehmender Temperatur um den Faktor 10.

Weiterhin wurde der Einfluss der Verweilzeit in einem Bereich von 1 bis zu 30 min untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die kürzeren Verweilzeiten zu höheren Kohlenstoffausbeuten in der Ölphase führen. Im Gegensatz dazu erhöht sich auch der Kohlenstoffanteil in der wässrigen Phase mit zunehmender Verweilzeit.

Ferner wurde der Einfluss des homogenen Katalysators (K₂CO₃) auf die Hefeverölung untersucht. Es wurde eine leichte Abnahme des Schwefel-Kohlenstoffverhältnisses in der Ölphase mit zunehmender Kaliumkarbonat-Konzentration festgestellt. Erwähnenswert ist eine stark ausgeprägte Änderung der Viskosität (115 mPas) der öligen Phase, die in einem Versuch mit einem K₂CO₃- Zusatz von 5 Gew.-% (66 g/kg Trockensubstanz) gemessen wurde.

Weiterhin war der Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf die Kohlenstoffausbeute in der öligen Phase messbar. In Experimenten bei einer Reaktionstemperatur von 345 °C nahm die Ausbeute an Kohlenstoff in der wässrigen Phase mit der steigenden Wasserstoffkonzentration in dem Reaktor zu. In Gegensatz dazu konnte eine leichte Verringerung der Kohlenstoffausbeute in der öligen Phase beobachtet werden. Die Vergasung von Kohlenstoff aus der Hefe und seine Anreicherung in der Gasphase erhöhen sich mit der Wasserstoffkonzentration im Reaktorsystem. Der Verbrauch von Wasserstoff und damit auch eine Erhöhung der Wasserstoffmenge in der Ölphase sind gering. Dieser Befund liegt in der gleichen Größenordnung wie die Streuung der experimentellen Werte: Konzentration und

Flussgeschwindigkeit von Wasserstoff, direkte Wasserstoffmessung in der Ölphase sowie die Bewertung der Menge an erzeugtem Öl.

Um den Einfluss der Aufheizungsrate auf die Hefeverölung zu untersuchen, wurde das Durchflussverhältnis (Methanollösung / Feed) von 0,1 bis 1 variiert. Hierzu konnte die Abnahme der Viskosität von 2040 mPas bis zu 188 mPas (frisch) der erzeugten öligen Produktphasen durch die Erhöhung des Flussverhältnisses H₂O:Hefe eindeutig nachgewiesen werden. Weiterhin erhöht sich der Gehalt an flüchtigen organischen Komponenten in der öligen Produktphase um etwa 19 % im Versuch mit einem Flussverhältnis H₂O:Hefe von 1. Dies ist ein deutlicher Hinweis auch auf die Änderung der chemischen Zusammensetzung der öligen Phasen. Ein Einfluss auf die Kohlenstoffausbeute sowie auch auf die Elementarzusammensetzung der Ölphase war nicht signifikant beobachtbar. Auch ohne Einsatz von einem Hydrierkatalysator lag der C:H - Verhältnis in einigen Experimenten in der Nähe von 1:2. Während der Konversion erstandener Wasserstoff reicht vermutlich für das C:H- Verhältnis von 1:2 im Öl aus. Noch mehr Wasserstoff aus der Vergasung von Methanol hat ohne einen Katalysator nur wenig Einfluss darauf.

Der Einfluss der Rezirkulation sowie auch der Einsatz von ZrO₂ waren für die Hefeverölung nicht signifikant.

Die Charakterisierung der erzeugten öligen Produktphasen wurde überwiegend anhand der Elementaranalyse, Messung der Wasserkonzentration und Bestimmung der Brennwerte sowie der spektroskopischen Methoden durchgeführt. Die berechneten C:H:O:N Molverhältnisse der öligen Phasen liegen im Bereich von 6:11,4:0,45:0,3-6:9,5:0,38:0,4. Durch die GC-MS Analyse konnte nur ein Anteil von 6,5 % an organischen Komponenten der öligen Phase erfasst werden.

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Paulaner Brauerei GmbH wurden zwei Experimente mit Altheffe durchgeführt. Diese Ergebnisse sind insgesamt mit den Ergebnissen der Hefekonversion vergleichbar.

Anschließend wurde ein Modell mit den wichtigsten Versuchsparametern für die Produktausbeute erstellt, um damit eine Prozessoptimierung durchgeführt. Im Durchschnitt konnte mit diesem Modell die Ausbeute mit einem RMSE-Fehler von 4,3 % angepasst werden. Um den komplexen Einfluss der Versuchsparameter besser verstehen zu können, sind weitere Versuchsdaten erforderlich. Schließlich sind an dieser Stelle die Möglichkeiten der Prozessoptimierung noch nicht ausgeschöpft und können in Zukunft zum Beispiel durch den Einsatz neuartiger Katalysatoren bessere Ergebnisse liefern.

7 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Alexander Hammerschmidt
 Geboren: am 06.10.1977 in Alma-Ata (Kasachstan)
 Familienstand: ledig
 Staatsangehörigkeit: deutsch

Beruflicher Werdegang

- Dezember 2008 bis 2012 Doktorand am Campus Nord Institut für Katalysatorforschung und -
 Technologie (IKFT) im Karlsruhe, Untersuchung der
 Biomasseverflüssigung unter reduzierenden Bedingungen im nah-
 kritischen Wasser, Promotion bei Prof. Dr. B. Hitzmann, Leibniz
 Universität Hannover.
 ♦ Gesamtnote (- sehr gut -)
- Oktober 2001 bis Studium an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität zu Hannover
 September 2008 im Studiengang Chemie
 ♦ Abschluss: Diplom-Chemiker, Gesamtnote (- gut -)
- April 2008 Diplomarbeit bei Prof. Dr. B. Hitzmann, Leibniz Universität
 Hannover mit dem Thema: „Auswertung von Fluoreszenzspektren
 der Sauerteigherstellung“
 ♦ Note (- gut -)
- September 1997 bis Berufsbildende Schule 11 Der Landeshauptstadt Hannover
 Juni 2001 Fachgymnasium Wirtschaft
 ♦ Abschluss: Abitur (- befriedigend -)
- Mai 1996 bis Intensivsprachkurs in Deutsch als Fremdsprache bei DG-
 Dezember 1996 Bildungswerk Niedersachsen e.V.
 ♦ Die Antragstellung auf die Förderung durch die Otto Benecke
 Stiftung e. V. erfolgte am 10. Juli 1995
- August 1994 bis Deutsch für Aussiedler bei der Kronsbergschule Hannover
 Juni 1995
- September 1984 bis Besuch der Mittelschule in Kasachstan
 Juni 1994
 ♦ Abschluss: Abitur (- gut -)

8 Publikationsliste

Wissenschaftliche Beiträge

Publikationen:

- 1 Hammerschmidt A., Boukis N., Hauer E., Galla U., Dinjus E., Hitzmann B., Larsen T., Nygaard S., D., (2011), Catalytic conversion of waste biomass by hydrothermal treatment, *Fuel*, 90, 555-562.
- 2 Hammerschmidt A., Boukis N., Galla U., Dinjus E., Hitzmann B., (2011), Conversion of Yeast by Hydrothermal Treatment under Reducing Conditions, *Fuel*, 90, 3424-3432.

Wissenschaftliche Vorträge:

- 1 Hammerschmidt A., Boukis N. Erzeugung von ölartigen Substanzen aus Abfallbiomassen im nahkritischen Wasser. Colloquium „Sustainable BioEconomy“, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Dezember 2010.

Posterbeiträge/Publikationen:

- 1 Boukis N., Hammerschmidt A., Hauer E., Galla U., ITC-CPV, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Germany; Hitzmann B., ITC, Leibniz Universität Hannover, Germany, Larsen T., GRUNDFOS MicroRefinery A/S, Poul Due Jensens Vej 7, DK-8850 Bjerringbro, Danmark. Production of liquid biofuels by MicroRefinery hydrothermal treatment. 17th European Biomass Conference and Exhibition. From research to Industry and Markets, 29 June- 3 July 2009, CCH Hamburg, Germany, 1967-1969.
- 2 Hammerschmidt A., Boukis N., Galla U., Dinjus E., Hitzmann* B., IKFT, KIT, D-76021 Karlsruhe; and *PAG, D-70599 Universität Hohenheim, Germany. Catalytic Conversion of Yeast by Hydrothermal Treatment under Reducing Conditions. 19th European Biomass Conference and Exhibition, ICC Berlin, Germany, June 6, 2011.

9 Literatur

- Akhtar J., Amin N. A. S., (2011), A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1615-1624.
- Akhtar J., Kuang S. K., Amin N. A. S., (2009), Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water, *Renewable Energy*, 1-8.
- Akiya N., Savage P. E., (1998), Role of Water in Formic Acid Decomposition, *American Institute of Chemical Engineers J.*, 44, 2, 405-415.
- Antal M. J., Jr., Brittain A., DeAlmeida C., Ramayya S., and Roy J. C., (1987), Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water: Supercritical Fluids, *American Chemical Society*, 7, 329, 77-86.
- Antal M. J., Mok Jr. W. S. L., and Richards G. N., (1990), Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose, *Carbohydrate Research*, 199, 1, 91-109.
- Anton F., Lindemann C., Hitzmann B., Reardon K. F., Scheper T., (2010), Fluorescence Techniques for Bioprocess Monitoring, *Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology*, 1-22.
- ASME Steam Tables (1992), The American Society of Mechanical Engineers, 6th Edition, New York, USA.
- Atkins P. W., (1996), *Physikalische Chemie*, 2-te Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Audry F., Hoggan P. E., Saussey J., Lavalley J. C., Lauron-Pernot H., Le Govic A. M., (1997), Infrared Study and Quantum Calculations of the Conversion of Methylbutynol into Hydroxymethylbutanone on Zirconia, *Journal of Catalysis*, 68, 2, 471-481.
- Balat M., (2008), Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 3: Reactions of Liquefaction, *Energy Sources, Part A*, 30, 649-659.
- Baumann W., Herberg-Liedtke B., (1995), *Chemikalien in der Metallbearbeitung: Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer.
- Bell J. L. S., Palmer D. A., Barnes H. L., Drummond S. E., (1994), Thermal decomposition of acetate: III. Catalysis by mineral surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 58, 19, 4155-4177.
- Bensitel M., Moraver V., Lamotte J., Saur O., Lavalley J. C., (1987), Infrared study of alcohols adsorption on zirconium oxide: reactivity of alkoxy species towards CO₂, *Spectrochimica Acta*, 43, 12, 1487-1491.
- Berche B., Henkel M., Kenna R. (2009), Critical phenomena: 150 Years since Cagniard de la tour *Journal of physical studies*, 13, 3, 3001.
- Berends R. H., Zeevalkink J. A., Goudriaan F., Naber J., (2004), 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, I Vol., 535.
- Bernhard M., (2011), www.mb-oekoprojekt.de/bioethanol.html, Stand 18.07. 2011.
- Bhaskar T., Sera A., Muto A., Sakata Y., (2008), Hydrothermal upgrading of wood biomass: Influence of the addition of K₂CO₃ and cellulose/lignin ratio, *Fuel* 28, 2236-2242.
- BioKing, (2011), Biodiesel – Herstellung mit einer oder mehrerer BK-12000 Anlagen www.biodieseltec.de/de/download/Prozesszeit-12000.pdf, Stand 18.07. 2011.
- BMELV (2007), Wissenschaftlicher Beirat Agrarpolitik beim Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Nutzung von Biomasse zur Energiegewinnung – Empfehlungen an die Politik, http://www.wzw.tum.de/wdl/forschung/gutachten/Gutachten_Bioenergie_gesamt.pdf, Stand 2011.
- Bobleter O., Pape G., (1968), Der hydrothermale Abbau von Glucose, *Monatshefte für Chemie*, 99, 1560-1567.

- Bonn G., Rinderer M. and Bobleter O., (1985), Hydrothermal degradation and kinetic studies of 1,3-dihydroxy-2-propanone and 2,3-dihydroxypropanal, *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 4, 67-77.
- Boukis N., (1997), Reaktor zur Durchführung von überkritischen Reaktionen Gebrauchsmuster 29719196,9.
- Boukis N., (2003^b), Patent No. 101 35-431 DPMA.
- Boukis N., Diem V., Dinjus E., Franz G., Schmieder H., (2002), Reforming of Methanol at Supercritical Water Conditions. First Experimental Results. AIDIC Conference Series Editoriale Elsevier, Milano, Italy, 5, 65.
- Boukis N., Diem V., Habicht W., Dinjus E., (2003^a), Methanol Reforming in Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 728-735.
- Boukis N., Galla U., Henningsen T., Dinjus E., Larsen T., Andersen K., (2004), VDI Jahrestagung Karlsruhe.
- Boukis N., Galla U., Müller H., Dinjus E., (2007), Biomass gasification in supercritical Water, Experimental progress achieved with the VERENA pilot plant, in: 15th European Conference & Exhibition, 1013.
- Boukis N., Kritzer P., Dinjus E., (2000^a), Review of the corrosion of nickel base alloys and stainless steels in strongly oxidizing pressurized high-temperature solutions at sub- and supercritical temperatures, *Corrosion* 56, 1093.
- Boukis N., Schmieder H., Abeln J., Dinjus E., Kruse A., Kluth M., Petrich G., Sadri E. and Schacht M., (2000^b), Hydrothermal Gasification of Biomass and Organic Wastes *J. Supercrit. Fluids* 17, 145-153.
- Brauer S., Vogel A., Müller-Langer F. (2007), Kosten und Ökobilanzen von Biokraftstoffen, Institut für Energetik und Umwelt, Leipzig, http://www.unendlich-viel-energie.de/uploads/media/BioKS_lang110308.pdf, Stand 2011.
- Brennan L., Owende P., (2010), Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 557-577.
- Bröll D., Kaul C., Krämer A., Krammer P., Richter T., Jung M., Vogel H., Zehner P. (1999), *Chemie in überkritischem Wasser*, *Angewandte Chemie* 111, 3180-3196.
- Byrappa K., Adschiri T., (2007), Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53, 117-166.
- Cabiac A., Chambon F., Rataboul F., Pinel C., Guillon E., Essayem N., (2011^a), Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Bronsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid, *Applied Catalysis B: Environmental*, 105, 171-181.
- Cabiac A., Guillon E., Chambon F., Pinel C., Rataboul F., Essayem N., (2011^b), Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformations, *Applied Catalysis A: General*, In press.
- Cagniard de la Tour (1822), Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, *Annales de chimie et de physique*, XXI, S. 127, 178, XXII, S. 410.
- Carlsson M., Habenicht C., Kam L. C., Antal M. J., Bian, N., Cunningham R. J., (1994), Study of the Sequential Conversion of Citric to Itaconic to Methacrylic Acid in Near-Critical and Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 8, 1989-1996.
- Carniti P., Gervasini A., Marzo M., (2011), Absence of expected side-reactions in the dehydration reaction of fructose to HMF in water over niobic acid catalyst, *Catalysis Communications*, 12, 1122-1126.
- Channiwala S. A., Parikh P. P., (2002), A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels, *Fuel*, 81, 1051-63.

- Demirbas A., Özdemir T., Sahin B., Güllü D., (2000), Upgrading of Biomass Materials as Energy Sources: Liquefaction of Mosses From Turkey, *Energy Sources*, 22, 403-408.
- Döhmel K. (2006), Vortrag Biokraftstoffe zweiter Generation- eine nachhaltige Kraftstoff-Option für die Zukunft, Deutsche Shell Holding GmbH, Hamburg. <http://www.zukunftsennergien.de/hp2/downloads/vortraege/Doehmel-vortrag.pdf>, Stand 2011.
- Duana P., Daib L., Savage P. E., (2010), Kinetics and mechanism of N-substituted amide hydrolysis in high-temperature water, *J. of Supercritical Fluids*, 51, 362-368.
- Duman, G., Okutucu C., Ucar S., Stahl R., Yanik J., (2010), The slow and fast pyrolysis of cherry seed, *Bioresource Technologie*, 1869-1878.
- EIA, Total Energy Supply, <http://www.eia.gov/oiaf/aeo/tablebrowser/>, Stand 2011.
- Elliott D. C., (2007), Historical Developments in Hydro-processing Bio-oils, *Energy & Fuels*, 21, 1792-1815.
- Elliott D. C., Brown R. C., (2011^a), Thermochemical Processing of Biomass Conversion into Fuels, Chemicals and Power, *Hydrothermal Processing*. Wiley-Blackwell, Oxford, United Kingdom.
- Elliott D. C., Hart T. R., (2009), Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil, *Energy & Fuels*, 23, 631-637.
- Elliott D. C., Jones S. B., Holladay J. E., Valkenburg C., Stevens D. J., Walton C. W., Kinchin C., Czernik S., Production of Biller P, Ross A.B., (2011^b), Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content, *Bioresource Technology*, 10, 215-225.
- Elliott D. C.; Sealock L. J. Jr., (1983), Aqueous Catalyst Systems for the Water-Gas Shift Reaction. 2. Comparative Catalyst Studies, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 22, 431-435.
- Emig G., Klemm E., (1995), *Technische Chemie - Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, 5 Auflage, Springer, Berlin-Heidelberg-New York.
- Escobar G., Patino P., Acevedo S., Escobar O., Ranaudo M. A., Pereira J. C., (2001), Interfacial properties of the products of ozonolysis of hamaca crude oil, *Petroleum science and technology*, 19, 107-18 (1&2).
- Florin L., Tsokoglou A., Happe T., (2001), A novel type of iron hydrogenase in the green alga *Scenedesmus obliquus* is linked to the photosynthetic electron transport chain, *Journal of Biological Chemistry*, 276, 6125-6132.
- FNR (2006), Biokraftstoff-Potenzial in Deutschland, <http://www.nachwachsenerohstoffe.de>, Stand 2011.
- Franck E. U. (1974), Polar and ionic fluids at high pressures and temperatures. *Pure Appl. Chem.* 38, 4, 449-68.
- FZK, (2011), Wasserstoff- und Methanherzeugung aus nasser Biomasse, <http://www.ikft.kit.edu/downloads/boukis-flyer-verena.pdf>, Stand 01.10. 2011.
- Gaffron H., (1939), The reduction of carbon dioxide with molecular hydrogen in green algae. *Nature (London, United Kingdom)*, 143, 204-205.
- Gaffron H., Rubin J., (1941), Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae. *Journal of General Physiology*, 26, 219-240.
- Girisuta B., Janssen L. P. B. M. and Heeres H. J., (2006), A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid, *Green Chemistry*, 8, 701-709.
- Gökhan Ç., Selim K., (2008), Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA, *Fuelprocessing Technologie*, 89, 118-122.
- Goudriaan F., Calis H. P., Everwijn T. S., Gerrtsen A. W., Van den Bleek C. M., Van Dongen F. G., (1994), Mass transfer characteristics of parallel passage reactors, *Chemical*

- engineering science, 27, 4289-4297.
- Goudriaan F., Peferoen D., (1990), Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process, Chemical engineering science, 45, 2729-2734.
- Goudriaan F., Van de Beld B., Boerefijn F. R., Bos G. M., Nabera J. E., Van der Wal S., Zeevalkink J. A., (2000), Thermal efficiency of the HTU® Process for Biomass Liquefaction. Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Tyrol, Austria, www.senternovem.nl/mmfiles/28269_tcm24-279914 .pdf, 1312-1325, Stand 2011
- GreenGear, (2011), <http://www.greengear.de/biokraftstoffe-vom-feld-in-den-tank/>, Stand 07.09. 2011.
- Hammerschmidt A., Boukis N., Galla U., Dinjus E., Hitzmann B., (2011^b), Conversion of Yeast by Hydrothermal Treatment under Reducing Conditions, Fuel, 90, 3424-3432.
- Hammerschmidt A., Boukis N., Hauer E., Galla U., Dinjus E., Hitzmann B., Larsen T., Nygaard S., D., (2011^a), Catalytic conversion of waste biomass by hydrothermal treatment, Fuel, 90, 555-562.
- Hankamer B., Lehr F., Rupprecht J., Jan H. Mussnug, Posten C., Kruse O., (2007), Photosynthetic biomass and H₂ production by green algae: from bioengineering to bioreactor scale-up, Physiologia Plantarum, 131, 10-21.
- Hensen E. J. M., (2000), Hydrodesulfurization Catalysis and Mechanism of Supported Transition Metal Sulfides, <http://alexandria.tue.nl/extra2/200000973.pdf>, Stand 13.06. 2010.
- Herzberg G. (1950), Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York.
- Hodge J.E., (1953), Chemistry of browning reactions in models systems, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1, 928-943.
- Holleman A. F., Wiberg E. (1995), Lehrbuch der anorganischen Chemie. 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin - New York.
- Horvat J., Klaić B., Metelko B, Sunjic V., (1986), Mechanism of Levulinic Acid Formation in Acid Catalysed Hydrolysis of 2-Hydroxymethylfuran and 5-Hydroxymethyl-furan-2-carbaldehyd, Croatica Chemica Acta, 59, 2, 429-438.
- Huffman G. P. (2011), Incorporation of catalytic dehydrogenation into Fischer - Tropsch synthesis of liquid fuels from coal to minimize carbon dioxide emissions, Fuel 90, 2671 - 2676.
- IAV, (2011), http://www.iav.com/de/index.php?we_objectID=17501&pid=227, Stand 07.09. 2011.
- Image Göttingen, <https://lp.uni-goettingen.de/get/image/5155>, Stand 2011.
- Imai E., Honda H., Hatori K., Brack A. and Matsuno K., (1999), Elongation of Oligopeptides in a Simulated Submarine Hydrothermal System, Science, 283, 831-833.
- Islam M.N. Kaneko T. and Kobayashi K., (2003), Reaction of Amino Acids in a Supercritical Water-Flow Reactor Simulating Submarine Hydrothermal System, Bulletin of the Chemical Society Japan, 6, 1171-1178.
- Iversen S. B., Larsen T., Lüthje V., Felsvang K., Nielsen, P. R., Galla U., Boukis N., (2005), 14th European Conference on Biomass for Energy, Industrie and Climate protection, Palais des Congrès, Paris, France, Proceedings, 450.
- Kabyemela B. M., Adschiri T., Malaluan R. M., and Arai K., (1997), Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Sub- and Supercritical Water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 36, 2025-2030.
- Kabyemela B. M., Adschiri T., Malaluan R. M., and Arai K., (1999), Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics, 38, 2888-2895.
- Kaltschmitt M., Hartmann H., (2001), Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren, 1 Auflage, Springer, Berlin.

- Kamio E., Sato H., Takahashi S., Noda H., Fukuhara C., Okamura T., (2008), Liquefaction kinetics of cellulose treated by hot compressed water under variable temperature conditions, *Journal of Materials Science*, 43, 2179-2188.
- Karagöz S., Bhaskar T., Muto A., Sakata Y., (2005), Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment, *Fuel*, 84, 875-884.
- Karagöz S., Bhaskar T., Muto A., Sakata Y., (2006), Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K_2CO_3 concentration and biomass/water ratio on products distribution, *Bioresource Technology*, 97, 90-98.
- Karagoz S., Bhaskar T., Muto A., Sakata Y., Azhar Uddin Md., (2004), Low-temperature hydrothermal treatment of biomass: effect of reaction parameters on products and boiling point distributions, *Energy Fuels*, 18, 234-241.
- Kharlanov A. N., Lunin V. V., (2008), Physical-chemical properties of nanocrystalline heterogeneous catalyst: $In_2O_3-ZrO_2$ (3 -10 mol.% In_2O_3), Synthesized in supercritical water, *Supercritical Fluids: Theory and Praxis*, 3, 2, 82-91, Russisch.
- Klingler D., Berg J., and Vogel H., (2007), Hydrothermal reactions of alanine and glycine in sub- and supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, 43, 112-119.
- Klingler D., Vogel H., (2010), Influence of process parameters on the hydrothermal decomposition and oxidation of glucose in sub- and supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, 55, 259-270.
- Kok M., V., Hughes R., Price D., (1996), High pressure TGA analysis of crude oils, *Thermochimica Acta*, 287, 91-99.
- Kritzer P., (1998), Die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen, *Wissenschaftliche Berichte, Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe*.
- Kritzer P., (2004), Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, *J. of Supercritical Fluids* 29, 1-29.
- Kruse A., Bernolle P., Dahmen N., Dinjus E., Maniam P., (2010), Hydrothermal gasification of biomass: consecutive reactions to long-living intermediates, *Energy & Environmental Science*, 3, 136-143.
- Kruse A., Dinjus E., (2003^a), Wasserstoff aus Methan und überkritischem Wasser, *Angewandte Chemie*, 115, 8, 937-939.
- Kruse A., Maniam P., Spieler F., (2007), Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 2. Model Compounds, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 87-96.
- Kruse A., Meier D., Rimbrecht P., Schacht M., (2000), Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 39, 4842-4848.
- Kruse A., Sinag A., Schwarzkopf V., (2003^b), Key Compounds of the Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K_2CO_3 . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 3516-3521.
- Kruse O., Rupprecht J., Bader K. P., Thomas-Hall S., (2005), Improved photobiological H_2 production in engineered green algal cells, *Journal of Biological Chemistry*, 280, 34170-34177.
- Krylov O. V., (2004), *Heterogeneous Catalysis*, M. PTC, Akademkniga, Moskau, Russisch.
- Kumar S., Gupta R. B., (2008), Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose in Subcritical and Supercritical Water in a Continuous Flow Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 9321-9329.
- Kumar S., Gupta R. B., (2009), Biocrude production from switchgrass using subcritical water, *Energy and Fuels*, 23, 10, 5151-5159.
- Kupiainen L., Ahola J. and Tanskanen J., (2011), Kinetics of glucose decomposition in formic

- acid, Chemical Engineering Research and Design, 1-37, In press.
- Lamoolphak W., Goto M., Sasaki M., Suphantharika M., Muangnapoh C., Prommuag C., Shotipruk A., (2006), Hydrothermal decomposition of yeast cells for production of proteins and amino acids, Journal of Hazardous Materials, 1643-1648.
- Leible L., (2009), Biomass to –Liquid: Hoffnungsträger für eine Umweltfreundliche mobile Zukunft, DVGW, energie | wasser-praxis, 4, 17-19.
- Li J. and Brill T. B., (2003), Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 25: Kinetics of the Decarboxylation of Protein Amino Acids and the Effect of Side Chains on Hydrothermal Stability, Journal of Physical Chemistry A, 107, 5987-5992.
- Lindemann C., (1998), Anwendung der 2D-Fluoreszenzspektroskopie zur Bioprozessbeobachtung, Doktorarbeit, Leibniz Universität Hannover.
- Marshall W. L., Frank E. U., (1981), Ion Product of Water Substance, Journal of Physical Chemical Reference Data 10, 295-304.
- Minowa T., Kondo T., Sudirjo S. T., (1998), Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues, Biomass and Bioenergy, 14, 517-524.
- Minowa T., Murakami M., Dote Y., Ogi T., Yokoyama S., (1995), Oil production from garbage by thermochemical liquefaction, Biomass and Bioenergy, 2, 117-120.
- Minowa T., Yokoyama S., Kishimoto M., Okakurat National T., (1995^a), Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction, Fuel, 74, 1735-1738.
- Mok W. S. L., Antal M. J., (1989), Formation of Acrylic Acid from Lactic Acid in Supercritical Water, Journal of Organic Chemistry, 54, 4596-4602.
- Mursito A. T., Hirajima T., Sasaki K., (2010), Upgrading and dewatering of raw tropical peat by hydrothermal treatment, Fuel, 89, 635-641.
- Naber J. E., Goudriaan F., Van der Wal S., Zeevalkink J. A., Van de Beld B., (1999), Presented at the 4th Biomass Conference of the Americas. The HTU process for the biomass liquefaction: R&D Strategy and Potential Business Development, www.senternovem.nl/mmfiles/28271_tcm24-279915.pdf, Stand 2011.
- Naber J. E., Goudriaan F., Zeevalkink J. A., (2002), 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, Netherlands, I Vol., 537.
- Naber J. E., Goudriaan F., Zeevalkink J. A., Berends R. H., (2004), 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, II Vol., 1894.
- Navarro R., M., Pena M., A., Fierro J., L., G., (2007), Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass, Chemical Reviews, 107, 3952-3991.
- Nielsen N. E., Jensen U., (2008), Annual Report, SCF Technologies, www.scf-technologies.com/file.asp?id=419, Stand 2011.
- Ogihara Y., Richard L., Smith J. r., Inomata H., Arai K., (2008), Reaction of cellulose–starch gel mixtures in water at high-temperatures and pressures for developing continuous batch microreactor systems, Bioresource Technology, 99, 4338-4345.
- Pabst K., Lüft M., Schaub G. und Velji A., (2007), Bericht, erstellt im Auftrag der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Neuartige Kraftstoffe und zukünftige Abgasemissionen bei Kraftfahrzeugen – eine Übersicht, Universität Karlsruhe, http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/23231/neuartige_kraftstoffe.pdf?command=downloadContent&filename=neuartige_kraftstoffe.pdf, Stand 2011.
- Peterson A. A., Russell P. Lachance, and Tester J. W., (2010), Kinetic Evidence of the Maillard Reaction in Hydrothermal Biomass Processing: Glucose-Glycine Interactions in High-Temperature, High-Pressure Water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 2107-2117.
- Peterson A. A., Vogel F., Lachance R. P., Fröling M., Antal M. J., Tester J. W., (2008), Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and

- supercritical water technologies, *Energy & Environmental Science*, 1, 32-65.
- Qian Y., Zuo C., Tan J., He J., (2007), Structural analysis of bio-oils from sub- and supercritical water liquefaction of woody biomass, *Energy*, 23, 196-202.
- Qu Y., Wei X., Zhong C., (2003), Experimental study on the direct liquefaction of *Cunninghamia lanceolata* in water. *Energy*, 28, 597-606.
- Reschetilowski W., (2007), Hydorraffinationskatalysatoren in der Erdölverarbeitung - Stand und Perspektiven, *Chemie Ingenieur Technik*, 79, 729-740.
- Roberts V. M., (2008), Dissertation, Homogeneous and heterogeneous catalyzed hydrolysis of lignin, TU, München.
- Rogalinski T. Herrmann S., and Brunner G., (2005), Production of amino acids from bovine serum albumin by continuous sub-criticalwater hydrolysis, *J. Supercrit. Fluids*, 36, 49-58.
- Römpp, (2011), Stichwort: Schaummittel, <http://www.roempp.com/prod/>, Online, Stand 18.07. 2011.
- Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., and Arai K., (2000), Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2883-2890.
- Sato N., Quitain A. T., Kang K., Daimon H., and Fujie K., (2004), Reaction Kinetics of Amino Acid Decomposition in High-Temperature and High-Pressure Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 3217-3222.
- Savage P. E., (1999), Organic Chemical Reactions in Supercritical Water, *Chemical Reviews*, 99, 603-621.
- Sazepina G.N., (1974), "Eigenschaften und Struktur des Wassers", Verlag Universität Moskau, Russisch.
- Schäfer F., Richard van Basshuysen, (2006-2011), Biokraftstoff, REIMEDIA GmbH <http://www.motorlexikon.de/?I=9402&R=N>, Stand 2011.
- Schütte A., (2007), Biocrudeoil, *Gülzower Fachgespräche*, Band 28, Gülzow, www.fnr.de, Stand 2011.
- Shuping Z., Yulong W., Mingde Y., Kaleem I., Chun L., Tong J., (2010), Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake, *Energy*, 35, 5406-5411.
- Siddharth J., Sharma M., P., (2011), Thermal stability of biodiesel and its blends: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 438-448.
- Sinag A., Gülbay S., Uskan B., Canel M., (2010), Biomass decomposition in near critical water, *Energy Conversion and Management*, 51, 612-620.
- Smith F.G., (1954), Review of physical and chemical properties of critical fluids: Experimental researches in the field of petrography and mineralization, M. IL, 1954, 459-489, (Смит Ф.Г. Обзор физико-химических свойств надкритических флюидов: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М. ИЛ, 1954, 459-489).
- Specks R., (1983), Entwicklungsstand der neuen Technologien der Kohlenvergasung und Kohlenverflüssigung. *Glückauf* 119, 23, 1147-1159.
- Tanabea K., Yamaguchi T., (1994), Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides, *Catalysis Today*, 20, 2, 185-197.
- Tester J. W., Holgate H.R. Armellini F. J., et al, (1993), Supercritical Water Oxidation Technology, ACS Symposium Series, Chapter 3, 35-76.
- Tijmensen M. J. A., Faaij A. P. C., Hamelinck C. N., van Hardeveld M. R. M., (2002), Exploration of the Possibilities for Production of Fischer-Tropsch-Liquids and Power via Biomass Gasification, *Biomass & Bioenergy* 23, 129-152.
- Toledo R., T., (2004), Verfahrenstechnische Grundlagen der Lebensmittelproduktion (Process engineering fundamentals of food production), Behr's Verlag, Germany, 55.

- Toor S. S., (2010), Dissertation, Modelling and Optimization of CatLiq® Liquid Biofuel Process Department of Energy Technology, Aalborg University.
- Toor S. S., Rosendahl L., Nielsen M. P., Rudolf A., (2008^a), Structural analysis of CatLiq® bio-oil produced by catalytic liquid conversion of biomass, http://vbn.aau.dk/fbspretrieve/16301288/Structural_analysis_of_Catliq_bio-oil_produced_by_catalytic_liquid_conversion_of_biomass.pdf, Stand 2011.
- Toor S. S., Rosendahl L., Rudolf A., (2011), Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies, *Energy*, 36, 2328-2342.
- Toor S. S., Rosendahl L., Nielsen M. P., Rudolf A., (2008^b), Structural analysis of CatLiq® bio-oil produced by catalytic liquid conversion of biomass, Available from: <http://vbn.aau.dk/en/publications/structural-analysis-of-catliq-biooil-produced-by-catalytic-liquid-conversion-of-biomass%28c7178840-c6a3-11dd-a016-000ea68e967b%29.html>, Stand 18.07. 2011.
- Valyashko V. M., (1977), Studies of water-salt systems at elevated temperatures and pressures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81, 388-396.
- Vattenfall and Aalborg University Partner with SCF Technologies on Near Supercritical Bio-oil Process, www.greencarcongress.com/2009/09/catliq-20090905.html, Stand 2009.
- Veriansyah B., Kim J. D., (2007), Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review, *Journal of Environmental Sciences* 19, 513-522.
- Walter J., (1983), Das Gesetz von Maxwell-Clausius in der phänomenologischen Thermodynamik, *Lecture Notes in Mathematics. Volume 1032/1983*, 509-521.
- Watanabe M., Bayer F., Kruse A., (2006^a), Oil formation from glucose with formic acid and cobalt catalyst in hot-compressed water. *Carbohydrate Research*, 341, 2891-2900.
- Watanabe M., Iida T. and Inomata H., (2006^b), Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water, *Energy Conversion and Management*, 47, 3344-3350.
- Watanabe M., Inomata H., Arai K., (2002), Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water, *Biomass and Bioenergy*, 22, 405-410.
- Watanabe M., Inomata H., Osada M., Sato T., Adschiri T., Arai K., (2003), Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water, *Fuel* 82, 5, 545-52.
- Weingärtner H., Franck E. U., (2005), Überkritisches Wasser als Lösungsmittel, *Angewandte Chemie* 117, 2730-2752.
- Xian Z., Chao Z., Liang Z. and Hongbin C., (2008), Amino Acids Production from Fish Proteins Hydrolysis in Subcritical Water, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16, 456-460.
- Yin S., Dolan R., Harris M., Tan Z., (2010), Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil, *Bioresource Technology*, 101, 3657-3664.
- Yu J., Savage P. E., (1998), Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 2-10.
- Zalepugin D.Yu., Tilkunova, N. A., Chernyshova I. V., Polyakov V. S., (2006), Development of technologies based on supercritical fluids, *Supercritical fluids: theory and practice*, 1, 1, 27-50.
- Zhang Y., Ren Y., and Zhang Y., (2009), New Research Developments on Acrylamide: Analytical Chemistry, Formation Mechanism, and Mitigation Recipes, *Chemical reviews*, 109, 4375-4397.
- Zhong C., Wei X., (2004), A comparative experimental study on the liquefaction of wood, *Energy*, 29, 1731-1741.

10 Anhang

10.1 Verwendete Formeln

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^k n_i M_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (18)$$

M_n : Zahlenmittel der Molmasse [g/mol] n_i : Anzahl der Moleküle mit M_i
 M_i : Molmasse i [g/mol] k : Anzahl der Fraktionen i

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^k w_i M_i}{\sum_{i=1}^k w_i} = \sum_{i=1}^k w_i M_i \quad (19)$$

M_w : Massenmittel der Molmasse [g/mol] w_i : Massenanteil i
 M_i : Molmasse i [g/mol] k : Anzahl der Fraktionen i

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^k w_i M_i^3}{\sum_{i=1}^k w_i M_i^2} \quad (20)$$

M_z : Zentrifugemittel der Molmasse [g/mol] w_i : Massenanteil i
 M_i : Molmasse i [g/mol] k : Anzahl aller Fraktionen i

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 = D - 1 \quad (21)$$

U : Uneinheitlichkeit M_w : Massenmittel der Molmasse [g/mol]
 M_n : Zahlenmittel der Molmasse [g/mol] D : Dispersität

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - k}} \quad (22)$$

$RMSE$: root mean square error y_i : gemessene Ausbeute
 y : vorhergesagte Ausbeute n : Anzahl der GC-MS-Spektren
 k : Anzahl der Parameter

10.2 Spektren

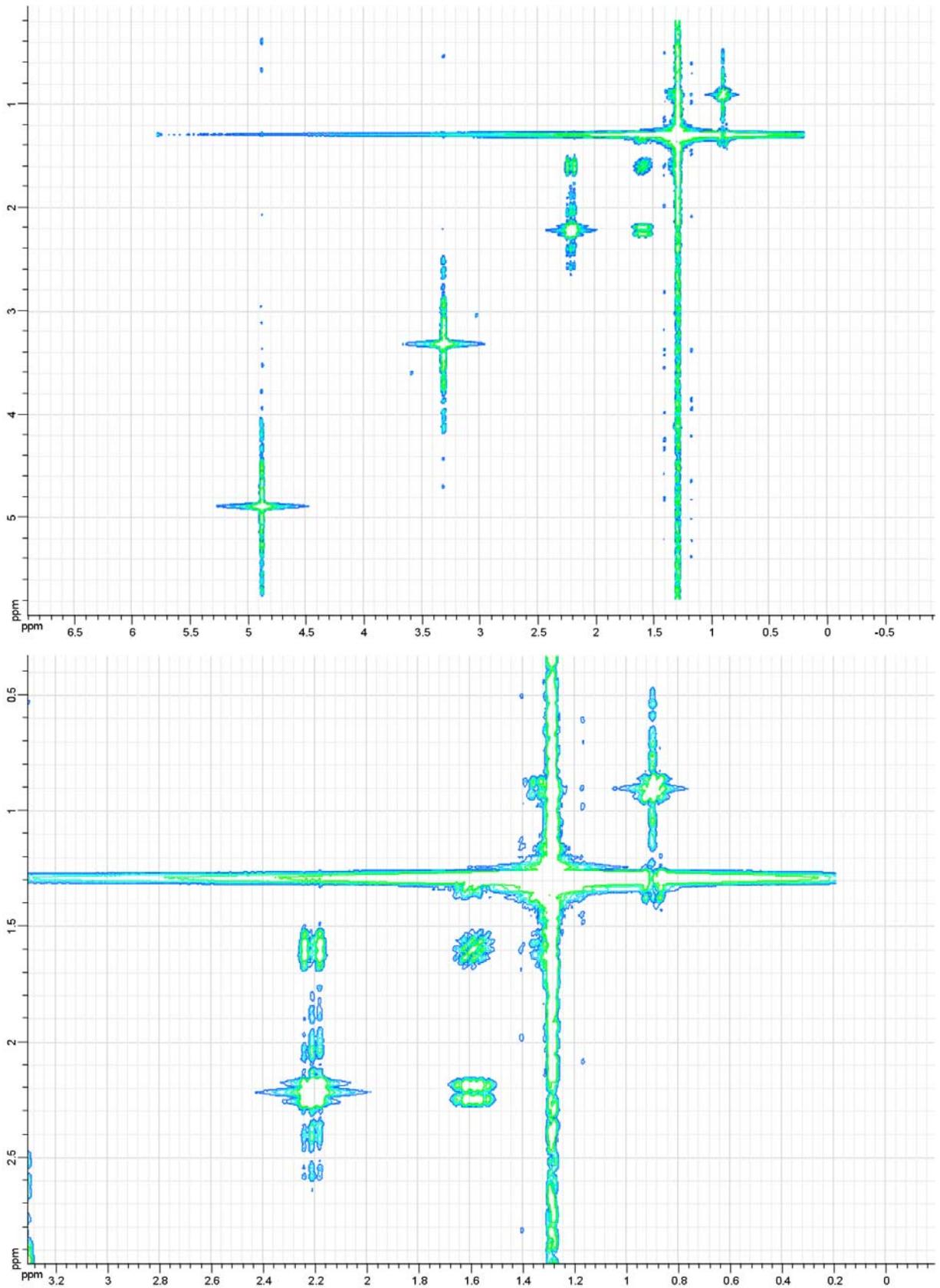


Abbildung 49: HH-COSY von Margarinsäure.

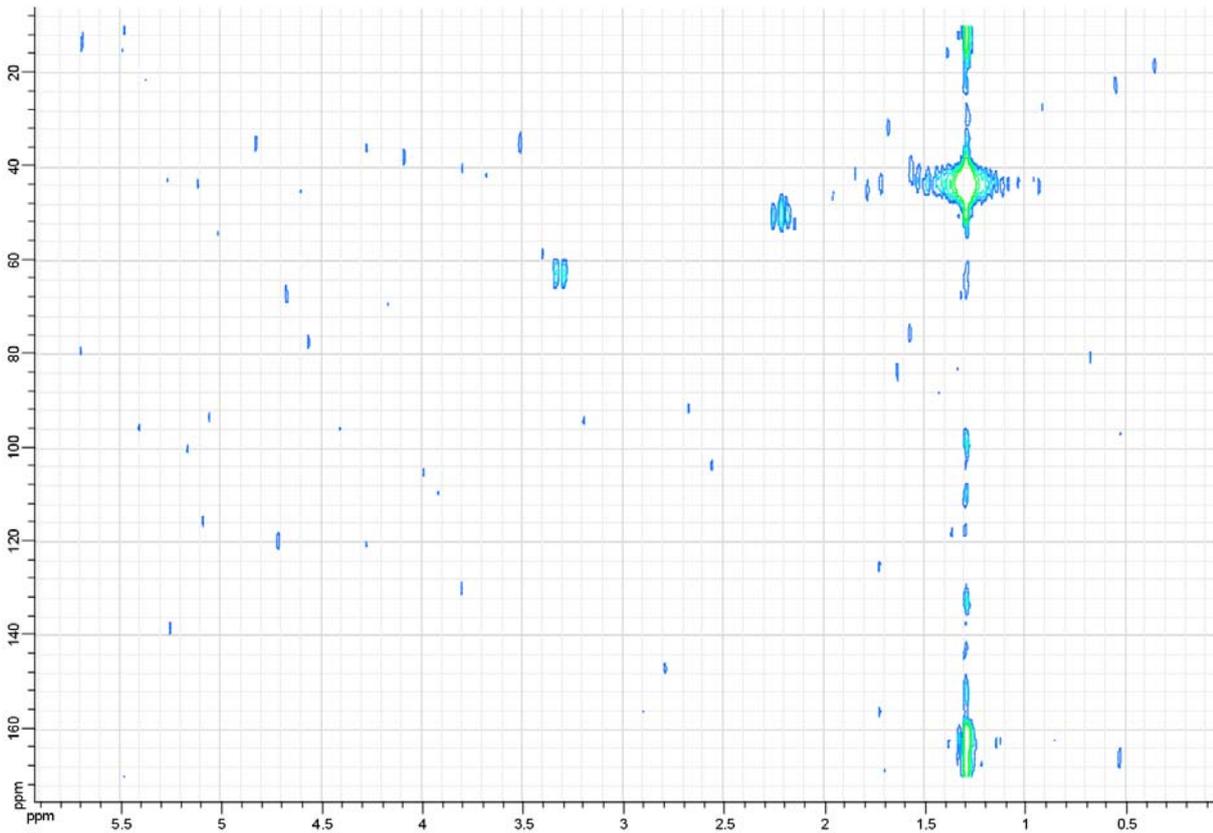


Abbildung 50: CH-COSY von Margarinsäure.

10.3 $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungsergebnisse der Ölproben von einigen Heferversuchen

Tabelle 44: Auflistung der chemischen Verschiebungen der Ölproben ($^1\text{H-NMR}$).

δ [ppm]	Ausgewählte Versuche				
	3	7	11	21	22
0-4	151,95	211,59	61,80	73,34	86,59
0-3	139,38	200,13	55,80		
1,8-3		97,10			
3-4	12,57	11,46	6,02		
4,2-5,6	15,03	26,65	34,27	21,57	
6-8	16,27	31,83	3,91		
8-9	2,33				
5,8-9				5,09	13,41

10.4 Ergebnisse der Untersuchung der Ölproben mittels BioView®

In Tabelle 45 sind ausgewählte Intensitäten, gemessen bei der entsprechenden Wellenlängenkombination (Exzitationswellenlänge/Emissionswellenlänge) aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen, dass anhand der 2D-Fluoreszenzanalyse die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der öligen Phasen aufgezeigt werden können, was im Gegensatz zur anderen Methoden hier nur beding möglich war. Deutlich ist dies bei Versuchen 3 mit einer Reaktionstemperatur von 330 °C und 6 mit einer Reaktionstemperatur von 450 °C zu erkennen (siehe Abb. 53). In dieser Arbeit wurden weitere Untersuchungen mittels 2D-Fluoreszenzanalyse nicht durchgeführt. Nähere Informationen zur BioView® sind in Literatur vorhanden [Lindemann 1998, Anton et al. 2010].

Tabelle 45: Übersicht über die Ergebnisse der Messung mit BioView®.

Versuch	Druck [bar]	Temperatur [°C]	Verweilzeit [min]	MeOH [%]	Add. K ₂ CO ₃ [%]	Dichte [g/ml]	TS [%]	max RFI [unit]	ex450/em550	ex390/em450	ex450/em530	ex450/em510	ex450/em530
Hefe													
3	250	330	15	15	0,9	0,69	25,3	137	119	137	127	90	127
6	250	450	1,3	15	0,9	0,10	23,2	429	429	223	413	348	413
7	250	450	1	15	0,9	0,10	25,0	865	865	325	835	725	835
8	250	400	2	15	0,9	0,17	23,2	1055	1055	314	982	836	982
9	250	360	2	15	0,9	0,59	23,2	384	384	176	353	278	353
11	320	400	2	15	0,9	0,42	24,4	447	447	224	442	379	442
12	250	400	2	0	0,9	0,17	24,6	200	192	147	200	161	200
13	250	400	2	15	2,0	0,17	25,9	1170	1170				
14	250	400	2	15	1,5	0,17	25,2	1768	1768	427	1661	1426	1661
15	250	400	2	15	0,0	0,17	24,5	2347	2347	453	2208	1913	2208
Avicel®													
KC1	250	450	1	15	1,5	0,10	24,3	2832	2455	1215	2700	2832	2700
KC2	250	400	2	15	0,9	0,17	24,2	3396	3234	955	3396	3353	3396
KC3	250	450	1	0	1,5	0,10	22,8	2539	2539	524	2398	2109	2398

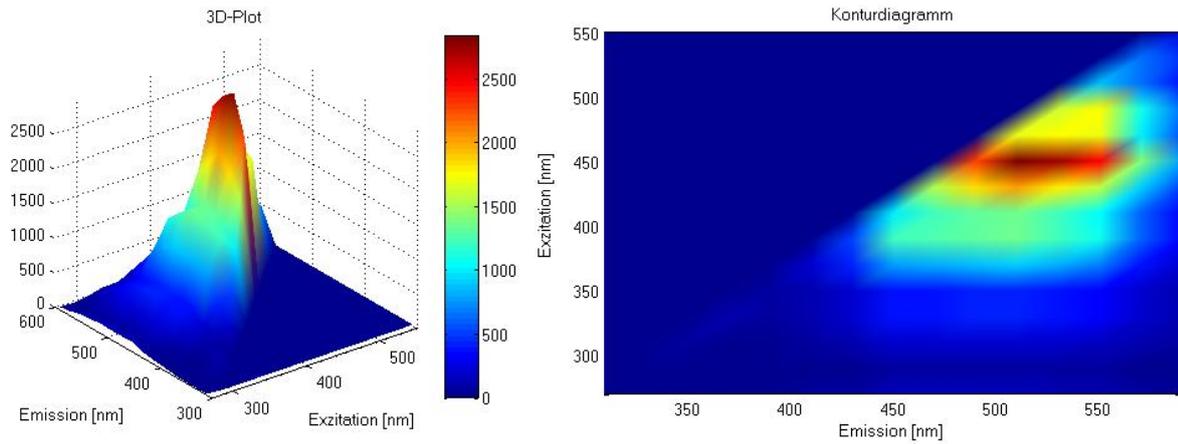


Abbildung 51: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölprobe (KC1) als 3D-Zeichnung (links) und als Konturdiagramm (rechts). Mit Balken wird relative Fluoreszenzintensität [unit] dargestellt.

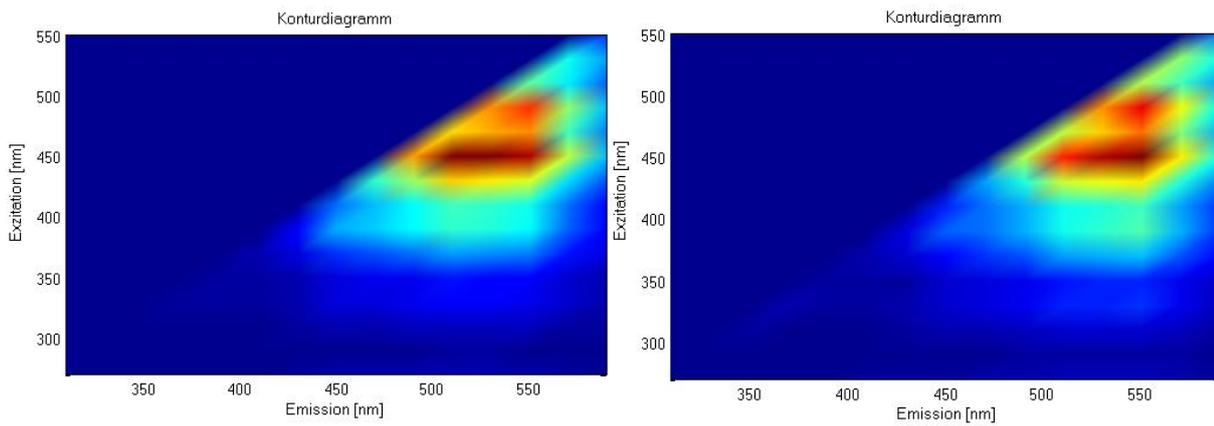


Abbildung 52: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (KC2 und KC3) als Konturdiagramm.

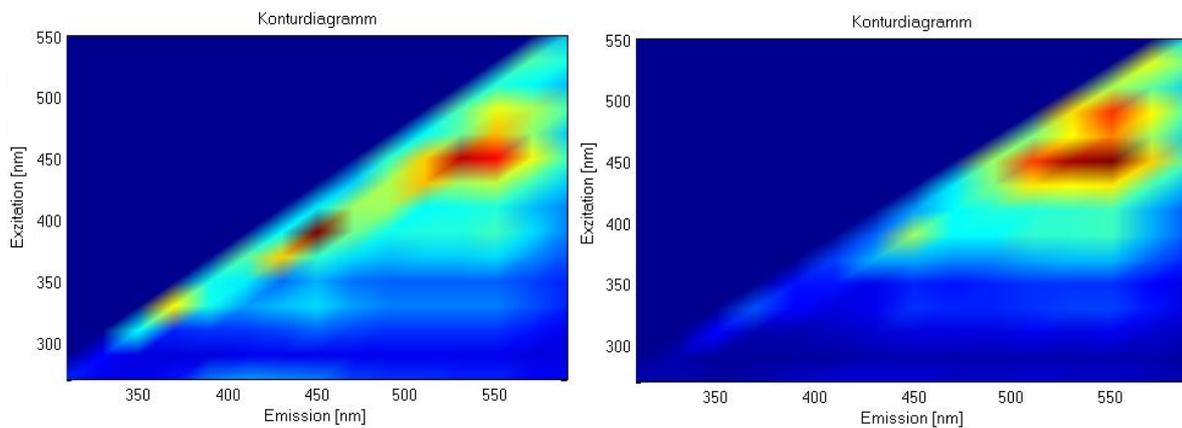


Abbildung 53: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (2 und 3) als Konturdiagramm.

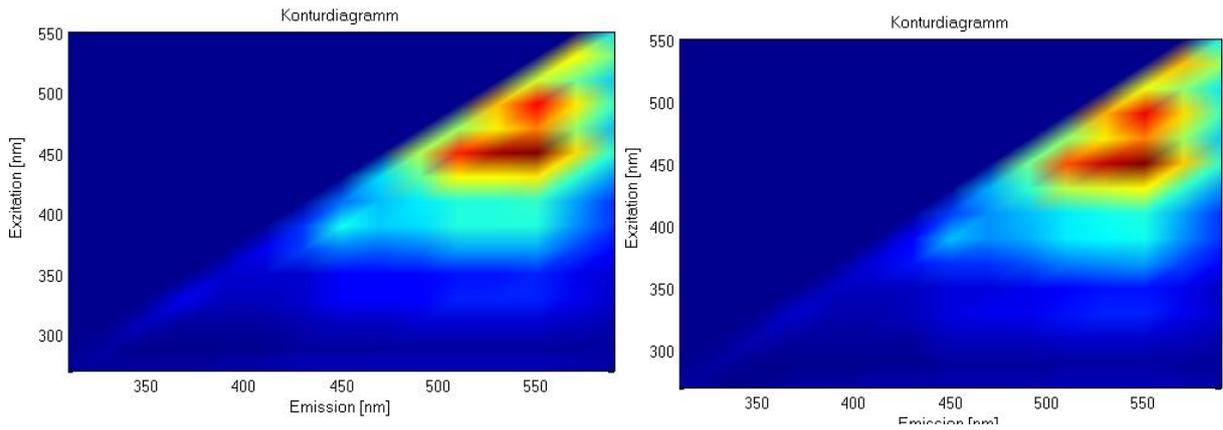


Abbildung 54: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (7 und 8) als Konturdiagramm.

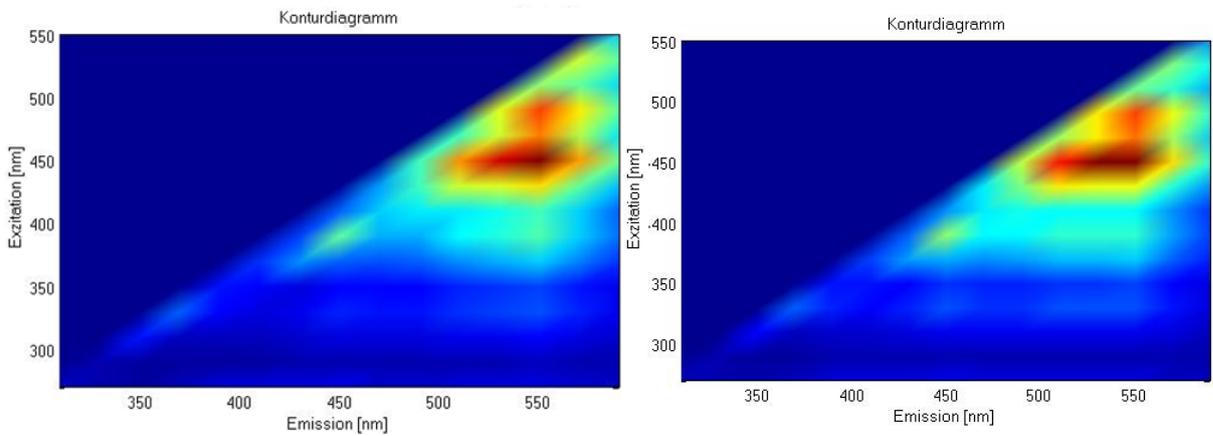


Abbildung 55: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (9 und 11) als Konturdiagramm.

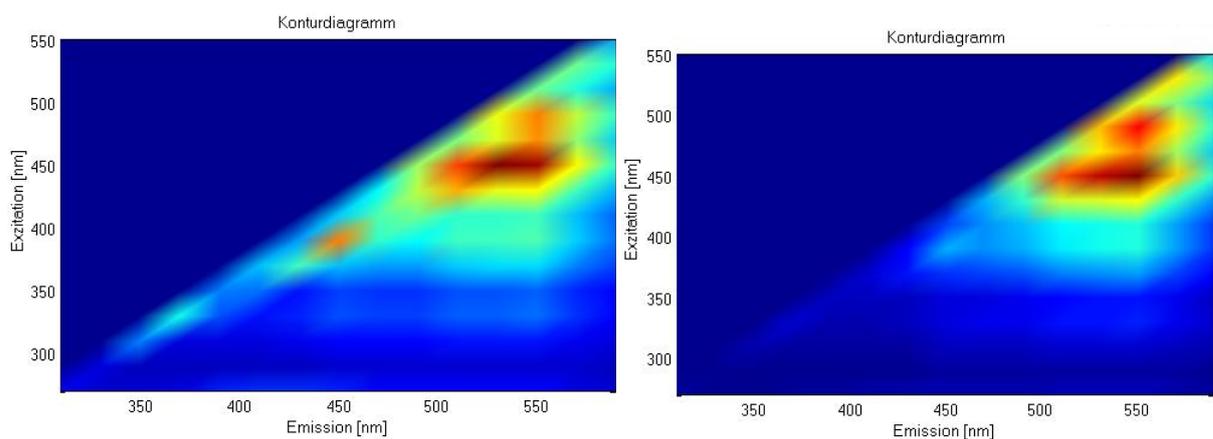


Abbildung 56: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (12 und 13) als Konturdiagramm.

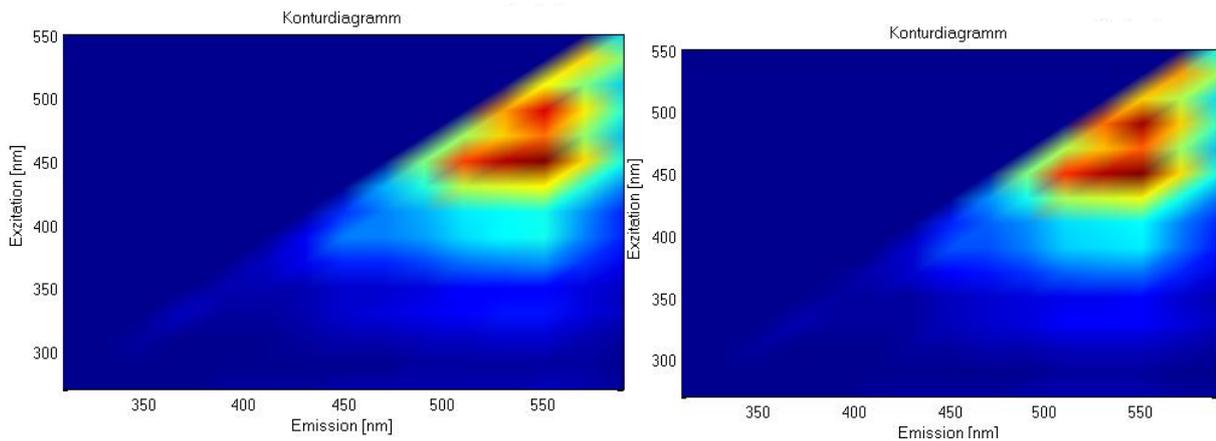


Abbildung 57: 2D-Fluoreszenzspektrum der Ölproben (14 und 15) als Konturdiagramm.

10.5 Untersuchung der rötlichen Substanz erhalten nach der Behandlung der wässrigen Phase (Hefe) mit HNO_3

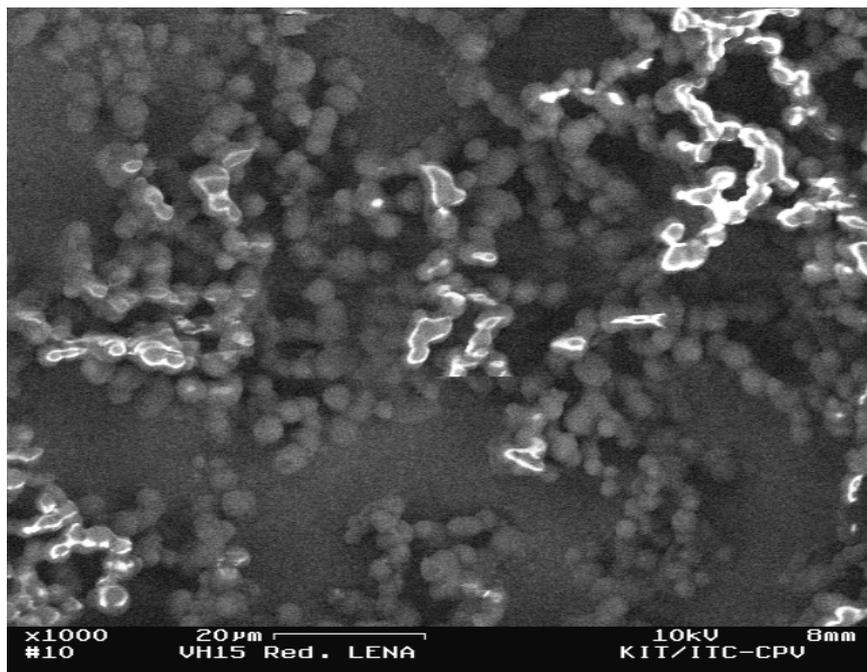


Abbildung 58: REM Aufnahme der rötlichen Substanz. Probenanmerkungen: Vakuum - getrocknet über die Nacht bei RT.

Bemerkungen:

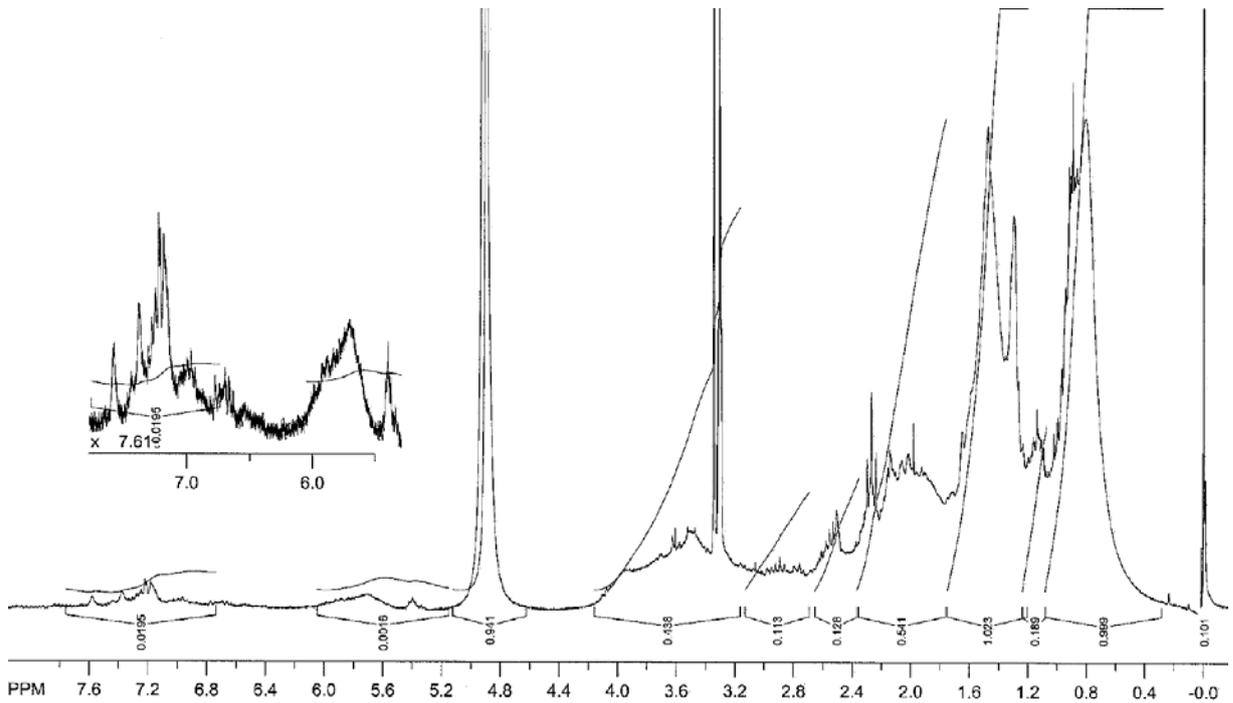
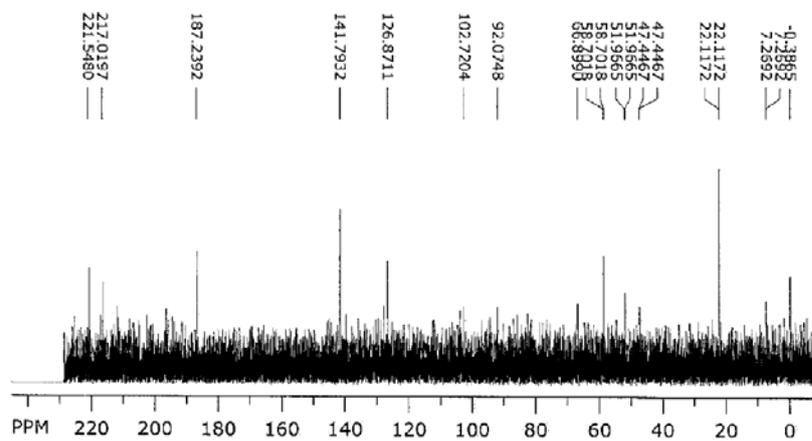
Die Substanz polymerisiert im Kontakt mit Dichlormethan.

UV-Maximum Absorption bei 510 nm im Aceton.

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): 3746, 3430, 2961, 2929, 2870, 1652, 1507, 1457, 1383, 1307, 1163, 1036, 767.

Tabelle 46: Ergebnis der EDX-Analyse.

Element	Massen [%]	Atom [%]
C	77,08	80,87
N	9,70	8,73
O	13,21	10,41
Insgesamt	100	100

**Abbildung 59:** ^1H -NMR Spektrum der rötlichen Substanz in CD_3OD (250 MHz).**Abbildung 60:** ^{13}C -NMR Spektrum der rötlichen Substanz in CD_3OD (250 MHz).

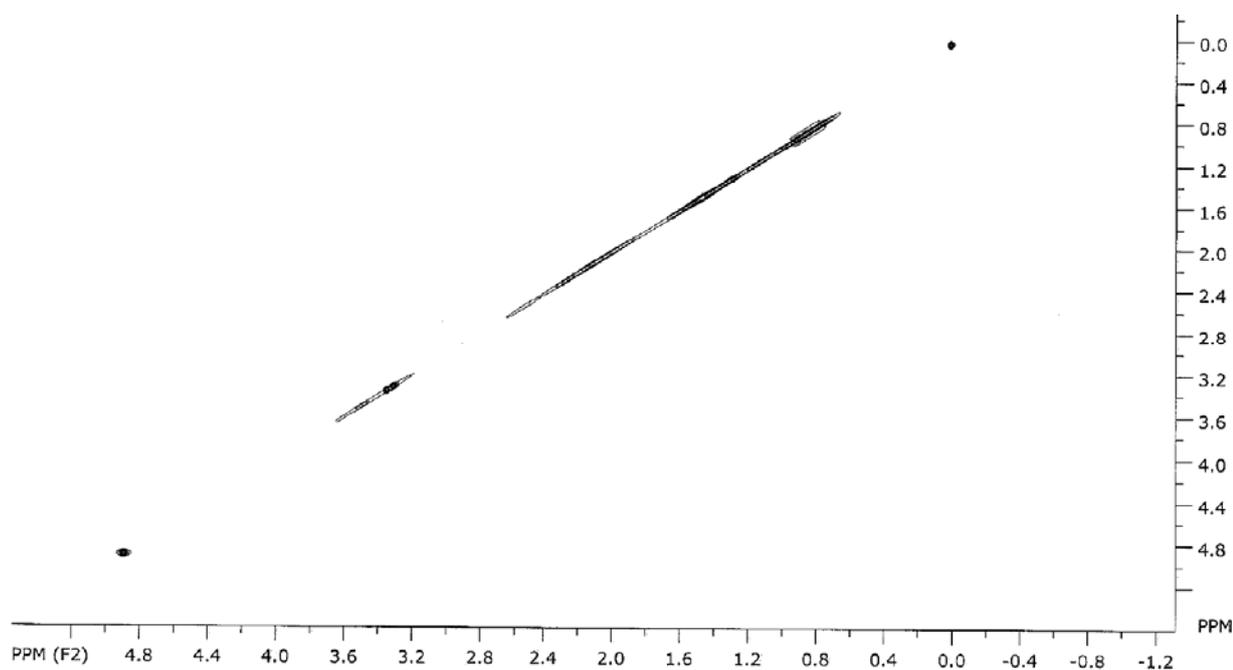


Abbildung 61: HH-COSY der rötlichen Substanz in CD_3OD (250 MHz).

10.6 pH-Werte der wässrigen Phasen aus den Hefeexperimenten.

Tabelle 47: Übersicht über die Ergebnisse der pH-Messung mit einem pH-Meter.

Versuch	pH-Wert	Versuch	pH-Wert
1	7,20	18	7,91
1	7,30	19	8,11
3	7,28	20	7,64
4	7,07	21	7,44
5	7,98	22	7,48
7	7,99	23	7,34
8	8,49	24	7,04
9	8,39	25	7,98
11	7,75	26	7,43
12	7,34	28	7,88
14	7,76	29	7,73
15	8,3	30	8,29
16	7,91	31	7,83
17	8,49	32	8,04

10.7 Massenbilanz und Korrelationsdiagramme (Heferversuche)

Tabelle 48: Übersicht über die Massenbilanz weiterer Komponenten (Heferversuche).

Versuch	N	S	P	Ca	Fe	K	Mg	Na
	[%]							
1	236	90	96	255	192	130	12	157
2	134	21	81	7	42	104	3	98
3								
4	150	37	64	33	29	96	8	94
5	110	14	0	6	24	0	1	1
6	147	26	0	6	27	13	1	14
7	64	26	0	4	24	9	0	10
8	110	43	23	4	19	61	1	64
9	108	76	83	11	431	107	7	104
10	112	31	0	3	112	10	1	49
11	115	71	6	29	522	49	9	93
12	103	50	11	1	897	47	2	58
13	109	42	19	1	17	66	0	67
14	120	49	11	1	13	57	0	52
15	109	59	0	0	11	1	0	3
16	115	31	0	1	39	35	0	42
17	113	26	2	1	20	69	0	88
18	105	50	0	1	14	0	0	1
19	140	47	0	1	28	0	0	3
20	115	61	87	1	10	105	0	91
21	112	69	89	5	21	100	3	101
22	120	56	89	2	13	102	1	106
23	118	87	90	1	17	105	1	99
24	205	87	87	5	16	106	2	104
25	125	68	0	1	8	1	0	2
26	112	65	27	32	42	94	16	97
27	125	57	3	2	14	25	0	15
28	121	73	10	2	23	69	1	50
29	109	70	4	7	14	26	1	22
30	104	80	2	6	13	20	1	19
31	97	65	0	2	23	1	1	7
32	106	45	48	3	28	63	1	72
Mittelwert	122	54	30	14	87	54	2	57
STABW	31	21	37	46	191	42	4	43

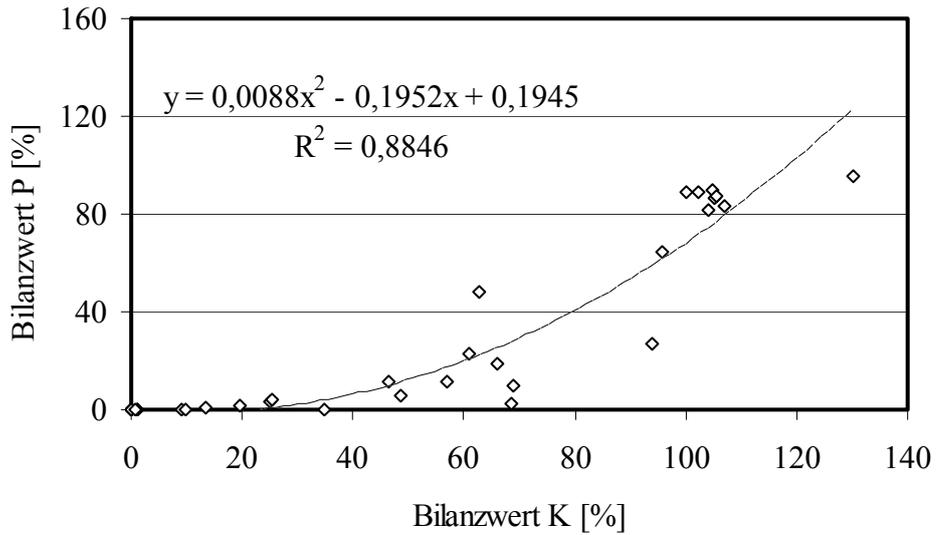


Abbildung 62: Korrelation zwischen Bilanzwerten von Kalium- und Phosphorkomponenten.

10.8 TG-Kurven der öligen Proben

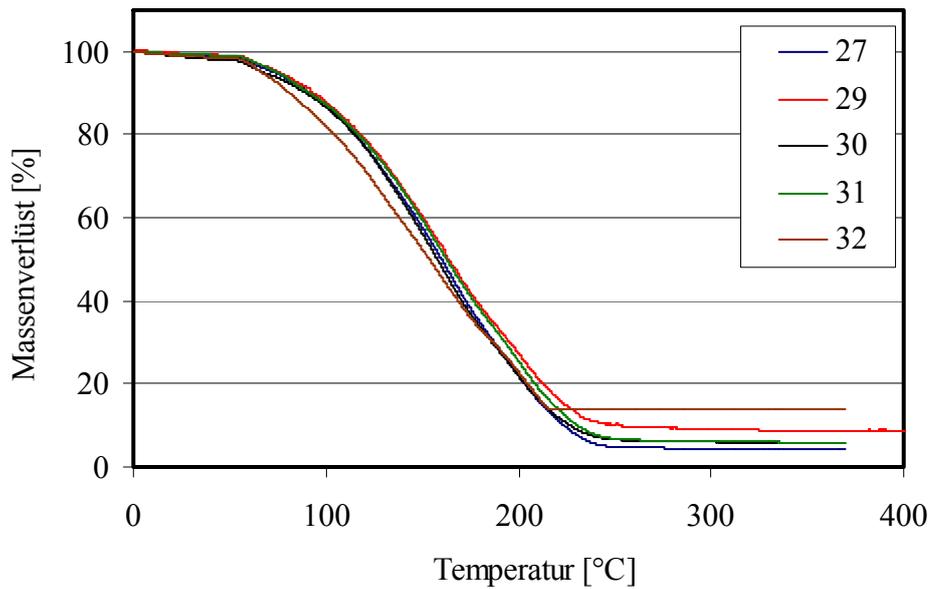


Abbildung 63: TG-Kurven der öligen Phasen einiger Versuche mit der Hefe.

Tabelle 49: Rückstand der Ölproben nach der TG-Analyse (Avicel[®]- und Heferversuche).

Versuch	27	29	30	31	32	KC1
Rückstand [%]	4,18	8,43	5,69	5,83	13,75	6,29

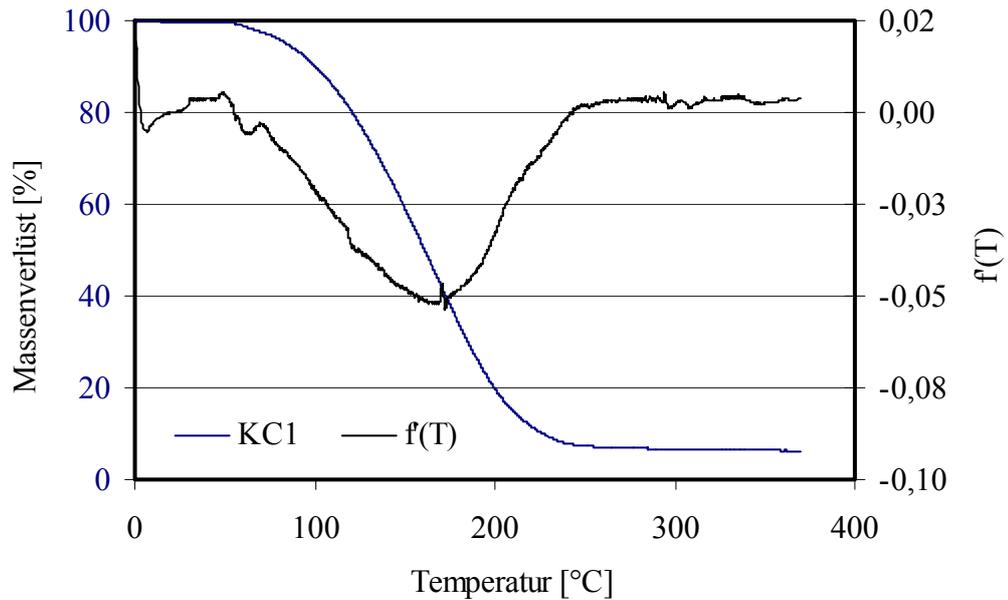


Abbildung 64: TG-Kurve der öligen Phase (KC1) und ihre erste Ableitung.

10.9 Hauptkomponentenanalyse mit GC-MS-Spektren als Variablen

In der vorliegenden Arbeit wurden GC-MS-Daten mit Hilfe der Software The Unscrambler® (Version 10.1, Camo ASA) ausgewertet. Im Ergebnis werden meistens zu viele Hauptkomponenten (7-10) benötigt. Eine Ausnahme stellen Temperatur und Aufheizungsrate dar. Hier werden bereits durch die erste Hauptkomponente etwa 80 % der Varianz erklärt (siehe Abbildungen 65-68). Allerdings zeigen die Plots, dass die Streuung insgesamt sehr groß ist. Die Datenvorverarbeitung (Normierung, Mittelwertzentrierung, Ableitungen usw.) der GC-MS-Spektren führte zur Verschlechterung der Ergebnisse. Ebenso reagiert die Analyse sehr stark auf das Entfernen von Ausreißer (Spektren). In Tabelle 50 die erklärte Varianz für einige Prozessvariablen dargestellt.

Tabelle 50: Übersicht über die benötigten Hauptkomponenten.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9	PC10
Temperatur										
Calibration	86,35	90,22	92,21	93,33	94,30	95,23	95,91	96,43	96,86	97,23
Validation	83,53	86,59	87,70	87,06	86,76	86,93	86,73	86,19	85,08	83,76
Dichte										
Calibration	35,67	48,59	55,77	62,25	68,24	72,50	75,96	78,91	81,46	83,76
Validation	21,88	28,65	25,15	26,10	25,58	24,70	21,27	11,98	7,42	-0,51
Wasserstoffpartialdruck										
Calibration	33,33	53,37	62,97	68,41	73,08	77,22	80,38	82,93	85,13	86,90
Validation	19,97	36,72	42,17	39,71	38,94	39,07	38,21	34,76	28,68	23,10
Aufheizungsrate										
Calibration	78,22	85,44	88,37	90,05	91,53	92,89	93,90	94,64	95,32	95,92
Validation	72,35	79,25	81,69	80,69	80,22	80,36	80,10	77,22	75,81	74,45
Kohlenstoffausbeute im Öl										
Calibration	29,92	50,19	60,47	66,14	71,29	76,05	79,30	81,77	84,03	86,05
Validation	11,73	31,00	36,82	34,59	35,44	35,95	34,76	31,13	17,68	11,62
Kohlenstoffkonzentration im Öl										
Calibration	36,89	48,50	56,80	62,92	68,62	73,36	77,10	79,87	82,35	84,59
Validation	23,48	28,92	30,83	30,41	30,78	26,12	25,12	20,29	13,49	7,53
Wasseranteil im Öl										
Calibration	33,28	45,40	54,93	61,31	67,35	71,89	75,85	78,99	81,64	83,82
Validation	19,16	24,43	29,34	23,51	24,51	23,25	22,19	17,53	9,21	1,41
Brennwerte										
Calibration	36,18	48,66	55,59	61,86	67,68	71,89	75,73	78,80	81,60	84,02
Validation	22,56	28,98	25,37	25,49	24,93	22,92	21,24	17,23	5,47	0,46
Schwefelkonzentration im Öl										
Calibration	35,65	48,56	55,75	62,23	68,22	72,49	75,95	78,90	81,45	83,77
Validation	21,86	28,62	25,17	26,10	25,55	24,70	21,28	12,02	7,43	-0,60
Stickstoffkonzentration im Öl										
Calibration	35,65	48,56	55,75	62,23	68,22	72,49	75,95	78,90	81,45	83,77
Validation	21,86	28,62	25,17	26,10	25,55	24,70	21,28	12,02	7,43	-0,60

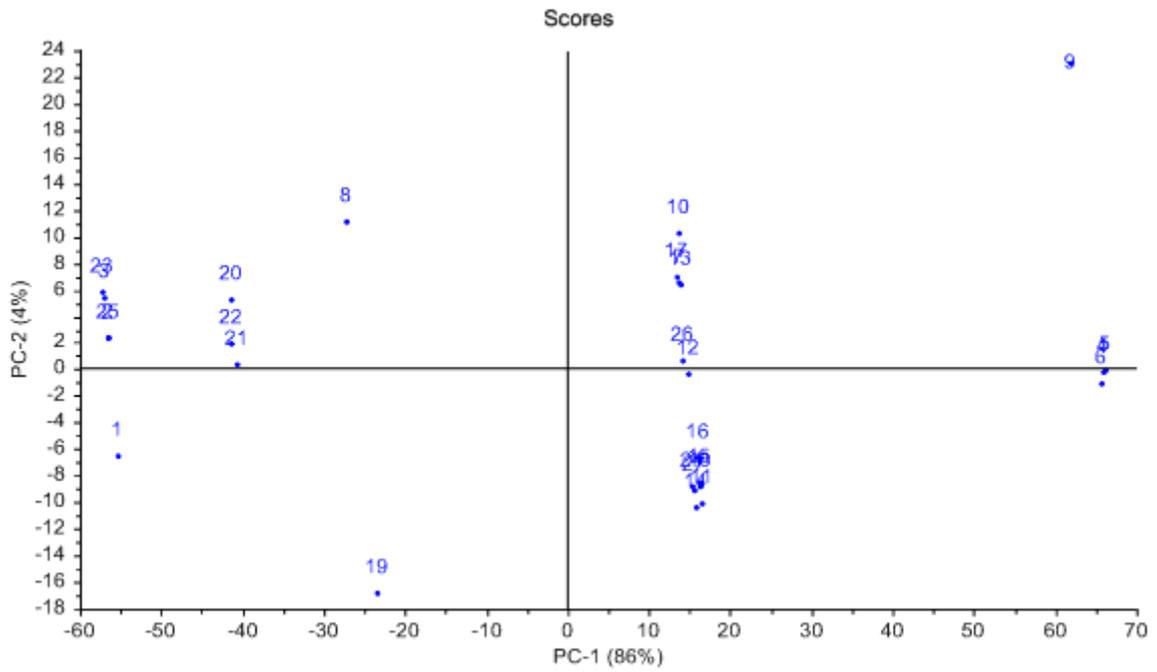


Abbildung 65: PCA Score-Plot für Temperatur (Originaldaten; Ausreißer nicht eliminiert).

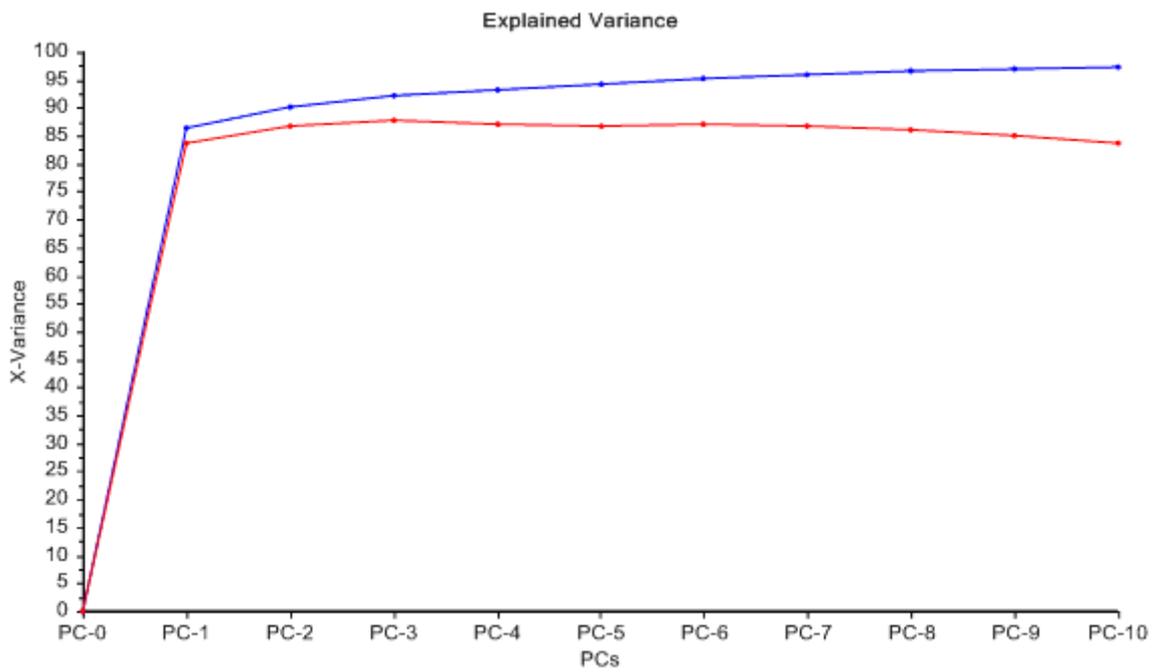


Abbildung 66: Erklärte Varianz.

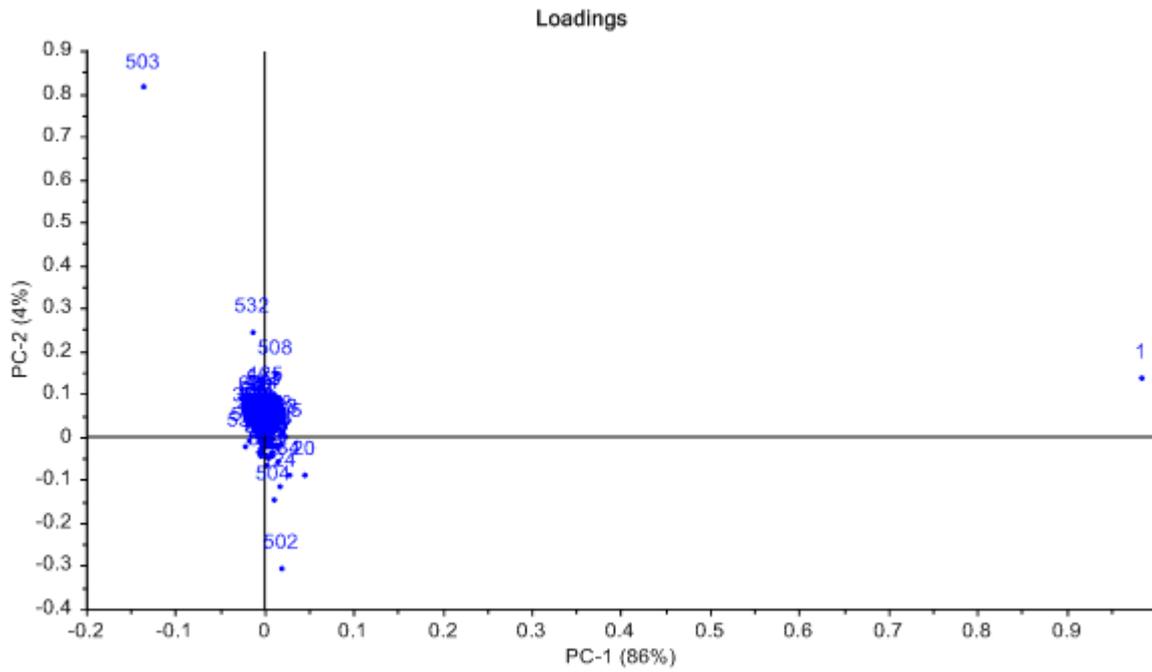


Abbildung 67: PCA Loadings-Plot für Temperatur.

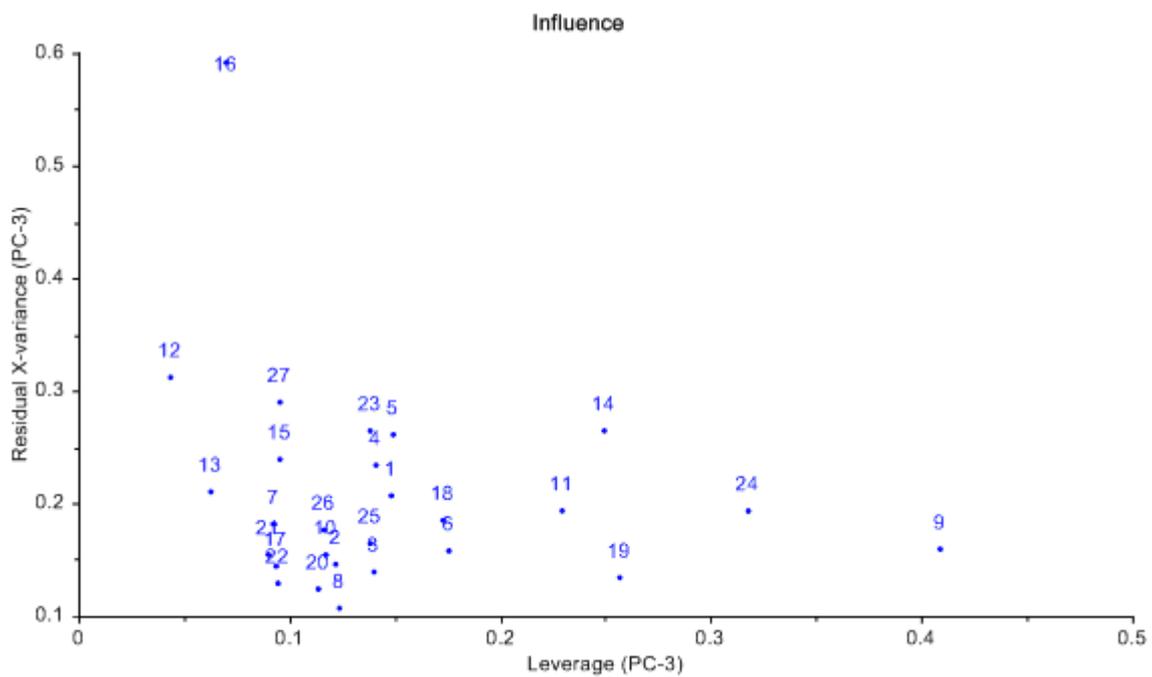


Abbildung 68: Influence-Plot.

10.10 Matlab® Skript

```

function ymod = regfunkt(beta,x)

b1 = beta(1); % Modell-Parameter
b2 = beta(2);
b3 = beta(3);

x1 = x(1,:); % Druck [bar]
x2 = x(2,:); % Temperatur [°C]
x3 = x(3,:); % Verweilzeit [min]
x4 = x(4,:); % Wasserstoffpartialdruck [bar]
x5 = x(5,:); % K2CO3 -Zusatz [%]
x6 = x(6,:); % TS [%]
x7 = x(7,:); % Aufheizungsrate [°C/s]

ymod =(b1*log(x7.*x4./x3.^2)+b2*((x1.*x7./x2+x2)) + b3*(x3.^3)./(x4.^2+1./(x5)))./log(x2 + x6);

% Programm Code

beta=[-10;0;-10]; % Parametern
ymodI= data(10,:); % Experimentelle Kohlenstoffausbeute Datenset

V1=data(1,:); % Druck [bar]
V2=data(2,:); % Temperatur [°C]
V3=data(3,:); % Verweilzeit [min]
V4=data(9,:); % Wasserstoffpartialdruck [bar]
V5=data(5,:); % K2CO3 -Zusatz [%]
V6=data(6,:); % TS [%]
V7=data(8,:); % Aufheizungsrate [°C/s]

xvarI=[V1;V2;V3;V4;V5;V6;V7];

for i=1:1:30 %Ein Experiment bei der Regression weglassen (Kreuzvalidierung)

    ymod=ymodI;
    ymod(:,i)=[] ;
    xvar=xvarI;
    xvar(:,i)=[] ;

[beta,r,j,Sigma,mse] = nlinfit(xvar,ymod,@regfunkt,beta);

% Berechnung der Abweichungen

[ypredI,delta] = nlpredci(@regfunkt,xvar,beta,r,j);

% Fehlerberechnung der Vorhersage

SSE=(mean((ymod-ypredI).^2));
SSyy=var(ymod);
deltaSS(:,i)=sum(delta.^2);
deltaMS(:,i)=mean(delta.^2);
Mallows(:,i)=((sum(delta.^2)./mean(delta.^2))-29)+2*7;
ymodY(:,i)=ymod;

```

```

R2(i,:)=1-SSE/SSyy;
RMSE(i,:) = sqrt(mean((ymod-ypredI).^2));
ypred(:,i)=ypredI;
betaI(:,i)=beta;
[minI, Imin] = min(RMSE(:));
end

```

%Diagramme Zeichnen und Datenausgabe

```

subplot(2,2,1);
plot(ymod,ypred(:,Imin), 'r. ');
l = line([0 80],[0 80]);
xlabel('y'), ylabel('ypred');
title('Vorhersage mit dem besten Modell');
text(10,70,num2str (RMSE(Imin,:)));

```

```

subplot(2,2,2);
plot(RMSE, 'r. ');
title('RMSE Fehler ');
xlabel('Exp. No. delete'), ylabel('RMSE');

```

```

subplot(2,2,3)
plot(R2, 'r. ');
title('R2 Wert ');
xlabel('Exp. No. delete'), ylabel('R2');

```

```

subplot(2,2,4)
plot(Mallows, 'r. ');
title('Cp Wert ');
xlabel('Exp. No.delete'), ylabel('Cp');

```

```

xlswrite('result.xls', ypred, 1);
xlswrite('result.xls', ymodY, 2);
xlswrite('result.xls', betaI, 3);
xlswrite('result.xls', R2, 4);

```

```

x1 = 200:5:350; % Druck
x2 = 300:6:480; % Temperatur
x3 = 1:1.5:46; % VZ
x4 = 0:2.5:75; % MeOH
x5 = 0:0.1:3; % K2CO3
x6 = 10:0.8:34; % TS
x7 = 10:1:80; % Aufheizungsrate [°C/s]

```

```

f = @(x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7)- (b1*log(x7.*x4./x3.^2)+b2*((x1.*x7./x2+x2)) +
b3*(x3.^3)/(x4.^2+1./(x5)))/log(x2 + x6);

```

```

Y = f(x1,x2,x3,x4,x5,x6,x7);

```

```

[X1,X2] = meshgrid(x1,x2);
[Y] = meshgrid(Y);
meshc(X1,X2,Y);
    xlabel('x')
    ylabel('z')
    ylabel('y')

```