

Hydrothermale Carbonisierung von Landschaftspflegematerial

Parameteranalyse und Methodenentwicklung in Richtung einer Prozessmodellierung

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

angenommene

Dissertation

von Herrn

Thomas Greve

geboren am 17.08.1981 in Emden, Deutschland.

Gutachter: Prof. I Zweitgutachter: Prof. I

Prof. Dr. Michael Wark Prof. Dr. Adrian Schumpe

Tag der Disputation: 21.09.2016



Teile dieser Dissertation wurden im Rahmen des durch den Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) geförderten Projektes "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" verfasst.

Danksagung

Diese Dissertation ist gleichzeitig der inhaltliche Abschluss des durch den Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) geförderten Projektes "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen", das mein Leben in den letzten Jahren sehr geprägt hat.

Gegen Ende des Projektes hat Prof. Dr. Michael Wark die thematische Leitung des Projektes an der Universität Oldenburg übernommen. Ich danke ihm für seinen Quereinstieg in das Thema und die Bereitschaft, es an der Universität Oldenburg über das Projekt hinaus weiter zu erforschen. Besonders geschätzt habe ich den stets sehr konstruktiven und ehrlichen Austausch. Ich danke ihm daher auch sehr dafür, dass er die Betreuung meines Promotionsvorhabens übernommen hat. Ich danke auch Prof. Dr. Adrian Schumpe dafür, dass er als Zweitgutachter dieser Arbeit zur Verfügung stand.

Für die Möglichkeit das Projekt beantragen und realisieren zu können und managen zu dürfen bin ich insbesondere drei Personen sehr dankbar: Prof. Dr. Joachim Peinke, Prof. Dr. Thorsten Ahrens und Reinhard Voges.

Prof. Dr. Joachim Peinke hat sich von mir vom Thema Hydrothermale Carbonisierung begeistern lassen und mir die Möglichkeit gegeben, meine Diplomarbeit zu dem Thema zu verfassen. Dadurch wurde die Beantragung des Projektes erst möglich, bei der er mich sehr unterstützt hat. Prof. Dr. Thorsten Ahrens hat mich mit seiner unnachahmlichen und ehrlichen Art beeindruckt, die auch ihren Anteil an der Zwischenfinanzierung hatte, ohne die es das Projekt nicht gegeben hätte. Ich danke ihm auch für die ganze Unterstützung und den Austausch in all den Jahren, in denen wir uns immer sehr gut ergänzt haben. Reinhard Voges hat sich jeden einzelnen Tag unglaublich motiviert für das Thema eingesetzt und immer wieder viel bewegt. Das Konsortium des Projektes hätte es ohne ihn so nicht gegeben. Ich hätte zahlreiche spannende Einblicke verpasst und etliche Vorträge nicht geben können. Vielen Dank an diese drei Persönlichkeiten!

Michael R. und Tammo danke ich für so vieles. Sie sind immer da gewesen – fachlich, organisatorisch und als Freunde. Dazu braucht man nicht noch mehr Worte verlieren.

Prof. Dr. Petra von Frieling und Tammo danke ich für die angenehme und enge fachliche Zusammenarbeit und dafür, dass ich die sehr breite Datenbasis der Hochschule Osnabrück in meiner Arbeit verwenden durfte, konnte und sollte.

Von Diana, Marcel, Thorsten, Heiner, Jan, Michael R. und Tammo sind Daten und/oder Informationen in meine Arbeit eingeflossen. Ich danke ihnen insbesondere auch dafür, dass sie sich im Projekt trotz der fünf verschiedenen Standorte voll darauf eingelassen haben, wie eine Arbeitsgruppe zu agieren. Das war sehr wertvoll und hilfreich.

Das Projekt lebte von dem Austausch zwischen den beteiligten Personen. Ich danke allen Verbund- und Kooperationspartnern, den Hilfskräften im Projekt, den am Thema interessierten Bachelor- und Masterstudenten und stellvertretend für das gesamte EU-Hochschulbüro der Universität Oldenburg danke ich Judith Cremers.

Zuletzt möchte ich Maria, David, Ksenia, meinem Bruder, meinen Eltern und meiner Großfamilie in Emden danken – für das Korrekturlesen und dafür, dass sie immer für mich da sind.

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Dissertation wurden mit Genehmigung der Fakultät V, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

- T. Rebling, T. Greve, P. v. Frieling, M. Wark, Approaches to predict the heat release during the Hydrothermal Carbonization. Bioresource Technology, 2016 (eingereicht).
- M. Röhrdanz, T. Rebling, J. Ohlert, J. Jasper, T. Greve, R. Buchwald, P. von Frieling, M. Wark, Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management – Influence of process parameters on soil properties of hydrochars, Journal of environmental management, 173:72-78, 2016.
- T. Rebling, T. Greve, J. Buchholz, P. von Frieling, Hydrothermal carbonization: Combination of heat of reaction measurements and theoretical estimations – An experimental procedure using a calvet differential scanning calorimeter, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119.3:1941-1953, 2015.
- T. Greve, M. Röhrdanz, T. Rebling, D. Neudeck, Perspektiven zur nachhaltigen Nutzung von organischen Rest- und Abfallstoffen mittels Hydrothermaler Carbonisierung, Müll und Abfall, 2:86-93, 2014.
- T. Greve, M. Wark, J. Ohlert, A. Loewen, H. Brookman, P. von Frieling, T. Rebling, Aktueller Sachstand zur hydrothermalen Carbonisierung für Bioabfall und Klärschlamm, Tagungsband "Stoffliche Verwertung von Klärschlammen und Bioabfällen", DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., 2014.
- T. Greve, M. Wark, M. Röhrdanz, R. Buchwald, J. Ohlert, A. Brehm, A. Loewen, H. Brookman, P. von Frieling, T. Rebling, Stand und Perspektiven der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) für Bioabfall und Grüngut, Tagungsband zum "8. Biomasseforum – Bioabfallerfassung und -verwertung ab 2015", Bad Hersfeld, 2014.

Zwei entsprechend markierte Abschnitte dieser Arbeit stammen z.T. aus der bereits bewerteten Arbeit:

• T. Greve, Aufbau und physikalische Betrachtung eines Durchlaufreaktors zur Hydrothermalen Karbonisierung, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 2009.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Des Weiteren erkläre ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat.

Thomas Greve

Oldenburg, den 10.08.2016

Inhaltsverzeichnis

Fo	Formelzeichen XVII				
A	Abkürzungen und Indizes XIX				
A	bstra	act / Z	usammenfassung X	XI	
1	\mathbf{Ein}	leitung	g und Motivation	1	
2	Gru 2.1 2.2 2.3 2.4 2.5 2.6	Indlage Kohler Klassi Pflanz Bestar Lands	en nstoffkreislauf	5 5 7 9 11	
	$2.6 \\ 2.7$	Natur. Zusam	inche Inkohlung	$\frac{13}{15}$	
3	Star 3.1 3.2 3.3	nd der Einorc Inputs 3.2.1 3.2.2 Der P 3.3.1 3.3.2 3.3.3	Forschung Inung der HTC	 17 18 20 20 22 23 23 25 26 	
	3.4	3.3.4 Carbo 3.4.1 3.4.2 3.4.3 3.4.4 3.4.5	Polykondensation, Polymerisierung und Aromatisierung nisierung der Hauptbestandteile von Biomasse	 27 28 29 29 31 32 32 	
	3.5	Reakt 3.5.1 3.5.2 3.5.3 3.5.4	ionsparameter und weitere StellschraubenArt bzw. Betriebsweise des ReaktorsArt der BiomasseArt der BiomasseAnteil der Biomasse im Reaktionsgemisch – TrockensubstanzgehaltTemperatur, Dauer und Time Temperature Index	33 34 37 38 39	

		3.5.5	Druck und Löslichkeit von CO_2 in Wasser $\ldots \ldots \ldots \ldots$	41
		3.5.6	Weitere wichtige Parameter	44
	3.6	Produ	kte der Hydrothermalen Carbonisierung	46
		3.6.1	Festphase – die Kohle	46
		3.6.2	Flüssigphase – das Prozesswasser	48
		3.6.3	Gasphase – ein Gasgemisch	51
	3.7	Bilanz	ierung	52
		3.7.1	Definitionen	52
		3.7.2	Prozessbezogene stoffliche und energetische Bilanzierungen	53
		3.7.3	Energetische Gesamtbetrachtung	56
		3.7.4	Klimabezogene Bilanzierungen	58
		3.7.5	Nährstoffe	59
		3.7.6	Schadstoffe	59
	3.8	Model	lierung chemischer Reaktoren	61
		3.8.1	Kinetik-Modelle zur HTC	62
		3.8.2	Thermodynamik	67
	3.9	Anwer	ndungen der HTC und ihrer Produkte	70
		3.9.1	Zusammenfassung und Kategorisierung von Anwendungen	70
		3.9.2	HTC von Klärschlamm	72
		3.9.3	Stoffliche Nutzung am Beispiel poröser Kohlen	73
		3.9.4	Verbesserung von Böden und Kohlenstoff-Sequestrierung	73
		3.9.5	Verfahrensvergleich und -kombination	78
	3.10	Heraus	sforderungen für die großtechnische Anwendung	79
	3.11	Zusam	amenfassung des Standes der Forschung	83
4	Ъ.Г. 4	• 1		~ -
4	Mat			
	4 1	A nalw	ind Methoden	87
	4.1	Analys	semethoden und weitere Informationen	87 88
	4.1 4.2	Analys Das ve	semethoden und weitere Informationen	87 88 88
	4.1 4.2 4.3	Analys Das ve Verwe	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89
	4.1 4.2 4.3 4.4	Analys Das ve Verwe Versue Van K	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91
	$ \begin{array}{c} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ \end{array} $	Analys Das ve Verwe Versuc Van-K	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101
	$ \begin{array}{r} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ \end{array} $	Analys Das ve Verwe: Versuc Van-K Entwic	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102
	$ \begin{array}{r} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ \end{array} $	Analys Das ve Verwe Versuc Van-K Entwid 4.6.1	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102
	$ \begin{array}{r} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \end{array} $	Analys Das ve Verwe: Versuc Van-K Entwic 4.6.1 4.6.2	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 105
	$ \begin{array}{c} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ \end{array} $	Analys Das ve Verwe Versue Van-K Entwid 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 105 106
	$ \begin{array}{r} 4.1 \\ 4.2 \\ 4.3 \\ 4.4 \\ 4.5 \\ 4.6 \\ \end{array} $	Analys Das ve Verwe: Versuc Van-K Entwic 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 105 106 107
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus	Analys Das ve Verwes Versue Van-K Entwid 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 105 106 107 109
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1	Analys Das ve Verwe: Versuc Van-K Entwic 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat Repro-	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 102 105 106 107 109 109
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1	Analys Das ve Verwe Versue Van-K Entwid 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat Repro- 5.1.1	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 105 106 107 109 110
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1	Analys Das ve Verwe: Versuc Van-K Entwid 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat Reprod 5.1.1 5.1.2	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 102 105 106 107 109 110 116
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1	Analys Das ve Verwe: Versuc Van-K Entwid 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat Repro- 5.1.1 5.1.2 5.1.3	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 102 105 106 107 109 109 110 116 117
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1	Analys Das ve Verwe: Versue Van-K Entwid 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat Repro- 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 105 106 107 109 109 110 116 117 118
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1 5.2	Analys Das ve Verwe: Versuc Van-K Entwic 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat Repro- 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 Einord	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 105 106 107 109 109 110 116 117 118 121
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1 5.2 5.3	Analys Das ve Versue Versue Van-K Entwid 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat Repro- 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 Einord Raster	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 105 106 107 109 109 110 116 117 118 121 123
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1 5.2 5.3 5.4	Analys Das ve Verwe Versue Van-K Entwic 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat wertun Repro- 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 Einore Raster Einflus	semethoden und weitere Informationen	87 88 88 89 91 101 102 102 105 106 107 109 109 110 116 117 118 121 123 124
5	4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 Aus 5.1 5.2 5.3 5.4	Analys Das ve Verwes Versuc Van-K Entwid 4.6.1 4.6.2 4.6.3 Literat Repro- 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 Einorc Raster Einflus 5.4.1	Ind Wethoden semethoden und weitere Informationen erwendete Landschaftspflegematerial indete Reaktoren indete Reaktoren ichsreihen für eine systematische Auswertung ichsreihen Diagramm als Konzept ichsreihen Handskertung ichsreihen Batkonzen Carbonisierungsvektoren im van-Krevelen-Diagramm Time Temperature Index (TTI) für die HTC Restdruck nach der Reaktion turdatenbank ichtrack für duzierbarkeit/Aussagekraft der Daten duzierbarkeit/Aussagekraft der Versuche Brennwert: Vergleich von Messung und Berechnung Sauerstoffgehalt: Vergleich von Messung und Berechnung Vergleich von Versuchen in zwei verschiedenen Batch-Reaktoren hung Landschaftspflegematerial ichektronenmikroskop-Aufnahmen ss einzelner Parameter Rühren	87 88 88 89 91 101 102 102 105 106 107 109 109 110 116 117 118 121 123 124 125

		5.4.3	Temperatur	127
		5.4.4	Reaktionsdauer	130
		5.4.5	TTI	138
		5.4.6	Heizrate	147
		5.4.7	Wasserrückführung	149
		5.4.8	Zusatzstoffe	150
	5.5	Druck,	CO_2 und Lösungseffekte	155
		5.5.1	Untersuchung der Druckkurven	155
		5.5.2	Parameterabhängigkeit des Druckverlaufes	157
		5.5.3	Berechnungen und Modellierung	159
	5.6	Modell	ierung der Reaktionswärme	162
		5.6.1	Bilanzierung und Abschätzung der Exothermie	162
		5.6.2	Modellierung über die Zusammensetzung der Biomasse	163
		5.6.3	Modellierung über die Carbonisierungsvektoren	165
		5.6.4	Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick der Ansätze $\ .\ .$.	167
6	Zusa	ammen	afassung, Ausblick und Fazit	169
	6.1	Zusam	menfassung	169
	6.2	Ausblie	ck	174
	6.3	Abschl	ießendes Fazit	178
\mathbf{A}	Anh	ang zu	ır Datengrundlage	181
	A.1	Analys	emethoden	181
	A.2	Verwer	ndete Biomassen	189
	A.3	Experi	mente zur Kinetik der HTC	190
	A.4	Metho	denentwicklung zur Bestimmung der HTC-Reaktionswärme	195
	A.5	Experi	mente zur Thermodynamik der HTC	208
	A.6	Weiter	e Informationen	210
в	Anh	ang zu	ı Literaturdaten: Arten von Biomassen	213
С	Frag	genkata	alog für Anwender und Betreiber	217
Lit	terat	urverz	eichnis	218

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übersichtsgrafik zum EU-EFRE geförderten Innovationsverbund "Hy- drothermale Carbonisierung in Niedersachsen"	3
2.1	Kohlenstoffkreisläufe der Erde	6
2.2	Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse	8
2.3	Wichtige Bestandteile von Biomasse am Beispiel Holz	9
2.4	Übersicht von für die HTC bedeutenden chemischen Verbindungen	10
2.5	Landschaftspflegematerial	11
2.6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Landschaftspflegematerial	12
2.7	Van-Krevelen-Diagramm der Inkohlung	14
3.1	Übersicht verschiedener Bioenergieverfahren \ldots	19
3.2	Übersicht thermochemischer Verfahren	20
3.3	Schema der komplexen Reaktionsmechanismen der HTC	24
3.4	Kondensation, Aromatisierung und Polymerisierung bei der HTC	28
3.5	Reaktionsmechanismen bei der HTC von Fructose und Glucose	30
3.6	Reaktionsmechanismen der HTC von Cellulose	31
3.7	Stellschrauben für den HTC-Prozess	33
3.8	Die verschiedenen Idealreaktortypen	35
3.9	Bestimmung der Löslichkeit von Stoffen mittels Henrykoeffizienten	44
3.10	Produkte der Hydrothermalen Carbonisierung	46
3.11	Fotos von verwendetem Landschaftspflegematerial und der produzierten	
	Produkte	47
3.12	Berechnete Werte für die Bildung von Wasser im Verlaufe der HTC-	
	Reaktion	55
3.13	Modell der Kinetik der HTC von Landschaftspflegematerial	64
3.14	Ergebnisse der Modellierung der Kinetik von Landschaftspflegematerial	66
3.15	Temperaturabhangige Warmestrome der Modellkomponenten Cellulose,	co
9.10	Lignin und Aylose	69 C0
3.10 2.17	A server des server a selicites des Distificantes de service de la Hadrager et balfar	09
3.17	Anwendungsmöglichkeiten der Plattiormenemikane Hydroxymetnynur-	71
9 1 0	Pedengüten in Niederschapp	74
0.10 2.10	Nitrathologtung dog Crundwaggorg in Doutgehland	74 75
3.19	Informationan zu verschiedenen Carbon Diovid Removal (CDR) Methoden	77
3.20 3.91	Verfahrenskombination am Beisniel der Verwortung von Gärresten aus	11
0.41	Riogasanlagen mittels HTC	70
		13

4.1	Fotos und REM-Aufnahmen vom verwendeten Landschaftspflegematerial	88
4.2	Bilder der beiden verwendeten Reaktoren	91
4.3	Van-Krevelen-Diagramm mit Daten von HTC-Versuchen mit verschie-	
	denen Kategorien an Biomasse	101
4.4	Beispielhafte Darstellung der Carbonisierungsvektoren im van-Krevelen-	
	Diagramm	103
4.5	Beispielhafte Auswertung der Literaturtabelle hinsichtlich der Häufig-	
	keiten der Art der Biomasse und der verwendeten Temperaturen von	
	Carbonisierungsexperimenten	107
5.1	Druckkurven und zugehörige Temperaturkurven von Reproduzierbar-	
	keitsversuchen	112
5.2	Vergleich gemessener und berechneter Brennwert	116
5.3	Vergleich gemessener und berechneter Sauerstoffgehalt	117
5.4	Versuchsreihen in verschiedenen Reaktoren bei variierender Temperatur	119
5.5	Versuchsreihen in verschiedenen Reaktoren bei variierender Konzentra-	
	tion c an zugesetzter Zitronensäure $\ldots \ldots \ldots$	120
5.6	Einfluss der Art der Biomasse	121
5.7	REM-Aufnahmen des Produktes bei verschiedenen Temperaturen und	
	unterschiedlicher Reaktionsdauer	124
5.8	REM-Aufnahmen von einer HTC-Kohle	125
5.9	Einfluss des Rührens auf die HTC	126
5.10	Van-Krevelen-Diagramm einer Versuchsreihe bei variierendem Trocken- substanz Gebalt	197
5 11	Versuchgreihe bei verjierendem Treekensubstanz Cehalt	127
5.12	Multiplet von zwoi Versuchsreihen unter Variation der Temperatur	120
5.12	Multiplot von Zwei Versuchsreihen bei variation der Temperatur	120
5.14	Darstellung der Konzontrationen verschiedener in der Flüssignbase gelöster	101
0.14	Stoffe	134
5.15	Multiplot einer Versuchsreihe bei variierendem Time Temperatur Index	139
5.16	Multiplot einer Versuchsreihe bei variierender Härte der Reaktion	141
5.17	Van-Krevelen-Diagramm unter gleichzeitiger Darstellung der Härte der	
	Reaktion	142
5.18	Darstellung der für Bodenanwendungen relevanten Parameter Wasser-	
	haltekapazität und Kationenaustauschkapazität als Funktion des mola-	
	ren O/C-Verhältnisses	144
5.19	Multiplot zum Vergleich der Darstellung mittels vereinfachtem Time	
	Temperature Index im Vergleich mit der zugehörigen logarithmischen	
	Darstellung	145
5.20	Darstellung des Kohlenstoffgehaltes verschiedener HTC-Kohlen unter	
	Verwendung des vereinfachten Time Temperature Index im Vergleich	
	zum normalen TTI, jeweils in logarithmischer Darstellung	146
5.21	Darstellung von Ergebnissen bei variierender Heizrate	148
5.22	Darstellung der Ergebnisse zur Rückführung von Prozesswasser	150
5.23	Versuchsreihe bei variierendem Zusatzstoff und drei verschiedenen Wer-	
	ten für die Dauer der Reaktion	151

5.24	Darstellung der Konzentrationen c von sechs verschiedenen Stoffen in der	
	Flüssigphase bei variierender Konzentration zugesetzter Zitronensäure	
	im Vergleich zu den Standardbedingungen (ohne Zusatzstoff)	153
5.25	Van-Krevelen-Plot bei variierendem Zusatzstoff und drei verschiedenen	
	Werten der Dauer der Reaktion	154
5.26	Darstellung von zeitlichen Verläufen des Druckes	156
5.27	Druckkurven von vier Versuchen unterschiedlicher Solltemperaturen	158
5.28	Auswirkungen der Zugabe von Zitronensäure auf den Druck	158
5.29	Darstellung der berechneten Masse an gelöstem Kohlenstoff	160
5.30	Modellierung des Druckverlaufes	161
5.31	Temperaturabhängige Wärmeströme von Landschaftspflegematerial so-	
	wie experimentell und rechnerisch modelliertem Landschaftspflegemate-	
	rial	165
5.32	Darstellung der gemessenen Reaktionswärme unterschiedlicher Biomas-	
	sen und Modellsubstanzen als Funktion der Länge des Dehydratisie-	
	rungsvektors	166
61	Analish an Vanna dan Madalla A2 an Vanhana an dan Gtüden dan	
0.1	Ausblick zur Verwendung des Modells A3 zur Vornersage der Starke der	176
	exothermen Reaktion	170
A.1	Schematische Darstellung des verwendeten Laborreaktors der Firma Parr	
	Instrument	187
A.2	Labordruckreaktor der Firma Parr Instrument	192
A.3	Übersicht durchgeführter Experimente im Labordruckreaktor	194
A.4	C80 Wärmestrom-Kalorimeter der Firma Setarm und dessen schemati-	
	scher Aufbau	196
A.5	Einfluss einer Verwendung von Glaseinsätzen im C80 Kalorimeter	198
A.6	Schematische Darstellung der vier Versuchstypen im C80 Kalorimeter	200
A.7	Das Temperaturprofil im Temperaturscan-Messmodus und Abbildung	
	verwendeter Glaseinsätze inkl. Edukt- und Produktsuspension	201
A.8	Messignale des DSCs nach Durchführung einer Korrektur gemäß ISO-	-
	Norm und neuentwickelter Prozedur im Vergleich	204
A.9	Reproduzierbarkeit von Wärmestromsignalen des DSCs	205
A.10	Exemplarische Auswertung korrigierter Wärmestromsignale	208
	1	

Tabellenverzeichnis

2.1	Inkohlungsstadien und ihre Entstehungsdauer	13
3.1	Übersicht zum Aufbau des Kapitels zum Stand der Forschung zur Hy- drothermalen Carbonisierung	18
3.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser	23
3.3	Wertebereiche und Mittelwerte von Prozess- und Produktparametern einer Literaturdatenstudie zur HTC	48
3.4	Energetische Aspekte bei der HTC	57
3.5	Vergleich der Klimabelastungen verschiedener Verfahren zur Verwertung von Mähgut und Laub	58
3.6	Vor- und Nachteile verschiedener (energetischer) Verwertungsverfahren für Grünabfälle	80
3.7	Übersicht an Firmen mit verschiedenen Arten von HTC-Reaktoren	81
4.1	Elementaranalyse von dem verwendeten Landschaftspflegematerial mit zusätzlicher Angabe des Trockensubstanz-Gehaltes, des organischen An- teils an der Trockensubstanz und des gemessenen und berechneten Brenn-	
4.2	wertes der Biomasse	89 90
4.3	Darstellung der Versuchsreihen mit Minimal-, Maximal- und Standard-	
4 4	wert der Einstellungen der Parameter	92
4.4 4 5	Daten zu der Versuchsreihe zum Ennnuss des Kunfens	93
4.5 4.6	Daten zu der Versuchsreihe bei verschiedenen Temperaturen im Berghof-	90
4 🗁	Reaktor	94
4.1	Daten zu der Versuchsreine unter Variation der Dauer der Reaktion	98
4.0	Übergicht zu den Versuchen zur Prozessungeen Pückführung	90
4.9 1 10	Daton zu den Versuchereihen unter Einsatz unterschiedlicher Zusätze	91
4.10	Vorsucho mit Zitroponsäuro boi vorschiodonon Solltomporaturon und Kon	90
4.11	zentrationen an Zusatzstoff	go
4.12	Daten zu den Versuchsreihen zum Vergleich von Berghof- und Parr- Beakter bei verschiedenen Konzentrationen an Zitronensäure	100
4.13	Übersicht zur Bestimmung vom Temperatur Time Index	105
5.1	Mittelwerte und Standardabweichungen von den Versuchsreihen zur Re-	11/
		TT(

5.2	Relative Abweichungen vom Mittelwert für verschiedene Reaktionspara- meter bei Versuchsreihen zur Beproduzierbarkeit	112
5.3	Relative Abweichungen vom Mittelwert für verschiedene Parameter der	110
0.0	Analyse des festen Produktes bei Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit	114
5.4	Relative Abweichungen vom Mittelwert für verschiedene Parameter der	
	Analyse des flüssigen und des gasförmigen Produktes bei Versuchsreihen	
	zur Reproduzierbarkeit	115
5.5	Vereinfachter TTI bei Experimenten einer systematischen Versuchsreihe	
	zur Bestimmung der Wasserhaltekapazität und der Kationenaustausch-	
	kapazität von HTC-Kohle aus Landschaftspflegematerial	143
5.6	Darstellung der Versuchsreihen zur Prozesswasser-Rückführung	149
5.7	Vergleich der Modellierungsansätze zur Bestimmung der Reaktionswärme	
	bei der HTC von Landschaftspflegematerial	167
A.1	Beschaffenheit einzelner LPM-Portionen	190
A.2	Zusammensetzung der verwendeten realen Ausgangsbiomassen	191
A.3	Einfluss von Glaseinsätzen im C80 Kalorimeter – Ergebnisse der Unter-	
	suchungen von Indium und Zinn	199
A.4	Vergleich der Ergebnisse zur Korrektur von Wärmeströmen	203
A.5	Ergebnisse der Reproduzierbarkeit von sieben Versuchen an dem DSC .	206
A.6	Liste verwendeter Chemikalien	210
A.7	Liste der verwendeten realen Biomassen	211
A.8	Ergebnisse einer Validierung der Methode zur Bestimmung des Gasvo-	
	lumens im Laborreaktor	212

Häufig benutzte Formelzeichen

Symbol	Bezeichnung	Einheit
С	Konzentration	$g \cdot l^{-1}$
c_p	spezifische Wärmekapazität	$kJ\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$
\vec{D}	Vektor entlang des Pfades der Carbonisierung	_
$ec{D}_1$	Vektor entlang des Pfades der Dehydratisierung	_
$D = \left \vec{D} \right $	Betrag (=Länge) des Vektors	_
$E_{\rm A}$	Aktivierungsenergie	$kJ \cdot mol^{-1}$
h	Heizrate	$K \cdot min^{-1}$
H	Henry-Koeffizient	$mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}$
H_S	Brennwert	$MJ \cdot kg^{-1}$
$-\Delta H_{\rm R}$	Reaktionsenthalpie	$J \cdot g^{-1}$
L	Löslichkeit	${ m mol}{\cdot}{ m m}^{-3}$
m, m_{TS}	Masse, Masse der Trockensubstanz	g
$n_{(r)}$	Nummer/Anzahl (der Rückführungen)	—
p	Relativdruck	bar
p_r	Restdruck im Reaktor nach einer HTC-Reaktion	bar
p_S	Sättigungsdampfdruck	bar
r	Reaktionsgeschwindigkeit	h^{-1}
R	Universelle Gaskonstante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
S	Härte der Reaktion	—
t_d	Reaktionsdauer	min
t	Zeit	\min
$T_{(S)}$	(Soll-)Temperatur	$^{\circ}\mathrm{C}$
$TTI_{(v)}$	(vereinfachter) Time Temperature Index	_
$-\Delta U_{\rm R}$	Reaktionswärme	$J \cdot g^{-1}$
V	Volumen	ml
V_{2N}	normiertes Gasvolumen nach der HTC	ml
\bar{x}	Mittelwert	_
Δx	relativer Fehler	%
α	Winkel (im van-Krevelen-Diagramm)	0
η_m, η_E	Massenausbeute, Energieausbeute	%
$\lambda^{ ext{eff}}$	effektiver Wärmeleitungskoeffizient	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
Φ	Wärmestrom	mW
ho	Dichte	$g \cdot cm^{-3}$
$\sigma_{ar{x}}$	Standardabweichung	—

Häufig benutzte Abkürzungen und Indizes

Abkürzung	ganze Bezeichnung
5-HMF	Hydroxymethylfurfural
BM	Biomasse
BMW	Biomasse mit Wasser (Versuchsbezeichnung)
BSB_5	Biologischer Sauerstoffbedarf (innerhalb von 5 Tagen)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CEC	Kationenaustauschkapazität
CEL	Cellulose
C-Gehalt	Kohlenstoffgehalt
daf	dry ash free, auf die trockene, aschefreie Substanz bezogen
Kat	Katalysator
LIG	Lignin
LPM	Landschaftspflegematerial
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
rpm	rounds per minute
TS(-Gehalt)	Trockensubstanz(gehalt)
VE-Wasser	Vollentsaltzes Wasser
WHC	Wasserhaltekapazität
WR	Wasserrückführung (Versuchsbezeichnung)
XYL	Xylose
Ζ	Zitronensäure (Versuchsbezeichnung)

Zusammenfassung

Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ermöglicht die Herstellung von Biokohle aus fast allen Arten biogener Rest- und Abfallstoffe, genannt seien hier Gülle, Gärreste oder das in dieser Arbeit verwendete Landschaftspflegematerial. Die Kohle kann vielfältig angewendet werden. Von besonderem Interesse ist die Anwendung in Böden, um deren Qualität zu steigern und gleichzeitig Kohlenstoff einzulagern. Damit ist es perspektivisch möglich, eine Kohlenstoffsequestrierung mit einem praktischen und wirtschaftlichen Nutzen zu koppeln, was eine Besonderheit des Verfahrens darstellt.

Der Prozess der HTC läuft im Medium Wasser ab, eine von zwei Routen der Entstehung der Kohle verläuft über gelöste Zwischenprodukte. Dies ist einer der Gründe, warum der Prozess sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden ist.

Diese Dissertation bietet einen Gesamtüberblick auf das Verfahren der HTC, der auf dem durch den Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) geförderten Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" beruht. Der wissenschaftliche Fokus liegt auf der Auswertung eines umfangreichen Datensatzes zur HTC von Landschaftspflegematerial, auf der Entwicklung von Methoden zur Analyse des Verfahrens sowie auf der Modellierung einzelner Aspekte – insbesondere zur Thermodynamik. Es wird deutlich, dass Modellierungen wichtig sind, um den Prozess zu optimieren und damit wirtschaftlicher zu gestalten, und dass sie insbesondere für die Auslegung von Anlagen im industriellen Maßstab von großer Bedeutung sind.

Die Datenauswertung anhand der Variation verschiedener Parameter (Art des Reaktors, Rühren (ein/aus), Trockensubstanzgehalt, Temperatur, Dauer, Heizrate, Wasserrückführung, Zusatz von Stoffen) zeigt, dass der Datensatz trotz der Komplexität des Verfahrens in sich sehr konsistent ist und reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Es ist erkennbar, dass bei der Verwendung einer einzelnen Biomasse – im Vergleich zu Literaturdaten verschiedener Biomassen – im van-Krevelen-Diagramm ein sehr begrenztes Gebiet eingenommen wird. Entsprechend hoch ist der Einfluss der Art der Biomasse auf die HTC einzuordnen. Es wird deutlich, dass mit Ausnahme von Temperatur und Dauer des Prozesses alle weiteren Parameter einen untergeordneten Einfluss auf den Prozess haben.

Die entwickelten Methoden werden zur weiteren Analyse angewendet. Mittels des Dauer und Temperatur beinhaltenden Time Temperature Index wird gezeigt, dass die Regel der sich verdoppelnden Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K bei der HTC von Landschaftspflegematerial weitgehend nutzbar ist, um die Darstellung zu vereinfachen. Der Restdruck nach der Reaktion wird als Analysetool vorgestellt, mit dem auf die entstandene Gasmenge geschlossen werden kann. Da die Ergebnisse zeigen, dass auch die Löslichkeit von CO_2 in Wasser bei der HTC eine Rolle spielt, wird ein Ansatz entwickelt, um einen entsprechenden Wert zu bestimmen.

Am vielversprechendsten ist der Ansatz der Analyse der HTC mittels Carbonisierungs-

vektoren. Mit ihnen lässt sich zum einen jeweils die Art der aktuell dominierenden Reaktion abschätzen, was insbesondere in der Anfangsphase nützlich ist, um die Hydrolyse zu identifizieren. Zum anderen ist mit dieser Methode die Stärke der Reaktion darstellbar. Es sind drei Modelle entwickelt worden, mit denen die quantitative Wärmeentwicklung durch die exothermen Reaktionen der HTC vorhergesagt werden kann. Das auf den Carbonisierungsvektoren beruhende Modell A3 ermöglicht es, aus den Daten der Elementaranalysen verschiedener Biomassen und den daraus hergestellten Kohlen mit einer Genauigkeit von etwa 4% Abweichung zum Messwert auf die Wärmeentstehung zu schließen.

Deutlich wird, dass der Prozess der HTC durch Modelle vereinfacht dargestellt werden kann und trotz der Reduktion der komplexen Zusammenhänge brauchbare Vorhersagen getroffen werden können. Diese Dissertation liefert insgesamt eine gute Basis, um zukünftig eine Prozessmodellierung und -simulation der HTC von Landschaftspflegematerial durchzuführen und Anlagen entsprechend auszulegen. Für die Übertragung der Modelle auf andere Biomassen bestehen Ansätze.

Abstract

The Hydrothermal Carbonization (HTC) allows the production of biochar (called hydrochar) from almost every kind of biogenous residue and waste, such as liquid manure, digestate, or, as utilized in this dissertation, biomass from landscape management. The hydrochar can be used in many ways. There is a particular interest in its application in soil, resulting in an increase in quality as well as in storage of carbon. Thus, it is theoretically possible to couple the carbon capture and storage (CCS) technology with practical and economic benefits, which is a uniqueness of the process.

The HTC process occurs in the medium of water. One of the two routes in which the coal is formed is by passing through dissolved intermediates. This is one of the reasons why the process is very complex and not yet fully understood.

This thesis provides an overview of the HTC process that is based on the "Hydrothermal carbonization in Lower Saxony" project, funded by the European Regional Development Fund (ERDF). The scientific focus is on the evaluation of an extensive dataset for HTC of biomass from landscape management and the development of methods for the analysis of the process and the modeling of individual aspects – especially for thermodynamics. It will be obvious that models are necessary in order to optimize the process, thus making it more economical, and are particularly important for the design of plants and facilities on an industrial scale.

Data analysis based on variation of different parameters (type of reactor, stirring (on/off), dry matter content, temperature, time, heating rate, recirculation of water, addition of substances) shows that despite the complexity of the process, the dataset is very consistent and reproducible results are obtained. It can be seen that when using a single biomass – compared to published data of multiple biomasses – a very limited area is occupied in the van-Krevelen-diagram. Accordingly, the influence of the type of biomass on HTC is very high. It is shown that with the exception of temperature and duration all the other parameters have a minor influence on the process.

The developed methods are used to analyse the process. By means of duration and temperature contained in the Time Temperature Index, it is shown that the rule of a doubling reaction rate resulting from an increase in temperature by 10 K can be used in a wide range of HTC of biomass from landscape management in order to simplify the process. The residual pressure after the reaction is presented as an analytical tool to calculate the amount of gas produced. It is shown that the solubility of CO_2 in water becomes an important factor for the process of HTC, as it provides a method to predetermine the corresponding value.

The most promising approach is the one which analyses HTC through carbonization vectors. With them, the currently dominant reaction can be named, making it particularly useful in identifying hydrolysis. Additionally, with this method the strength of the reaction can be determined. Three models have been developed to predict the heat of the reaction by means of the exothermic reactions of HTC. One of the presented models, A3, is based on the approach with the carbonization vectors. It uses data of elementary analysis of any biomass and coal produced from it and gives values for the heat of reaction, with a deviation of approximately 4% to the measured value.

Thus, it is shown that the process of HTC can be described by simplified models and despite the reduction in complexity, useful predictions can be made. Altogether, this dissertation provides a good base to perform process modeling of HTC of biomass from landscape management in order to design HTC systems accordingly. A basic approach is thus developed for the transfer of these ideas and models to other kinds of biomass in the future.

Kapitel 1 Einleitung und Motivation

Spätestens seit dem "Paris Agreement" im Dezember 2015, in dem sich die Weltgemeinschaft insbesondere auf gemeinsame, ehrgeizige, verbindliche und für eine Stabilisierung des Klimas notwendige Klimaziele verständigt hat, ist klar, dass das Zeitalter der fossilen Energieträger zuende gehen muss und wird. Ein Übergang von einer auf der Nutzung fossiler und daher endlicher Ressourcen beruhender zu einer langfristig betreibbaren Wirtschaft ist dringend notwendig. Neben den direkten Kosten der Umweltschäden, wie z.B. Folgekosten der durch den Klimawandel verstärkt vorkommenden Naturkatastrophen, entstehen durch den Ausstoß von Treibhausgasen weitere nachhaltig schadende bzw. kostenintensive Effekte. Hierzu zählen beispielsweise Migration, Zerstörung von Böden als Grundlage für Landwirtschaft und das persönliche Leid der Betroffenen. Die konsequente und zeitnahe Umstellung auf eine kohlenstoffneutrale und kreislaufbasierte Wirtschaft ist notwendig, um dieses Leid und die Kosten zu verringern. Neben der Energiewirtschaft muss in möglichst naher Zukunft in allen Bereichen der Gesellschaft CO_2 -neutral agiert werden, auch durch Einlagerung von CO_2 an anderer Stelle.

Erneuerbare Energien wie die Bioenergien, Technologien zur Einlagerung von Kohlenstoff und die Biotechnologien zur Herstellung von Materialen auf Basis von erneuerbaren Ressourcen sind daher gemeinsam mit Vorhaben wie einer verstärkten Kreislaufwirtschaft unerlässliche und zukunftsgerichtete Eckpfeiler. Der notwendige Wandel muss als Chance verstanden werden, gesellschaftlich und wirtschaftlich.

Deswegen ist es nicht überraschend, dass sich vor etwa zehn Jahren ein "Hype" um das Verfahren der Hydrothermalen Carbonisierung bildete. Innerhalb weniger Stunden kann mit dem Verfahren nach dem Vorbild der Natur aus jeglichen Biomassen sogenannte Biokohle hergestellt werden. Bei Temperaturen von etwa 200 °C spaltet sich vornehmlich Wasser von der Biomasse ab. Als Nebenprodukte wurden neben dem Wasser geringe Mengen an Gasen (hauptsächlich CO₂) und Wärme genannt. Es wurde berichtet, dass zwei Drittel des ursprünglichen Brennwertes erhalten bleibe, der Rest, also bis zu einem Drittel der in der Biomasse gespeicherten Energie, in der exothermen Reaktion in Form von Wärme frei würde [4]. Daher wurde diskutiert, dass ein HTC-Reaktor nach einmaligem Erhitzen ohne weitere externe Energie auskommen würde. Zudem sei das Anwendungsspektrum sehr groß. Neben der energetischen Verwertung versprachen vielseitige Ideen zur stofflichen Nutzung (auch aufgrund der entstehenden Nanostrukturen der Kohle) nahezu unbegrenzte Möglichkeiten. Insbesondere die Einlagerung atmosphärischen Kohlenstoffs in Form von HTC-Kohle bei gleichzeitiger Bodenverbesserung erweckte Hoffnungen für Umwelt und Anlagenbauer [64, 65]. Tatsächlich kann mit dem Verfahren theoretisch Kohlenstoff eingelagert werden. Für Verfahren zur Herstellung von Biokohle (Pyrolyse und HTC) wird die Zahl von 1 Gt Kohlenstoff genannt, die jährlich sequestriert werden könnte. Dies entspricht etwa einem Achtel der Kohlenstoffemissionen durch fossile Energieträger im Jahre 2006 [106]. Eine wichtige Abgrenzung zu anderen Verfahren besteht darin, dass die Kohle ein nützliches Produkt zur Steigerung der Bodenqualität ist, so dass die Einlagerung von Kohlenstoff auf diesem Weg wirtschaftlich profitabel werden könnte. Das Thema Biokohle zur Einlagerung von Kohlenstoff wurde u.a. in dem Abschnitt "Opportunities for technological transformation" des Buches "Global sustainability – a nobel cause" vom Klimaexperten Schellnhuber genannt und in den IPCC-Bericht aufgenommen [162, 223]. Das Verfahren hebelt zudem die typische Kritik an der Bioenergie aus: Es nutzt Restund Abfallstoffe bis hin zu Schlämmen und tritt damit nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelindustrie. An einer Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm wird erfolgreich geforscht (z.B. [192]). Somit trägt das Verfahren auch zur Kreislaufwirtschaft bei und kann als nachhaltig bezeichnet werden.

Der "Hype" führte dazu, dass zahlreiche Start-Ups mit dem Bau von HTC-Anlagen begannen, bevor grundlegende Aspekte (wie z.B. die Wärmeentwicklung des Prozesses) hinreichend wissenschaftlich untersucht waren. Gewinn wurde bisher mit der HTC, wenn überhaupt, nur in Einzelfällen erzielt [73]. Die Vielzahl an Firmen zum HTC-Anlagenbau hatte teilweise bereits (zeitweise) zu finanziellen Nöten geführt.¹ Zudem bedarf es den Start-Ups an einem hohen Anteil Forschungs- und Entwicklungsarbeit. Mittlerweile sind die Stärken und Schwächen der Technologie weitestgehend bekannt. Erst 2014 wurde beispielsweise bestätigt, dass dieses Verfahren das Potential hat, eine signifikante Rolle bei der Reduzierung der Nutzung fossiler Energien einzunehmen [32]. Insgesamt ändert sich das Bild der Technologie vom Alleskönner zum realistischeren Bild eines nachhaltigen Verfahrens mit speziellen Vorteilen bei bestimmten Anwendungen [63, 73]. Aufgrund sich ändernder Gesetzeslagen ist das Thema HTC zum jetzigen Zeitpunkt in Deutschland besonders für Entsorger von Interesse, die vrsl. in Zukunft Klärschlamm nicht mehr auf Feldern ausbringen dürfen. Die seit dem 01.01.2015 geltende Düngemittelverordnung (DüMV) mit ihren niedrigeren Grenzwerten betrifft Klärschlamm gleichermaßen wie Gülle und Gärreste. Die HTC von Klärschlamm ist derzeit die vielversprechendste und am weitesten entwickelte (großtechnische) Anwendung des Verfahrens. Klärschlamm fällt allerorts an und ist über das ganze Jahr verfügbar [64, 65].

Andere Biomassen sind oft nur regional begrenzt verfügbar und fallen zu bestimmten Jahreszeiten (vermehrt) an. Das ist einer von vielen Gründen, warum die HTC von verschiedenen Biomassen jeweils einzeln betrachtet werden muss. Für die Forschung bedeutet dies, dass es wichtig ist, einzelne Biomassen sehr genau hinsichtlich ihrer Verwertung mittels HTC zu untersuchen und zu verstehen und dann Modelle zu erstellen, aus denen das Verhalten einer charakterisierten Biomasse unter HTC-Bedingungen vorhergesagt werden kann [64, 65].

Daher war es das Ziel des von April 2011 bis Ende 2014 durchgeführten Projektes "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen", den Prozess bezogen auf eine einzelne, "reale" Biomasse möglichst umfassend anhand der Prozesskette zu untersuchen, vgl. Abbildung 1.1. Im Fokus stand die Carbonisierung von Landschaftspflegematerial, einem Mix aus Gräsern, Binsen und Kräutern. Dieses Material entsteht durch ein- bis

¹U.a. bei SunCoal Industries GmbH, siehe [227].



Abbildung 1.1: Übersichtsgrafik zum EU-EFRE geförderten Innovationsverbund "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen".

zweimaliges Mähen der im Sinne des Landschaftsschutzes zu pflegenden Flächen. Das Aufkommen ist mit vorsichtig geschätzten 900.000 Mg (1 Mg = 1 t) Trockenmasse pro Jahr allein in Niedersachsen (Schätzung durch Prof. Buchwald, Institut für Biologie und Umweltwissenschaften, Universität Oldenburg, gemäß [39] und [178]) viereinhalbmal so groß, wie das Aufkommen an Klärschlamm in Niedersachsen, das im Bereich von 170.000 bis 220.000 Mg Trockenmasse pro Jahr liegt [228]. Verwertungswege dieses Materials sind stark eingeschränkt, es eignet sich beispielsweise nicht als Tierfutter und eine Verbrennung ist aufgrund des hohen Wasseranteils uninteressant.

Zusätzlich zu Arbeiten aus dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" zur Kinetik und Thermodynamik der HTC von Landschaftspflegematerial (als unbelastete Biomasse) [144], zur HTC von Klärschlamm (als belastete Biomasse) [122] und einer Arbeit der Anwendung des Produktes zur Verbesserung von Bodeneigenschaften (Dissertation von Michael Röhrdanz, unveröffentlicht, [157]) visiert diese Arbeit nach der Darstellung einiger weniger grundlegender Aspekte folgende Ziele an:

- Ergebnisse des Projektes "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" zusammenfassen und zusammenführen,
- Projektdaten durch übergreifende Literaturdaten ergänzen und somit insgesamt
- einen umfassenden, inter- und transdisziplinären Überblick über die HTC am Beispiel der Carbonisierung von Landschaftspflegematerial geben. Dieser dient u.a. als Basis für eine Prozessmodellierung, für die verschiedene Ansätze für Teilthemen wie z.B. die Thermodynamik genannt werden.
- Der Gesamtüberblick soll auch genutzt werden, um weiteren Forschungsbedarf zu benennen.

• Wissenschaftlicher Fokus dieser Arbeit sind grundlegende Untersuchungen, Datenauswertungen und das Herausarbeiten von Zusammenhängen, um das Prozessverständnis zu erhöhen, sowie die Erarbeitung und Anwendung neuer Methoden zur Analyse und Modellierung des Verfahrens.

Die zugrundeliegenden Daten wurden dabei nahezu vollständig von einem Projektpartner aus dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen", der Hochschule Osnabrück, erhoben und der Universität Oldenburg gemäß der Projektziele für eine Modellierung zur Verfügung gestellt.

In Kapitel 3 wird der Stand der Forschung zur HTC dargestellt. Dieser ist aufgrund der bestehenden Projektergebnisse weitestgehend in Bezug auf Landschaftspflegematerial angegeben und gibt gemäß der zuvor genannten Ziele einen umfassenden Gesamtüberblick.

Nach der Darstellung von Material und genutzten sowie entwickelten Methoden (Kapitel 4) werden die Daten in Kapitel 5 zunächst in Bezug auf die Reproduzierbarkeit untersucht. Es folgen Analysen zu den Abhängigkeiten verschiedener Parameter, teilweise unter Zuhilfenahme der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methoden und unter Entwicklung von Modellen. Insgesamt handelt es sich um eine Arbeit, die den stark inter- und transdisziplinären Charakter des Projektes aufgreift und darstellt.

In Kapitel 6 wird nach der Zusammenfassung der Ergebnisse im Ausblick weiterer Forschungsbedarf benannt. Dieser Teil nimmt einen überdurchschnittlich großen Anteil ein, da die Forschung an dem Verfahren auch neue Möglichkeiten, vielversprechende Ansätze und Fragen aufgeworfen hat. Dies wird auch von anderen Seiten bestätigt. So wird in [32] berichtet, dass die Optimierung der Prozessbedingungen, insbesondere für spezifische Biomassen ein aktives Forschungsfeld bleibt und insbesondere die Forschung an Pilotanlagen sehr wichtig sei. Wie noch zu sehen sein wird, spielen Modellierungen dabei eine wichtige Rolle.

Kapitel 2 Grundlagen

In dieser Arbeit wird die Carbonisierung von Landschaftspflegematerial (LPM), also pflanzlicher Biomasse, umfassend untersucht. Hierfür wird in diesem Kapitel auf notwendige Grundlagen eingegangen. Es wird zunächst eine Klassifizierung und eine Darstellung der Bestandteile pflanzlicher Biomasse angegeben. Es folgen grundsätzliche Ausführungen zum in den meisten Experimenten verwendeten Landschaftspflegematerial. Aufgrund der Bedeutung der HTC im Land Niedersachsen für Gülle und Gärreste werden diese beiden Biomassen an einigen Stellen ebenfalls aufgegriffen. Als Einstieg in dieses Kapitel werden zunächst grundsätzliche Informationen zum Kohlenstoffkreislauf mit dem Fokus auf Biomasse gegeben.

2.1 Kohlenstoffkreislauf

Das Element Kohlenstoff ist der Grundbaustein allen Lebens und auch der fossilen Energieträger Kohle, Erdgas und Erdöl. In der Natur existieren dementsprechend viele Kreisläufe, in denen Kohlenstoff eingebunden ist, in Abb. 2.1 sind die für das Klima relevanten davon dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass trotz der gewaltigen Mengen an Kohlenstoff in den dargestellten Kohlenstoff-Flüssen (insgesamt über 200 Pg¹ pro Jahr) erst der anthropogene Einfluss durch die Nutzung fossiler Energien (und der Zementproduktion, zusammen knapp 8 Pg pro Jahr) dazu führt, dass der Wert an Kohlenstoff in der Atmosphäre steigt, und zwar pro Jahr um etwa 4 Pg. Dies geschieht vor allem in Form von CO_2 , der energetisch niedrigsten Kohlenstoffverbindung, die daher als Abfallstoff der kohlenstoffbasierten Energiewirtschaft bezeichnet werden kann. Würden alle fossilen Ressourcen energetisch genutzt und der gesamte Kohlenstoff durch die Nutzung in die Atmosphäre gelangen, würde der Klimawandel zu einer Erwärmung der Erde deutlich über alle politisch gesetzten Ziele hinaus führen. Im 5. Sachstandsbericht des Weltklimarates IPCC wird genannt, dass seit Beginn der Industrialisierung (auf ca. 1850 datiert) bereits etwa 66% des Budgets an CO₂ aufgebraucht wurde, das maximal emittiert werden darf, um mit einer Wahrscheinlichkeit von 2/3 die Klimaerwärmung auf 2°C zu begrenzen. Der Wissenschaftliche Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (WBGU) nennt in seinem "Factsheet Nr. 3/2009" eine Obergrenze von global 750 Mrd. t CO₂ für den Zeitraum 2010 - 2050, während dort ebenso geschätzt wird, dass im Jahr 2008 weltweit 30 Mrd. Tonnen CO₂ emittiert wur-

 $^{1}1 \operatorname{Pg} = 1 \operatorname{Gt} = 1 \operatorname{Milliarde} t$



Abbildung 2.1: Kohlenstoffkreisläufe der Erde: Kohlenstoffspeicher und -flüsse in Pg pro Jahr (entspricht Gigatonnen pro Jahr). Zu erkennen ist, dass der menschliche Anteil (in rot) an den die Atmosphäre betreffenden Kreisläufen relativ gering ist, das Gleichgewicht des Kreislaufs aber durch diesen anthropogenen Anteil gestört wird. Insgesamt ist somit ein deutlicher Anstieg an Kohlenstoff in der Atmosphäre zu verzeichnen, der Grundlage des Klimawandels ist. Zudem ist zu erkennen, dass Biomasse in den Kreisläufen eine bedeutende Rolle spielt [220].

den. Bei gleichbleibendem Ausstoß wäre das Budget demnach bereits innerhalb von 25 Jahren aufgebraucht. Daher sind unbedingt dramatische Änderungen notwendig, zumal im Paris Agreement als Ziel eine Grenze der Erhöhung der Temperatur von 1,5 °C genannt wird. Hier müssen neben Maßnahmen zur Vermeidung/Einsparung und zur (Ressourcen-/Energie-)Effizienz auch Technologien zur Einlagerung von Kohlenstoff beteiligt werden.

Biomasse kann dabei hilfreich sein. Der Energieeintrag durch die Sonne führt dazu, dass Pflanzen mit CO_2 aus der Luft Photosynthese betreiben können und somit der Atmosphäre Kohlenstoff entziehen. So binden Pflanzen Kohlenstoff, der erst nach dem Absterben und Zersetzen der Pflanze wieder frei wird. In diesen aktiven, ausbalancierten Kreislauf wird von der Bioenergie und der Bioökonomie eingegriffen, indem Pflanzen für die Produktion von Treibstoff oder Materialien verwendet werden. Anders als bei fossilen Rohstoffen wurde der enthaltene Kohlenstoff also aktiven Kreisläufen entnommen, wodurch diese nur durch den für die Herstellung des Treibstoffes bzw. des Produktes nötigen Material- und Energieinput belastet werden. Handelt es sich um langfristig verwendete Materialien (z.B. Holz als Baumaterial), so findet effektiv sogar eine (mittel- oder langfristige) Einlagerung von Kohlenstoff statt, die dem Klimawandel entgegenwirkt – so lange bis das Material wieder unter CO_2 -Ausstoß zersetzt oder verbrannt wird. Jedoch wird bisher kein Material in so großen Mengen benötigt, dass eine Einlagerung durch Herstellung von kohlenstoffbasierten Materialien einen bedeutenden Effekt auf den Klimawandel bewirken würde. Biokohle zur Verbesserung von Böden könnte hier zukünftig eine Ausnahme bilden.

2.2 Klassifizierung verschiedener Arten Biomasse

In dieser Arbeit wird hauptsächlich eine einzelne Biomasseart betrachtet. Um aus umfangreichen Untersuchungen hierzu eine Ubertragbarkeit der Erkenntnisse auf andere Biomassen besser bewerten zu können, wird zunächst eine Klassifizierung durchgeführt. Biomassen werden insbesondere in "Nachwachsende Rohstoffe" und Rest- und Abfallstoffe unterschieden. Um nicht in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion zu stehen ("Teller oder Tank-Diskussion"), wird im Folgenden der Fokus auf Restund Abfallstoffe gesetzt. Diese werden oft in verschiedene Kategorien klassifiziert. So werden häufig Gräser und holzartige Biomassen, Algen, Abfälle aus der Lebensmittelindustrie und der Landwirtschaft und Schlämme einzeln aufgeführt (z.B. [32, 106]). Algen zeichnen sich durch einen hohen Proteinanteil und fehlendes Lignin aus [189] (Beschreibung der Bestandteile s.u.). Einige Substanzen, wie z.B. Schlämme, können sehr hohe Wasser- und/oder Ascheanteile aufweisen. Die Unterscheidungen sind jedoch nicht literaturübergreifend in die gleichen Kategorien unterteilt. Auch eine einheitliche Unterteilung nach Kriterien der Handhabung (wie z.B. Festigkeit, Homogenität oder Feuchtegehalt) existiert nicht, so dass beispielsweise Kokosnussschalen genau wie Kartoffelschalen in die Kategorie der Abfälle aus der Lebensmittelindustrie fallen, jedoch ggf. sehr unterschiedliche Handhabung benötigen. Weitere Unterscheidungen klassifizieren pflanzliche und tierische oder terrestrische und aquatische Biomassen (Algen). Im Folgenden wird pflanzliche Biomasse näher beschrieben, da Landschaftspflegematerial hier eingeordnet wird.

2.3 Pflanzliche Biomasse

Pflanzliche Biomasse entsteht durch Photosynthese, dabei werden insbesondere aus Wasser und CO_2 Zuckerbausteine aufgebaut, die weiter zu komplexeren Biopolymeren verarbeitet werden, aus denen die Biomasse besteht. Neben dem aus der Papierherstellung bekannten Stoff Cellulose entstehen auch Hemicellulosen und Lignin.² Da das zum Aufbau nötige Kohlenstoffdioxid der Luft entzogen wird und der Aufbau der Biomasse unter Nutzung der Energie des Sonnenlichtes geschieht, ist Biomasse zugleich Kohlenstoffsenke und Energiespeicher. Bei einer energetischen Nutzung der Biomasse (z.B. durch Verbrennen) kann die Energie wieder freigesetzt und genutzt werden. Dann wird jedoch auch der Kohlenstoff wieder frei gesetzt, es entsteht ein weitestgehend CO_2 -neutraler Kreislauf.

 $^{^2 \}mathrm{Diese}$ Bestandteile werden im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

Durch ihre Speicher- und Transportierbarkeit besitzt Biomasse (und auch die Bioenergie) Alleinstellungsmerkmale gegenüber anderen regenerativen Energien wie Wind- und Solarenergie. Sie ist somit für verschiedene Anwendungen, wie für regenerative Brennoder Treibstoffe aber auch für stoffliche Anwendungen, z.B. als Baumaterial, sehr interessant, vgl. Abb. 2.2. Jedoch enthält Biomasse meist hohe Anteile an Wasser und ist daher ohne Vorbehandlung (z.B. trocknen) für eine energetische Nutzung uninteressant. Auch trocken weist Biomasse eine vergleichsweise geringe Energiedichte auf (ca. 18 MJ·kg⁻¹, zum Vergleich: Steinkohle 29,7 MJ·kg⁻¹, Normalbenzin 42,7 MJ·kg⁻¹ [68]). Daher ist die Herstellung von Bioenergieträgern aus Biomasse von Interesse, bekannt sind z.B. Biogas und Bioethanol. Aber auch für die stoffliche Nutzung ist Biomasse als regenerative Quelle von großem Interesse. So können aus Biomasse z.B. Kosmetika, Papier oder Biokunststoffe hergestellt werden. Je nach Anwendung können aber auch andere Bestandteile der Biomasse in den Fokus rücken, beispielsweise die Nährstoffe bei Anwendungen in der Landwirtschaft. Die wichtigsten Bestandteile werden im folgenden Abschnitt benannt.



Abbildung 2.2: Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse [221].


Abbildung 2.3: Wichtige Bestandteile von Biomasse am Beispiel Holz [20].

2.4 Bestandteile von pflanzlicher Biomasse

In Abb. 2.3 ist der Aufbau von Biomasse am Beispiel von Holz dargestellt. Demnach besteht pflanzliche Biomasse hauptsächlich aus einem Gerüst von Cellulosen und Hemicellulosen, das von Lignin durchsetzt wird (auch als Lignocellulose bezeichnet). Während das Gerüst für Zug- und Biegefestigkeit sorgt, erhält die Biomasse durch Lignin ihre Druckfestigkeit. Bezogen auf die Trockensubstanz weisen diese drei Stoffe zusammen meist über 90 % der Trockenmasse der Biomasse auf [79].

Im Folgenden werden die wichtigsten Bestandteile von Biomasse dargestellt und weitere zusammenfassend benannt. In Abbildung 2.4 sind sie zusammen mit weiteren für diese Arbeit wichtigen Stoffen mit ihrer chemischen Struktur dargestellt.

- **Cellulose:** Pflanzen bestehen üblicherweise aus 30 50% Cellulose (bezogen auf die Trockensubstanz), damit ist Cellulose das am häufigsten vorkommende erneuerbare Material. Es besteht aus Ketten von hunderten bis tausenden Zuckerbausteinen (Glucose). Diese Ketten bilden z.T. steife und kristalline Gruppen, aber auch amorphe Cellulose [32].
- Hemicellulose: Hemicellulosen machen in Biomasse meist einen Anteil von 10 35 % der Masse (Trockensubstanz-bezogen) aus und sind somit die zweitmeisten natürlichen Polysaccharide. Hemicellulosen sind amorph und bestehen aus weitestgehend linearen Ketten verschiedener Einfachzucker, u.a. Hexosen wie Glucose, Mannose und Galactose, aber vor allem aus Pentosen wie Xylose und Arabinose. Als Modellkomponente wird daher oft das Polysaccharid Xylan verwendet. Im Gegensatz zur Cellulose bestehen Seitenketten. Der Polymerisationsgrad liegt im Bereich von 50 bis 200. Hemicellulosen sind in Wasser unlöslich und reaktiver als Cellulosen [32].

Substance	Chemical formula	Structural information
Feedstocks Cellulose	[C ₆ H ₁₀ O ₅],	$n \approx 50010\ 000;\ \beta\ (1 \rightarrow 4)$ linkages between glucose residues
Hemicellulose	Typical monomers: [C ₅ H ₈ O ₄], [C ₆ H ₁₀ O ₅]	Branched with variable monosaccharide residues; degree of polymerization ${\sim}500{-}3000$
Lignin	Typical monomers: $ \begin{array}{c} & & \\ & &$	Polymer of aromatic subunits in random structure (see Fig. 1); molecular weight: >10 000 Da
Intermediates Glucose	$C_6H_{12}O_6$	Exists as 6-membered ring, 5-membered ring, and open chain (see Fig. 9)
Xylose	$C_{5}H_{10}O_{5}$	Exists as 6-membered ring, 5-membered ring, and open chain
5-Hydroxymethylfurfural	он	
Furfural		

Abbildung 2.4: Übersicht von für die HTC bedeutenden chemischen Verbindungen. Aus [131], abgeändert.

Lignin: Lignin ist ein komplexes, amorphes Biopolymer, das vereinfacht dargestellt aus den drei Monomeren (Alkoholen) Cumaryalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol besteht, die meist über Etherverbindungen dreidimensional miteinander vernetzt sind. Verschiedene Biomassen weisen unterschiedliche Verhältnisse dieser Grundbausteine auf, beispielsweise weisen Gräser und Weichhölzer vermehrt Coniferylalkohol auf, Harthölzer stärker eine Mischung aus Coniferylalkohol und Sinapylalkohol [32]. Lignin ist neben der physischen Vermengung auch durch kovalente Bindungen mit Hemicellulose verbunden [32, 158]. Die Komplexität von Lignin hat die Konsequenz, dass trotz einiger Forschung kein allgemeingültiges Modell von Lignin besteht [46] und jedes Lignin als verschieden zu betrachten ist.

Lignin wird von Pflanzen verwendet, um die Struktur zu stärken, die Flüsse von Fluiden zu regulieren, Energie zu speichern und sich gegen Mikroorganismen zu schützen [183]. Dieser Schutz führt beispielsweise dazu, dass Gärreste aus einer Biogasanlage zu großen Anteilen aus Lignin bestehen, da nur Cellulose und Hemicellulose von den Mikroorganismen aufgebrochen werden können.

Proteine und weitere Bestandteile von Biomasse: Neben diesen Biopolymeren enthält Biomasse Extraktstoffe und Asche. Asche bezeichnet den anorganischen Feststoff, der bei der Verbrennung der Biomasse zurückbleibt. Dieser kann insbesondere aus von der Pflanze aufgenommenen Nährstoffen (z.B. Natrium, Phosphor, Kalium, Calcium), Schadstoffen (z.B. Schwermetalle wie z.B. Eisen) oder auch Störstoffen aus der Biomasseernte (z.B. Sand / Siliziumverbindungen) bestehen.

Unter Extraktstoffen werden die aus der Biomasse extrahierbaren Stoffe zusam-

mengefasst. Dies sind beispielsweise Proteine, Fette, Fettsäuren, Harze und aromatische Verbindungen wie Phenole. Bei Proteinen handelt es sich vergleichbar mit der Cellulose um kettenförmige Moleküle. Sie bestehen aus Peptiden, die aus Aminosäuren aufgebaut sind. Proteine sind in tierischen und Fischlebensmittelabfällen enthalten, aber auch in weiteren Biomassen, u.a. in Landschaftspflegematerial.

2.5 Landschaftspflegematerial



Abbildung 2.5: Landschaftspflegematerial. Links: Flatterbinse (*Juncus Effusus*) als Bestandteil von Landschaftspflegematerial. Rechts: Landschaftspflegefläche in Oldenburg, dunkele Stellen sind von Flatterbinsen bewachsen [51, 156].

Als Landschaftspflegematerial wird aus der Mahd von Naturschutzgebieten und Landschaftsschutzgebieten anfallende Biomasse bezeichnet. Diese besteht je nach Herkunftsfläche aus verschiedenen Biomassen, z.B. aus Kräutern, Gräsern und oft zu großen Anteilen (im Beispiel dieser Arbeit ca. 70%) aus Flatterbinsen (Juncus Effusus). Sie ist neben Gülle, Mist und Gärrest eine der Biomassen, die in Niedersachsen in besonders hohen Mengen anfällt und deren Verwertung hier problematisch ist. Während Gülle, Mist und Gärreste hohe Nährstoffanteile aufweisen und durch die intensive Nahrungsmittel- und Energiewirtschaft gemäß dem Nährstoffbericht der Landwirtschaftskammer Niedersachsen von 2013/14 mit knapp 60 Mio. Mg Frischmasse pro Jahr aufgrund der großen Mengen zu Problemen wie Überdüngung oder Nitratbelastungen des Grundwassers führen, ist Landschaftspflegematerial nährstoffarm (geringer Futterwert), meist ohne Anwendung und verrottet unter CO_2 -Ausstoß. Die Biomasse ist zudem weniger durch Schadstoffe wie z.B. Pharmazeutikarückstände aus der Tierhaltung belastet. Problematisch ist Landschaftspflegematerial jedoch trotzdem, nicht nur weil die Entsorgung kostenintensiv ist, sondern insbesondere auch aufgrund eines seiner Bestandteile, den Binsen [143].

Die Flatterbinse ist eine mehrjährige Pflanze, die in Horsten an feucht-nassen Standorten wächst (vgl. Abb. 2.5). Dies können z.B. staunasse mineralische Marschböden oder nährstoffreiche Böden degradierter Nieder- und Hochmoore sein. Die bis zu 0,8 m hohen, rundlichen, starren, stängelähnlichen Blätter weisen im Inneren ein schwamm-



Abbildung 2.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Durchlüftungsgewebes (Sternparenchym) im Blattstiel einer Flatterbinse (*Juncus effusus*) [203].

artiges Durchlüftungsgewebe auf, das sternförmige Strukturen aufweist ("Sternparenchym"), siehe Abb. 2.6 [143].

Die Flatterbinse wird als Problempflanze bezeichnet. Pro Pflanze werden über 500.000 Samen produziert, die meisten bleiben über 20 Jahre keimfähig. Somit verdrängt die Flatterbinse oft andere Pflanzen. Die Verringerung der botanischen Artenvielfalt führt auch zu Veränderungen des Lebensraumes von Tieren. Dies geschieht ebenfalls bei Landschaftspflegeflächen ohne Bewirtschaftung, da dann eine Verbuschung und Verwaldung stattfindet [84]. Eine Pflege der unter Naturschutz stehenden Flächen sowie eine Bekämpfung der Flatterbinse ist daher notwendig. Letzteres ist bereits seit Jahrzehnten Thema wissenschaftlicher Veröffentlichungen (z.B. zusammengefasst in [143]). Die Binse wird aufgrund des geringen Futterwertes, wenn überhaupt, nur von wenigen Tieren wie Eseln und Ziegen gefressen. Für Rinder sind nur Keimlinge und junge Triebe bekömmlich, eine Bekämpfung mittels Weidetieren ist wenig aussichtsreich. Auch der Einsatz von Pflanzenbekämpfungsmitteln alleine (in Naturschutzgebieten sowieso nicht erwünscht) ist nicht ausreichend wirksam (bis auf round up-Herbizide). Eine mechanische Entfernung (Mahd) ist notwendig. Zur Bekämpfung der Flatterbinse gilt eine flächenmäßige Unterschneidung der Grasnarbe als "mit Abstand wirksamste Maßnahme" ([143], Seite 122). Ebenfalls sehr schädigend ist ein mehrfach jährlich durchgeführter Tiefschnitt der Pflanze, evtl. ergänzt durch eine folgende Nachbeweidung der nach dem Tiefschnitt austreibenden Sprosse. Da der oberirdische Teil der Pflanze im Winterhalbjahr als Speicherorgan dient, zeigt der Tiefschnitt insbesondere in dieser Jahreszeit eine stark schädigende Wirkung [143].

Der im Rahmen des Naturschutzes übliche einmalige Schnitt spät im Jahr ist hingegen meist nicht ausreichend. Eine mindestens zweimal jährlich stattfindende Mahd des Landschaftspflegematerials ist daher im Sinne des Naturschutzes und der Bekämpfung der Flatterbinse zu begrüßen [143].

Tatsächlich ist eine jährlich zweifache Mahd eher selten und die Daten der Mengen an anfallendem Material sind nirgendwo zusammengefasst, so dass das tatsächliche Aufkommen von Landschaftspflegematerial nicht zu beziffern ist und das durch eine zweite Mahd noch höher einzuschätzende Potential der Menge an dieser Biomasse nur auf Schätzungen beruhen kann.

Wie schon in der Einleitung genannt, werden die Mengen an Landschaftspflegemate-

Produkt	Entstehungsdauer
Humus/Mutterboden	k.A.
Torf	500-5000 Jahre
Braunkohle	50.000 bis 50 Mio. Jahre
Steinkohle	150 Mio. Jahre

Tabelle 2.1: Inkohlungsstadien und ihre Entstehungsdauer	sdauer 4	
--	-----------	--

rial allein von unrentablem und schwer zu bewirtschaftendem Moorgrünland in Niedersachsen bei vorsichtiger Schätzung auf 900.000 Mg·a⁻¹ beziffert (Schätzung durch Prof. Buchwald, Institut für Biologie und Umweltwissenschaften, Universität Oldenburg, gemäß [39] und [178]).

Nutzungsformen wie z.B. eine Verbrennung, Kompostierung, Nutzung in der extensiven Tierhaltung oder Ausbringen als Dünger auf Ackerflächen werden aufgrund finanzieller, ökologischer oder technischer Probleme nur in geringem Umfang durchgeführt [121, 136, 188]. Bei einer Nutzung in einer Biogasanlage würden große Mengen an Gärresten entstehen, die weiterhin entsorgt werden müssten [143].

Die Hydrothermale Carbonisierung bietet sich als Option an, weswegen als nächstes auf das Vorbild der HTC aus der Natur geschaut wird.

2.6 Natürliche Inkohlung

³In der Natur ist über einen Zeitraum von Jahrmillionen unter dem Einfluss von Temperatur und Druck und unter Sauerstoffabschluss aus abgestorbener Biomasse Kohle entstanden. Dieser Prozess wird "Inkohlung" genannt. Die Inkohlung teilt sich dabei in zwei Phasen auf. Bis zum Stadium der Braunkohle findet eine biochemische Zersetzung durch Pilze und Bakterien (Destruenten) statt, bei der Wärme freigesetzt wird. Durch diesen Prozess entstehen für die Destruenten lebensfeindliche Umstände, der Prozess stoppt sich selbst [164]. In dieser ersten Phase entstehen aus der zersetzten Biomasse zunächst Huminstoffe, in der nächsten wichtigen Stufe entsteht Torf, bei dem noch faserige Strukturen der Biomasse zu erkennen sind. Es folgt der Übergang zur Braunkohle. In der darauf folgenden, geochemischen Phase sind der Druck und insbesondere die Temperatur die entscheidenden Parameter. Es entsteht Steinkohle. Bei der Inkohlung wächst der Kohlenstoffgehalt des Inkohlungsproduktes stetig an. In Tabelle 2.1 ist die Entstehungsdauer der verschiedenen Produkte dargestellt.

Chemisch betrachtet laufen Kondensationsreaktionen und Aromatisierungsreaktionen ab: die Kohlehydrate der Biomasse reagieren unter Abspaltung von kleinen, flüchtigen Molekülen miteinander zu komplexeren Kohlenstoffverbindungen (Polymerisierung) [182]. Die Abspaltungsreaktionen sind Decarboxylierungs- und Dehydratisierungsreaktionen, also die Abspaltung von CO_2 bzw. H_2O [96, 164]. Aufgrund der sehr langsam stattfindenden Erhitzung ist bei der Inkohlung thermodynamisch eine Abgabe von H_2O gegenüber der Abgabe von CO_2 begünstigt [182]. Die Abgabe von H_2O führt zu einer

³Dieser Abschnitt ist leicht verändert folgender Arbeit entnommen: T. Greve, Aufbau und physikalische Betrachtung eines Durchlaufreaktors zur Hydrothermalen Karbonisierung, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 2009.



Abbildung 2.7: Ein van-Krevelen-Diagramm stellt das Verhältnis der Elemente H/C über dem Verhältnis O/C von Inkohlungsprodukten dar, über die verschiedene Stadien der Inkohlung von der Biomasse (Cellulose/Holz) über Torf und Braunkohle bis zu Steinkohle und Anthrazite zugeordnet werden können [20].

Senkung des H/C- und des O/C-Verhältnisses, wie in Abbildung 2.7 in einem sogenannten van-Krevelen-Diagramm dargestellt. Zu erkennen ist darin insbesondere, dass bei der Abgabe von Wasser relativ betrachtet Kohlenstoff angereichert wird. Das Inkohlungsprodukt weist mit zunehmender Dauer einen steigenden Kohlenstoffgehalt auf und wird immer schwärzer [5].

Schon 1932 wurde von Berl und Schmidt festgestellt, dass das Medium für die Inkohlung neutral oder schwach sauer sein müsse [164]. In hydrothermalen Experimenten, die den Prozess der Inkohlung nachstellten, wurde klar, dass Wasser katalysierend auf den Prozess wirkt und die chemische Reaktion exotherm verläuft [182]. Die Temperatur für die Entstehung von Steinkohle beträgt nach geologischen Beobachtungen 100-150 °C, aber auch Zimmertemperatur würde zu einem Altern der Kohle führen, dann allerdings deutlich langsamer [182]. Denn je höher die Temperaturen sind, desto schneller laufen nach Arrhenius chemische Reaktionen ab, wobei der Zusammenhang exponentiell ist. Eine erhöhte Temperatur muss jedoch nicht ausschließlich zur Beschleunigung einer Reaktion führen, es können auch andere Prozesse stattfinden, was im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch deutlich wird. Des Weiteren kann der Druck zu Sedimentbewegungen führen, die dadurch entstehende Reibungswärme kann den Prozess beschleunigen [182]. Außerdem erhöht der Druck die Kontaktzeit der Zwischenprodukte und begünstigt so die weitere Bildung von langkettigen und komplexen Molekülen [195].

In dieser Arbeit wird zu erkennen sein, wie sehr sich die HTC und die natürliche Inkohlung ähneln, obwohl die Prozessführung bei der HTC die Prozessdauer auf wenige Stunden herabsetzt.

2.7 Zusammenfassung der Grundlagen

Kohlenstoff ist der Grundbaustein aller organischen Stoffe, also auch von Biomasse. Diese besteht hauptsächlich aus drei Biopolymeren. Während Cellulose und Hemicellulose langkettige Moleküle sind, ist Lignin deutlich komplexer und uneinheitlicher aufgebaut. Biomasse ist Energieträger und regeneratives Material, das Kohlenstoff speichert. Es gibt diverse Produkte und Verfahren zur stofflichen und energetischen Nutzung von Biomasse. In den Fokus gerückt sind dabei biogene Rest- und Abfallstoffe, für die Verwertungsoptionen gesucht werden – wie z.B. Landschaftspflegematerial. Die Inkohlung ist das Vorbild aus der Natur für die HTC. Bei diesem natürlichen Prozess steigt der relative Kohlenstoffgehalt im Laufe der Jahrtausende und -millionen insbesondere durch die Abspaltung von Wasser, wodurch sich das energiereichere Produkt Kohle bildet. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Nutzung von Biomasse, sowie auch Verfahren zu deren Umwandlung immer mit einer gewissen Komplexität verbunden sind. Nützliche Vereinfachungen und Modelle sind daher von besonderer Bedeutung.

Kapitel 3

Stand der Forschung: Gesamtüberblick zum HTC-Verfahren mit Fokus auf Modellierungen unter Verwendung von Landschaftspflegematerial

Der Prozess der Hydrothermalen Carbonisierung hat eine nunmehr über hundertjährige Geschichte. Begonnen hat sie in Niedersachsen, als der spätere Nobelpreisträger Friedrich Bergius in Hannover an der natürlichen Entstehung von Kohle (der Inkohlung) forschte, indem er sie technisch nachahmte [22]. Neben Wissenschaftlern, die dem Verständnis der Inkohlung näher kommen wollten, beschäftigten sich in den nächsten Dekaden bis heute Fachleute aus vielen verschiedenen Branchen, wie z.B. der Abwasserwirtschaft, der Holz- bzw. Papierindustrie oder der Energieversorgung, mit der Thematik. Zu dem Verfahren lassen sich dementsprechend unter verschiedensten Begriffen Literaturbeiträge finden. Diese werden aufgrund der Relevanz für eine Literaturrecherche in englisch aufgezählt, die Auflistung erhebt aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit: hydrothermal carbonification, coalification, hydrothermal coalification, hydrothermal treatment, hot-compressed-water hydrolysis, liquid hot water pretreatment, aqueous pyrolysis, aqueous phase carbonization, hydro-thermolysis, wet torrefaction [32]. All diese Begriffe zeigen, dass die Hauptcharakteristik des Prozesses die erhöhten Temperaturen und die Anwesenheit von Wasser sind. Der genaue Temperaturbereich ist dabei je nach Veröffentlichung unterschiedlich (meist ca. 180-250 °C).

Nach einer solchen Einordnung folgt eine Darstellung des Verfahrens anhand der Prozesskette. Dementsprechend wird zunächst auf Biomasse als Einsatzmaterial und Wasser als Medium für den Prozess eingegangen. Es folgt die Darstellung der Reaktionsmechanismen. Im Sinne einer Modellierung wird danach die Carbonisierung der Bestandteile von Biomasse betrachtet. Es folgt eine Darstellung von Möglichkeiten, wie der Prozess durch Variation der Prozessparameter beeinflusst werden kann. Danach werden die Produkte tiefergehend behandelt. Dies ermöglicht es, im Folgenden verschiedene Bilanzierungen zu betrachten. Für die Bilanzierung im Sinne einer Auslegung eines Reaktors werden insbesondere die Kinetik und die Thermodynamik des Prozesses benötigt, die ebenfalls dargestellt werden. Mit dem Wissen über den Prozess

		0.1.	Emoranang dos vertamens		
			\Downarrow		
3.2: Inputstoffe	\implies	3.11:	HTC-Prozess (Zusammenfassung)	\implies	3.6: Produkte
Biomasse		3.3:	Reaktionsmechanismen		Kohle
Wasser		3.4:	Reaktionspfade der Bestandteile		Flüssigphase
ggf. Additive	\iff	3.5:	Beeinflussbarkeit durch Parameter		Gas
					Wärme (s. 3.8)
			\Downarrow		
		3.7:	Bilanzierung		
		3.8:	Modellierung		\Downarrow
			(Kinetik und Thermodynamik)		
			, ↑		
		3.10:	Großtechnische Herausforderungen	\Leftarrow	3.9: Anwendungen

Tabelle 3.1: Übersicht zum Aufbau des Kapitels zum Stand der Forschung zur Hydrothermalen Carbonisierung.

3.1. Einordnung des Verfahrens

und seine Beeinflussbarkeit wird auf die Anwendungen des Verfahrens und der Produkte eingegangen, da diese maßgeblich entscheiden, welche Parameter eingestellt werden müssen, um jeweils optimale Bedingungen zu erhalten. Auch entscheiden die Anwendungen, welche Analysen überhaupt notwendig sind. In einigen Fällen ist im Sinne einer Optimierung eine Kopplung mit anderen Prozessen nützlich, beispielsweise wird erprobt, einerseits aus der HTC-Flüssigphase Biogas zu gewinnen und andererseits aus Gärresten aus einer Biogasanlage Biokohle herzustellen. Im vorletzten Abschnitt dieses Kapitels wird neben einer Liste bestehender Anlagen dargestellt, welche Herausforderungen für großtechnische Anwendungen bestehen. Abschließend wird das Verfahren der HTC zusammengefasst. Der Aufbau des Kapitels zum Stand der Forschung ist in Tabelle 3.1 übersichtlich dargestellt.

3.1 Einordnung der HTC

Aufgrund der vielen Arten von Biomassen und zahlreicher Anwendungen existieren viele verschiedene Verfahren und Prozessschritte zur Herstellung von Bioenergieträgern (vgl. Abb. 3.1; die übergeordnete Bioökonomie sei hier nicht dargestellt).

Die HTC ist dementsprechend ein thermochemisches Verfahren zur Umsetzung von Biomasse in einen Feststoff, der einer natürlichen Kohle ähnelt und brennbar ist, aber auch stofflich genutzt werden kann. Damit reiht sich die HTC in eine lange Liste von thermochemischen Verfahren ein (vgl. Abb. 3.2). In Kombination mit Abb. 3.1 wird deutlich, wie komplex der Bereich der Bioenergien ist und dass die Zahl der Verfahren insgesamt sehr hoch ist. Dies liegt insbesondere daran, dass die Temperatur und die Zugabe von Wasser bzw. Sauerstoff nahezu beliebig variiert werden können und jeweils unterschiedliche Prozesse ablaufen [64].

Das bekannteste Verfahren, mit dem ebenfalls Kohle hergestellt werden kann, ist die Pyrolyse. Bei diesem Verfahren wird trockene Biomasse unter Sauerstoffausschluss auf Temperaturen von einigen hundert bis über 1000 °C erhitzt, wodurch neben dem im Feststoff Kohle enthaltenen Kohlenstoff mindestens 70 % des Kohlenstoffs in (energiereiche) Pyrolyseöle und -gase übergehen, entsprechend maximal 30 % in der Kohle



Abbildung 3.1: Ubersicht verschiedener Bioenergieverfahren mit Darstellung der Kette der Erzeugung von Ernte/Sammlung der Biomasse bis zur energetischen Nutzung. In der Reihe der Konversionsverfahren entspricht das Kästchen ganz links ("Verkohlung") dem Weg der HTC [24].

gebunden sind [116, 138]. Hydrothermale Verfahren finden ebenso unter Sauerstoffausschluss (bzw. ohne Zuführung von Sauerstoff) statt, nutzen jedoch Wasser als Medium und überführen im Temperaturbereich der HTC (180 °C bis ca. 250 °C) etwa 70 % des Kohlenstoffs der Biomasse in die Kohle. Bei höheren Temperaturen sind energiereiche Flüssigkeiten das Zielprodukt, dieses Verfahren wird als Hydrothermale Verflüssigung (Hydrothermal Liquefaction, HTL) bezeichnet. Der notwendige Druck in hydrothermalen Prozessen wird i.d.R. durch die Erhitzung des Gemisches in einem geschlossenen System erzeugt, wodurch der temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck aufgebaut wird und daher nicht aktiv erzeugt werden muss [64].

Vor allem aufgrund der Möglichkeit der Verwertung nasser sowie ligninhaltiger Biomasse und der einfacheren Trennbarkeit von Flüssigphase und Feststoff des Produktes bietet das Verfahren für bestimmte Anwendungsfälle deutliche Vorteile, die in den folgenden Abschnitten näher herausgearbeitet werden. Die Kopplung mit anderen Verfahren erscheint nach bisherigen wissenschaftlichen Erkenntnissen sehr vielversprechend (z.B. HTC und Biogas; s. 3.9.5) [54, 63, 109]. Die HTC ist daher als gute Ergänzung der bisherigen Bioenergieverfahren zu verstehen [64, 65].

Ergänzend ist die Vapothermale Carbonisierung zu nennen, bei der das Vorhandensein von Wasser durch übersättigten Dampf gegeben ist. Dieses Verfahren ist aus der HTC hervorgegangen und ist diesem in vielen Belangen ähnlich, soll hier jedoch nicht weiter betrachtet werden. Es wird auf die Literatur [55] verwiesen.

Im Folgenden wird das Verfahren der HTC entlang der Prozesskette näher beschrieben, dafür werden zunächst die notwendigen Inputstoffe betrachtet.



Abbildung 3.2: Thermochemische Verfahren zur Erzeugung von Biokohle und anderen Bioenergieträgern [138].

3.2 Inputstoffe: Biomasse als Edukt, Wasser als Medium

Bei der HTC entsteht aus Biomasse ein kohlenstoffreiches Produkt, das chemisch einer Braunkohle ähnelt. Da der Prozess in Wasser abläuft, wird in diesem Abschnitt neben dem Edukt "Biomasse" auch die Wirkung von Wasser auf den Prozess beschrieben. In den späteren Abschnitten zu den Reaktionsmechanismen wird zusätzlich zu erkennen sein, welche Bedeutung Wasser für das Verfahren besitzt, z.B. durch die Prozesse der Hydrolyse oder die Dehydratisierungen.

3.2.1 Biomasse – Anforderungen, Verfügbarkeit und rechtliche Aspekte

Wie bereits erwähnt kann das Verfahren der HTC nahezu jede Biomasse verwerten, der Fokus liegt auf Rest- und Abfallstoffen. Hierzu zählen zum Beispiel neben typischen Biomassen wie holzigen Reststoffen und Gräsern auch Stoffe aus anderen Kategorien (gemäß Kap. 2.2) wie Gülle, Klärschlamm und auch Algen und Reststoffe aus Aquakulturen. Ebenso sind ansonsten kaum verwertbare Stoffe, die lokal in großen Mengen anfallen können, wie z.B. Kokosnussschalen oder Schalen von Zitrusfrüchten interessante Edukte. HTC-Kohlen aus pflanzlichen und tierischen Biomassen weisen trotz der Unterschiede in diesen Edukten vergleichbare Ergebnisse in den Elementaranalysen der

Kohlen auf [106].

Anforderungen: Der wohl wichtigste Aspekt in Bezug auf die Anforderungen an die Biomasse ist, wie oben bereits kurz genannt, dass auch nasse Biomassen verwendet werden können. Da die HTC in wässrigem Milieu abläuft und die Trocknung der Biomasse vor einem Bioenergieverfahren bzw. die Trocknung des Produktes nach dem Prozess meist viel Energie benötigt, ist die Verwendung nasser Biomassen bei der HTC sogar zu bevorzugen. Für trockene Biomassen gibt es energetisch günstigere Verfahren wie z.B. die Pyrolyse. Die genauen Grenzen, ab wann welche Technologie energetisch günstiger ist, sind jeweils im Einzelfall zu betrachten. Beispiele sind in [106] genannt: Bei der Verbrennung von Holz ist die Zwischenschaltung einer HTC ab einem Wassergehalt >50 % energetisch vorteilhaft. Zum Vergleich ist dort angegeben, dass bei der Pyrolyse bei Wassergehalten > 30 % mehr Wärme benötigt wird, um das Wasser zu verdampfen, als durch die Pyrolyse an Wärme entsteht. Demnach ist ein hoher Wassergehalt eine Anforderung an die Biomasse, die nur aus energetischen Gründen besteht, stoffliche Anforderungen bestehen nur anwendungsbezogen (s. unten).

Somit bestimmen insbesondere die Verfügbarkeit von Biomassen, der rechtliche Rahmen und die wirtschaftliche Rentabilität (und daher u.a. auch die Verwendung der HTC-Kohle), welche Biomassen mittels HTC verwertet werden. Da die Rentabilität stark vom Einzelfall abhängt und nicht der Fokus dieser Arbeit ist, werden nur die anderen beiden Aspekte vertieft.

- Verfügbarkeit: Bezogen auf Deutschland existiert eine Veröffentlichung, die das Potential an Biomassen, die für die HTC in Frage kommen, als sehr gering beziffert. So sind in [166] Angaben zu finden, die das Potential an Reststoffen für die HTC auf Material aus der Biotop- und Landschaftspflege und kommunale Abfälle begrenzen. Biertreber, Papierschlämme und Gülle, die aus verschiedenen Gründen wie einem hohen Wasseranteil oder Nährstoffüberschüssen in der Landwirtschaft derzeit für die HTC interessant erscheinen, werden aufgrund der bestehenden Verwertungswege ausgenommen. Beispielsweise wird berichtet, dass Abfälle aus der Holz- und Papierwirtschaft nahezu vollständig stofflich oder energetisch verwertet werden. Allerdings wird hinzugefügt, dass ein Verdrängungswettbewerb diese Situation ändern könne. Aufgrund sich ändernder rechtlicher Rahmenbedingungen und der seit dem Jahr der Veröffentlichung der genannten Studie (2010) stark steigenden Forschung und Entwicklung entstehen derzeit Anwendungen der HTC, die zukünftig wirtschaftlich rentabler sein könnten, als die bisherigen Entsorgungswege, so dass die Verfügbarkeit von Biomassen für die HTC steigt bzw. zumindest sowohl in der Forschung als auch von potentiellen Anwendern sehr viele verschiedene Biomassen mittels HTC umgesetzt werden (vgl. Anhang B).
- Rechtliche Rahmenbedingungen: Da eine umfassende Bewertung des Verfahrens und der Blick in die Zukunft sehr schwierig sind und, wie angedeutet, auch von rechtlichen und politischen Rahmenbedingungen abhängig sind, soll hier kurz auf einzelne Beispiele der sich ändernden rechtlichen Rahmenbedingungen hingewiesen werden, durch die verschiedene Biomassen wieder oder verstärkt in den Fokus gerückt werden.

So verstärken die geplante Novelle der Klärschlammverordnung (AbfKlärV), die zusätzlich geplante Phosphatrecyclingverordnung (AbfPhosV) sowie die seit dem 01.01.2015 auch für Klärschlämme geltende Düngemittelverordnung (DüMV) den Druck auf die Landwirte und Entsorger, Klärschlämme auf anderen Wegen zu entsorgen, als sie auf landwirtschaftlichen Flächen auszubringen. Insbesondere durch die Obergrenzen für den Nährstoffeintrag sind durch die DüMV auch Gülle, Mist und Gärreste betroffen, was in Ländern mit ausgeprägter Landwirtschaft wie Niedersachsen stark ins Gewicht fällt.

Von den 8,5 Mio. m³ Torf, die in Deutschland für Kultursubstrate verarbeitet werden, stammen 6,5 Mio. m³ aus Niedersachsen, das damit auch das Zentrum der bundesweiten Torfindustrie darstellt [230]. Aufgrund der geplanten Erweiterung des Moorschutzprogrammes durch die derzeitige Regierung Niedersachsens ist eine Einschränkung der Torfindustrie eng mit der Suche nach Alternativen für Substrate für den Garten- und Landschaftsbau verbunden, denn Torf ist ein nahezu unverzichtbares Kultursubstrat [230]. Da Torf ein Entwicklungsstadium der Inkohlung ist, könnte die HTC zukünftig einen Lösungsansatz anbieten. Zudem ist die Einschränkung der intensiven landwirtschaftlichen Nutzung von Moorflächen ggf. mit steigenden Mengen an Landschaftspflegematerial verbunden [63].¹

Zusammenfassung: Es kann festgehalten werden, dass das Potential an Biomassen für die HTC mit steigender Bedeutung der Kreislaufwirtschaft, der Erhaltung von Mooren, der Beibehaltung oder Verbesserung der Bodenqualitäten, der Förderung der Bioökonomie und weiterer Aspekte der Nachhaltigkeit vermutlich eher steigen wird. Das Potential hängt zudem stark von der weiteren Entwicklung der Technologie ab, insbesondere von der Frage, welche Anwendungen der HTC wirtschaftlich profitabel werden. Dies ist neben den technologischen Fragen immer vom Einzelfall und den rechtlichen Rahmenbedingungen abhängig.

3.2.2 Eigenschaften und Wirkung von Wasser unter HTC-Bedingungen

Wasser ist das Medium der Reaktion im Prozess der HTC, in dem es verschiedene Rollen einnimmt. Wie in den Kapiteln zu den Reaktionsmechanismen gezeigt wird, wirkt es als Lösungsmittel, Reaktant und Katalysator [32, 57, 98]. Die Biomasse muss idealerweise vollständig unter Wasser sein [57]. Andere Flüssigkeiten wie z.B. Öle können ebenfalls verwendet werden, aber die Carbonisierung in Wasser beschleunigt den Prozess (vgl. Abschnitt 3.3.2) [57]. Dies ist auch durch die sich ändernden Eigenschaften des Wassers unter den Temperatur- und Druckbedingungen der HTC bedingt [57], von denen einige wichtige in der Tabelle 3.2 aufgelistet sind. So verändert beispielsweise die temperaturbedingt abnehmende Dielektrizitätskonstante die Lösungseigenschaften von Wasser zugunsten des Prozesses. Dennoch ist die Löslichkeit der Zwischenprodukte durch eine Obergrenze eingeschränkt (Stichwort Löslichkeitsprodukt), was ein Grund ist, warum die Konzentration an Wasser von Bedeutung für den Verlauf des Prozesses ist. Die Viskosität von Wasser nimmt unter HTC-Bedingungen ebenfalls gegenüber

¹Eine ausführlichere Darstellung der rechtlichen Situation zur HTC ist in der im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Publikation [63] zu finden.

Parameter	Einheit	ambient	subkritisch
Temperatur T	°C	25	250
Druck p	MPa	0,1	5
Dichte ρ	$g \cdot cm^{-1}$	$0,\!997$	0,8
Dielektrizitätskonstante ϵ	$C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$	78,5	27,1
Wärmekapazität c_p	$kJ\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$	4,22	4,86
Viskosität μ	mPa∙s	$0,\!89$	0,11
Thermische Leitfähigkeit λ	$\mathrm{mW}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$	608	620

Tabelle 3.2: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser [183].

üblichen Laborbedingungen ab, wodurch eine hohe Diffusion und somit hohe Reaktionsraten begünstigt werden [183].

Weitere Eigenschaften von Wasser werden genannt, z.B. verhindert es Reaktionen durch freie Radikale und fördert daher ionische Reaktionen wie insbesondere die Hydrolyse. Es transportiert gelöste Fragmente der Biomasse aus den reaktiven Zonen und ist gleichzeitig mit seiner hohen Wärmekapazität eine Art Puffer gegen die lokale Überhitzung durch die Exothermie des Prozesses [57, 98].

Die weitere Bedeutung wird in dem Abschnitt 3.3.2 zur Hydrolyse genauer dargestellt. Dort ist u.a. beschrieben, wieso Wasser dazu führt, dass im Vergleich zur Pyrolyse (ohne Wasser) bei der HTC niedrigere Temperaturen für eine Carbonisierung ausreichen.

3.3 Der Prozess der HTC – Reaktionstypen und -mechanismen

In diesem Abschnitt wird zunächst eine Ubersicht über die Reaktionsmechanismen bei der HTC gegeben, bevor die wichtigsten Reaktionstypen näher betrachtet werden.

3.3.1 Übersicht

Die einfachste Reaktionsgleichung zur HTC lautet [4, 64]:

Biomasse (in Wasser)
$$\longrightarrow$$
 HTC-Kohle + Wasser + Wärme (3.1)
 $C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_6H_2O + 5 H_2O + \Delta H$

Diese Gleichung ist sehr vereinfachend, was sich z.B. in der durchaus üblichen Darstellung der Biomasse durch Zuckerbausteine zeigt. Insbesondere das Produkt Kohle ist stark vereinfacht dargestellt, das lässt sich auch in den nicht zu Abb. 2.7 passenden O/C- und H/C-Verhältnissen erkennen. In dieser Darstellung ist jedoch gut zu erkennen, dass die Abspaltung von Wasser bei der HTC dominant ist.

Es zeigt sich, dass die tatsächlich ablaufenden Reaktionen weitaus komplexer sind, als in Gleichung 3.1 dargestellt. Derzeit wird davon ausgegangen, dass der Prozess der Carbonisierung vorwiegend durch die Reaktionstypen Hydrolyse, Dehydratisierung, Decarboxylierung, Polymerisierung und Aromatisierung bestimmt wird, welche parallel



Abbildung 3.3: Schema der komplexen Reaktionsmechanismen der HTC [99].

bzw. nacheinander und für die verschiedenen Bestandteile der Biomasse unterschiedlich ablaufen [17, 32, 57, 86, 99].

Bei der Umsetzung von Biomasse mittels HTC wird auch die Bildung von Neben- und Zwischenprodukten beobachtet. Ein Teil der Nebenprodukte kann volatil und potentiell schädlich sein (z.B. Benzol) oder ist aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung gar nicht oder nur mit sehr hohem Aufwand qualifizierbar [18, 133]. Es entstehen geringe Mengen an Gasen (vornehmlich CO₂, aber u.a. auch CO, CH₄). In einer weiteren vereinfachten Bruttoreaktionsgleichung für die HTC wird dementsprechend beschrieben, wie sich aus Glucose unter hydrothermalen Bedingungen HTC-Kohle (hier vereinfacht durch "C₂₁H₁₆O₂" dargestellt), Wasser und CO₂ bilden. Gleichzeitig wird Energie in Form von Wärme (284,6 Cal. $\approx 1,2$ kJ) freigesetzt [22]:

$$(C_6H_{12}O_5)_4 \longrightarrow C_{21}H_{16}O_2 + 3 CO_2 + 12 H_2O + 284, 6 Cal.$$
 (3.2)

Diese Gleichung weist ein passenderes H/C-Verhältnis des festen Produktes auf, das O/C-Verhältnis ist jedoch noch geringer, als in der Gleichung zuvor. Des Weiteren liegt ein Teil der organischen Zwischenprodukte (organische Säuren, Zuckerderivate, phenolische Komponenten) gelöst in dem Prozesswasser vor [56, 57, 106], was ebenfalls nicht durch die Gleichung beschrieben wird. Das komplexe Zusammenspiel der unterschiedlichen Reaktionstypen ist in Abb. 3.3 dargestellt. Ähnliche Zusammenfassungen der Reaktionsabläufe oder der Abbauprodukte sind an anderen Stellen zu finden [17, 106, 149]. Auch sie vereinfachen den Ablauf der Reaktionen noch deutlich, u.a. da sie sich auf die Angabe von Stoffgruppen wie Polysaccharide und organische Säuren beschränken Die Biomasse wird diesen Abbildungen zufolge zunächst per Hydrolyse aufgeschlossen und die Hydrolyseprodukte werden teilweise im Wasser gelöst. Dabei verhalten sich die drei Hauptbestandteile (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) jeweils verschieden.

Aus Cellulose entstehen überwiegend Polysaccharide und Hexosen, aus Hemicellulose Pentosen und aus Lignin phenolische Komponenten [3, 17, 99]. Aus den durch die Hydrolyse gebildeten Zwischenprodukten wird in Folgereaktionen Wasser abgespalten. Diese Dehydratisierung erfolgt hauptsächlich durch die Abspaltung von Hydroxylgruppen aus Pentosen, Hexosen und Polysacchariden. Dabei entstehen u.a. organische Säuren und Furfurale. Durch die Wasserabspaltung wird eine Verringerung der molaren H/C- und O/C-Verhältnisse im Feststoff erreicht [56, 57, 106]. Zusätzlich werden die hydrophilen Eigenschaften der HTC-Kohle durch den Verlust funktioneller Gruppen vermindert. Dies führt u.a. zu der verbesserten Entwässerbarkeit und einem erhöhten Brennwert der Kohle [32]. Neben der Wasserabspaltung findet zeitgleich die mengenmäßig geringere Abspaltung von Gasen (insbesondere Kohlendioxid) statt. Durch die Abspaltung von CO_2 , z.B. aus organischen Säuren, erfolgt eine Abspaltung von Hydroxyl- und Carbonylgruppen. IR-Messungen zeigen, dass CO_2 auch an der Kohle adsorbiert sein kann [32, 56, 57, 106, 149, 187].

Die Furfurale und z.T. die organischen Säuren aus den zuvor genannten Reaktionswegen bilden in Aromatisierungsreaktionen aromatische Verbindungen, die über chemische Bindungen und physikalische Wechselwirkungen eine dreidimensionale Struktur und somit kolloide Kohlepartikel bilden können [32, 56, 57, 106, 149, 187] und als Feststoff ausfallen. Mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur nimmt der Anteil der Aromaten zu [29, 70, 108, 111]. Es finden also im Verlauf der HTC auch Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen statt. Neben dem beschriebenen Reaktionspfad über gelöste Zwischenprodukte wird parallel eine direkte Feststoffumwandlung diskutiert. Grundlage ist einerseits eine direkte intramolekulare Umwandlung von Cellulose zu "Biokohle" [187], andererseits die Reaktionsträgheit von Lignin [99, 153], so dass ebenfalls Feststoffreaktionen mit den reaktiven Fragmenten von Lignin stattfinden [32, 56, 57, 106, 149, 187].

3.3.2 Hydrolyse der Biomasse

Hydrolyse bezeichnet Spaltungsreaktionen durch Reaktion mit Wasser. Für eine Verbindung X-Y gilt:

$$X-Y + H-O-H \longrightarrow X-H + Y-O-H$$
(3.3)

Bei der HTC wird die Zersetzung der Biomasse durch eine solche hydrolytische Spaltung initiiert. Durch das Einwirken von Wasser werden hauptsächlich Ester- und Etherbindungen gespalten, so dass die Biopolymere Cellulose, Hemicellulose und Lignin in eine Vielzahl an wasserlöslichen Zwischenprodukten überführt werden. Beispielsweise entstehen Fragmente von Lignin und Oligomere wie lösliche Kohlenhydrate, die im Verlaufe der Reaktion weiter zu Ein- und Zweifachzuckern hydrolysiert werden [32, 106]. Experimentelle Studien zeigen, dass die verschiedenen Biopolymere unterschiedliche Initialtemperaturen für den Beginn der Reaktion benötigen. Während sich die Cellulose einer Biomasse durch die HTC bei Temperaturen unter 230 °C bei einer Reaktionsdauer von bis zu 4 h nur geringfügig ändert [152], hydrolysiert Hemicellulose schneller und bei deutlich niedrigeren Temperaturen von etwa 180 °C [47, 108, 124] (Weitere Informationen zur Temperaturabhängigkeit in Abschnitt 3.5.4, zur HTC von einzelnen Komponenten in Abschnitt 3.4).

Die Hydrolyse ist ein endothermer Prozess [106]. Er läuft bei der HTC sehr schnell ab, wichtig hierfür ist eine gute Durchmischung des Reaktionsgemisches bzw. gute Verteilung der Wärme. Für die Hydrolyse wird Wasser benötigt. Es konnte gezeigt werden, dass die für die Hydrolyse benötigte Wassermenge über eine Massenbilanz für die Carbonisierung (im Fall von Weihrauchkiefer) berechnet werden kann [152]. Insbesondere bei Reaktionszeiten < 30 Minuten und Temperaturen < 230 °C dominiert demnach bei den untersuchten Reaktionen der Wasserverbrauch durch die Hydrolyse [152]. Dies zeigt die Notwendigkeit der Anwesenheit von Wasser und zudem, dass die Hydrolyse bereits in der Aufheiz- bzw. Anfangsphase stattfindet.

Erst durch die niedrigere Aktivierungsenergie der Hydrolysereaktionen im Vergleich zu pyrolytischen Reaktionen ist eine Zersetzung der Biomasse bei relativ niedrigen Temperaturen möglich. Daher wirkt Wasser wie ein Katalysator. Zudem ergeben sich durch die Löslichkeit der Zwischenprodukte, die durch die Hydrolyse entstehen, diverse Möglichkeiten der Steuerung des Prozesses und der Gewinnung verschiedener Produkte, wie z.B. der Plattformchemikalie Hydroxymethylfurfural (5-HMF) [106]. Da der Weg durch die Flüssigphase hauptsächlich über 5-HMF läuft und somit definiert ist, weist das Produkt eine höhere Homogenität auf.

Die Zugabe von Säuren kann die Hydrolyse von Kohlenhydraten beschleunigen [151, 196], organische Säuren sind jedoch auch Zwischenprodukte im Prozess. Das lässt vermuten, dass autokatalytische Effekte auftreten [153]. Auch eine Prozesswasserrückführung wurde in diesem Zusammenhang untersucht [176].

Die Hydrolyse von (Hemi-)Cellulose weist allerdings im basischen Bereich die höchsten Reaktionsraten auf [53], weswegen auch mehrstufige Prozesse angedacht werden können, von denen die erste Stufe eine Hydrolyse bei einem pH-Wert im basischen Bereich ist. Die weiteren Zersetzungsreaktionen von Glucose werden durch saure Bedingungen beschleunigt [53]. Hydrolysereaktionen können ebenfalls bei der Zersetzung von Zwischenprodukten in einfache Säuren beteiligt sein [32].

3.3.3 Dehydratisierung und Decarboxylierung

Dehydratisierung bezeichnet eine Reaktion unter Abspaltung von Wasser. Als Beispiel wird eine Kondensation zu einer Verbindung X-Y verwendet, es gilt:

$$X-H + Y-O-H \longrightarrow X-Y + H-O-H$$
(3.4)

Entsprechend bezeichnet Decarboxylierung Reaktionen unter Abspaltung von CO₂. Für eine Verbindung X-COOH gilt:

$$X-COOH \longrightarrow X-H + O = C = O \tag{3.5}$$

Die Bildung von Wasser ist wie beschrieben der Hauptmechanismus der Carbonisierung, die eine relative Anreicherung des Kohlenstoffgehaltes bewirkt. Da die HTC in Wasser abläuft ist dieser Mechanismus nicht durch direkte Messungen bilanzierbar, weswegen ein gutes Prozessverständnis von besonderer Bedeutung ist.

Dehydratisierungen finden erst nach erster Hydrolyse durch Abspaltung von Hydroxylgruppen und die Reduktion von Carboxylgruppen insbesondere aus Extraktiven und den Hydrolyseprodukten (Oligomere bzw. Monomere) der Hemicellulose und Cellulose statt [32]. Dadurch entstehen verschiedene Stoffe, ein wichtiger ist z.B. 5-HMF (vgl. Abschnitt 3.4.1). Ein Großteil des Wassers könnte demnach bei der Bildung von 5-HMF abgespalten werden. Bei einer theoretischen Berechnung dieses Vorgangs (Ausgangssubstrat Glucose) zeigt sich, dass 40 % der eingesetzten Masse in Form von Wasser abgespalten wird [46]. Die Kondensation von 5-HMF, sowie die Aromatisierung und Polymerisierung bilden ebenfalls signifikante Mengen an Wasser [32]. Weitere Reaktionen unter Wasserbildung, wie die Spaltung phenolischer und alkoholischer Gruppen oder die Zersetzung von Säuren, zeigen, dass verschiedenste Mechanismen zur Bildung von Wasser beitragen [57].

Die Zersetzung von Säuren ist gleichzeitig ein möglicher Pfad der Decarboxylierung, die zeitgleich zur Dehydratisierung stattfindet. Das Verhältnis von CO₂- zu H₂O-Abspaltungen wird für Cellulose im subkritischen Bereich (also bei Temperaturen < 374, 12 °C) beispielsweise mit dem Wertebereich 0, 2 – 1 angegeben, wobei die genauen Prozessbedingungen den tatsächlichen Wert bestimmen [32, 57] und wie bereits erwähnt bei der eigentlichen HTC die Abspaltung von Wasser deutlich überwiegen sollte.

Dies passt zu den Kenntnissen aus der natürlichen Inkohlung. Dort ist die Decarboxylierung aus einem späten Stadium im Zusammenhang mit der Abnahme an funktionellen (Carboxyl-)Gruppen bekannt [128]. Durch die Abspaltung von CO_2 erhöht sich das H/C Verhältnis, wodurch sich die Qualität des Produktes als Brennstoff verbessert [183], jedoch Kohlenstoff verloren geht.

Markant ist, dass bei beiden Prozessen, also der Dehydratisierung und der Decarboxylierung, Sauerstoff abgespalten wird. Deswegen spielt Sauerstoff z.B. auch in Modellen (siehe Kinetikmodell von Ruyter in Abschnitt 3.8.1) eine besondere Rolle. Auch in den im Folgenden dargestellten weiteren Reaktionsmechanismen kommen Dehydratisierungen und Decarboxylierungen vor.

3.3.4 Polykondensation, Polymerisierung und Aromatisierung

Die Reaktionstypen Polykondensation, Polymerisierung und Aromatisierung tragen zur Bildung der Kohle bei. Polykondensations- und Polymerisierungsreaktionen wandeln jeweils Monomere in Polymere um. Bei Polykondensationsreaktionen entsteht bei der Reaktion zweier Moleküle ein Nebenprodukt, z.B. Wasser. Bei Polymerisierungen wächst ein bestehendes Polymer durch die Reaktion mit einem Monomer ohne die Bildung eines Nebenproduktes. Aromatisierungsreaktionen sind Oxidationen von ungesättigten cyclischen zu aromatischen Verbindungen.

Der Feststoff Kohle entsteht wie beschrieben über verschiedene Prozesse. Neben direkten Routen von Cellulose und Lignin [99, 131] ist der Weg über das Zwischenprodukt 5-HMF komplexer und wird hier genauer beschrieben. Welche Route zu welchen Anteilen gegangen wird, ist zumindest abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung der Biomasse, wie im Abschnitt 3.4.1 zu sehen sein wird.

Aus dem Zwischenprodukt 5-HMF entstehen über Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen polyfuranische Strukturen mit Ethern und Carbonylen als funktionelle Gruppen. Durch diese reaktiven Gruppen finden unter HTC-Bedingungen im Folgenden intermolekulare Kondensationen und weitere Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen statt. Es entsteht bei fortlaufender Carbonisierung bevorzugt eine



Abbildung 3.4: Kondensation, Aromatisierung und Polymerisierung bei der HTC [32].

defunktionalisierte, aromatische Struktur [122]. Durch die Hydrolyse wird die Ausbeute an Produkt durch das Lösen der Stoffe im Wasser verringert. Bei einer langen Prozessdauer nimmt die Ausbeute an HTC-Kohle wieder leicht zu, während der TOC-Wert² im Wasser abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Kondensationsreaktionen sehr langsam stattfinden [56]. Hohe Konzentrationen an gelösten Stoffen sind für die Bildung der größeren Strukturen vorteilhaft, wie es für 5-HMF berichtet wird [40]. Die Vorgänge sind in Abbildung 3.4 zusammengefasst.

3.4 Carbonisierung der Hauptbestandteile von Biomasse

Ein Weg um mehr über den Prozess zu erfahren ist es, einzelne Modellkomponenten der Biomasse zu carbonisieren und die Ergebnisse auszuwerten. Insbesondere in Hinblick auf eine spätere Modellierung ist es von Interesse, ob sich eine Biomasse über Mischungen aus seinen Hauptbestandteilen modellieren lässt. Daher wird im Folgenden die HTC von Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Proteinen ausführlicher behandelt.

Uber die weiteren Bestandteile von Biomasse sind in der Literatur wenige Aussagen zu finden. In [32] ist beispielsweise genannt, dass Extraktive in der HTC sehr reaktiv sind. Eine erste Modellierung wird jedoch nur auf Basis der Hauptbestandteile geschehen, weswegen das Verhalten der anderen Bestandteile an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt wird. Da sich die HTC realer Biomasse anders verhält, als die HTC von einzelnen Bestandteilen bzw. deren Modellkomponenten, wird nach der Darstellung der Carbonisierung der einzelnen Hauptbestandteile zusammengefasst, woran zu erkennen ist, dass die Interaktionen der einzelnen Bestandteile Auswirkungen auf den Prozess haben.

²TOC: total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)

3.4.1 HTC von Cellulose

Die β -(1-4) glycosidischen Verbindungen zwischen den Glucose-Monomeren in der Cellulose wird unter HTC-Bedingungen durch Hydrolyse aufgebrochen [183]. Aufgrund der teilweisen Kristallinität von Cellulose können verschiedene Reaktionen unterschieden werden.

Für die Zersetzung von Cellulose werden Temperaturen von über 230 °C benötigt, um den Prozess zu starten und ein Aufbrechen der (kristallinen) Cellulosestruktur zu ermöglichen [32, 106]. Dies weist auf die höhere Stabilität der kristallinen Strukturen hin, denn bereits bei Temperaturen von 100 °C werden die amorphen Ketten der Cellulose zu Oligomeren des Polymerisationsgrades 4-13 hydrolysiert. Erst ab etwa 150°C werden die Oligomere in Monomere (Glucose) zersetzt. Bei Zeiten von über 5 min bei einer Temperatur von 200 °C entstehen direkt Glucose-Monomere, aus denen über Isomerisationsreaktionen Fructose entstehen kann. Aus den Monomeren entsteht u.a. bei etwa 160°C durch Dehydratisierung 5-HMF, was den einzigen steilen Anstieg des Kohlenstoffgehaltes erzeugt [46]. Dieses 5-HMF polymerisiert wie zuvor beschrieben zu polyfuranen Strukturen und geht bei weiterer Carbonisierung in aromatische Strukturen über [47]. Für jedes Glucosemolekül, das den Reaktionspfad über 5-HMF zu HTC-Kohle nimmt, werden 4 Wassermoleküle abgespalten [46]. Bei Temperaturen von 200-280 °C führt die Faserzerstörung von Cellulose auch direkt zu aromatischen Strukturen [47]. Weitere Zersetzungsprodukte der Cellulose sind neben Glucose und Glucose-Oligomeren auch einfache Kohlenhydrate wie Glyceron ($C_3H_6O_3$), Monosaccharide wie Erythrose ($C_4H_8O_4$) und Glycerinaldehyd ($C_3H_6O_3$). Daraus bilden sich weitere Stoffe, beispielsweise Milchsäure oder Essigsäure, vgl. Abb. 3.5. In [6] sind ergänzend die Pfade für Humine und Levullinsäure sowie weitere Nebenprodukte dargestellt. Bei Temperaturen von über 300 °C zersetzt sich Glucose innerhalb weniger Sekunden vollständig [32].

Bei Biomasse mit einem kristallinen Cellulosegerüst kann dieses (teilweise) erhalten bleiben, so dass eine "invertierte" Struktur entsteht. Das Produkt ist dann schwammähnlich mit Nanoporen durchsetzt, was für bestimmte Anwendungen von großem Interesse ist [106].

In Abbildung 3.6 sind die beiden Reaktionswege für Cellulose zusammengefasst.

3.4.2 HTC von Hemicellulose

Aufgrund der bereits genannten höheren Reaktivität gegenüber Cellulosen sind Hemicellulosen unter HTC-Bedingungen bereits ab Temperaturen um 180 °C anfällig für Hydrolysereaktionen. Bei etwa 200 °C ist Hemicellulose bereits nach wenigen Minuten vollständig hydrolysiert [106, 113, 183].

Produkte sind Einfachzucker, wobei meist Pentosen bzw. Xylosen (Holzzucker) entstehen. Aus Xylose entsteht Furfural, es können auch aromatische Strukturen und Säuren entstehen [32, 131, 183, 219]. Geringere Mengen an Furfuralen werden bei der Hydrolyse von Xylan gefunden. Hemicellulose-Fragmente reagieren mit Lignin und erhöhen die Löslichkeit der aromatischen Strukturen des Lignins [57, 152].



Abbildung 3.5: Reaktionsmechanismen bei der HTC von Fructose und Glucose [131].



Abbildung 3.6: Reaktionsmechanismen der HTC von Cellulose. Es wird angenommen, dass es sowohl einen direkten Pfad als auch einen Pfad über gelöste Zwischenprodukte gibt [47].

3.4.3 HTC von Lignin

Obwohl davon ausgegangen wird, dass pures Lignin bei der HTC (bis 250 °C) weitestgehend inert ist und dessen Zersetzung erst bei 260 °C startet [32, 190], werden für die Hydrolyse von Lignin auch Temperaturen im Bereich von 180 bis 220 °C zur Zersetzung der Ether-Verbindugen genannt [57, 106]. Es finden demnach bei der HTC Zersetzungs- und teilweise Depolymerisationsreaktionen statt. Die entstehenden gelösten Komponenten sind hochreaktiv und können wieder polymerisieren. Produkte sind insbesondere phenolische Komponenten, die z.B. als Antioxidanzien interessant sind und mit Ethylacetat aus dem Prozesswasser heraus extrahiert werden können [158, 183]. Die weiterhin über die Zersetzung von Lignin entstehenden Komponenten sind sehr vielfältig, genannt werden z.B. Benzoesäure, Gallus- und Zimtsäure (HTC von Gerstenhülsen bei 216°C [158]). Für Zersetzungen mit hoher Geschwindigkeit werden Temperaturen ab 300 °C genannt [32, 88], die somit tatsächlich deutlich höher sind, als die bei der HTC üblichen Temperaturen. Die Geschwindigkeit des Abbaus von Lignin könnte aufgrund der hohen Reaktivität der Fragmente auch davon abhängig sein, wie schnell die Abbauprodukte abtransportiert werden können. Sie wäre somit weniger abhängig von der Temperatur [53]. Die phenolischen Komponenten können sich an die HTC-Kohle oder das ungelöste Lignin anlagern [122]. So konnte gezeigt werden, dass die Massenausbeute bei Lignin deutlich höher ist, als bei der Carbonisierung der anderen Biopolymere [46].

Es ist also unter normalen HTC-Bedingungen sowohl aufgrund der niedrigen Geschwindigkeit der Zersetzung als auch aufgrund der hohen Reaktivität der Fragmente nur von geringen Anteilen an gelösten Ligninanteilen auszugehen, so dass durch die Carbonisierung von Lignin nicht notwendigerweise eine Änderung der elementaren Zusammensetzung des Produktes stattfindet [40]. Bleibt die Ligninstruktur also aufgrund der niedrigen Temperatur erhalten und werden nur lösliche Komponenten umgesetzt, so kann die äußere Form der Biomasse bei hohen Ligninanteilen erhalten bleiben, wobei eine poröse Struktur hinterlassen wird [40].

3.4.4 HTC von Proteinen

Die Informationen zur HTC von Proteinen sind deutlich geringer als die von den bereits beschriebenen Bestandteilen. Peptidbindungen von Aminosäuren (Bindung zwischen der Carboxylgruppe einer Aminosäure und einem Kohlenstoffatom einer weiteren Aminosäure) sind unter hydrothermalen Bedingungen stabiler als die glycosidischen Bindungen in Cellulose, weswegen auch in Experimenten zur Hydrolyse von Biopolymeren Proteine stabiler waren als Cellulose und Stärke, sie unterstehen jedoch auch einer fortlaufenden Hydrolyse. Die Aminosäuren sind nicht stabil und führen bei den in den Experimenten verwendeten hydrothermalen Prozessbedingungen über Desaminierung und Decarboxylierung zu Kohlenwasserstoffen, Aminen, Aldehyden und Säuren [49, 127].

Proteine tragen zur Bildung der HTC Kohle bei [210], Teile des Stickstoffs aus den Proteinen gehen jedoch auch in die Flüssigphase über. So wurde in [42] beispielsweise eine hydrothermale Vorbehandlung genutzt, um Biotreibstoff aus Algen stickstoffärmer herzustellen und so bei der Verbrennung des Biotreibstoffs weniger Stickoxide entstehen zu lassen.

Als Modellsubstanz für Proteine wird in [127] Glutaminsäure genannt, in [7] wurde Ovalbumin Protein verwendet. In letzterer Quelle wird berichtet, dass durch den Zusatz von Proteinen die Funktionalität und Porösität der Kohle beeinflusst werden kann.

3.4.5 Interaktionen der Bestandteile von Biomasse

Erkenntnisse aus der Betrachtung der HTC einzelner Modellkomponenten wie Cellulose, Hemicellulose, Glucose etc. können aufgrund von Interaktionen zwischen diesen Stoffen nicht direkt auf die HTC realer Biomasse übertragen werden, da sich das Reaktionsverhalten ändern kann. Entsprechende Hinweise sind in der Literatur zu finden, von denen an dieser Stelle einige beispielhaft genannt werden.

Vermutet wird eine Autokatalyse durch entstehende Säuren [153]. Ein weiteres Beispiel ist die Annahme, dass das Entstehen von löslichen Komponenten aus Kohlenhydraten durch Lignin verlangsamt wird, da das relativ inerte Lignin Kohlenhydrate wie Cellulose umschließt und somit schützt [40]. Es wird zudem berichtet, dass Hemicellulose Lignin stabilisieren könne [57], weswegen die geringe Änderung des Lignins bei realer Biomasse noch stärker ausgeprägt sein könnte als bei der Carbonisierung von Lignin allein. Wie groß der Einfluss solcher Interaktionen ist, ist nicht bekannt.

Insgesamt stellt die HTC eine komplexe thermochemische Reaktion dar. Grundlegende Reaktionsmechanismen sind verstanden, für eine optimale Anlagenauslegung ist jedoch weitere Forschung notwendig. Beispielsweise wird im Hinblick auf die Gleichungen 3.1 und 3.2 die Abhängigkeit von Parametern (z.B. Temperatur, Prozessdauer, pH-Wert) nicht deutlich. Ein genauerer Blick auf die "Stellschrauben", also die Abhängigkeit des Prozesses von der Wahl der Biomasse, des Reaktors und den Prozessparametern der HTC ist daher notwendig, insbesondere im Hinblick auf spätere Modellierungen.

Edukte	→ HTC-Anlage	→ Produkte
 <u>Biomasse</u> Ligninanteil Ascheanteil Störstoffe <u>Wasser</u> <u>Additive</u> Katalysator <u>Additive</u> Katalysator <u>Preaktionsgemisch</u> Mischbarkeit Pumpfähigkeit Trockensubstanz-Gehalt pH-Wert 	 <u>Anlagentyp</u> Batchreaktor Multi-Batch-Anlage Kontinuierliche Anlage <u>Reaktionsparameter</u> Temperatur Reaktionsdauer Druck Wärmemanagement Fördersystem/ Durchmischung <u>Prozessablauf</u> Thermodynamik Kinetik 	 <u>Phasentrennung</u> Presse Dekanter thermische Trocknung <u>Flüssigphase</u> Behandlung Rückführung Vergärung <u>Feststoff</u> Nutzungsart Restfeuchte Pulver/Pellet <u>Gasphase:</u> Gaswäsche
		→ Gesamteffizienz

Abbildung 3.7: Stellschrauben für den HTC-Prozess zur Beeinflussung des chemischen Prozesses und der Gesamteffizienz des Verfahrens (nicht vollständig) [64].

3.5 Reaktionsparameter und weitere Stellschrauben

In den bisherigen Ausführungen wurde gezeigt, dass die Art der einsetzbaren Biomassen kaum beschränkt ist. Ebenso gibt es diverse Anwendungsmöglichkeiten (vgl. Kap. 3.9). Um die Zusammenhänge besser zu verstehen, werden im Folgenden die Reaktionsparameter bzw. Stellschrauben des Prozesses der HTC im Einzelnen näher betrachtet. Stellschrauben bezeichnen dabei neben den eigentlichen Reaktionsparametern (wie Temperatur, Dauer, Art und Menge des Katalysators) weitere Möglichkeiten, den Prozess zu beeinflussen (z.B. Art der Anlage, Art der Trennung von Flüssig- und Festphase). Diese Informationen sind sehr wichtig, um den Prozess anwendungsabhängig modellieren und damit optimieren zu können. Eine Übersicht an Parametern ist in Abb. 3.7 dargestellt, sie stellt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Zunächst wird diese Übersicht anhand der Kette "Edukt – HTC-Reaktor – Produkt" kurz erklärt und besprochen, danach werden einzelne, für diese Arbeit wichtige Aspekte vertieft behandelt.

Edukte: Das Reaktionsgemisch hat einen sehr großen Einfluss auf den genauen Ablauf der Reaktion. Über die Wahl der Biomasse werden viele einzelne Parameter festgelegt, wie z.B. die Anteile der Biopolymere, wovon insbesondere der Anteil an dem reaktionsträgen Lignin von Interesse ist. Ein hoher Anteil an Asche verringert z.B. die Reaktionsenthalpie, der Einfluss von Störstoffen ist bisher kaum erforscht. Additive können den pH-Wert beeinflussen und/oder die Kinetik verändern. Durch die Wahl der Menge des beigefügten Wassers wird z.B. der Trockensubstanzgehalt und die Pumpfähigkeit festgelegt. Nicht genannt sind weitere Parameter wie die Partikelgröße der Biomasse. Für konkrete Anwendungen ist beispielsweise auch von Bedeutung, wie hoch die Transportkosten für die Biomasse sind.

- HTC-Anlage: Der Ablauf des Prozesses, u.a. durch die Thermodynamik und die Kinetik beschrieben, wird durch die Art des gewählten Reaktors und die Reaktionsparameter beeinflusst. Neben den direkten Parametern wie der Temperatur und der Dauer der Reaktion ist auch das Wärmemanagement von Bedeutung. Da insbesondere viel Wasser aufgeheizt und wieder abgekühlt wird, können auf diese Weise große Einsparungen an Energie ermöglicht werden. Je nach Trockensubstanzgehalt und Art der Biomasse kann auch die Durchmischung des Reaktionsgemisches wichtig sein, ein Fördersystem ist bei den meisten Biomassen notwendig.
- **Produkte:** Bereits die Trennung der Produktphasen ist auf verschiedenen Wegen möglich. Dies hat Einfluss auf das Produkt [106], wie in diesem Abschnitt im Unterpunkt 3.5.6 näher ausgeführt wird. Die Aufarbeitung der Flüssigphase ist eine der größten Herausforderungen (und Chancen) der HTC. Je nach Anwendung wird das Produkt z.B. in Pulverform oder als Pellet benötigt, teilweise ist ein Nachtrocknen notwendig. Auch die Gasphase muss ggf. noch aufgearbeitet werden.

Aus all diesen Aspekten ergibt sich eine Gesamteffizienz des Prozesses.³ Einige wichtige werden nun ausführlicher behandelt.

3.5.1 Art bzw. Betriebsweise des Reaktors

⁴Da die Bedingungen in realen Reaktoren für Berechnungen meist viel zu komplex sind, wird auf das Konzept der Idealreaktoren zurückgegriffen. Es vereinfacht die realen Bedingungen zugunsten mathematisch beschreibbarer Idealzustände, wie z.B. einer vollständigen Rückvermischung. In der technischen Chemie wird zwischen drei idealisierten Reaktortypen unterschieden:

- Der absatzweise betriebene ideale Rührkessel (Batch-Reaktor)
- der kontinuierlich betriebene ideale Rührkessel sowie
- das ideale Strömungsrohr.

In Abbildung 3.8 sind diese schematisch dargestellt. Eine wichtige Unterscheidung liegt bei einem Reaktor darin, ob er absatzweise oder kontinuierlich betrieben wird. Zunächst werden absatzweise betriebene Reaktoren beschrieben, dann kontinuierlich betriebene. Es folgt der Übergang zu realen Reaktoren. Im Anschluss werden die verschiedenen Reaktortypen im Hinblick auf die Verwendung für die HTC verglichen. Zuletzt wird eine Kombination der verschiedenen Systeme genannt, das Multi-Batch-Verfahren.

 $^{^{3}}$ Die Definition der Gesamteffizienz ist nicht eindeutig und kann je nach Anwendung der Kohle, Art der Anlage, Art der Peripheriegeräte etc. variieren.

⁴Dieser Abschnitt ist teilweise in leicht abgewandelter Version folgender Arbeit entnommen: T. Greve, Aufbau und physikalische Betrachtung eines Durchlaufreaktors zur Hydrothermalen Karbonisierung, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 2009.



Abbildung 3.8: Die verschiedenen Idealreaktortypen: (a) Batch-Reaktor, (b) ideales Strömungsrohr, (c) kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel. Entnommen aus [102] und abgeändert.

Idealer Rührkessel: Ein (HTC-)Autoklav ist ein gasdichter, druckfester Behälter. Dieser wird befüllt, geschlossen und danach auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Es wird von einer idealen Durchmischung im Reaktor ausgegangen. Nach dem Prozess wird der Reaktor abgekühlt, geöffnet, geleert und für die nächste Carbonisierung neu befüllt. Der Betrieb geschieht also absatzweise, woher die Bezeichnung "Batch-Reaktor" stammt (to batch: schubweise verarbeiten), vgl. Abb. 3.8 (a).

Kontinuierlich betriebene Reaktoren zeichnen sich durch permanenten, weitestgehend konstanten Betrieb aus. Im Idealfall sind also der Volumenstrom am Eingang und am Ausgang konstant.

- Ideales Strömungsrohr: Für die Umsetzung der HTC in ein kontinuierliches Verfahren eignet sich das ideale Strömungsrohr (siehe Abbildung 3.8 (b)). Aus der zeitlichen Trennung des Ablaufes der Reaktion bei einem Batchreaktor wird bei so einem Reaktor eine räumliche Trennung des Ablaufes, an jedem Ort herrschen nach einem Einfahren der Anlage stationäre Bedingungen. Bei konstantem Durchfluss ergibt sich daher idealerweise für jeden Ort im Rohr ein zeitunabhängiger Parametersatz (z.B. Ort, Temperatur, Druck). So wird die Konzentration des Reaktionsgemisches aufgrund der Reaktion mit der Entfernung zum Rohranfang abnehmen. Für das ideale Strömungsrohr wird angenommen, dass im Rohr eine (ideale) Pfropfenströmung vorherrscht.⁵
- Idealer Rührkessel: Im kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessel wird von einem Kessel ausgegangen, dem permanent Komponenten zu- und abgeführt werden, vgl. Abb. 3.8 (c). Im Reaktor befindet sich durch das Verrühren jederzeit eine homogene Reaktionsmasse, deren Konzentration auch bei der Entnahme am Ausgang vorherrscht. Durch die sofortige Vermischung kann es geschehen, dass

⁵Bei einer Pfropfenströmung ergibt sich durch Reibung zwischen axialen Schichten radial ein parabelförmiges Geschwindigkeitsprofil.

eingetragenes Medium nur kurz bzw. theoretisch sogar gar nicht an der Reaktion teilnimmt.

- Vergleich der beiden kontinuierlich betriebenen Reaktorarten: Im Gegensatz zum idealen Rührkessel führt das ideale Strömungsrohr zu einer konstanten Verweilzeit des Reaktionsgemisches. Energetisch ist es für Reaktionen zweiter Ordnung günstiger als der kontinuierlich betriebene Rührkessel, da die über das Reaktorvolumen gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit höher ist. Somit ist für den selben Umsatzgrad⁶ eine geringere Verweilzeit nötig [9]. Niedrigere Kosten durch das Nutzen von standardisierten Rohren sind vorteilhaft. Des Weiteren ermöglicht ein Strömungsrohr eine einfache Umsetzbarkeit der Modularität und besitzt mit der guten Druckresistenz von Rohren und einer auf das Reaktorvolumen bezogen größeren Kühlfläche (Rohroberfläche) sicherheitsrelevante Vorteile, im Wärmemanagement kann dies auch nachteilhaft sein.
- Vergleich von kontinuierlich betriebenen und Batch-Reaktoren: Die Vorteile von Batch-Reaktoren sind z.B. ein einfacher Ein- und Austrag der Biomassen, wodurch die vorherige Aufbereitung geringeren Anforderungen ausgesetzt und die Art der Biomasse weniger eingeschränkt ist. Beim kontinuierlich betriebenen Reaktor ist ein automatisierter Betrieb einfacher und daher ist weniger Personalaufwand zu berechnen. Auch ist durch das stationäre Verhalten von einer längeren Lebensdauer des Reaktors auszugehen, z.B. finden seltener die Druckwechselbelastungen statt. Eine Wärmerückgewinnung kann kontinuierlich einfacher realisiert werden [154].
- Übergang zu realen Reaktoren: Bei realen Reaktoren führen zahlreiche Einflüsse zu abweichendem Verhalten. Beispielsweise führen die Schwerkraft, die Art und der Ort des Heizelementes und ggf. der Rühreinheit dazu, dass keine ideale Durchmischung bzw. keine Pfropfenströmung gegeben ist. Auch die Größe und die Geometrie des Reaktors kann Einfluss haben, so wird beim Rührkessel der oben genannte Fall, dass eingetragenes Medium gar nicht an der Reaktion teilnimmt, nicht vorkommen, wenn Ein- und Auslass weit voneinander entfernt sind. Für Rechnungen sind die Annäherungen durch die Idealreaktoren jedoch vorteilhaft oder sogar notwendig, da Rechnungen bei realen Reaktoren schnell beliebig komplex werden und Simulationen des gesamten Reaktors inklusive der Reaktorgeometrie sehr aufwendig sind.
- Herausforderungen bei der HTC: Insgesamt sind beim Anlagenbau viele Aspekte zu beachten, vom Handling der jeweiligen Biomasse über die Behandlung der Nebenprodukte bis zu Nährstoffen, den bislang nicht erforschten Effekten der Korrosion durch die im Wasser gelösten Säuren bis zu den Betriebs- und Wartungskosten. Daher ist der Betrieb von Pilotanlagen ein sehr wichtiger Bedarf in der Entwicklung der HTC-Technologie [32, 106]. Bei der Verwendung eines kontinuierlich betriebenen Reaktors muss eine Suspension gegen Druck und bei hoher Temperatur in den Reaktor gefördert werden. Dies erhöht u.a. die Sicherheitsanforderungen und somit die Kosten.

⁶Während der Reaktionsdauer umgesetzte Menge einer Komponente (hier der Biomasse) bezogen auf seine eingesetzte Menge.

Da auf der einen Seite einige der Probleme des kontinuierlichen Betriebes von HTC-Anlagen im Batch-Betrieb wegfallen, wie das Fördern gegen Druck und Temperatur, auf der anderen Seite eine kontinuierliche Betriebsweise deutliche Vorteile aufweisen, wurden sowohl Batch- als auch kontinuierliche Pilotanlagen erstellt. Für eine wirtschaftliche Nutzung wird der kontinuierliche Betrieb als vorteilhaft erachtet [32]. Jedoch hat sich herausgestellt, dass sowohl aufgrund der genannten Probleme mit dem Eintrag als auch durch Verstopfungen und weiteren Problemen insbesondere im Labormaßstab kontinuierlich betriebene Reaktoren nur schwierig zu realisieren sind (z.B. Hinweise auf Verstopfungen in [6, 28, 53]).

Ergebnisse zu Vergleichen von Batch- und kontinuierlich betriebenen Reaktoren sind daher rar. In [32] wird auf eine Veröffentlichung verwiesen, in der eine hydrothermale Behandlung in beiden Systemen bei Temperaturen von 300 °C und einer Dauer von 30 Minuten für Massenausbeute und Energiedichte jeweils gleiche Werte ergaben. Insgesamt ist es sehr schwierig, Daten von Technikums- oder Pilotanlagen zu bekommen, wenn nicht auf eine eigene Anlage zurückgegriffen werden kann. Pilotanlagen sind zudem meist für eine wirtschaftliche Anwendung optimiert und für Forschungszwecke ungenügend. Diese Aspekte stellen für die Forschung ein Problem dar.

Für eine großtechnische Anwendung ist der Multi-Batch-Betrieb bei bestimmten Anwendungen ggf. eine Alternative.

Multi-Batch Verfahren: Aufgrund der theoretischen Vorteile der jeweiligen Konzepte ist auch die Kombination beider von Interesse. Eine Hintereinanderschaltung mehrerer Batch-Reaktoren ermöglicht es, Nachteile wie Totzeiten von Batch-Reaktoren zu verringern und die Problematik des Ein- und Austrages von Edukt und Produkt kontinuierlicher Verfahren auszuhebeln. Auch das Wiederverwenden bereits erhitzten Wassers und die Möglichkeit den Druck aufrecht zu erhalten, können Vorteile bringen.

3.5.2 Art der Biomasse

Es wurde bereits gezeigt, dass Biomassen unterschiedlich zusammengesetzt sind und die jeweiligen Bestandteile auch unterschiedlich reagieren und z.T. interagieren. Neben der Klassifizierung der Biomasse ist also auch innerhalb der einzelnen Klassifizierungen (z.B. innerhalb der holzigen Biomassen) eine große Variabilität gegeben. Der Einfluss der Biomasse wird dementsprechend als groß betrachtet [40]. Die vereinfachte Gleichung 3.1 beachtet z.B. weder den Aspekt der Asche oder den der Ligninanteile. Sie ist somit nur teilweise zur Beschreibung des Prozesses geeignet bzw. als sehr starke Vereinfachung zu sehen.

Unterschiede durch den Einsatz verschiedener Biomassen sind z.B. durch die unterschiedliche Ausbeute an Produkt oder unter dem Rasterelektronenmikroskop (Nanostrukturen) zu bemerken. Aus Biomasse mit geringem Ligninanteil entsteht eher eine schwarze Suspension von Kohle und einer Flüssigphase. Ein Pinienzapfen kann durch den Erhalt eines Großteils der lignocellulären Struktur nach der HTC äußerlich gleich aussehen und dennoch carbonisiert sein (der carbonisierte Pinienzapfen ist dann leichter als der nicht carbonisierte) [5]. Auch kann die kristalline Struktur der Cellulosen erhalten geblieben sein. Bei Biomassen ohne oder mit zerstörtem kristallinen Cellulosegerüst können Nanopartikel entstehen [106].

Neben den zuvor bereits beschriebenen Unterschieden auf biologischer und chemischer Ebene sind weitere Aspekte der Art der Biomasse von Bedeutung. Es folgt eine kurze Zusammenfassung:

- Einfluss der Zusammensetzung der Biomasse auf die chemischen Reaktionen (s.o.). Dadurch Einfluss auf die Produktqualitäten, von der Beschaffenheit der Kohle (z.B. Entstehung von Nanostrukturen) bis zur Zusammensetzung der Gasphase.
- Je nach Anwendung kann es von Vorteil sein, eine klar definierte, homogene Biomasse (z.B. Glucose) statt biogene Reststoffe zu verwenden. Beispielsweise zur Herstellung von hochwertigen Produkten wie Batterieelektroden oder anderen hochporösen Stoffen wird eine klar definierte Biomasse vorteilhaft sein (z.B. Reishülsen in [201], Stärke in [193], Glucose in [107]).
- Je nach Reaktortyp können faserige, schwer rührbare Biomassen von Nachteil sein. Pumpfähige Biomassen sind generell besser für den kontinuierlichen Betrieb von HTC-Anlagen geeignet. Auch hat die Vorbehandlung (insbes. mechanische Zerkleinerung) Einfluss auf den Prozess [32]. Bei vergleichbaren Verfahren wurden teilweise weitere Vorbehandlungen vorgeschlagen, wie z.B. in [36] für die hydrothermale Verflüssigung.
- Das Vorhandensein von Schadstoffen in der Biomasse kann anwendungsabhängig von Belang sein. Als Beispiel seien inerte Stoffe wie Schwermetalle genannt, darauf wird später vertieft eingegangen.
- Der Preis der Biomasse spielt für die Wirtschaftlichkeit eine Rolle, so dass insbesondere Stoffe, deren Entsorgung kostenaufwändig ist, von Interesse sind.
- Je nach Art der Biomasse kann ihr Aufkommen über den Verlauf des Jahres schwanken oder auch regional sehr unterschiedlich sein. Auch die Art und Menge an Nährstoffen kann stark variieren, was anwendungsabhängig von Bedeutung sein kann (M. Röhrdanz, unveröffentlichte Ergebnisse).
- Bei Abfällen wie Biomasse aus der (Haushalts-)Biotonne können unerwünschte und variierende Störstoffe in der Biomasse enthalten sein, deren Verhalten unter HTC-Bedingungen bzw. Auswirkungen auf den HTC-Prozess noch untersucht werden müssen. Dies können z.B. verschiedene Kunststoffe oder metallische Stoffe sein. Phosphor würde bei Anwendungen im Hochofen stören. Für Stahl ist auch enthaltener Stickstoff schädlich (Stichwort "Thomas-Gilchrist-Verfahren") [147].

3.5.3 Anteil der Biomasse im Reaktionsgemisch – Trockensubstanzgehalt

Der Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt) beschreibt in der Bioenergie üblicherweise das Verhältnis der Masse einer vollständig getrockneten Biomasse zu der Frischmasse. Im Rahmen dieser Arbeit beschreibt der TS-Gehalt wegen der bei jedem Experiment durchgeführten Trocknung der Biomasse und der danach gezielten Zugabe einer bestimmten Menge Wasser den prozentualen Anteil der Masse der Trockensubstanz an der Masse der Suspension aus Wasser und getrockneter Biomasse. Er ist ein wichtiger Parameter, da wie bereits beschrieben Wasser aus vielen verschiedenen Gründen Einfluss auf die Reaktion nimmt. Zudem wird durch den TS-Gehalt oft auch die Konsistenz der Suspension und ggf. die Förderbarkeit maßgeblich beeinflusst. Typisch sind Werte vom TS-Gehalt um 20 % [32]. Im Extremfall hoher TS-Gehalte kann es passieren, dass Teile der Biomasse nicht von Wasser umgeben sind und daher andere Prozesse (insbesondere pyrolytische Prozesse) zu erwarten sind.

Da die Menge an Wasser auch Einfluss auf Parameter wie Löslichkeiten und somit z.B. die Menge an gelösten Stoffen haben kann, ist für die Untersuchung dieses Parameters insbesondere auch die Ausbeute an Kohle zu beachten. Aufgrund der vorhandenen Obergrenze für die Löslichkeit der Biomassefragmente in Wasser bestimmt die Menge an Wasser maßgeblich, wieviel Biomasse in Lösung geht. Entsprechend nimmt die Kohlenstoff- bzw. Kohleausbeute mit zunehmender Menge an Wasser ab [56, 106].

3.5.4 Temperatur, Dauer und Time Temperature Index

Die Temperatur und die Reaktionsdauer sind neben der Art der Biomasse die wichtigsten Reaktionsparameter. Da die Reaktionen bei höheren Temperaturen schneller ablaufen, ist es interessant zu untersuchen, inwiefern die Prozessdauer durch eine erhöhte Temperatur verkürzt werden kann. Dafür wird nach der Beschreibung der Einflüsse von Temperatur und Reaktionsdauer der Time-Temperatur-Index eingeführt.

Temperatur: Der Einfluss der Temperatur T auf die Carbonisierung der verschiedenen Bestandteile der Biomasse wurde zuvor bereits anhand einiger Beispiele aufgezeigt. Auch vieles Weitere, von der Reaktionsgeschwindigkeit über Produktverteilungen, der Menge an funktionellen Gruppen bis zum Druck, ist stark temperaturabhängig. Deswegen gilt die Temperatur als wichtigster Parameter, um die Produktquantität und -qualität gezielt zu beeinflussen [46, 106]. Der meist verwendete exponentielle Ansatz nach Arrhenius (vgl. Gl. 3.6) zeigt deutlich, wie groß der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Es gilt:

$$k \sim \exp(-\frac{E_A}{\mathbf{R}T}). \tag{3.6}$$

Hierbei ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur.

Die Gleichung beruht auf der empirischen Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT-Regel), die für Abschätzungen oft verwendet wird. Sie besagt, dass eine Erhöhung der Temperatur um 10 K die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt.

Neben der reinen Anderung der Reaktionsgeschwindigkeit können bei höheren Temperaturen auch andere Reaktionen ablaufen. Bei niedrigeren Temperaturen entstehen eher stark vernetzte Furane, während sich bei höheren Temperaturen kondensierte polyaromatische Stoffe bilden und dazu führen, dass das Produkt stärker hydrophob ist [46]. Vorgeschlagen werden auch mehrstufige Verfahren, bei denen zunächst bei niedrigerer Temperatur Monosaccharide erhalten werden, bevor die Bildung von HTC-Kohle bei höheren Temperaturen gefördert wird [32]. Andere solcher Vorschläge bestehen darin, mit Temperaturprofilen statt einer Solltemperatur zu arbeiten. Dabei wird die Carbonisierung z.B. zunächst für kurze Zeit bei 230 °C durchgeführt, um die Cellulosebausteine aufzubrechen bzw. zu Glucose abzubauen und dann bei niedrigerer Temperatur die weitere Carbonisierung unter niedrigerem Energieaufwand fortzuführen [32, 46, 113].

Vereinzelt werden Vereinfachungen benannt. So wird beispielsweise in [46] berichtet, dass sich ab einer Temperatur von 200 °C die Reaktionswege von Cellulose und Glucose gleichen. Bei Temperaturen über 220 °C ist auch die Ausbeute und der Kohlenstoffgehalt der Kohlen verschiedenster Biomassen durch ähnliche Trends bestimmt, weswegen vermutet wird, dass ab dieser Temperaturschwelle auch die Reaktionsmuster die Gleichen sind.

Ab Temperaturen von 230 - 250 °C finden weitere Reaktionen statt [183], beispielsweise steigt die Zersetzung von Glucose ab 230 °C stark an [113].

Die Temperaturen bei der HTC bleiben somit deutlich unter denen, die für vergleichbare kohlenstoffreiche Produkte aus der Pyrolyse nötig wären, obwohl der Mechanismus und die Aromatisierung gerade bei höheren Temperaturen ähnlich wie beim klassischen pyrolytischen Prozess sind [47, 106].

Dauer der Reaktion und Aufheizrate: Die Dauer der Reaktion t_d beeinflusst das Produkt ebenfalls stark. So werden einige Stoffe nach deren Entstehen im weiteren Verlauf wieder abgebaut. Für wirtschaftlich interessante Zwischenprodukte wie 5-HMF existieren also nur bestimmte Zeitfenster, meist wenige Minuten, um diese zu extrahieren. Mit steigender Dauer sinkt die Ausbeute an HTC-Kohle, während der Brennwert steigt. Für die Qualität der Kohle (z.B. Nanostrukturen) kann eine niedrige Temperatur bei längerer Dauer von Interesse sein, aus wirtschaftlicher Sicht ist ein kurzer Prozess vorteilhaft.

Jedoch besteht keine klare Definition der Reaktionsdauer. Meist wird sie über die Dauer definiert, in der die Reaktionstemperatur konstant auf dem Wert der Solltemperatur gehalten wird. Dieses Vorgehen schließt jedoch die Beachtung der in der Aufheizphase zu beobachtenden Reaktionen aus, die bis zum Erreichen der Solltemperatur stattfinden. Insbesondere bei Versuchen mit geringen Aufheizraten und hohen Solltemperaturen wird bis zum Erreichen der Solltemperatur für einen nicht zu vernachlässigenden Zeitraum bei niedrigeren Temperaturen carbonisiert. Auf diese Problematik wird auch in [111] hingewiesen. Bei einer Solltemperatur von 240 °C und einer Heizrate von 2 K pro Minute beträgt die nicht beachtete Zeit über 180 °C gemäß der oben genannten Definition 30 Minuten. Gerade bei kurzer Reaktionsdauer hat dies einen relativ betrachtet großen Einfluss. Ähnliches gilt für die Abkühlphase. Die Aufheizrate, also die Temperaturerhöhung pro Zeiteinheit in der Aufheizphase, ist daher ebenfalls ein wichtiger Parameter. Die Dauer der Aufheizphase könnte z.B. über schnelles Heizen mittels Mikrowellen [66] oder ein Zwei-Kammer-System wie in [153] verringert werden.

Time Temperature Index (TTI): ⁷Da sowohl die Reaktionsdauer als auch die Temperatur Einfluss auf das Fortschreiten einer Carbonisierung haben, ist es von

 $^{^7\}mathrm{Im}$ Folgenden steht die Abkürzung "TTI" für Time Temperature Index, während das kursive TTIgemäß der genannten Veröffentlichung die Variable darstellt, mit der Werte des TTI angegeben werden.

Interesse, die Auswirkungen auf das Produkt anhand einer zusammengefassten Variable zu beschreiben. Für Variablen die sowohl die Dauer als auch die Temperatur der Reaktion beinhalten wird im Folgenden der Begriff der "Härte" der Reaktion (engl.: severity of reaction) verwendet. Diese "Stellschraube" kann also durch die Wahl einer Kombination vom Temperatur und Dauer eingestellt werden, die gleiche Härte kann jedoch auf verschiedenen Kombinationen dieser beiden Parameter beruhen.

In [181] wurde für natürliche Vorgänge hierzu der Time Temperature Index (TTI) eingeführt. In dieser wissenschaftlichen Veröffentlichung wird dafür die Temperatur in n Schritte von je 10 °C eingeteilt. Jeder Temperaturbereich wird durch Multiplikation der zugehörigen Dauer ΔT_n des Verbleibs in dem Temperaturbereich mit 2^n gewichtet, wodurch von einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung um 10 °C gemäß dem Arrheniusansatz ausgegangen wird:

$$TTI = \sum_{n=1}^{n} (\Delta T_n \cdot 2^n) \tag{3.7}$$

Somit ist mit dem *TTI* ein Wert für die Härte der Reaktion gegeben.⁸ Der TTI beinhaltet also Informationen über die Dauer der Reaktion und die Reaktionstemperatur. Er hat den zusätzlichen Vorteil, dass auch die Effekte der Aufheizphase beachtet und somit die zuvor genannten Probleme mit der Definition der Reaktionsdauer minimiert werden können.

Ein derartiges Vorgehen wird jedoch auch kritisch betrachtet: In [32] wird über den Ansatz mit der Beschreibung der HTC über die Härte der Reaktion berichtet, dass "keine signifikanten Interaktionen zwischen Zeit und Temperatur bei der HTC berichtet wurden" und daher ein solcher Ansatz mit Vorsicht zu betrachten sei.

Vereinfachter TTI: Da die vollständigen Daten der Versuche oft nicht vorliegen (z.B. fehlt oft die Angabe der Heizrate oder Daten zum gesamten Temperatur- und Druckverlauf) ist der soeben genannte Ansatz mit dem TTI bei Literaturdaten schwierig umzusetzen. Ein vereinfachter Ansatz ist in [57] zu finden, der dort erwähnte Index P wird in dieser Arbeit mit TTI_v bezeichnet:

$$TTI_v \equiv P = t_d \cdot 2^{\frac{T_S - 170}{10}} \tag{3.8}$$

Da hier neben der Prozessdauer t_d nur die Solltemperatur T_S eingeht und nicht der gesamte Verlauf der Reaktion, kann mit diesem Ansatz jedes Experiment aus der Literatur, bei dem t_d und T_S angegeben sind, mit Hilfe des TTI_v ausgewertet werden.

3.5.5 Druck und Löslichkeit von CO_2 in Wasser

Der Druck ist ein im Vergleich zu anderen Parametern recht unerforschter Einflussfaktor auf die HTC. In diesem Abschnitt wird zunächst beschrieben, warum ein gewisser

⁸Hier wie auch im nächsten Abschnitt zum vereinfachten TTI sind keinerlei Angaben zu den Einheiten des TTI in den jeweiligen Quellen zu finden. Obwohl das physikalisch nicht richtig ist, wird auf eine Änderung der Definitionen verzichtet und der TTI als einheitenlos betrachtet.

Druck notwendig ist und wie dieser wirkt. Es folgt die Beschreibung des Verhaltens des Druckes. Der Druck beeinflusst zudem, wie viel CO_2 sich in der Flüssigphase lösen kann. Die Löslichkeit von CO_2 in Wasser wird in diesem Abschnitt zuletzt behandelt.

Notwendigkeit und Wirkung des Druckes: Damit Wasser in der flüssigen Phase bleibt, ist ein Druck über dem Wasserdampfdruck bei der jeweiligen Temperatur notwendig [32]. Der Druck im Reaktor nimmt diesen temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck p_S aufgrund des geschlossenen Systems automatisch an. Er nimmt dabei mit zunehmender Temperatur exponentiell zu und kann anhand von verschiedenen Formeln angenähert werden, zum Beispiel

$$p_S = 1,333 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{\mathbf{A} - \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{C} + T}} \text{bar}$$
(3.9)

mit den Konstanten A = 8, 14019, B = 1810, 94 und C = 244, 485, wobei der Faktor 1, $333 \cdot 10^{-3}$ aus einer Umrechnung von mmHg (Millimeter Quecksilbersäule) in die Einheit bar entstammt. Die Formel gilt im Temperaturbereich zwischen dem Siedepunkt und dem kritischen Punkt von Wasser [76]. Durch im Prozess der HTC entstehende Gase kann der Druck auf einen Wert über dem Sättigungsdampfdruck ansteigen.

Für die Auslegung von Reaktoren ist es sehr wichtig die Belastung durch den Druck zu kennen, nicht zuletzt weil sicherheitsbedingte Maßnahmen beachtet werden müssen, die von der maximalen Temperatur und dem maximalen Druck im HTC-Reaktor abhängig sind.

Das Verhalten und die Wirkung des Druckes bei der HTC ist bislang jedoch relativ wenig erforscht. Es wird gemutmaßt, dass der Druck destabilisierend auf die Bestandteile der Biomasse wirken könnte und deswegen bei der HTC im Vergleich zur Pyrolyse niedrigere Temperaturen notwendig sind [47]. Da dies aber nicht weiter belegt ist und das bei der HTC zugesetzte Wasser wie bereits beschrieben großen Einfluss hat, sind diese Aussagen mit Vorsicht zu deuten. In [95] wird für den unterkritischen Bereich angegeben, dass kein signifikanter Unterschied in den Produkten durch Druckvariation auftritt.

In [8] wird gezeigt, dass ein erhöhter Druck (vom Sättigungsdampfdruck bis 250 bar) die Ausbeute senkt. Es wird vermutet, dass die Reaktionsrate durch den Druck erhöht wird. Ein Grund kann demnach das durch den Druck verringerte Gas- zu Wasser-Verhältnis und somit ein verringerter TS-Gehalt und ein verbesserter Wärmetransfer sein, aber auch Änderungen der Azidität werden als möglicher Grund genannt. Zudem wird gezeigt, dass die Aufheizzeit bis zu einem Druck von etwa 70 bar durch den steigenden Druck sinkt [8].

Eine wissenschaftliche Veröffentlichung, bei der das Thema Druck bei der HTC näher betrachtet wird, zeigt auf, dass durch die Zugabe von Lithiumchlorid der Druck gesenkt werden kann, da der Dampfdruck niedriger ist als bei Wasser. Somit kann die Sicherheit des Prozesses erhöht werden und die Kosten für den Reaktor würden sinken. Jedoch steht in dem Beispiel der Senkung des Druckes von 2,6 MPa (= 26 bar) auf 1,8 MPa bei einer Carbonisierung bei 230 °C die Zugabe von 1 g LiCl pro Gramm Kiefernholz gegenüber. Bei einer verdoppelten Zugabe sinkt der Druck weiter auf 1,2 MPa [113].

Aus der HTC-Forschung hervorgegangene Weiterentwicklungen zur ionothermalen Carbonisierung (ITC)⁹ zeigen, dass der Druck offensichtlich kein notwendiger Parameter ist [212, 217], sondern das Vorhandensein einer flüssigen Phase wichtig ist. Der Druck führt bei der HTC dazu, dass das Wasser flüssig bleibt und ist somit indirekt notwendig.

Die während der HTC gebildeten Gase (insbesondere CO_2), die zu einem Druckanstieg über den Sättigungsdampfdruck hinausführen, werden z.T. im Wasser gelöst. Für eine Kohlenstoffbilanz ist es wichtig zu wissen, wie viel CO_2 gelöst ist. Im Folgenden wird daher die Löslichkeit von CO_2 in Wasser näher betrachtet.

Löslichkeit von CO_2 in Wasser: Nach dem Öffnen des Reaktors ist abhängig von den Reaktionsbedingungen ein mehr oder weniger starkes Ausgasen zu beobachten. Es weist darauf hin, dass sich CO_2 nicht nur als Gas sammelt, sondern auch im Wasser gelöst vorliegt. Messtechnisch kann die Löslichkeit nicht direkt bestimmt werden [40], deshalb sind theoretische Betrachtungen von Bedeutung. Die Menge des gelösten CO_2 ist stark von Temperatur und Druck abhängig, aber auch von weiteren Parametern. Insbesondere ist die Löslichkeit auch vom pH-Wert abhängig. Da dieser durch eine Vielzahl entstehender Säuren beeinflusst wird [95], ist dieser Einfluss kaum abzuschätzen. Aussagen zur Löslichkeit müssen daher im Falle der HTC mit seiner komplex zusammengesetzten Flüssigphase auf starken Annahmen beruhen. In diesem Abschnitt wird deshalb vereinfachend mit der Löslichkeit von CO_2 in Wasser gearbeitet.

Für kleine Löslichkeiten eines Gases in einer Flüssigkeit gilt das Henry-Gesetz, nach dem die Löslichkeit L mit dem Druck p linear steigt und mit steigender Temperatur T exponentiell abnimmt [161]:

$$L = H \cdot p \tag{3.10}$$

mit dem stoff- und temperaturabhängigen Henry-Koeffizienten

$$H = H^{\theta} \cdot \exp\left(\mathbf{C} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\theta}}\right)\right)$$
(3.11)

bei dem $H^{\theta} = 3, 3 \cdot 10^{-4} \,\mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}}$ und die $C = 2400 \,\mathrm{K}$ stoffabhängige Parameter sind (hier für CO₂ in Wasser angegeben) und die mit dem Zeichen θ dargestellten Parameter jeweils den Wert bei der Normaltemperatur von 298,15 K bezeichnen [161].

In Abbildung 3.9 (links) ist dieser Zusammenhang in dem für die HTC interessanten Bereich dargestellt. Für Temperaturen über 200°C sind die Werte derart klein, dass von einer weiteren Darstellung Abstand genommen wurde.

Es ist also festzuhalten, dass die Löslichkeit von CO_2 in Wasser bei geringen Temperaturen groß und bei typischen HTC-Reaktionstemperaturen sehr gering ist.

⁹Es handelt sich bei den eingesetzten ionischen Flüssigkeiten um organische Salze, die auch bei geringen Temperaturen flüssig sind. Sie weisen u.a. die interessante Eigenschaft eines vernachlässigbaren Dampfdruckes auf, weswegen eine Carbonisierung bei geringem Druck möglich ist [212].

Das Henry-Gesetz ergibt Werte, die als Annäherungen zu betrachten sind; die tatsächlichen Werte müssen experimentell bestimmt werden. Hierfür sind in Abbildung 3.9 (rechts) Literaturwerte aus der Dortmunder Datenbank bei 30°C samt Fitgerade und Kurven gemäß Henry Gesetz dargestellt. Zu erkennen ist, dass das Henry-Gesetz bei 30°C gut mit den Messwerten übereinstimmt.



Abbildung 3.9: Bestimmung der Löslichkeit L in Abhängigkeit vom Druck p mittels Henrykoeffizienten H. Links: Beispielhafte Darstellung des Henrykoeffizienten von der Temperatur T gemäß Gleichung 3.10. Rechts: Druckabhängige Löslichkeit von CO_2 in Wasser bei 30 °C gemäß Messwerten aus der Dortmunder Datenbank (DD) und Ausgleichsgerade im Vergleich mit Daten gemäß Henry-Gesetz.

Somit kann mittels Henry-Gesetz ermittelt werden, wie viel CO_2 bei der gewählten Temperatur in Abhängigkeit von dem Druck gelöst ist. Allerdings wurde für 200 °C keine derart gute Übereinstimmung mit Literaturdaten gefunden (nicht dargestellt), so dass eine Übertragbarkeit auf andere Temperaturen nicht ohne weiteres gewährleistet ist.

In der Literatur werden wie hier starke Vereinfachungen angenommen, z.B. wird in [175] für Zeitpunkte nach dem Abkühlen angenommen, dass entsprechend einem angenommenen Partialdruck $1,32 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ an CO₂ in der Flüssigphase gelöst sind.

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass die Bestimmung der entstandenen Gasmenge aufgrund verschiedener Vereinfachungen und Effekte nicht trivial ist und die Löslichkeit von CO_2 in Wasser samt des langsamen Ausgasens nach der Reaktion von Bedeutung sind.

3.5.6 Weitere wichtige Parameter

Es gibt verschiedene weitere Parameter, die teilweise kaum Beachtung gefunden haben oder die nur für bestimmte Anwendungen von Bedeutung sind. Einige hiervon sind im Weiteren kurz zusammengestellt.
pH-Wert: Ein pH-Wert im schwach sauren Bereich (pH 4-6) verbessert die Reaktionsrate der HTC [57, 113]. Oft wird der pH-Wert durch Zugabe von Säuren wie z.B. Zitronensäure auf einen entsprechenden Wert eingestellt. Im Verlaufe der Reaktion nimmt der pH-Wert durch entstehende organische Säuren weiter ab. Da diese auch als Zusatzstoff/Katalysator in Frage kommen, ist der Einfluss des pH-Wertes bei der HTC schwierig von dem Einfluss der entstehenden und z.T. weiter reagierenden Säuren zu unterscheiden [113]. Beispielsweise können thermodynamische Gleichgewichte verändert werden [113] und niedrige pH-Werte auch zu einer Rehydrierung von 5-HMF zu organischen Säuren führen [6], was die Polymerisierungen zu größeren Molekülen verringern würde. So kann mit dem pH-Wert gezielt auf den Prozess Einfluss genommen werden, beispielsweise ergibt ein pH-Wert von 2,5 in [180] erhöhte Ausbeuten an 5-HMF. Auch auf die Reaktionsmechanismen von Cellulose und die Struktur des Produktes hat der pH-Wert großen Einfluss [46, 106]. Es ist nicht klar, ob ein bestimmter pH-Wert bei verschiedenen Biomassen gleich wirkt. Umgekehrt kann an dem pH-Wert nach der Reaktion wegen der Entstehung der organischen Säuren unter Kenntnis der Reaktionswege auf den Typ der Hemicellulosen geschlossen werden, der in der Biomasse enthalten war [32].

Zum pH-Wert und seinem Einfluss gibt es zahlreiche weitere Studien, wie z.B. [79, 151], auf die an dieser Stelle nicht vertieft eingegangen wird. Der Einfluss ist insgesamt nicht ausreichend untersucht.

- Entwässerungsmethode: Die Art der Entwässerung des Produktes hat ebenfalls signifikanten Einfluss auf das feste Produkt. So verringert z.B. vollständiges Trocknen der Kohle das Wasserhaltevermögen des Produktes, während dies beim Trocknen durch Pressen nicht der Fall ist [106]. Insbesondere für die in der Einleitung genannten Bodenanwendungen ist dies von großer Bedeutung. Es kann vermutet werden, dass wasserlösliche Stoffe beim Trocknen in oder auf der Kohle verbleiben, während durch Pressen Wasser zusammen mit gelösten Substanzen (z.B. Nährstoffen) aus der Kohle heraus befördert wird.
- Zugabe von Stoffen: Beispielsweise die Zugabe von Zucker bei der Verwendung von Algen als Edukt ist als vorteilhaft beschrieben, da mehr Stickstoffe fixiert und die Ausbeute erhöht wird. Grund dafür soll die Doppelrolle von Glucose als Katalysator der Hydrolyse und Reagenz bei der Co-Kondensation sein [46]. Weitere Beispiele sind Salze, dies ist im Abschnitt 3.9.3 zu porösen Materialien näher beschrieben, oder die bereits im vorigen Abschnitt zum pH-Wert genannten Säuren. Die Zugabe von Formaldehyd wirkt bei der Carbonisierung als Polymerisationsmittel und steigert die Kohlenstoffeffizienz, die Massenausbeute und die Energieausbeute. Schwefel- und Aschegehalt konnten deutlich verringert werden [89]. Die Zugabe von LiCl ergibt sowohl Änderungen am Produkt als auch des vorherrschenden Druckes, wie zuvor ausgeführt [113]. Ebenfalls bereits genannt wurde die Beeinflussung der Funktionalität und Porösität der Kohle durch die Zugabe von Proteinen [7].
- **Dichte des Wassers:** Höhere Dichten von Wasser erhöhen die Zersetzung von Lignin. So wird es wird zumindest für die Produktion von Ölen und Gasen mittels hydrothermaler Verfahren berichtet [131]. Da vermutet wird, dass der Grund

dafür in einer verstärkten Hydrolyse liegt, ist dieser Zusammenhang auch für die HTC von Interesse. Der Aspekt wird hier nochmal aufgeführt, obwohl die Eigenschaften von Wasser schon separat behandelt wurden (vgl. Abschnitt 3.2.2), weil zum einen davon auszugehen ist, dass die Dichte der Wasserphase durch die gelösten Stoffe verändert wird und zum anderen die Möglichkeit gegeben ist, den Prozess gezielt darüber zu beeinflussen. Beispielsweise die später besprochene Rückführung von Prozesswasser kann in dem Zusammenhang genannt werden. Im Folgenden wird die Dichte des Wassers als Parameter vernachlässigt, obwohl Messwerte vorliegen. Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, dass auch weitere, einfach messbare Parameter interessant sein können, um Informationen zu gewinnen und den Prozess näher zu charakterisieren.

3.6 Produkte der Hydrothermalen Carbonisierung



Abbildung 3.10: Produkte der HTC: Neben der HTC-Kohle entsteht eine Gasphase (hauptsächlich CO_2) und eine Flüssigphase, in der verschiedenste gelöste Stoffe wie z.B. Zucker und deren Abbauprodukte oder organische Säuren zu finden sind. Der TOC-Wert (Total Organic Carbon) ist ein Summenparameter für den gesamten organischen Kohlenstoff einer Wasserprobe [56].

Das Produkt der HTC ist eine Suspension aus einer gelblich bis bräunlichen Flüssigphase und einem braunen bis schwarzen Feststoff, vgl. Abb. 3.10 und 3.11. Beide lassen sich sehr einfach voneinander trennen, beispielsweise mit einer Filtration. Gase liegen zum Teil gelöst und zum Teil in der Gasphase des Reaktors vor. Der Geruch ist meist streng, erinnert aber an natürliche Aromen. Dass die Kohle wie in der Abbildung 3.11 ohne weitere Hilfe anzündbar ist, könnte an zu Fettsäuren hydrolysierten Lipiden liegen, die sich auf der Oberfläche der Kohlen wiederfinden [210].

3.6.1 Festphase – die Kohle

Die HTC-Kohle weist einen gegenüber der Biomasse erhöhten Kohlenstoffgehalt und Brennwert auf und lässt sich einfach pelletieren. Unter bestimmten Bedingungen kann



Abbildung 3.11: Fotos von dem eingesetzten Landschaftspflegematerial (LPM) und der Kohle (jeweils in Pulverform) nach Carbonisierungen bei unterschiedlicher Temperatur und gleicher Dauer (links oben), Flüssigphase von zwei verschiedenen HTC-Experimenten im Vergleich zu Wasser (links unten) sowie zu einem Pellet gepresste Kohle, die testweise angezündet und in verschiedenen Stadien fotografiert wurde (rechts). Quellen: Thorsten Müller, Tammo Rebling.

die Kohle aus mesoporösen Partikeln bestehen, also eine große innere Oberfläche aufweisen (z.B. [32, 106]). Entstehende Nanostrukturen sind auf Glucose und somit hauptsächlich auf Cellulose und/oder Hemicellulose zurückzuführen [88]. Wie schon berichtet, können Teile der Cellulose- oder Ligninstruktur erhalten bleiben, so dass die Porösität auch durch Herauslösen anderer Stoffe gebildet werden kann [40, 106].

Die Abhängigkeit der Produktqualität und -quantität von den verschiedenen Parametern ist wie gezeigt sehr groß. In [104] befindet sich eine umfassende Literaturdatenauswertung hinsichtlich der Parameter. Neben verschiedenen Arten von Biomasse sind darin Wertebereiche und Mittelwerte für die Produkteigenschaften der HTC-Kohlen dargestellt. Auch die Prozessparameter wurden entsprechend ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Zum Beispiel an der Ausbeute ist zu erkennen, dass der Bereich der Werte mit 20 - 98 % sehr groß ist. Auch wurden Temperaturen bis 320 °C einbezogen, was deutlich höher ist, als der in dieser Arbeit gewählte Höchstwert von 250 °C. Ebenso wurden ansonsten weniger beachtete Parameter wie der Füllstand des Reaktors vor der Reaktion untersucht, er variiert im Bereich von 4 % bis 98 % des Reaktorvolumens.

Aufgrund der sehr großen Wertebereiche werden die Ergebnisse zur Kohle hier zusätzlich anhand einer einzelnen beispielhaften Literaturstelle erläutert, die einen Vergleich zwischen HTC-Kohlen aus Sägemehl und den Komponenten von Biomasse bzw. ihrer Modellsubstanzen (Xylose für Hemicellulose, Cellulose und Lignin) bei 225 °C, 245 °C und 265 °C aufzeigt. Es wird berichtet, dass die Ausbeute an festem Produkt im Bereich von 40 - 60 % lag, wobei Lignin die höchste Ausbeute aufwies und absteigend das Sägemehl, Cellulose und Xylose folgten. Der Kohlenstoffgehalt variierte zwischen 63 und 75 %, die Kohlenstoffeffizienz lag zwischen 80 und 87 %, die Energieeffizienz zwischen 78 und 89 %. Der Brennwert der Produkte lag im Bereich von 24 - 30 MJ·kg⁻¹. Die Steigerung des Brennwertes lag zwischen 31 % bei Lignin und 91 % bei Xylose, bei

Prozessparameter	Bereich	\bar{x}
Dauer / min	5 - 7200	920
Temperatur / °C	180 - 320	240
TS-Gehalt / $\%$	1-47	18
Heizrate / K· min ⁻¹	0,6 - 580	28
Heizdauer / min	0,4 - 310	81
Verhältnis Heizdauer / Dauer	0,01 - 4	0,5
Reaktorvolumen / ml	5 - 25000	2870
Füllstand (durch Eduktsuspension gefülltes Volumen) / %	0,04 - 0,98	0,4
Produktparameter		
C-Gehalt / %	26-79	61
g C im Feststoff pro g eingesetzter Biomasse	0,13 - 0,54	0,36
g C in der Flüssigphase pro g eingesetzter Biomasse	0,0006 - 0,42	0,11
g C im Gas pro g eingesetzter Biomasse	$1, 2 \cdot 10^{-6}$ - 0,04	0,02
Ausbeute / $\%$ (bezogen auf die Trockensubstanz)	20 - 98	58
Brennwert / $MJ \cdot kg^{-1}$	14 - 35	25

Tabelle 3.3: Wertebereiche und Mittelwerte \bar{x} von Prozess- und Produktparametern einer Literaturdatenstudie zur HTC [104].

dem Sägemehl im Bereich von 48 bis 61,7%. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die flüchtigen Bestandteile durch den Prozess deutlich gesenkt werden. Funktionelle Gruppen nehmen im Vergleich mit der Biomasse deutlich ab. Offensichtlich wird dabei gemäß der FTIR¹⁰-Spektren keine spezielle Gruppe bevorzugt eliminiert [88].

3.6.2 Flüssigphase – das Prozesswasser

Wie zuvor beschrieben lösen sich sehr viele verschiedene Stoffe in dem Prozesswasser, von denen nicht alle weiter reagieren und daher viele im Wasser verbleiben. Das Wasser färbt sich durch die Substanzen je nach Menge gelblich bis bräunlich [6].

Als gelöste (Zwischen-) Produkte lassen sich insbesondere organische Säuren, Furfurale, (Poly-)Saccharide und phenolische Komponenten (z.B. Guajacol) nachweisen. Der Mix aus gelösten Stoffen ist temperatur- und biomasseabhängig und im Einzelnen so komplex, dass nicht alle Stoffe identifiziert werden können, dies gilt insbesondere bei hohen Reaktionstemperaturen [19], in [133] ist beispielsweise eine Tabelle mit ca. 140 organischen Substanzen aus der Flüssigphase von HTC-Experimenten mit Abwasser aus einer Olivenmühle als Substrat dargestellt. Polysaccharide entstehen sehr früh im Prozess, beispielsweise wird in [183] davon berichtet, dass diese bereits bei Temperaturen von 160 °C ihre maximale Konzentration aufweisen und danach weiter reagieren. Essigsäure ist gemäß [113] die erste entstehende Säure in der Flüssigphase. Während in dieser Quelle auch steht, dass Essigsäure unter HTC-Bedingungen in Methan und CO₂ zersetzt werden kann, ist in [95] davon die Sprache, dass die Säure unter hydrothermalen Verhältnissen bis 400 °C stabil sei, was ein Beispiel dafür ist, dass die Kenntnisse in Bezug auf die Flüssigphase zu gering sind. Es kann nur vermutet werden, dass die

¹⁰Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Anwesenheit anderer Stoffe die Zersetzbarkeit von Essigsäure beeinflusst und deswegen unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden.

Zur Quantifizierung der gelösten Stoffe wird bei der HTC der chemische Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) bestimmt. Dieser Summenparameter gibt die Menge Sauerstoff an, die für eine vollständige Oxidation der enthaltenen Substanzen im Wasser benötigt würde. Für eine gute Abbaubarkeit der Substanzen in einer Kläranlage darf der CSB-Wert nicht deutlich größer sein, als der biologische Sauerstoffbedarf (nach 5 Tagen; BSB₅), der entsprechend den biotischen Abbau organischer Substanzen im Wasser beschreibt. Bei CSB/BSB₅ < 2 gilt ein Abwasser als gut in einer Kläranlage abbaubar.

Bei der HTC liegen die CSB-Werte in eigenen Versuchen und in der Literatur meist in einem Bereich von 10 - 70 g·l⁻¹, (z.B. [1]; zum Vergleich: häusliches Abwasser weist z.B. CSB-Werte von 0,4-0,8 g·l⁻¹ auf [168]). Sie sind somit sehr hoch und deutlich über dem BSB, ein vollständiger Abbau der organischen Fracht im Klärwerk ohne Vorbehandlung ist nicht möglich [134].

Eine Entsorgung ist dementsprechend kostenintensiv, deshalb sind alternative Behandlungs- oder Verwertungswege von großem Interesse. Die Beantwortung der Frage, ob die in diesen Verbindungen enthaltene Energie nutzbar gemacht werden kann oder die Flüssigphase kostenintensiv entsorgt werden muss, hat also einen entscheidenden Einfluss darauf, ob ein wirtschaftlich lohnender Betrieb einer HTC-Anlage möglich ist. Die Problematik der Flüssigphase ist der Hauptgrund dafür, dass viele Anlagen heute unrentabel sind [63, 175] und wird daher als Schlüsselfaktor der HTC im industriellen Maßstab gesehen. Die Aufbereitung ist derzeit zwar noch ein großer Kostenfaktor, jedoch stecken sowohl energetische als auch stoffliche Potentiale in der Flüssigphase, was im Verlaufe der Arbeit noch deutlich wird. Somit besteht die Hoffnung, den Kostenfaktor deutlich zu verringern oder sogar gewinnbringende Stoffe erhalten zu können [32]. Dementsprechend wichtig ist die Kenntnis des Ablaufes der Prozesse auch in Bezug auf die Flüssigphase.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Zusammensetzung der Flüssigphase sehr komplex ist. Das Zusammenspiel der gelösten Stoffe ist nahezu unbekannt, nur einzelne Reaktionswege wie der des bereits zuvor beschriebenen 5-HMF sind bekannt. Möglichkeiten mit dieser Problematik umzugehen sind die angesprochene Rückführung der Flüssigphasen in den Prozess und Optionen zur Aufbereitung, mit denen stoffliche oder energetische Potentiale ausgeschöpft werden sollen.

Rückführung: Ein wichtiger Baustein der Optimierung ist die Rückführung der Flüssigphase. Da die Wärmekapazität von Wasser größer ist als die von jeder Biomasse lässt sich sofort darauf schließen, dass bei einem für HTC-Versuche üblichen maximalen TS-Gehalt von 20 % mehr als 80 % der in das Reaktionsgemisch überführten Energie für die Erhitzung des Wassers benötigt wird. Durch eine Rückführung bereits erhitzten Wassers kann daher viel Energie eingespart werden. Im industriellen Maßstab wird eine solche Rückführung notwendig sein [32, 205].

Weitere Effekte wie Steigerungen der Ausbeute, des Brennwertes oder eine Beschleunigung des Prozesses durch katalysierende organische Säuren werden erhofft. Bisherige Versuche zeigten, dass durch eine Rückführung die Massenausbeute signifikant gesteigert werden konnte, insbesondere durch die erste Rückführung. Der Brennwert des Produktes bleibt gleich oder ändert sich leicht, der Kohlenstoffgehalt sinkt leicht, die Produktverteilung auf die verschiedenen Phasen bleibt gleich [32, 99, 175, 194, 205]. Es besteht jedoch weiterer Forschungsbedarf, beispielsweise zur Akkumulation von Schadstoffen wie Schwermetallen oder anderen Stoffen (z.B. Nährstoffe) [194] und zur Erklärung der ablaufenden Prozesse.

Eine Rückführung verringert also die Menge an zu behandelnder Flüssigphase, führt jedoch zu Aufkonzentrationen von Stoffen. Da eine Trocknung der Produktsuspension ggf. mit einer Presse (z.B. Kammerfilterpresse) geschieht und somit ein Teil der Flüssigphase aus dem Kreislauf gelangt und auch weil durch die HTC Wasser entsteht, ist davon auszugehen, dass immer ein Anteil der Flüssigphase aus dem System genommen werden muss, der nicht zurückgeführt werden kann. Auch deswegen werden im Folgenden Optionen zur Aufbereitung der Flüssigphase aufgeführt.

Aufbereitungsmöglichkeiten für die Flüssigphase: Es sind viele Möglichkeiten bekannt, die Flüssigphase aufzubereiten. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass photokatalytische oder nassoxidative Behandlungen das Abwasser positiv beeinflussen können. In [122] wurden erste photokatalytische Untersuchungen durchgeführt, die zeigen, dass ein derartiger Abbau durch Einwirkung von Licht prinzipiell möglich ist. Die erreichte Abbauleistung von 98 % wurde jedoch bei einer Verdünnung der Flüssigphase mit dem Faktor 1000 erzielt. Weitere Untersuchungen sind notwendig.

Mit dem Verfahren der Nassoxidation können organische und anorganische Substanzen der Flüssigphase durch Einblasen von Sauerstoff oder Luft oxidiert werden, wobei die Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck erhöht) den Bedingungen der HTC ähnlich sind [23] und daher eine technische Realisierung naheliegt. Durch die katalytische Reaktion (meist Fe²⁺-Ionen) werden die organischen Substanzen zu CO₂ oder anderen biologisch abbaubaren organischen Substanzen abgebaut. Für die Nassoxidation wurden im Rahmen des niedersächsischen Verbundprojektes mit 2h bei 160°C in einer 100 mM Eisensulfatlösung optimierte Prozessparameter bestimmt, bei denen die zunächst schlecht abbaubaren organischen Substanzen vollständig in biologisch abbaubare Substanzen umgewandelt werden konnten. Dies geschah allerdings auf Kosten hoher Sulfationenkonzentrationen im Wasser, weswegen andere Eisensalze untersucht wurden, die jedoch nicht ganz so gute Ergebnisse lieferten. Zusätzlich wurde gezeigt, dass es möglich ist, durch diese Behandlung bis zu 96 % des in der Flüssigphase enthaltenen Phosphors zu fällen. Das verwendete Prozesswasser stammte aus Versuchen mit Klärschlämmen [122].

Erste Arbeiten mit Ergebnissen zur Nassoxidation sind auch in der Literatur zu finden [16]. Aus der gleichen Arbeitsgruppe stammt eine weitere Veröffentlichung zu der Thematik von Weiner et al. [205]. So konnte der CSB-Wert bei einer Behandlung von 190 °C über 2 h um 85 - 90 % verringert werden. Dabei werden 60 - 65% direkt und unter Entstehung von Wärme zu CO₂ oxidiert und 25% in abbaubare Substanzen überführt; somit kann dieses Abwasser problemlos in einer Kläranlage vollständig gereinigt werden [112].

Ergebnisse vom Projektpartner der Hochschule Osnabrück (unveröffentlicht) haben gezeigt, dass **Membranverfahren** den CSB-Wert auf unter $1 \text{ g} \cdot l^{-1}$ senken

können. In der wissenschaftlichen Literatur sind bislang keine Informationen zu der Thematik zu finden, es besteht jedoch ein Patentantrag [226].

Biologische Ansätze existieren ebenso, so könnte das **Abwasser als Flüssigdünger** für Algen/Wasserpflanzen verwendet werden, die wieder Einsatzstoffe für den hydrothermalen Prozess wären [101].

Besser erforscht ist die Nutzung mittels des Biogasverfahrens. Mit einem Festbettreaktor wurde eine **anaerobe Abbauleistung der organischen Fracht zu Biogas** von bis zu 94,6 % erreicht [109]. Auch in anderen Quellen wird von der Aufarbeitung der Flüssigphase durch anaerobe Behandlung berichtet, z.B. in [209] oder [140].

Insgesamt muss ausgesagt werden, dass die Aufarbeitung der Flüssigphase trotz ihrer Bedeutung längst nicht ausreichend erforscht wurde.

3.6.3 Gasphase – ein Gasgemisch

Die entstehenden Gase machen im Temperaturbereich der HTC nur geringe Masseanteile aus, so wird in [106] von 1-5 Masseprozent Gas bis 220 °C berichtet. Bei noch geringeren Temperaturen bis 200 °C kann die Entstehung von CO₂ bei einigen Biomassen unter Umständen vermieden werden [56]. Da die Prozesse jedoch komplex und nicht vollständig verstanden sind, ist nicht genau bekannt, welche Reaktionen zu welchen Mengen an Gasen führen. Beispielsweise wird in [57] ausgesagt, Ameisensäure sei eine "wahrscheinliche Quelle" für CO₂, da sie unter hydrothermalen Bedingungen in CO₂ und H₂O zerfällt. Die Decarboxylierung findet jedoch wie bereits beschrieben durch verschiedenste Prozesse statt. Das entstehende CO₂ macht meist nahezu das gesamte Gasvolumen aus [56], in [140] ist exemplarisch ein Wert von 96 % genannt. In vielen Fällen wird die Gasphase daher auf CO₂ vereinfacht, was sich bereits in Gleichung 3.2 niedergeschlagen hat.

Neben CO₂ und Stickstoff sind geringe Mengen an CO, CH₄ und H₂ zu finden. Weitere Verbindungen der Form C_mH_n werden genannt, jedoch liegen sie in sehr geringen Konzentrationen vor [57]. Abhängig von der Biomasse können auch weitere Gase entstehen. Ein Messwert an H₂S wird in [168] mit 0,018 Vol.-% angegeben, als weitere Gase werden dort Ester, Siloxane und Glykolverbindungen genannt, die jedoch nur teilweise auftreten, beispielsweise H₂S bei schwefelhaltiger Biomasse. Die Betrachtung der Gasphase kann daher biomasseabhängig umweltrelevant sein.

Das entstehende Gas kann wie bereits angesprochen zu einer Erhöhung des Druckes im Reaktor führen, auch sind Anteile des Gases in der Flüssigphase gelöst, jedoch schwierig zu bestimmen (vgl. Abschnitt 3.5.5).

Wichtig ist die Kenntnis der Gasentstehung also für

- den Druckverlauf
- die Gefahrenbetrachtung / Ökobilanzierung,
- die Kohlenstoffbilanz und
- die Energiebilanz.

Dabei sind für all diese Aspekte geringe Gasmengen vorteilhaft.

3.7 Bilanzierung

Bilanzierungen des Prozesses sind von großer Bedeutung für wirtschaftliche Berechnungen und auch für wissenschaftliche Aspekte. Sie umfassen einen weiten Bereich von einfachen Stoff- und Energiebilanzen bis zu Gesamtprozess-Betrachtungen und Ökobilanzierungen. Während sie auf wirtschaftlicher und ökologischer Ebene u.a. Basis für Entscheidungen sind, ob bzw. wie ein Vorhaben realisiert wird, können auf wissenschaftlicher Ebene zusätzliche Informationen abgeleitet werden. Beispielsweise wird im Folgenden eine Bilanzierung angesprochen, die es ermöglicht, die Menge an im Prozess der HTC entstehendem Wasser zu berechnen. Da der Prozess unter Zugabe von Wasser abläuft und im Wasser diverse Stoffe gelöst sind, ist es praktisch nicht möglich diesen Parameter zu messen. Für wirtschaftliche Betrachtungen ist neben der Menge an Produkt (Kohle) auch die Menge an aufzubereitender Flüssigphase von Bedeutung. Bislang sind Bilanzierungen für jede Biomasse einzeln notwendig.

Modellierungen versprechen Abhilfe und sind daher wie die ihnen zugrunde liegenden Bilanzierungen von großer Bedeutung. Es bestehen mehrere Kinetik-Modelle und wenige Modelle zur Thermodynamik des Prozesses. Diese werden im Anschluss an diesen Abschnitt beschrieben. Darüber hinaus gibt es nur wenige Versuche der Modellierung bzw. Vorhersage der Produktqualität und -quantität (z.B. [118, 179]), ansonsten muss auf Modellierungen vergleichbarer Verfahren ausgewichen werden (z.B. [85, 129, 130]). In der vorliegenden Dissertation werden verschiedene Ansätze aus dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" zur Datenauswertung und Modellierung aufgezeigt, die auf der Bilanzierung der HTC von LPM beruhen und für die in diesem Abschnitt die Grundlagen beschrieben werden. Für ein möglichst umfassendes Bild des Verfahrens der HTC werden weitere Aspekte der energetischen Betrachtung aufgeführt und klimarelevante Bilanzierungen sowie Bilanzierungen zu Schadstoffen angegeben.

3.7.1 Definitionen

Um eine Einsicht in energetische Bilanzierungen der HTC-Reaktion zu erhalten, sind insbesondere vier Parameter von großem Interesse: der Kohlenstoffgehalt, die Massenausbeute, der Brennwert und die Energieeffizienz. Der Wirkungsgrad wurde in weiteren Veröffentlichungen zur Bewertung des Verfahrens verwendet. Die wichtigsten Definitionen werden kurz genannt, die Parameter sind jeweils in Masseprozent angegeben.

Kohlenstoffgehalt: Der Kohlenstoffgehalt ist eine Messgröße, die über eine Elementaranalyse bestimmt wird. Änderungen im Kohlenstoffgehalt des Produktes hängen auch mit Änderungen anderer Elemente zusammen, insbesondere Sauerstoff und Wasserstoff. Definiert ist der Kohlenstoffgehalt als die relative Masse an Kohlenstoff im Verhältnis zur gesamten Masse bezogen auf das feste Produkt, hier angegeben in Prozent:

$$C-Gehalt = \frac{m_C}{m_{TS}} \cdot 100 \tag{3.12}$$

 $m_{\rm C}$ beschreibt die Masse an Kohlenstoff in einer Substanz und $m_{\rm TS}$ die Masse der Trockensubstanz.

Massenausbeute: Die (Massen-)Ausbeute η_m ist definiert als der Quotient aus der

Masse an festem Produkt bezogen auf die Masse der eingesetzten Biomasse (angegeben in Prozent):

$$\eta_m = \frac{m_{\rm Produkt}}{m_{\rm Biomasse}} \cdot 100 \tag{3.13}$$

- **Brennwert:** Der Brennwert H_S des festen Produktes gibt den massebezogenen Energiegehalt, also die Energiedichte des Produktes an. Er kann gemessen und über eine Formel von Channiwala berechnet werden [30]:
 - $H_{S} = 0,3491 \cdot \text{C-Gehalt} [\%] + 1,1783 \cdot \text{H-Gehalt} [\%] + 0,0151 \cdot \text{N-Gehalt} [\%] + 0,1034 \cdot \text{O-Gehalt} [\%] + 0,0211 \cdot \text{Asche-Gehalt} [\%]$ (3.14)
- **Energieausbeute:** Die Energieausbeute beschreibt den Energiegehalt des Produktes bezogen auf den Energiegehalt des Substrates:

$$\eta_E = \frac{m_{\text{Produkt}} \cdot H_{S,\text{Produkt}}}{m_{\text{Biomasse}} \cdot H_{S,\text{Biomasse}}} \cdot 100$$
(3.15)

Wirkungsgrad: Der Wirkungsgrad gemäß [175] ist genauso definiert, wie die Energieausbeute, nur dass die für den Betrieb der Anlage nötige "Hilfsenergie" einberechnet wird. Dies kann im Einzelfall sehr unterschiedlich definiert sein, z.B. kann die Energie zum Trocknen der Kohle einberechnet sein oder auch eine Rückführung der Flüssigphase. Hierzu sind also die Einzelfälle zu betrachten. In der genannten Literaturstelle wird für den Betrieb der Anlage verbrauchtes Methan und die von Pumpe und Presse geleistete Arbeit einberechnet. Bei Vergleichen verschiedener Werte des Wirkungsgrades ist entsprechend Vorsicht geboten.

3.7.2 Prozessbezogene stoffliche und energetische Bilanzierungen

Auf der Produktseite müssen gemäß dem vorigen Abschnitt alle drei Phasen betrachtet werden. Die Flüssigphase ist hierbei genauso wichtig wie das Produkt selber, u.a. da hier kohlenstoffhaltige Verbindungen gelöst vorliegen und somit Energie gebunden ist, die ohne weitere Nutzung als Verlust zu betrachten ist. Die Gasentstehung geht in die Bilanzierung ein, spielt mengenmäßig jedoch eine untergeordnete Rolle. Wichtig werden könnte die Menge an Gas für eine vollständige Kohlenstoff-Bilanz oder als Parameter zur Überwachung des Prozesses.

Massenausbeute: Die Massenausbeute an festem Produkt fällt zu Beginn des Prozesses durch das Lösen von Stoffen in die flüssige Phase in den ersten Minuten (bzw. bereits beim Aufheizen) stark ab. Spielt dieser Prozess nur noch eine untergeordnete Rolle, wie es beispielsweise im Temperaturbereich von 200 - 250 °C der Fall ist, so bleibt die Ausbeute relativ konstant [46], Verluste entstehen hauptsächlich durch Sauerstoffabspaltungen. Bei höheren Temperaturen verringert sich die Ausbeute durch verstärkte Gasbildung. Längere Prozesszeiten können aufgrund der langsamen Kondensationsreaktionen auch wieder zu langsam erhöhten Ausbeuten führen [46, 56].

- Kohlenstoffbilanz: Nach der Reaktion liegen aufgrund der Verluste an Kohlenstoff in die Gas- und Flüssigphase (vgl. Massenausbeute) entgegen der Angabe in [4] bzw. der Gleichungen 3.1 und 3.2 (auch wenn hier CO_2 als Gas beinhaltet ist) anstatt fast 100 % nur etwa 65 - 80 % des Kohlenstoffs in der Kohle vor (eigene Daten). In [116] wird von einer Kohlenstoffausbeute von 88 % berichtet (weitere Angaben für Ausbeute, Brennwert und Energieeffizienz siehe 3.6.1). Diese Werte sind gegenüber anderen Bioenergie-Prozessen (z.B. Biogas: 50 % des Kohlenstoffs im energiereichen Methan, der Rest in energetisch nicht nutzbarem CO_2 [4]) jedoch immer noch hoch.
- Massenbilanzen: Vollständige Massenbilanzen sind in der Literatur kaum gegeben, sie beschränken sich oft auf einzelne Stoffe, meist Kohlenstoff bzw. die Kohle [56]. Grund sind insbesondere bei Laborversuchen Verluste durch Reste, die am Rührer kleben bleiben und die Masse des im Wasser gelösten und nach dem Prozess ausgegasten CO₂. Diese Verluste sind nicht oder nur unter großem Aufwand zu verhindern. Auch in [95] wird gelöstes und nach der Reaktion ausgegastes CO₂ als möglicher Grund für Abweichungen in der Massenbilanz gesehen.

In [144] wurde eine Bilanzierung der HTC von LPM durchgeführt, für die aus der elementaren Zusammensetzung der Produkte (Kohle, DOM^{11} und Gas (CO₂ und CH₄) Reaktionsgleichungen der Form

$$C_{a1}H_{a2}N_{a3}O_{a4} \longrightarrow d_1 \cdot C_{b1}H_{b2}N_{b3}O_{b4}(\text{Kohle}) + d_2 \cdot C_{c1}H_{c2}N_{c3}O_{c4}(\text{DOM}) + d_3 \cdot H_2O + d_4 \cdot CO_2 + d_5 \cdot CH_4$$
(3.16)

berechnet wurden. Hierbei werden a1, a2, a3, a4, b1, b2, b3, b4 und c1, c2, c3, c4 (für Flüssigphase und DOM einzeln) anhand der Analytikergebnisse bestimmt. Mit dem aus Analysen festen stöchiometrischen Koeffizienten d_1 werden d_2, d_3, d_4 und d_5 berechnet. So sind die Mengen an entstehendem Wasser, Gas und DOM rechnerisch bestimmbar. Für Wasser wurde die Berechnung in [144] bereits durchgeführt, wie in Abb. 3.12 zu sehen ist.

Brennwert: Durch die relative Anreicherung von Kohlenstoff bei der Abspaltung von Wasser und CO₂ erhöht sich der Brennwert der HTC-Kohle gegenüber der Biomasse mit steigender Temperatur und Dauer des Prozesses bis zu einem biomasseabhängigen Maximalwert.

Der Anstieg des Brennwertes kann auch so verstanden werden, dass insbesondere Ligninanteile mit ihrem deutlich höheren Brennwert ($26,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ gegenüber $13,6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ bei Cellulose [40]) in der Kohle verbleiben, während Cellulose und insbesondere Hemicellulose mit geringerem Brennwert (vorübergehend) zersetzt werden [113]. Jedoch wird in [40] deutlich, dass durch den Prozess auch bei Lignin eine Energieverdichtung stattfindet, der Brennwert des HTC-Produktes aus Lignin steigt auf bis zu $36,6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ an (17 h bei $250 \,^{\circ}\text{C}$).

Es wurde gezeigt, dass der Brennwert durch Zusätze weiter erhöht werden kann. Die Zugabe von 0,4g Essigsäure und 1g LiCl pro Gramm Kiefernholz ergab beispielsweise eine Zunahme des Brennwertes von 30% gegenüber der Variante ohne Zusätze [113].

¹¹DOM: "Dissolved Organic Matter", also gelöste organische Verbindungen.



Abbildung 3.12: Berechnete Werte für die Bildung von Wasser im Verlaufe der HTC-Reaktion, angegeben durch die Konzentration $c_{\rm H_2O}$ an gebildetem Wasser pro Gramm eingesetzter Biomasse (LPM; daf: trocken und aschefrei) als Funktion der Zeit t [144].

Für einen Transport ist eine Energieverdichtung vorteilhaft, da Kosten und ggf. CO_2 -Ausstoß eingespart werden können. Dies gilt besonders für Gülle und Gärreste [69], aber auch für andere Biomassen mit hohem Wassergehalt. Im Einzelfall muss also eine Ökobilanzierung zeigen, ob und unter welchen Prozessbedingungen eine Verdichtung durch die HTC von Vorteil ist.

Energieeffizienz: Gemäß der Definition ist die Energieeffizienz η_E von der Ausbeute und dem Brennwert des Produktes und der Biomasse abhängig. Sie wird dabei offenbar stärker durch die Ausbeute als durch den Brennwert geprägt und liegt meist im Bereich von 60 % - 80 % (eigene Ergebnisse).

Die Energieeffizienz hat keine direkte Korrelation mit der Temperatur. Da die Ausbeute an Kohle bei höheren Temperaturen sinkt, ist ein Maximum der energetischen Effizienz nicht mit dem maximalen Brennwert gleichzusetzen. Abspaltungen von CO_2 und Wasser hingegen erhöhen parallel zur sinkenden Ausbeute den Brennwert und haben somit wenig bis keinen Einfluss auf die Energieeffizienz [56]. Es gibt weitere Parameter mit Einfluss auf die Energieeffizienz, beispielsweise der Trockensubstanzgehalt, der seinerseits u.a. Einfluss auf die Verluste an Kohlenstoff in die Flüssigphase und damit auf die Ausbeute hat.

Wirkungsgrad: Der Wirkungsgrad des HTC-Verfahrens wird in [175] für einen Labor-Batchreaktor mit etwa 60 bzw. 80% angegeben (ohne bzw. mit Prozesswasser-Rückführung und weitere energetische Optimierung). Dies bedeutet, dass im Fall des optimierten Prozesses inklusive Prozesswasserrückführung bis zu 80% der eingesetzten Energie (also Energie der Biomasse plus benötigte Hilfsenergie) in dem Produkt Kohle wiederzufinden sind. Die Energiebilanz einer modellierten semi-kontinuierlich betriebenen HTC-Anlage mit Wärmerückgewinnung und einer Sensitivitätsanalyse für den TS-Gehalt und die Wärmeentstehung im Prozess befindet sich in [177]. Sie basiert auf Experimenten mit Buchenholzabfällen und wurde mit der Software Engineering Equation Solver (EES) durchgeführt. Auch diese Arbeit zeigt, dass durch geschickte Reaktionsoptimierung deutliche Steigerungen im Wirkungsgrad der gesamten Anlage zu erreichen sind.

Für einen umfassenden Vergleich mit anderen Verfahren bedarf es der Zusatzaussage, dass sich die Effizienz der HTC deutlich verbessern kann, wenn ein geeigneter Ansatz für die Behandlung oder Verwertung der Flüssigphase gefunden ist [56].

Am Beispiel der weiteren energetischen Betrachtung wird deutlich, dass nicht nur der chemische Prozess selbst zu bilanzieren ist, sondern im Gesamtkontext auch weitere Aspekte beachtet werden müssen, um das Verfahren bewerten zu können.

3.7.3 Energetische Gesamtbetrachtung

Neben den prozessbezogenen Bilanzen sind alle Aspekte zu berücksichtigen, die die Gesamtanlage bzw. den Gesamtprozess berühren. Dies betrifft z.B. die Energie zum Aufheizen des Reaktionsgemisches und zum Betreiben der Anlage selber oder nötige Peripheriegeräte. Eine Gaswäsche muss entsprechend voriger Ausführungen aus umweltrelevanten Gründen ggf. eingeplant werden [169]. Eine Übersicht ist in Tab. 3.4 gegeben.

Die Energie- und Masseverluste durch die gelösten Stoffe und die Gase zeigen, dass das in der Einleitung genannte Drittel der Energie, welches bei einer einfachen Massen- und Energiebilanz über den Brennwert der Kohle wiederzufinden ist, eben nicht vollständig in Wärme umgesetzt wird. Insbesondere aufgrund der in der Flüssigphase verbleibenden, energetisch ungenutzten Verbindungen muss die Wärmeentwicklung deutlich geringer sein, als nach der einfachen Bilanz zunächst berechnet.

Messungen des Projektpartners der Hochschule Osnabrück belegen, dass die entstehende Wärme tatsächlich deutlich geringer ausfällt. Statt bis zu $6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ entsteht nur bis zu $1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ Wärmeenergie [146]. Diese Energiemenge entspricht etwa 5 % des Brennwertes der Biomasse. Weitere Messungen bestätigen diese Größenordnung [58]. Daraus wurde zudem ersichtlich, dass Rechnungen zur Bestimmung der freiwerdenden Wärmemenge starken Ungenauigkeiten unterlegen sind, weshalb weitere Messungen nötig waren und im Rahmen des Projektes durchgeführt wurden [146]. Dies wird in Abschnitt 3.8.2 vertieft, da Informationen über die Thermodynamik für eine optimierte Auslegung eines Reaktors wichtig und notwendig sind.

Die Wärmeentwicklung durch den exothermen Prozess spielt jedoch in der Energiebilanz im Sinne eines wirtschaftlichen Betriebes von HTC-Anlagen eine untergeordnete Rolle. Das liegt darin begründet, dass die entstehende Wärme bei geeignetem Wärmemanagement zu einem geringeren Bedarf an externer Energiezufuhr zum Aufheizen des Reaktionsgemisches führt und somit nicht als Verlust zu bezeichnen ist. Für die Auslegung ist dieses Wissen wie gesagt dennoch von großer Bedeutung.

Der Energiegehalt der entstehenden Gase ist vernachlässigbar gering, da der Hauptanteil darin CO_2 und somit ohne energetischen Nutzen ist. Der in der Bilanz zu 100 % fehlende Betrag an Energie teilt sich daher hauptsächlich auf die Wärmeentstehung und die energiereichen gelösten Substanzen in der Flüssigphase auf. Ein gutes Wärmemanagement sowie Optionen zur Aufbereitung oder Nutzung der Flüssigphase sind daher notwendig. Andere Nachteile der HTC wie die hohe Menge an aufzuheizendem Wasser können z.B. durch eine Flüssigphasenrückführung oder einen Standort nahe einer Restwärmequelle minimiert werden.

Tabelle	3.4:	Energetische	Aspekte	bei d	er HTC.	Die	Parameter	und	Verbesseru	ings-
optionen	sind	als Beispiele	zu sehen.							

Aspekt	Parameter	Verbesserungsoptionen
Energie für den Betrieb	Temperatur, Dauer,	Rückführung, Wärmemanage-
der Anlage	TS-Gehalt, Art des	ment, Nutzung von Restwärme
	Reaktors, Trennung	anderer Anlagen
	von Feststoff und	
	Flüssigphase	
Menge des aufzuheizen-	TS-Gehalt	Wasserrückführung, Variation
den Wassers		TS-Gehalt
Verluste an Kohlenstoff	Temperatur, Dauer,	Nutzung der Wasserphase
in die Wasserphase	TS-Gehalt, Substrat	(z.B. Extraktion von Che-
_		mikalien, Wärmeerzeugung
		durch Nassoxidation oder
		Fermentation), Rückführung
		von Prozesswasser
Wärmeentwicklung	Temperatur, Dauer,	Reaktionsparameter optimie-
	Substrat	ren, Messungen statt Berech-
		nungen, Modellierung, ange-
		passtes Wärmemanagement
Trocknen der Kohle	Methode (z.B. Kam-	Auslass des Reaktors ggf. vor-
	merfilterpresse, thermi-	bereitend zur Pressung nut-
	sche Trocknung), Aus-	zen; bei Klärschlamm kann
	lass des Reaktors	die HTC zur Entwässerung
		genutzt werden und bereits
		dadurch energetische Vorteile
		bringen
nötige Peripheriegeräte	Substrat, Temperatur,	Substratauswahl, Prozessopti-
(z.B. Gaswäsche)	Dauer	mierung zur Reduktion der
(Gasbildung
Optimale (stoffliche/	Substrat, Anlagentvp.	Verfahrenskombinationen
energetische) Ausbeute	Prozessparameter,	(z.B. Kopplung Biogas-
und Wirtschaftlichkeit	Kopplungen mit ande-	Produktion. Kompostierung).
	ren Verfahren	Optimierung der Prozesspara-
	-	meter und des Reaktordesigns.
		Auswahl Substrat (z.b. wässri-
		ge oder anderweitig nicht
		verwertbare Biomassen)

Von den in 3.6.2 angesprochenen Optionen zur Aufbereitung der Flüssigphase soll hier nur die Vergärung von Prozesswasser aufgegriffen werden, denn sie zeigt sehr gut die Integrierbarkeit in Bioraffinerie-Konzepte: Da neben der Option, den Reststoff "Flüssigphase" der HTC mittels Biogasverfahren zu nutzen, umgekehrt die Reststoffe aus der Biogasanlage (Gärreste) carbonisiert werden können, können anhand einer Prozesskombination von HTC- und Biogasanlage Stoffkreisläufe geschlossen werden. Dadurch kann die Ausnutzung des Kohlenstoffanteils der Biomasse im Vergleich zur ausschließlichen Nutzung durch das Biogasverfahren etwa verdoppelt werden [54], was die Energieeffizienz deutlich beeinflusst. Der Nutzen der HTC ist daher ggf. nicht ausschließlich separat zu betrachten.

3.7.4 Klimabezogene Bilanzierungen

	TS = 25%	TS = 40%
Verfahren	Klimaentlastung in kg CC	₂ -Äquiv. pro Mg Input
HTC	- 294	- 492
Trocknung plus Kraftwerk	- 121	- 356
Vergärung	- 86	- 178
Kompostierung	+40	- 5

Tabelle 3.5: Vergleich der Klimabelastungen verschiedener Verfahren zur Verwertung von Mähgut und Laub bei verschiedenen Trockensubstanzgehalten TS [207].

Eine Studie [207] hat gezeigt, dass die HTC für Mähgut und Laub im Vergleich mit den Verfahren "Trocknung+Verbrennung", "Kompostierung" und "Vergärung" von Biomasse die höchste Klimaentlastung aufweist, vgl. Tab. 3.5. In einer weiteren Studie wurde die HTC im Gesamtkontext der Berliner Abfallentsorgung bewertet. Es zeigt sich, dass die HTC erhebliches Potential bietet, die Treibhausgasemissionen zu senken. Auch für Bioabfall und Klärschlamm wird die HTC als vorteilhaft und insbesondere als Ersatz für Kompostierungsanlagen dargestellt, teilweise in Kombination mit anderen Verfahren [64, 197].

In den beiden Studien [197, 207] wird gezeigt, dass die HTC aus energetischer Sicht besonders für Biomasse mit hohem Feuchteanteil geeignet ist und dass ein Vorteil das einfachere Trennen und Trocknen des Produktes ist. Dies passt gut zu den Erkenntnissen aus der Klärschlammtrocknung mittels HTC (vgl. [122]). Bei dem genannten Wirkungsgrad ist zudem die HTC von ansonsten nicht verwertbarer Biomasse in Bezug auf den CO₂-Ausstoß vorteilhaft, da bei einer (natürlichen) Verrottung ca. 95 % des Kohlenstoffs (und damit auch nahezu sämtliche Energie) in die Atmosphäre entlassen wird [4], hauptsächlich in Form von CO₂. Als Beispiel ist das im EU-EFRE Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" verwendete Landschaftspflegematerial zu nennen, das wie gezeigt für eine direkte energetische Nutzung ungeeignet ist [156].

Je nach Anwendung kann auch die Bilanzierung von Schad- und Nährstoffen von Bedeutung werden, um weitere Umwelteinflüsse gering zu halten.

3.7.5 Nährstoffe

Das Wissen über den Verbleib von Nährstoffen ist von Belang, da sie anwendungsabhängig eine maßgebliche Rolle spielen. Gerade bei allen landwirtschaftlichen Nutzungsformen, die in Niedersachsen eine große Bedeutung haben, sind Nährstoffe im Fokus. So werden beispielsweise Gülle oder Klärschlämme wegen ihres Nährstoffgehaltes wieder auf Felder aufgebracht. Aufgrund verschiedener Problematiken, wie z.B. der hohen Nitratbelastungen des Grundwassers, soll diese Praxis jedoch gesetzlich reguliert werden. Auch die Notwendigkeit einer Phosphor-Rückgewinnung aus Klärschlamm ist hier zu nennen.

Interessant können zum einen die Nährstoffe selber sein, zum anderen sind die Anwendungen der Kohle in Böden im Kontext der Nährstoffe ebenfalls interessant.

Für eine Anwendung in Böden kann sowohl ein nährstoffreiches Produkt von Interesse sein [106], als auch – wie es z.B. bei Torf der Fall ist – ein nährstoffarmes Produkt, das nachträglich gezielt (z.B. an den Bedarf einer bestimmten Pflanze angepasst) mit Nährstoffen angereichert werden kann. Phosphorfreie Kohle kann z.B. für metallurgische Prozesse von Interesse sein. Auch für eine Mitverbrennung im Kraftwerk und im Zementwerk ist Phosphor schädlich [147].

Nährstoffe liegen nach der HTC meist sowohl in der Flüssigphase als auch in der Kohle vor. Phosphor liegt beispielsweise hauptsächlich im festen Produkt vor [37]. In [54] wird für eine sechsstündige Carbonisierung von Weizenstroh und den Gärreste von Weizenstroh bei Temperaturen von 190-250 °C angegeben, dass 77-80 % des Phosphors und 60-65 % des Stickstoffs in der Kohle vorliegen. Die Aufteilung des Phosphors auf Kohle und Flüssigphase kann direkt im Prozess der HTC beeinflusst werden. So ist Phosphor z.B. durch Behandlung mit Schwefelsäure nahezu vollständig aus der Kohle heraus in die Flüssigphase überführbar, ideal hat sich hierfür ein pH-Wert < 2 gezeigt [37, 122]. Neben der Frage der Menge der Nährstoffe ist es je nach Anwendung auch wichtig, die Pflanzenverfügbarkeit der Nährstoffe zu betrachten, z.B. um den Wert als Dünger einzuschätzen [106].

Für eine Rückgewinnung von Nährstoffen werden verschiedene Wege genannt: Abtrennen aus der Kohle oder aus der Asche der Kohle oder Fällung aus der Flüssigphase, wie u.a. die MAP¹²-Fällung [192]. Die Fällung weist beispielsweise ein gutes Potential auf, da das Produkt direkt in der Landwirtschaft einsetzbar ist und die Nährstoffe pflanzenverfügbar sind [224]. In [71] wird berichtet, dass in deren Experimenten 90 % des Gesamtphosphors in HTC Kohlen als ausgefällte Phosphatsalze gebunden wurden und 80 - 90 % des Phosphats durch Säurebehandlung und Calciumphosphatfällung aus der Kohle gewonnen werden konnten.

3.7.6 Schadstoffe

Unter Schadstoffen sind alle Substanzen zusammengefasst, die für Organismen wie Menschen, Tiere und Pflanzen schädlich sein können. Schadstoffe können fest, flüssig oder gasförmig sein. Der Begriff deckt somit einen weiten Bereich an Stoffen ab. Es wird unterschieden zwischen anorganischen (z.B. Schwermetalle) und organischen Schadstoffen (z.B. Dioxine). Wichtig ist die Betrachtung von Schadstoffen insbesondere unter

¹²Magnesiumammoniumphosphat

rechtlichen Aspekten, da bei Verwendung der Kohle meist Grenzwerte eingehalten werden müssen.

Je nach Anwendung kann eine Verschiebung von Schadstoffen in eine bestimmte Phase von Interesse sein. Beispielsweise bei der Nutzung der Kohle zur Verbesserung von Böden sollten die Schwermetalle durch eine geeignete Prozessführung idealerweise in die Flüssigphase überführt werden, um sie abtrennen zu können, so dass sie nicht auf die Felder gelangen.

Eine Bilanzierung der Schadstoffe ist daher für einige Anwendungen unerlässlich. Hierbei ist zu beachten, dass einige Schadstoffe auch durch den Prozess entstehen können. Es folgt eine Unterteilung:

- Anorganische Schadstoffe: Bekannte Vertreter der anorganischen Schadstoffe wie Schwermetalle (z.B. Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Zn, As, Ni, Ag, und Se) kommen als Spurenstoffe in Biomasse vor [32], in Klärschlämmen beispielsweise können die Konzentrationen auch deutlich höher sein. Sie sind inert und können deswegen im Prozess weder entstehen noch zerstört werden, sich aber durch den Prozess der HTC aufkonzentrieren. Ihr Verbleib im Produkt hängt somit direkt von der Belastung vor dem Prozess ab, meist reichern sie sich bei einer thermischen Verwertung in der Asche an.
- **Organische Schadstoffe:** Organische Schadstoffe hingegen können im Prozess entstehen und zerstört werden.

Entstehen von Schadstoffen: Für organische Schadstoffe wie PCDDs¹³ konnte für die HTC von Landschaftspflegematerial im Temperaturbereich von 180 bis 240 °C gezeigt werden, dass die Masse der Schadstoffe abnimmt, die Toxizitätsequivalente (TEQ) jedoch – gerade bei höheren Carbonisierungstemperaturen von 240 °C – stark zunehmen können. Ursache ist die starke Zunahme hoch toxischer PCDD-Einzelverbindungen ("Kongenere") bei einer gleichzeitigen sehr starken Abnahme von anderen, zum Teil um mehrere Größenordnungen weniger toxischen Verbindungen. Allerdings liegen die erhaltenen Werte, zumindest bei der Verwendung von LPM, mit einem Anstieg des TEQ bei den PCDDs von 0,05 auf 0,42 ng TEQ·kg⁻¹ Trockensubstanz noch deutlich unter den Grenzwerten der Düngemittelverordnung (DüMV) von 30 ng TEQ für PCDDs, PCDFs und PCBs¹⁴ pro kg Trockensubstanz [64, 65].

Zerstörung oder Abbau von Schadstoffen: Die Reaktionsbedingungen der HTC sind in den meisten Fällen strenger als bei einer Dampfsterilisation (Bedingungen dort unter 150 °C und 1 Stunde), weswegen die Produkte als steril bezeichnet werden [21, 103, 139]. Es werden jedoch auch andere Stoffe, wie z.B. Medikamentenrückstände verringert [198, 204], was insbesondere bei Gärreste und Gülle bzw. für darin enthaltene Antibiotika wegen aufkommender Resistenzen von Interesse ist.

Adsorption von Schadstoffen: Als weiterer Aspekt zu Schadstoffen sei noch genannt, dass aufgrund der porösen Struktur der Kohle auch Produkte zur Adsorption von Schadstoffen mittels HTC hergestellt werden können. So konnten bereits

¹³PCDD: Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine

¹⁴PCDF: Polychlorierte Dibenzofurane; PCB: Polychlorierte Biphenyle

Sorptionsmittel zur Schadstoffaufnahme von Schwermetallen aus Wasser direkt mittels HTC hergestellt werden (z.B. [69, 106]).

Die Toxizitätswerte hängen bei der HTC also stark von den Prozessparametern und dem Substrat ab. Ergebnisse des Projektpartners von der HAWK Göttingen zeigten, dass für Kohle aus Klärschlamm als Bodenverbesserer¹⁵ ggf. bestimmte Prozessparameter eingehalten werden müssen, um die gesetzlichen Grenzwerte zur Toxizität zu unterschreiten, während wie beschrieben bei der HTC von dem Landschaftspflegematerial als Beispiel für unbelastete Biomasse die Grenzwerte bei allen Reaktionsparametern eingehalten und deutlich unterschritten wurden [64, 65].

Auch in [69] wird festgehalten, dass durch die Auswahl schadstoffarmer Ausgangsstoffe und eine geeignete Prozessführung oder Nachbehandlung die Umweltverträglichkeit des Einsatzes von Biokohle in Böden gezielt beeinflussbar ist und somit die Entstehung bzw. unkontrollierte Freisetzung von Schadstoffen weitgehend vermieden oder vermindert werden kann. Hierfür ist eine weitere Entwicklung der Technologie nötig und insbesondere für Gülle, Festmist und Gärreste können neue Optionen geschaffen werden [69].

3.8 Modellierung chemischer Reaktoren: Kinetik und Thermodynamik

Für die Auslegung eines Reaktors sind die Kenntnis einer Stoffbilanz und Betrachtungen der Temperaturänderungen, also einer Wärmebilanz notwendig. Eine vollständige Energiebilanz wird außer in Sonderfällen nicht benötigt [10].

Die Bilanzgleichung zur Beschreibung der zeitlichen Anderung der Konzentration c_i eines Stoffes mit den Komponenten *i* im Reaktor ergibt sich entsprechend der Gleichung 3.17 aus der Summe aus den Massenänderungen infolge von Durchströmung (erzwungene Konvektion), Diffusionsprozessen und chemischen Reaktionen.

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right) = -\nabla\left(\vec{u}c_i\right) + \nabla\left(D_i^{\text{eff}} \cdot \nabla c_i\right) + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j \tag{3.17}$$

Dabei ist t die Zeit, \vec{u} der Geschwindigkeitsvektor der Strömung, D_i^{eff} der effektive Diffusionskoeffizient der Komponente i, ν_{ij} die stöchiometrische Zahl der Komponente i in der mit j bezifferten Reaktion und r_j die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeit [10]. Während die ersten beiden Terme dieser Bilanzgleichung von der Strömung und von Diffusionsprozessen abhängig sind, erfordert der letztgenannte Reaktionsterm Kenntnisse der HTC-Kinetik.

Die zeitliche Temperaturänderung im Reaktor ergibt sich aus der Summe eines Strömungsterms, eines Terms zur Wärmeleitung und eines Terms zur Wärmeerzeugung durch die mit j bezifferten Reaktionen:

$$\frac{\partial \left(\rho \cdot c_p T\right)}{\partial t} = -\nabla \left(\rho \cdot c_p T \vec{u}\right) + \nabla (\lambda^{\text{eff}} \nabla T) + \sum_j r_j (-\Delta H_{\text{R}j})$$
(3.18)

 $^{^{15}\}mathrm{Ob}$ Kohle aus Klärschlamm landwirtschaftlich genutzt werden sollte, das ist eine weitere Diskussionsfrage.

Darin bezeichnet ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität und T die Temperatur des Reaktionsgemisches, λ^{eff} die effektive Wärmeleitung und $-\Delta H_{\text{R}j}$ die Reaktionsenthalpie der mit j bezifferten Reaktion[10]. In der Gleichung zeigt sich, dass der Strömungs- und der Wärmeübergangsterm unabhängig von der eigentlichen Reaktion sind. In den Reaktionsterm fließen dagegen Informationen aus der Reaktionsgeschwindigkeit r und der Reaktionsenthalpie $-\Delta H_{\text{R}}$ ein. Diese Informationen zu Kinetik und Thermodynamik müssen also für eine Reaktormodellierung vorliegen. Während es für den Parameter r, also die Kinetik, in der Literatur unterschiedliche Modelle gibt, liegen für die Reaktionswärme der HTC nur wenige Angaben vor.

Im Folgenden werden die notwendigen bzw. bisher bekannten Infomationen zur Kinetik und der Thermodynamik dargestellt.

3.8.1 Kinetik-Modelle zur HTC

Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit eines Prozesses ist wie bereits beschrieben ein sehr wichtiger Bestandteil für die Auslegung eines Reaktors. Nach einer Übersicht über die Vielfalt von Ansätzen wird ein Modell, das Basis weiterer Modelle ist, und ein Modell zur Kinetik von LPM näher beschrieben.

Übersicht verschiedener Modell-Ansätze: In [144] werden kinetische Ansätze zur HTC aus der Literatur sehr gut zusammengefasst. Es wird unterschieden in

- Allgemeine kinetische Ansätze
 - Kinetik auf Basis der Feststoffausbeute, wie in [153]
 - Kinetik auf Basis der elementaren Zusammensetzung, z.B. [159] oder
 [97]
 - Kinetik auf Basis der Kombination der beiden zuvor genannten Ansätze
 [82]
- Stoffspezifische, stöchiometrische Ansätze, [40] und [97]
- Stoffspezifische, analytische Ansätze
 - Kinetik des Glucoseabbaus aus [214]
 - Erweiterte Kinetik der Biertreberumwandlung aus [100]
 - Kinetik auf Basis einer "in-situ" Beprobung aus [190]

Es zeigt sich also, dass die Ansätze sehr verschieden sind. Beispielsweise der Ansatz in [100] beinhaltet dabei sowohl den Reaktionspfad über 5-HMF als auch die direkte Feststoffumwandlung (vgl. Abschnitt 3.3).

Bevor der Ansatz aus [83] zur Kinetik der HTC von LPM näher betrachtet wird, wird das Modell von Ruyter zur Kinetik dargestellt, aus dem deutlich zu erkennen ist, dass die Abspaltung von Sauerstoff wichtig für die Beschreibung des Verfahrens ist.

Modell von Ruyter: Das Modell von Ruyter [159] aus dem Jahre 1982 ist Basis vieler kinetischer Ansätze der HTC (z.B. [179]) und wird deswegen kurz dargestellt. Es bezieht sich auf hydrothermale Versuche mit verschiedenen Biomassen im Temperaturbereich von 120 °C bis 390 °C und einer Reaktionsdauer im Bereich von einer Minute bis sechs Monaten. Die Rechnungen nach Ruyter basieren auf aschefreien Werten. Ob die Werte nasser oder trockener Biomasse verwendet werden, sei hingegen unbedeutend. Der Sauerstoffgehalt gilt als Schlüssel für die Zusammenhänge bei der Reaktion, er bestimmt auch über die Polarität die Hydrophobizität eines Materials. Zur Vereinfachung wird die Summe $\sum(O+C)$ von Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffgehalt als konstant angenommen. Das im van-Krevelen-Diagramm verwendete O/C-Verhältnis wird daher zu

$$O/C = \frac{O\text{-Gehalt } [\%]/16}{C\text{-Gehalt } [\%]/12} = \frac{O\text{-Gehalt } [\%]}{C\text{-Gehalt } [\%]} \cdot 0,75 = \frac{0,75 \cdot \sum (O+C)}{C\text{-Gehalt } [\%]} - 0,75.$$
(3.19)

Durch einen Abgleich mit den Daten erhält Ruyter für den Zähler der Gleichung den Wert $0,75 \cdot \sum (O+C) = 68$.

Diese kinetische Beschreibung verwendet einen Ansatz über Arrhenius. Für eine vollständige Umsetzung wird ein Rest-Sauerstoffanteil von 6% daf¹⁶ angenommen.

Zudem wurde in Experimenten herausgefunden, dass die Rate

$$r_R = \frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol H}_2\text{O}} = \frac{18 \cdot m_{\text{CO}_2}}{44 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}$$
(3.20)

von entstehendem CO_2 zu entstehendem H_2O bis zu Temperaturen von $350 \,^{\circ}C$ annähernd konstant blieb. Wenn aus dem freiwerdenden Sauerstoff im Verhältnis $r_R CO_2$ und Wasser entsteht, so gilt

$$CO_{2 \max} = \frac{44 \cdot r_R}{32 \cdot r_R + 16} \Delta O_{\max}.$$
(3.21)

Hierbei ist ΔO_{max} die Differenz zwischen dem Sauerstoffanteil des Eduktes und dem Sauerstoffgehalt des festen Produktes bei vollständiger Umsetzung (kein weiterer Anstieg des Kohlenstoffgehaltes).

Hieraus erarbeitet Ruyter per Integration des Arrhenius-Ansatzes den Umsatzffür einen Zeitpunktt:

$$f = \frac{\mathcal{O}_{\text{feed}} - \mathcal{O}(t)}{\Delta \mathcal{O}_{\text{max}}} = \frac{\mathcal{CO}_2(t)}{\mathcal{CO}_{2 \text{ max}}} = \mathcal{CO}_2(t) \left(\frac{32 \cdot r_R + 16}{44 \cdot r_R}\right) \cdot \left(\frac{1}{\mathcal{O}_{\text{feed}} - 6}\right)$$
(3.22)

Aus weiteren Betrachtungen und Annahmen erhält Ruyter mit dem Arrhenius-Ansatz und der Reaktionstemperatur T sowie der Dauer t_d für f die Formel

$$f = 50 \cdot t_d^{0,2} \cdot \exp(\frac{-3500}{T}). \tag{3.23}$$

Ein bestimmter Wert für den Umsatz f kann nach diesem Modell über verschiedene Paare von T und t_d erreicht werden (entsprechend der Idee zum Temperatur Time Index). Ruyter unterteilt die Produkte nach unterschiedlichem f in Humus (f=0,15), Torf (f=0,3), Braunkohle (f=0,5) und Kohle (f > 0,8).

Die Probleme des Modelles werden in dem Paper selbst aufgeführt. Es arbeitet mit einem "Makro" ansatz, ohne auf die genaueren Beschaffenheiten der Biomasse

¹⁶daf: "dry ash free", also bezogen auf die aschefreie Trockenmasse.



Abbildung 3.13: Modell der Kinetik der HTC von Landschaftspflegematerial aus [83]. Es geht davon aus, dass sich die Biomasse (A) in gelöste Zwischenprodukte (B) umwandelt, diese sich dann zu dem festen Produkt Kohle (C) sowie gasförmigen und gelösten Nebenprodukten, die nicht weiter reagieren (D), umwandeln [83].

einzugehen. In seiner Dissertation schreibt Funke [53] zudem über dieses Modell, dass nach Gleichung 3.23 die Zeit und die Temperatur beliebig austauschbare Parameter wären, was naturgemäß bestenfalls in einem bestimmten Temperaturund Zeitbereich gelten kann. Dennoch findet Funke bei dem Vergleich seiner kaloriemetrischen Messungen mit dem Modell bezogen auf die Einfachheit des Modells verhältnismäßig gute Übereinstimmungen mit seinen Daten.

Modell zur Kinetik von Landschaftspflegematerial: Der kombinierte allgemeine Ansatz in [83] ist als Teil des Projektes "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" an der TU Braunschweig durchgeführt worden und verwendet daher genau wie die Dissertation [144] Landschaftspflegematerial als Edukt, weswegen diese Ansätze hier von besonderem Interesse sind. In letzterer Literaturstelle wird ein auf der Bilanzierung der Elementaranalyse basierendes stöchiometrisches Modell zur Berechnung der Geschwindigkeit der Abspaltung von Wasser (Dehydratisierung) verwendet, das im Abschnitt zur Bilanzierung bereits kurz dargestellt wurde. Für eine genauere Darstellung dieses Ansatzes wird auf die Dissertation [144] verwiesen.

Das Modell aus Braunschweig ist in Abb. 3.13 schematisch dargestellt. Es basiert auf dem Reaktionsweg über die gelösten Zwischenprodukte und beinhaltet auch die Verluste durch Gas- und Flüssigphase. Mathematisch beruht es auf einer Anpassung von kinetischen Gleichungen, die auf Arrhenius beruhen und die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen c von A,B,C und D (in kg·m⁻³ Kohlenstoff) beschreiben:

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -k_{1}c_{\mathrm{A}}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = k_{1}c_{\mathrm{A}} - k_{2}c_{\mathrm{B}}^{n} - k_{3}c_{\mathrm{B}}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{C}}}{\mathrm{d}t} = k_{2}c_{\mathrm{B}}^{n}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{D}}}{\mathrm{d}t} = k_{3}c_{\mathrm{B}}$$
(3.24)

Hierbei ist n die Reaktionsordnung für die Beschreibung des Prozesses $B \longrightarrow C$, während die Reaktionen von $A \longrightarrow B$ und von $B \longrightarrow D$ als Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden. k_1, k_2, k_3 werden durch

$$k_x = k_{x,0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\mathrm{A},x}}{\mathrm{R}T}\right) \tag{3.25}$$

mit der Aktivierungsenergie E_A , der universellen Gaskonstante R und der Reaktionstemperatur T beschrieben. Es sind also die sieben Variablen

$$k_{1,0}, k_{2,0}, k_{3,0}, E_{A,1}, E_{A,2}, E_{A,3}, n$$

zu bestimmen. Dies geschieht numerisch mit dem Runge-Kutta-Verfahen auf Basis von HTC-Experimenten mit Landschaftspflegematerial bei verschiedenen Werten der Dauer der Versuche mittels nichtlinearer Regression (Simplex-Verfahren) und einer Anpassung der Parameter mit Hilfe der Software "Modelmaker" [82].

Die Konstanten $k_{x,0}$ ergeben sich zu

$$k_{1,0} = 1,89 \cdot 10^{14} \cdot h^{-1}$$

$$k_{2,0} = 1,15 \cdot 10^{7} \cdot h^{-1}$$

$$k_{3,0} = 1,89 \cdot 10^{7} \cdot h^{-1}$$
(3.26)

und die Aktivierungsenergien $E_{A,x}$ werden mit

$$E_{A,1} = 141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{A,2} = 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{A,3} = 74,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
(3.27)

angegeben. Für die Reaktionsordnung ergibt sich

$$n = 1,53.$$
 (3.28)

Mit dem Modell konnte sowohl die Temperaturabhängigkeit als auch die Abhängigkeit vom Trockensubstanzgehalt dargestellt werden. Die Abhängigkeit der Konzentration an festem Produkt $c_{\rm C}$ von der Zeit ist beispielhaft in Abb. 3.14 (links) für drei verschiedene TS-Gehalte dargestellt.

Als Ergebnis der Veröffentlichung wird festgehalten, dass eine Reaktionsordnung von n = 1,53 sehr gut die Messwerte modellieren kann. Höhere TS-Gehalte sorgen



Abbildung 3.14: Ergebnisse der Modellierung der Kinetik von Landschaftspflegematerial. Links: Kinetik der HTC von Landschaftspflegematerial für drei Werte des Trockensubstanzgehaltes. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf des in der Kohle (C) enthaltenen Kohlenstoffs (als Konzentration $c_{\rm C}$ in kg·m⁻³ angegeben) in Bezug auf den Gesamtkohlenstoff (durch die Summe der entsprechende Konzentrationen c von Biomasse (A), gelösten Zwischenprodukten (B), Produkt Kohle (C) und gasförmigen und gelösten Nebenprodukten (D) angegeben) in Abhängigkeit der Zeit. Rechts: Modellierter Verlauf der Konzentrationen an A, B, C und D bei der HTC von Landschaftspflegematerial [83].

(im untersuchten Bereich von ca. 2 bis 10%) für einen schneller ablaufenden Prozess bei der Entstehung der Kohle (B \longrightarrow C), bei dem vorherigen Prozess (A \longrightarrow B) ist die TS-Abhängigkeit verschwindend gering. Der maximale Kohlenstoffgehalt für HTC-Kohle aus dem verwendeten Landschaftspflegematerial liegt bei 72%. Ein Einfluss von Zitronensäure als Katalysator konnte nicht nachgewiesen werden. Insgesamt können mit dem Modell die zeitlichen Verläufe von A,B,C und D dargestellt werden, wie in Abb. 3.14 (rechts) beispielhaft für die Temperatur von 200°C dargestellt.

Hier zeigt sich jedoch, dass beim Zeitpunkt t = 0 die Konzentration an B und D nicht gleich Null ist. Wie auch in den späteren Experimenten ist der Zeitpunkt nach abgeschlossener Aufheizphase als t = 0 definiert. Für eine Modellierung der für diese Arbeit vorliegenden Daten aus Osnabrück anhand des Modells aus Braunschweig sind also die Startkonzentrationen von A,B,C und D zum Zeitpunkt t = 0 notwendig. Die Beschreibung der Hydrolyse muss dementsprechend als kleiner Schwachpunkt des Modells gewertet werden, da sie zu diesem Zeitpunkt bereits zu großen Anteilen abgeschlossen ist, dies aber nicht gut darstellbar ist.

Als Ergebnis der beiden Arbeiten [144] und [83] zur Kinetik der HTC von LPM sind Aktivierungsenergien von etwa $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ genannt. Diese sind sowohl miteinander vergleichbar als auch im Bereich der Ergebnisse anderer Veröffentlichungen zur Kinetik der HTC, wie anhand einiger vergleichbarer Prozesse in [144] dargestellt. Beispielsweise werden in [100] Werte von 47 und $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die beiden Reaktionswege des dort verwendeten Modells zur Kinetik der Biertreberumwandlung mittels HTC angegeben.

3.8.2 Thermodynamik

Die Wärmeentwicklung der HTC wurde wie gesagt zunächst überschätzt. Mittlerweise ist klar, dass der Prozess als leicht exotherm bezeichnet werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass dies der HTC nicht ausreicht, um die für den Prozess nötige Wärme bereitzustellen [32]. Allerdings wird auch die Notwendigkeit eines innovativen Prozessdesigns für ein gutes Wärmemanagement benannt [32], was zuvor bereits angesprochen wurde. Umso wichtiger ist es, die entstehende Wärme genauer zu quantifizieren und die Reaktionsmechanismen zu kennen, um die Erkenntnisse für eine Reaktorauslegung nutzen und so den Prozess entsprechend optimieren zu können.

Im Folgenden werden zunächst Ergebnisse thermodynamischer Messungen aus der Literatur und danach von HTC-Versuchen mit LPM präsentiert. Die weiteren Ausführungen unterscheiden dabei zwischen der Reaktionswärme ΔU_R und der Reaktionsenthalpie ΔH_R , die wie folgt zusammen hängen [144]:

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \mathbf{R} \cdot T \cdot \Delta n_R \tag{3.29}$$

Dabei bezeichnet R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und Δn_R die Änderung der Stoffmenge durch die Reaktion. Die Unterschiede liegen bei der HTC meist im Bereich weniger Prozente Abweichung voneinander.

- Messungen zur Thermodynamik aus der Literatur: Im Vorfeld der in dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" durchgeführten thermodynamischen Messungen gab es kaum experimentelle Daten zur Wärmeentwicklung bei der HTC. In den wenigen Literaturstellen [58, 59, 177] zu dieser Thematik wurden isotherme Versuche mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) durchgeführt. Bei dem Verfahren wird der Wärmestrom zwischen zwei gut isolierten Zellen gemessen, von denen in einer eine Carbonisierung durchgeführt wird und die andere als (leere) Referenzzelle dient. Der gemessene Wärmestrom ist proportional zu den Temperaturdifferenzen, z.B. durch exotherme bzw. endotherme Reaktionen. Über die isothermen Messungen konnten insbesondere vier wichtige Informationen gewonnen werden [58]:
 - Die in der Literatur verwendeten Modelle auf Basis theoretischer Berechnungen (über Massen- und Energiebilanzen und über Bildungsenthalpien) mit Werten im Bereich von 0 bis -5,8 MJ·kg⁻¹ (in Bezug auf die trockene Biomasse) sind ungenügend [58].
 - Unterschiedliche Reaktionstemperaturen verändern zwar den Verlauf der Wärmeentwicklung (also die Kinetik), die über eine Integration des Wärmestromsignales bestimmte, freigesetzte Wärme bleibt insgesamt jedoch etwa gleich. Bei höheren Temperaturen laufen die Reaktionen schneller ab, so dass auch der Wärmestrom ein stärker ausgeprägtes Maximum aufweist, aber schneller abflacht.
 - In den Messungen waren die Werte für den Wärmestrom nach zwei Stunden meist wieder nah am Wert Null, so dass daraus geschlossen werden kann, dass die exothermen Reaktionen hauptsächlich in den ersten Minuten stattfinden. Hierbei gibt es Unterschiede zwischen verschiedenen Stoffen. Bei Cellulose ist die Freisetzung von Wärme über einen größeren Zeitraum verteilt als bei Holz oder Glucose.

- Die bestimmten Werte von -1,07 MJ·kg⁻¹ bei Cellulose und -0,76 MJ·kg⁻¹ bei Holz belegten erstmals durch Experimente, dass die HTC nicht so stark exotherm ist, wie zunächst angenommen.
- Messungen zur Thermodynamik von Landschaftspflegematerial: Im Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" wurden umfangreiche Messungen zur Thermodynamik vorgenommen, deren Ergebnisse nur teilweise veröffentlicht sind ([146] veröffentlicht und [145] eingereicht), im Folgenden aber dargestellt werden.

Für die thermodynamischen Untersuchungen in einem Wärmestrom-Hochdruck-DSC wurde eine Methode entwickelt, mit der Carbonisierungen unterschiedlicher HTC-Ausgangsmaterialien im sogenannten Temperaturscanmodus durchgeführt werden können (diese ist ausführlich in der gemeinsamen Veröffentlichung [146] beschrieben). Hierbei wird das Ausgangsmaterial von 30 °C auf 300 °C kontinuierlich mit einer Heizrate von 1°C·min⁻¹ aufgeheizt und der Wärmestrom aufgezeichnet. Auf diese Weise wurde u.a. ein Gemisch aus ca. 0,25 g Landschaftspflegematerial (LPM) und 1 ml einer 0,008 molaren Zitronensäurelösung umgesetzt. Die erhaltenen Signale wurden jeweils um das Signal eines Versuches mit Wasser (ohne Biomasse) korrigiert (vgl. [146]). Auf diese Weise konnten neben der Reaktionswärme auch charakteristische Temperaturen ermittelt werden, bei denen die Wärmeentwicklung beginnt bzw. besonders hoch ist. Für das Landschaftspflegematerial konnte in diesen Versuchen gezeigt werden, dass eine Reaktionswärme (ΔU_R) von -0,72 ± 0,02 MJ·kg⁻¹_{daf} entsteht [145]. Weitere bislang unveröffentlichte Ergebnisse haben gezeigt, dass der bei den Versuchen gemessene Wärmestrom stark von der umgesetzten Biomasse abhängt. Neben Modellsubstanzen (Cellulose, Lignin, Xvlose) wurden unterschiedliche Biomassen (Rotbuchenlaub, Rübenblatt, Schilf) untersucht (vgl. Abb. 3.15 und 3.16). Die ermittelten Werte von ΔU_R liegen in einem Bereich von -281 bis -841 J ${\rm g}_{\rm daf}^{-1}.$ Während die vier getesteten Biomassen (vgl. Abb. 3.16) im Bereich von $-440 \,\mathrm{J} \cdot \mathrm{g}_{\mathrm{daf}}^{-1}$ bis $-750 \,\mathrm{J} \cdot \mathrm{g}_{\mathrm{daf}}^{-1}$ lagen, lagen Modellbiomassen mit -280 $J \cdot g_{daf}^{-1}$ bei Lignin deutlich unter und Xylose und Cellulose mit 760 $J \cdot g_{daf}^{-1}$ bzw. 840 $J \cdot g_{daf}^{-1}$ leicht über diesen Werten [144, 145]. Damit konnte sowohl der exotherme Charakter der HTC-Reaktion als auch die Größenordnung der Reaktionswärme bestätigt werden, die bei der HTC reiner

Cellulose auftritt (ca. -1000 J· g_{daf}^{-1} [58], leicht exotherm [32]). Dies passt zu der Erkenntnis, dass Holz weniger Wärmeentwicklung zeigt, da Lignin selber kaum exotherm reagiert [58].

Anhand der Wärmeprofile konnte festgestellt werden, dass eine Wärmeentwicklung bei der HTC von LPM bereits bei Temperaturen <180 °C festzustellen ist. Der Beginn exothermer Reaktionen ist sogar auf Temperaturen <150 °C einzugrenzen. Bei diesen Reaktionen konnte jedoch bislang nicht eindeutig zugeordnet werden, um welche Reaktionstypen es sich handelt und welche Komponenten der Biomasse reagieren. Besonders auffällig an den aufgenommenen Wärmeprofilen war, dass Lignin im Gegensatz zu Xylose und Cellulose keinen definierten Peak aufweist (vgl. Abb. 3.15).

So zeigt sich z.B. für LPM (vgl. Abb. 3.16) jeweils bei 202,1 ± 1,4 °C und 266,9 ± 3,5 °C ein ausgeprägter Peak. Es wird vermutet, dass bei diesen Temperaturen Abbauprodukte der unterschiedlichen Biopolymere der Biomasse besonders



Abbildung 3.15: Temperaturabhängige Wärmeströme der Modellkomponenten Cellulose, Lignin und Xylose [145].



Abbildung 3.16: Temperaturabhängige Wärmeströme von vier verschiedenen Biomassen: Rotbuchenlaub (EB), Landschaftspflegematerial (NP), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE). Hinweis: NP bezeichnet in der englischen Veröffentlichung das Landschaftspflegematerial (Biomass from Nature Protection), weswegen es zwei Abkürzungen für dieses Material gibt [145].

heftig reagieren, wie es für vergleichbare Peaks bei Messungen von Pyrolyse-Experimenten bereits berichtet wurde [117]. Eine direkte Zuordnung der jeweiligen Peak-Temperaturen zu den untersuchten Modellbiomassen war bislang nicht möglich. Es kann aber vermutet werden, dass der erste Peak bei einer Temperatur von etwa 200 °C durch die Hemicellulose und der zweite Peak durch die reagierende Cellulose generiert wird [106, 153]. Entsprechende Beschreibungen der Zuordnung solcher Peaks bei bestimmten Temperaturen zu den einzelnen Biopolymeren wurden bereits in [25] genannt.

3.9 Anwendungen der HTC und ihrer Produkte

Unter anderem aufgrund der Möglichkeit die zahlreichen Anwendungen fossiler Kohle mit HTC-Kohle nachzubilden und nahezu jede Biomasse verwenden zu können, bestehen unzählige Anwendungen des HTC-Verfahrens und seiner Produkte, die hier nicht alle genannt werden sollen. An dieser Stelle wird stattdessen eine Kategorisierung genannter Anwendungen durchgeführt und im Anschluss nur auf einzelne ausgewählte Anwendungen tiefer eingegangen.

3.9.1 Zusammenfassung und Kategorisierung von Anwendungen

In den bisherigen Ausführungen wurden bereits einige konkrete Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens genannt. Diese werden hier nochmal zusammengefasst und ergänzt. Dazu werden die Optionen in verschiedene Kategorien unterteilt, die teilweise miteinander kombiniert werden können (wie in den einzelnen Beispielen im Anschluss deutlich wird):

- Energetische Nutzung: Der Prozess der HTC kann als Energieverdichtung gesehen werden, z.B. ist der Transport von Kohle bei höherer Energiedichte von Vorteil gegenüber dem Transport von Biomasse [177]. Auch die Entwässerung von Klärschlamm mittels HTC ist energetisch günstiger als eine thermische Trocknung. Aufgrund hoher Energieeffizienzen könnte auch eine Energiespeicherung mittels HTC-Kohle angedacht werden [106]. Die Nutzung der in der HTC-Kohle enthaltenen Energie kann auf verschiedenen Wegen geschehen. Beispiele sind die (Mit-)Verbrennung im Kraftwerk [93], Vergasung [67, 191], Herstellung von Pellets für Pelletöfen [213], Kohlenstoff-Brennstoffzellen [33, 200], Herstellung von Synthesegas und Treibstoffen [72] oder die Anwendung im Zement- oder Stahlwerk [141].
- Stoffliche Nutzung: Stoffliche Nutzungsmöglichkeiten sind ebenfalls sehr vielfältig. Es können nach bisherigen Ergebnissen zukünftig mittels HTC von Lignin auf umweltfreundliche Weise Stoffe wie Phenole als Antioxidanzien [132] oder bei angepasster Reaktionsführung die Plattformchemikalie 5-HMF aus dem flüssigen Zwischenprodukt (vgl. Abb. 3.17; z.B. [225]) hergestellt werden. Als Füllstoffe werden HTC-Kohlen für Druckerschwärze, Biokunststoffe, Autoreifen oder Straßenbelag genannt [141]. Materialeigenschaften der Biomasse können geändert werden, z.B. führt die HTC zu einer Stärkung hydrophober Eigenschaften [31].



Abbildung 3.17: Anwendungsmöglichkeiten der Plattformchemikalie Hydroxymethylfurfural (5-HMF).

Ein sehr stark beforschtes Feld sind poröse Materialien [184, 186]. Hier kann die HTC als Vorstufe für Aktivkohlen dienen, wodurch sich die Gestaltungsmöglichkeiten deutlich verbessern [88]. Als Anwendungen werden z.B. Superkondensatoren, Filter, Sensoren, Enzymimmobilisierung, Arzneimitteltransport, Elektrodenmaterial, Chromatographie, Adsorbermaterialien, Katalyse und eine Wasserstoffspeicherung genannt [38, 49, 78, 106, 170, 201]. Ein besonderer Fokus liegt auf den Anwendungen zur Bodenverbesserung oder als Torfersatzstoff (vgl. Abschnitt 3.9.4, [29, 69]), die auch mit der besseren Speicherung von Wasser und Nährstoffen begründet werden [173].

- Nutzung von Rest- und Abfallstoffen: Mit der HTC ist eine Verwertung bzw. Nutzung von Stoffen möglich, die ansonsten nicht (ideal) verwertet würden, wie insbesondere feuchte und/oder lignocellulosehaltige Biomasse [175]. Genannt werden z.B. Gülle und Gärreste, Bioabfälle, Rest- und Abfallstoffe aus der Aquakultur oder (Nahrungsmittel-)Industrie, Algen, Klärschlämme [106, 119] oder die Nutzung saisonal verfügbarer Biomasse [113]. Auch Moorbiomasse (Schilf, Rohrkolben, Binsen, Seggen) sind für die HTC geeignet [80]. Beispielsweise bleibt der Energiegehalt von Landschaftspflegematerial bei einer Verrottung in der Natur (für den Menschen) ungenutzt. Die HTC führt dazu, dass Abfälle homogenisiert, stabilisiert und ihre Treibhausgas-Emissionen reduziert werden. Eine Carbonisierung zu Kohle ermöglicht eine einfachere Lagerung und günstigeren Transport [177]. Die Biomasse selbst wird durch den Prozess gereinigt, für die Anwendung als Brennstoff ist z.B. die Reduzierung der anorganischen Anteile von Bedeutung [21, 150, 153].
- Rückführung bzw. Nutzung von Nährstoffen: Durch die Entstehung einer flüssigen und einer festen Phase (der Kohle) ist eine Auftrennung möglich, die z.B. für die Nährstoffproblematik in Niedersachsen in Bezug auf den Nährstoffüberschuss

von Interesse sein kann [77, 106]. Insbesondere die Rückführung von Phosphor aus Klärschlamm ist aufgrund der Endlichkeit dieses Stoffes von großer Bedeutung [37], dies kann über die flüssige Phase oder die Asche der Kohle geschehen [74, 122]. Wie bereits genannt, ist phosphorfreie Kohle in der Metallurgie von Interesse. Die Flüssigphase wird als möglicher Dünger benannt [165]. So wachsen Algen (C. vulgaris) in HTC Prozesswasser schneller als in einem Standardmedium und es wurde eine höhere Biomassekonzentration erreicht [41]. Die HTC-Kohle selber kann so hergestellt werden, dass sie P-adsorptive Eigenschaften aufweist [34].

- Schadstoffverminderung: Wie bereits in Abschnitt 3.7.6 dargestellt, können Medikamentenrückstände durch den Prozess der HTC zerstört werden. Das Produkt kann als steril betrachtet werden [216]. Durch die oben genannte Herstellung von Adsorbern können Schadstoffe mittels HTC-Kohle behandelt werden, z.B. zur Wasseraufbereitung [47]. Für umweltschädliche Stoffe werden Verwertungswege über die HTC erprobt, beispielsweise die Dehydrochlorination von PVC [135].
- Kohlenstoffeinlagerung: Da Pflanzen in der Photosynthese Kohlenstoff aus der Luft aufnehmen, der im Fall der Einlagerung – z.B. über den Umweg der HTC-Kohle oder der Pyrolyse zur Bodenverbesserung – in der Erde gebunden wird, kann der Atmosphäre somit gleichzeitig effektiv CO₂ entzogen werden. Die Stabilität der Kohlen in Böden gegenüber einer biologischen Zersetzung und die Wirkung der Kohlen auf Böden sind/waren sowohl im Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" als auch in anderen Laboren (z.B. [106]) in der Erforschung, vgl. Abschnitt 3.9.4.
- Kombination mit anderen Prozessen: Die HTC kann mit vielen Verfahren kombiniert werden. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 3.9.5 vertieft. Entsprechend ist die Technologie auch für (regionale) Bioraffinerien von Interesse [74, 103].

Zusammenfassend gesagt muss bei der großen Anzahl der Anwendungsmöglichkeiten der HTC eine ganzheitliche Betrachtung stattfinden: Neben Energie und CO_2 stehen auch Materialien, Böden und Nährstoffe im Fokus und somit auch die Kreislaufwirtschaft. Durch weitere Forschung und eine Kombination der Vorteile der genannten Kategorien lässt sich ggf. eine finanzielle Rentabilität erreichen. Im Bereich der Aufarbeitung von Klärschlämmen scheint eine solche in Reichweite.

3.9.2 HTC von Klärschlamm

Die HTC von Klärschlamm unterscheidet sich stark von der HTC von Biomasse. Aufgrund der hohen Ascheanteile und der schlechten Entwässerbarkeit steht bei Klärschlamm nicht die Erhöhung des Brennwertes im Fokus, sondern eine Verbesserung der Entwässerungsbedingungen. Nach der HTC lässt sich das Produkt auf einfache Weise mechanisch entwässern [218]. Somit hat der hydrothermale Prozess einen positiven Effekt auf die Energiebilanz, da große Mengen an Energie für das üblicherweise praktizierte Verdampfen des im Klärschlamm enthaltenen Wassers eingespart werden können [122]. Neben den energetischen Vorteilen ergibt sich ein steriles Produkt, bei dem auch Schadstoffe wie Medikamentenrückstände zerstört sein können. Eine Rückgewinnung von Phosphor macht diesen Prozess zusätzlich interessant. Zur HTC von Klärschlamm gibt es entsprechend diverse Literaturstellen (z.B. [35, 45, 126, 198]), auch im Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" wurde eine Dissertation zu der Thematik verfasst [122], weswegen an dieser Stelle nicht weiter auf die Thematik eingegangen wird. Es sei nur darauf hingewiesen, dass in Oftringen in der Schweiz derzeit an der Installation einer HTC-Anlage auf einer Kläranlage gearbeitet wird [64, 167].

3.9.3 Stoffliche Nutzung am Beispiel poröser Kohlen

Uber den HTC-Prozess können hochporöse Kohlen mittels der Zugabe einer Reihe verschiedener Additive erhalten werden, allerdings wurden dabei bisher zumeist reine Glucose oder Fructose als Modell-Substrate eingesetzt [7, 186]. Über die Zugabe von verschiedenen eutektischen Salzgemischen zur HTC von Glucose wurden Hydrokohlen mit inneren Oberflächen von bis zu $673 \,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1}$ erhalten, die somit fast so porös sind wie kommerzielle Aktivkohlen $(800 - 1000 \,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1})$ [50]. Eine neuere Arbeit zeigt, dass auch bei der hydrothermalen Carbonisierung lignocellulosehaltiger Biomasse (pulverisierte Maiskolben) die üblicherweise geringen Oberflächen der entstehenden HTC-Kohlen $(< 10 \,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1})$ durch Salzzusatz erhöht werden $(69,45 \,\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{g}^{-1})$ [114]. Die porösen HTC-Kohlen können als Adsorbentien eingesetzt werden. So ist beispielsweise in einem landwirtschaftlichen Projekt in Bayern auch für nicht bezüglich der Porosität optimierte Biokohlen bereits gezeigt worden, dass ihr Zusatz die von Gülle ausgehende Geruchsbelästigung stark vermindern kann [52]. Für elektrochemische Anwendung ist neben der Porosität die Kristallinität der HTC-Kohlen von großer Bedeutung, denn es müssen hohe graphitische Anteile vorliegen. In Anwesenheit von Melamin führt HTC von Fructose bei einer vergleichsweise sehr niedrigen Temperatur von nur $130 \,^{\circ}\text{C}$ zu einem hochporösen Material (760 m²·g⁻¹ Oberfläche), in dem zusätzlich die über das Melamin eingebrachten Stickstoffionen als Dotiermittel wirken [202]. Messungen daran zeigten eine hohe Doppelschicht-Kapazität von 200 F bei einer Ladungsdichte von $1 \,\mathrm{A} \cdot \mathrm{g}^{-1}$, welche diejenige von kommerziellem Kohlenstoff (80 F bei $1 \,\mathrm{A} \cdot \mathrm{g}^{-1}$) deutlich übersteigt und so ein potentielles Material für Superkondensatoren (Super-Caps, Speichermedien mit sehr hoher Leistungsdichte) ist. In die gleiche Richtung zielt eine Arbeit, bei der mit MnO₂-Nanopartikeln belegte Kohlenstoff-Aerogel-Monolithe über die HTC von Wassermelonen als weiche Biomasse und Mangan-Ionen erzeugt wurden [148]. Die Autoren kommen zu der Schlussfolgerung, dass der Weg über die Kombination von Biomasse-Präkursoren und bestimmten anorganischen Gastspezies (z.B. NiO, Co_2O_3) eine neue Strategie zur Entwicklung von Hybridmaterial auf der Basis erneuerbarer Biomasse darstellt, der viele Wege öffnet, auch die Energiedichte von Superkondensatoren zu erhöhen. Bei der thermischen Aktivierung von HTC-Kohlen aus Walnussschalen konnte der Zusatz von ZnCl₂ genutzt werden, um mit ZnO-beladene

Kohlen zu erhalten, die Oberflächen von ca. $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aufwiesen und spezifische Kapazitäten von bis zu $117 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ bei $(0,5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1} \text{ Stromdichte})$ erzielen konnten [105]. In KOH-Lösung war diese Kapazität über mindestens 1000 Zyklen stabil.

3.9.4 Verbesserung von Böden und Kohlenstoff-Sequestrierung

Seit etwa zehn Jahren wird neben der Pyrolysekohle auch HTC-Kohle als Option gesehen, Kohlenstoff einzulagern und gleichzeitig Böden zu verbessern. Vorbild ist eine im



Abbildung 3.18: Bodengüten in Niedersachsen, dargestellt anhand der Ertragsmesszahl (EMZ). Es ist zu erkennen, dass die Bodengüten ein breites Spektrum von sehr geringen bis sehr hohen Werten der EMZ aufweisen [90].

Amazonasgebiet durch indigene Völker kultivierte und seit Jahrhunderten fruchtbare Schwarzerde ("Terra Preta"), die u.a. mit Kohlenstoff angereichert wurde. Durch deren technische Nachahmung könnten sehr große Mengen an Kohlenstoff eingelagert werden, gleichzeitig könnte die Fruchtbarkeit der Böden langfristig auf einem sehr hohen Niveau gehalten werden [185].

Die Sequestrierung von Kohlenstoff ist ein wichtiger Grund, warum erforscht wird, wie das Einbringen auf die Böden wirkt und wie stabil die Kohlen dort sind. Doch auch bezogen auf die Verbesserung der Bödenqualität gibt es mehrere Gründe, die Forschung weiter voranzutreiben. Die Kohle könnte weltweit dazu genutzt werden, landwirtschaftlich genutzte karge Böden wieder fruchtbar(er) zu machen. Lokal gibt es ebenso gute Gründe: In Niedersachen mit seinem hohen Anteil an landwirtschaftlichen Flächen sind die Bodengüten sehr verschieden, in einigen Regionen (z.B. um Rotenburg/Wümme oder im Emsland, vgl. Abb. 3.18) existieren sehr sandige Böden, während Böden mit sehr hohen Qualitäten hauptsächlich südlich von Hannover zu finden sind. Zudem ist in Niedersachsen durch die bereits genannten sehr hohen Aufkommen an Güllen, Mist und Gärresten ein Nährstoffüberschuss vorhanden, der sich insbesondere in der Nitratbelastung des Grundwassers widerspiegelt, siehe Abb. 3.19. Durch Kohle soll ein Auswaschen von Nährstoffen vermindert werden.

Im Folgenden wird nun der Stand der Forschung zur Verbesserung der Böden mittels HTC-Kohle sowie zur Stabilität von Biokohle beschrieben.

Bodenverbesserung: Es sind einige positive Effekte von Biokohle in Böden bekannt. Biokohle kann Nährstoffe ergänzen, die Bodenazidität reduzieren, die Lebensbe-



Abbildung 3.19: Nitratbelastung des Grundwassers in Deutschland [222].

dingungen von Bodenbiota verbessern, Nährstoffe pflanzenverfügbar speichern und die Wasserhaltekapazität verbessern [172]. Beispielsweise in [27] wurde ein verbessertes Pflanzenwachstum bei Gerste beobachtet. Die Kolonisierung durch Mykorrhizapilze im Boden konnte durch die Zugabe von HTC-Kohle stimuliert und verminderte Emissionen klimarelevanter Gase (N₂O) konnten durch Zugabe von HTC-Kohlen in Böden beobachtet werden [115, 155].

Das Einbringen von Kohle in Böden direkt nach deren Erzeugung (sowohl von Pyrolyse- als auch HTC-Kohle) ist jedoch nicht erfolgsversprechend. Es wurden z.T. Wachstumsdepressionen bei Pflanzen durch die Zugabe von frischer HTC-Kohle in den Boden beobachtet (z.B. [27, 60, 87]). Grund sind zum einen die Immobilisierung von Stickstoff [13, 60] und zum anderen das Pflanzenwachstum bzw. die Keimung hemmende, wasserlösliche und flüchtige organische Substanzen (VOCs: Volatile Organic Compounds) der Kohle wie z.B. Benzofuran oder p-Cymol [14, 18, 27]. VOCs konnten jedoch mikrobiell abgebaut werden, so dass die hemmende Wirkung innerhalb weniger Wochen aufgehoben wurde [15]. Dies zeigten auch bislang unveröffentlichte Untersuchungen aus dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" mit verschiedenen co-kompostierten Kohlen, die in Keimungs- und Wachstumsversuchen als Teil des Bodensubstrates verwendet wurden. Die Co-Kompostierung dient neben dem Abbau der VOCs offenbar auch der "Beladung" der Kohlen mit Nährstoffen.

Dass sowohl eine (vorübergehende) Hemmung des Pflanzenwachstums als auch eine Verbesserung der Wachstumsbedingungen möglich ist, erklärt, warum in

verschiedenen Studien je nach eingesetzter Kohle, Bodenart und der eingesetzten Nutzpflanze teilweise von sehr unterschiedlichen Effekten von HTC-Kohle auf das Pflanzenwachstum berichtet wird, die das ganze Spektrum von positiv bis negativ abdecken [69].

Da die Parameter der Herstellung und die chemischen Eigenschaften der Kohlen in den entsprechenden Veröffentlichungen nur selten in der notwendigen Detailtiefe angegeben sind, können die Effekte der Beeinflussung von Böden durch Zugabe von HTC-Kohle bisher nur ansatzweise erklärt werden. Es fehlen ausgedehnte, systematische Untersuchungen, z.B. um ein tieferes Prozessverständnis zur Wirkung der Biokohlen auf den Bodennährstoffhaushalt, zur Aufkonzentrierung, Entstehung oder Immobilisation von Schadstoffen zu erlangen. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da rechtliche Grenzwerte für Nähr- und Schadstoffe beachtet werden müssen, wenn eine Marktfähigkeit erlangt werden soll. Als weitere wichtige Hürde ist das wirtschaftlich profitable Betreiben der Biokohleherstellung selbst genannt, die derzeit noch von einem finanziell berücksichtigbarem "Zusatznutzen" abhängig ist, wie der Entsorgung von Reststoffen oder einer möglichen Vergütung für die Kohlenstoffsequestrierung [69].

C-Sequestrierung und Stabilität der HTC-Kohlen: Biokohle aus dem Pyrolyse-Prozess wird als geeignetes Mittel für die C-Speicherung angesehen, da Untersuchungen an der "Terra Preta" zeigen, dass natürlich entstandene, pyrolytische Kohlen (z.B. durch Waldbrände) über einige Jahrhunderte bis Jahrtausende stabil geblieben sind. Im IPCC-Bericht von 2013 sind verschiedene Optionen genannt, wie der CO₂-Gehalt der Atmosphäre verringert werden kann (sogenannte CDR-Methoden: Carbon Dioxide Removal). Hierin spielt "Biochar" (der englische Begriff für Biokohle) mit 130 PgC pro Jahrhundert eine gewichtige Rolle $(1 \text{Pg} = 10^{15} \text{ g} = 1 \text{ Gt}; \text{ zum Vergleich siehe Abb. 2.1: durchschnittlicher Anstieg}$ in der Atmosphäre: 4 PgC pro Jahr), auch wenn hinzugefügt wird, dass der Wert hochspekulativ ist [223], vgl. Abb. 3.20. Ein bereits in der Einleitung genannter Vorteil von Biokohle gegenüber den anderen Verfahren zur Einlagerung von CO₂ ist der Fakt, dass es sich nicht um eine Entsorgung handelt, sondern ein nutzbares, bedeutsames Produkt entsteht. Mit diesem könnte dem ebenfalls gewichtigen Problem ausgelaugter Böden begegnet werden und die Einlagerung von CO₂ mit Biokohle könnte dadurch gleichzeitig wirtschaftlich profitabel werden.

Da HTC-Kohle prinzipiell ebenfalls für eine Einlagerung verwendbar ist, pro Kilogramm eingesetzter Biomasse mehr Kohlenstoff im Produkt verbleibt als bei der Pyrolyse, auch nasse Biomassen verwendet werden können, auf der anderen Seite nicht systematisch untersucht ist, wie stabil HTC-Kohle gegenüber biologischer Zersetzung ist, erhöht sich die Unsicherheit weiter. Unabhängig davon erhöht sich das Potential durch die zusätzlichen Optionen der HTC.

In den bisher zum Thema Stabilität vorhandenen Studien werden Biokohlen aus der Pyrolyse stabiler als HTC-Kohlen eingeschätzt [106]. Die Stabilität von HTC-Kohle wird in einer Veröffentlichung mit 4 - 29 Jahren mittlerer Verweilzeit benannt. Jedoch sind die Reaktionsparameter der HTC in diesem Paper nicht benannt [174]. In einer weiteren Veröffentlichung ist die Biostabilität durch eine Halbwertszeit $t_{1/2}$ angegeben. Für HTC Kohle, die bei 200 °C und einer Dauer von 120 min aus Miscanthus hergestellt wurde, wird ein Wert für $t_{1/2}$ von 0,7 a bis

Carbon Dioxide Removal Method	Means of Removing CO ₂ from Atmosphere	Carbon Storage / Form	Time Scale of Carbon Storage	Physical Potential of CO ₂ Removed in a Century ^a	Reference	Unintended Side Effects
Afforestation and reforestation	Biological	Land /organic	Decades to centuries	40–70 PgC	House et al. (2002) Canadell and Raupach (2008)	Alters surface energy budget, depend- ing on location; surface warming will be locally increased or decreased; hydrological cycle will be changed
Bio-energy with car- bon-capture and stor- age (BECCS); biomass energy with carbon capture and storage	Biological	Geological or ocean <i>l</i> inorganic	Effectively perma- nent for geologic, centuries for ocean	125 PgC	See the footnote ^b	Same as above
Biochar creation and storage in soils	Biological	Land /organic	Decades to centuries	130 PgC	Woolf et al. (2010)	Same as above
Ocean fertilisation by adding nutrients to surface waters	Biological	Ocean / inorganic	Centuries to millennia	15–60 PgC 280 PgC	Aumont and Bopp (2006), Jin and Gruber (2003) Zeebe and Archer (2005) Cao and Caldeira (2010a)	Expanded regions with low oxygen concentration; enhanced N_2O emissions; altered production of dimethyl sulphide and non- CO_2 greenhouse gases; possible disruptions to marine ecosystems and regional carbon cycles
Ocean-enhanced upwelling bringing more nutrients to surface waters	Biological	Ocean / inorganic	Centuries to millennia	90 PgC 1–2 PgC	Oschlies et al. (2010a); Lenton and Vaughan (2009), Zhou and Flynn (2005)	<i>Likely</i> to cause changes to regional ocean carbon cycle opposing CO ₂ removal, e.g., compensatory downwelling in other regions
Land-based increased weathering	Geochemical	Ocean (and some soils) / inorganic	Centuries to mil- lennia for carbon- ates, permanent for silicate weathering	No determined limit 100 PgC	Kelemen and Matter (2008), Schuiling and Krijgsman (2006) Köhler et al. (2010)	pH of soils and rivers will increase locally, effects on terrestrial/ freshwater ecosystems
Ocean-based increased weathering	Geochemical	Ocean / inorganic	Centuries to mil- lennia for carbon- ates, permanent for silicate weathering	No determined limit	Rau (2008), Kheshgi (1995)	Increased alkalinity effects on marine ecosystems
Direct air capture	Chemical	Geological or ocean <i>l</i> inorganic	Effectively perma- nent for geologic, centuries for ocean	No determined limit	Keith et al. (2006), Shaffer (2010)	Not known

Notes:

Physical potential does not account for economic or environmental constraints of CDR methods; for example, the value of the physical potential for afforestation and reforestation does not consider the conflicts with land needed for agricultural production. Potentials for BECCS and biochar are highly speculative.

If 2.5 tC y⁻¹ per hectare can be harvested on a sustainable basis (Kraxner et al., 2003) on about 4% (~500 million hectares, about one tenth of global agricultural land area) of global land (13.4 billion hectares) for BECCS, approximately 1.25 PgC yr⁻¹ could be removed or about 125 PgC in this century. Future CO₂ concentration pathways, especially RCP2.6 and RCP4.5 include some CO₂ removal by BECCS (Chapter 6 of AR5 WGIII) and hence the potentials estimated here cannot add on to existing model results (Section 6.4).

Abbildung 3.20: Informationen zu verschiedenen Carbon Dioxid Removal (CDR)-Methoden, inkl. Angabe der geschätzten physikalischen Potentiale zur Einlagerung von Kohlenstoff [223].

2, 1 a angegeben. Zum Vergleich sind auch die Werte für $t_{1/2}$ von Pyrolysekohle (19,7-44,5 a bei 575 °C und 30 min) und der Ausgangsbiomasse (0,8-1,3 a) angegeben [11]. Weitere einzelne Informationen sind z.B. in [12] und [120] zu finden. Es ist zu erwarten, dass die Stabilitäten der Kohlen durch die Prozessparameter bei der HTC stark beeinflusst werden können. So wird z.B. berichtet, dass mit zunehmender Reaktionsdauer und Temperatur der Anteil der Aromaten und gleichzeitig die Stabilität gegenüber mikrobiellem Abbau zunimmt [171, 206]. Die Stabilität der Biokohle hängt jedoch von weiteren Faktoren ab. Dazu gehören neben den Eigenschaften der Biokohle z.B. die Eigenschaften des Bodens oder die Art und Menge der organischen Substanz im Boden (Soil Organic Matter, SOM) sowie die Umweltverhältnisse [91, 172].

Zur Stabilität von Biokohlen (aus Pyrolyse oder HTC) gibt es insgesamt nur wenige Untersuchungen. Diese enthalten wie zuvor bei der Kohle zur Bodenverbesserung nur wenige oder gar keine Angaben zu den Herstellungsparametern der Kohlen bzw. zu deren chemischer Charakterisierung [11, 12, 120, 174], so dass ein Verständnis der Zusammenhänge bisher nicht möglich ist. Es wird daher empfohlen zumindest pH-Wert, Glühverlust, Kohlenstoffgehalt und Hauptnährstoffkonzentrationen zu bestimmen [69].

Als Abschätzung für die Stabilität können die molaren Verhältnisse O/C und H/C der Kohle verwendet werden, u.a. da diese Verhältnisse mit dem Anteil flüchtiger Bestandteile korrelieren [69, 163].

Für die Einlagerung von Kohlenstoff ist neben der Dauer des Verbleibs auch die Menge an Kohlenstoff entscheidend, die pro Kilogramm Biomasse in Kohle übergeht und somit überhaupt eingelagert werden kann. Hierzu wird eine Überschlagsrechnung durchgeführt: Bei der Pyrolyse sind meist deutlich weniger als 30% des Kohlenstoffs in der Biokohle wiederzufinden [116]. Bei der HTC kann angenommen werden, dass ein Anteil von über 60% des Kohlenstoffs in der Kohle verbleibt. Demnach wäre bei einem Abbau von 50% des Kohlenstoffs der HTC-Kohle absolut mindestens genauso viel Kohlenstoff eingelagert wie bei vollständig erhaltener Pyrolysekohle.

Eine sehr umfassende und aktuelle Übersicht zu der Thematik liefert die Studie [69], in der auch ausgesagt wird, dass noch großer Forschungsbedarf besteht.

Im Folgenden wird die Kombination von Pyrolyse und HTC aufgegriffen und mit weiteren Beispielen für Verfahrenskombinationen dargestellt. Zunächst werden die Verfahren direkt miteinander verglichen.

3.9.5 Verfahrensvergleich und -kombination

Das Verfahren der HTC ist in den Augen des Autors dieser Arbeit (und auch anderen, z.B. [183]) insbesondere eine sehr gute Ergänzung und keine Konkurrenz zu bisherigen Verfahren. Deswegen werden in diesem Abschnitt zunächst Kombinationsmöglichkeiten der HTC mit drei Verfahren beschrieben, in Tabelle 3.6 folgt ein Verfahrensvergleich mit der Kompostierung, der Vergärung und der Verbrennung (vgl. [65]).

- HTC und Biogas-Herstellung: Das beste Beispiel ist die Kopplung einer Biogasmit einer HTC-Anlage. Wird der Gärrest carbonisiert, so kann die Ausnutzung des Energiegehaltes der Biomasse von etwa einem auf zwei Drittel verdoppelt werden, vgl. Abb. 3.21. Nutzt man das Prozesswasser der HTC wiederum in der Biogasanlage, so sind weitere Effizienzsteigerungen möglich (vgl. unten). Somit können Energie-, Kohlenstoff- oder Nährstoffausbeuten erhöht und Kreisläufe geschlossen werden [54, 123, 210]. Zudem wird erprobt, die Kohle zur effizienteren Methanerzeugung in Biogasanlagen einzubringen [109].
- HTC und Kompostierung: Biokohle wird durch eine Mitkompostierung mit Nährstoffen beladen und die wachstumshemmenden Effekte werden wie bereits beschrieben aufgehoben [69, 137].
- HTC und Pyrolyse: Die oft als konkurrierend angesehenen Verfahren können klar getrennt werden. Für trockene Biomassen ist die Pyrolyse energetisch vorteilhaft, für nasse Biomassen die HTC. Die genauen Grenzen sind im Einzelfall zu bestimmen. Auch in den Anwendungen gibt es verschiedene Optionen. Bei der Herstellung hochporöser Stoffe kann die HTC als Zwischenstufe ("Precursor") zur gezielten Modifikation des Stoffes dienen, wodurch z.B. "maßgeschneiderte"



Abbildung 3.21: Verfahrenskombination am Beispiel der Verwertung von Gärresten aus Biogasanlagen mittels HTC. Insgesamt können durch die Kombination etwa zwei Drittel der Energie aus der Biomasse in Energieträger überführt werden, was einer Verdopplung gegenüber der ausschließlichen Herstellung von Biogas entspricht [54].

Aktivkohlen hergestellt werden können [48]. Auch bei der Anwendung in Böden sind klare Unterscheidungen zwischen den Produkten möglich. Während Pyrolysekohlen länger stabil sind, haben HTC-Kohlen andere Vorteile, z.B. eine höhere Massenausbeute, was auch für die Einlagerung von Kohlenstoff von Interesse ist [106], so dass eine Kombination aus beiden Kohlen eine weitere Option darstellt, wodurch das Potential zur gezielten Veränderung des Produktes wächst [69].

Eine erweiterte und insgesamt sehr umfangreiche und aufschlussreiche Studie zur Nutzung der HTC für kommunale Abfälle, auch im Vergleich mit anderen Verfahren, ist in [197] zu finden.

3.10 Herausforderungen für die großtechnische Anwendung

In diesem Abschnitt wird zunächst der aktuelle Stand zur großtechnischen Anwendung der HTC dargestellt, es folgt ein Ausblick zur weiteren Entwicklung der HTC-Technologie, auch in Hinblick auf Anwendungen in Niedersachsen, und zuletzt eine Zusammenfassung. Im Anhang C ist zudem ein kurzer Fragenkatalog zu finden, der für potentielle Betreiber von HTC-Anlagen und Anwender des Verfahrens prozessbezogene Aspekte beleuchtet.

Aktueller Stand: Die großtechnische Implementierung von HTC-Prozessen ist bislang deutlich hinter den zuvor prognostizierten Hoffnungen und Erwartungen

Verfahren	Vorteil	Nachteil
Kompostierung	hochwertiger Dünger	langsamer Prozess, Methan-
		Emissionen an Atmosphäre,
		Energieinput durch Wenden des
		Substrats
Vergärung	Energieproduktion,	Schlecht geeignet für inhomoge-
	hochwertiger Dünger	nes Material, nicht geeignet für
	aus Gärresten	Laub, hohe Ansprüche der Ab-
		baubiologie an Nährstoffversor-
		gung, rund 50% der Ausgangsbio-
		masse bleiben als Gärrest energe-
		tisch ungenutzt
Verbrennung	Gesamte Ausgangs-	Energieintensive Vortrocknung
	biomasse energetisch	der Biomasse mit $>75\%$ Was-
	nutzbar	seranteil erforderlich, verbunden
		mit hohem Wärmeverlust durch
		Vortrocknung, Ansprüche an
		Verbrennungstechnik
HTC	hochwertiges	Belastung des HTC-
	Kohleersatz-Produkt,	Prozesswassers, externer Wärme-
	keine Vortrocknung der	energiebedarf
	Biomasse erforderlich,	
	keine Abbaubiologie,	
	Hygienisierung, einfa-	
	chere Entwässerung	

Tabelle 3.6: Vor- und Nachteile verschiedener (energetischer) Verwertungsverfahren für Grünabfälle [207].

zurückgeblieben. Die meist bereits in den Jahren 2009 - 2011 gebauten Pilotanlagen zur HTC laufen nach Angaben der Hersteller größtenteils stabil, Daten sind jedoch kaum zugänglich und immer wieder war von Problemen beim Betrieb zu hören. In Tabelle 3.7 ist zu erkennen, dass die Art der erstellten bzw. angebotenen HTC-Reaktoren sehr unterschiedlich ist. Neben diesem einen Parameter ("Art des Reaktors") sind jedoch nach den bisherigen Ausführungen und weiteren Erfahrungen aus den Arbeiten im Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" diverse weitere Parameter von Bedeutung, z.B. Peripherie-Geräte, Reaktionsbedingungen, Stabilität des Prozesses, Durchsatzmenge, Art der einsetzbaren Biomassen, Korrosionseigenschaften oder Wärmemanagement. Sie zeigen deutlich, dass eine umfassende Bewertung der Anlagen (zumindest derzeit) nur im konkreten Anwendungsfall möglich ist.

Eine wirtschaftliche Anwendung der HTC ist ohne weitere Forschung derzeit nur in Einzelfällen möglich. Das für eine großtechnische und marktfähige Implementierung größte Hindernis der HTC-Technologie ist das bislang zumeist unterschätzte Problem der neben der Kohle anfallenden Flüssigphase.
Tabelle 3.7: Ubersicht an Firmen mit verschiedenen Arten von HTC-Reaktoren. Alle Angaben stammen von den jeweiligen Homepages der Firmen (Abruf 25.05.2016), ergänzt durch Informationen aus [142, 169].

Firma	Art des Reaktors
Artec Biotechnologie GmbH	kontinuierlicher Rohrreaktor
AVA CO2 Schweiz AG	Multi-Batch
CarbonSolutions Deutschland GmbH	kontinuierlich, 2-stufig
Grenol GmbH	kontinuierlicher Rohrreaktor
Ingelia (Spanien)	senkrechter kontinuierlicher Rohrreaktor
KELAG / TFC Engineering AG	kontinuierlich, zwei verschachtelte Reaktoren
Loritus GmbH	kontinuierlich
Smart Carbon AG	Multi-Batch
Suncoal Industries GmbH	quasikontinuierlich
TerraNova Energy GmbH	kontinuierlicher Rührkessel

Das derzeit wichtigste Beispiel für eine großtechnische Implementation ist die Entwässerung von Klärschlamm mittels HTC, für die (abgesehen von der Problematik der Wasserphase) genügend Kenntnisse vorhanden sind (z.B. BMELgefördertes Projekt "Carbowert" oder [37]). Das wirtschaftliche Interesse generiert sich zum einen über die Entsorgungskosten, die für Klärschlamm gezahlt werden, und zum anderen über politischen Druck, da eine landwirtschaftliche Ausbringung nach Plänen der Bundesregierung zu Änderungen der Gesetzeslage zukünftig ggf. nicht mehr möglich sein wird und eine Phosphorgewinnung von immer größerem Interesse wird. Das in 3.9.2 genannte Demonstrationsprojekt mit einer HTC-Anlage auf einer Kläranlage in Oftringen (Schweiz) zeigt jedoch auch, dass einige Hürden zu überwinden sind, wie in dem Vortrag [167] zu erkennen ist. Eine industrielle Referenzanlage fehlt trotz einiger Ansätze.

Ausblick: Für die weitere Entwicklung der Technologie muss insbesondere die Aufbereitung der Flüssigphase systematisch anhand verschiedener Optionen untersucht werden, um die Kosten für eine Entsorgung deutlich zu senken oder sogar Energie oder Stoffe (z.B. 5-HMF) daraus zu gewinnen. Dies würde den Prozess aus wirtschaftlicher Sicht deutlich attraktiver machen. Für den Anlagenbau müssen anhand wissenschaftlicher Erkenntnisse, auch unter Hinzunahme von Daten aus Pilotanlagen, Optimierungen durchgeführt werden. Ein Scale-Up muss durch Erfahrungen mit Anlagen verschiedener Größen gestützt werden. Für diese Aspekte sind Modellierungen die Basis, die somit auch eine Schnittstelle zwischen Wissenschaft und Wirtschaftlichkeit sowie Anlagenbau sind.

Die Anwendung einer kontinuierlichen und wissenschaftlichen Pilotanlage zur Erreichung weiterer Kenntnisse des Prozesses, wie sie im Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" geplant und aufgebaut wurde, erscheint in diesem Kontext ein sehr wichtiger Aspekt. Die Anlage enthält die Option, an verschiedenen Stellen Proben zu nehmen, die aufgrund der stationären Zustände jeweils einer Prozessphase zugeordnet werden können. Dadurch ist eine Verknüpfung der Erkenntnisse aus Laborversuchen in Batch-Reaktoren (die zeitlich aufgelöst sind) und Experimenten in kontinuierlich betriebenen Anlagen (örtlich aufgelöst) möglich. Da kleine kontinuierlich betriebene Anlagen schwieriger zu realisieren sind, wurde in [76] eine semikontinuierliche Pilotanlage zum Scale-Up verwendet. Das zeigt ebenfalls, dass weitere Forschung zur Erlangung von Informationen für eine Skalierung angestrebt werden sollte.

Diverse weitere Optionen und Notwendigkeiten zur Prozessoptimierung bestehen, von denen hier beispielhaft einige angedeutet werden. Der Austrag der Produktsuspension kann bereits eine Vorentwässerung enthalten, die Nassoxidation könnte aufgrund der ähnlichen Prozessparameter direkt in das Konzept einer Anlage integriert werden. Mittels Mikrowellen könnte eine effiziente und schnelle Erhitzung von Wasser bzw. Flüssigphase geschehen (z.B. in [66]). Wird die Biomasse in eine heiße Flüssigphase fallen gelassen, werden die Effekte der Heizphase ebenfalls minimiert (falls gewünscht; wie z.B. in Laborversuchen in [153]). Forschung zur Korrosionsanfälligkeit von Stählen durch die Flüssigphase ist von großer Bedeutung. Es kann zudem immer wieder zu Verstopfungen kommen. Deswegen sollte in kontinuierlichen Anlagen unbedingt eine Fördereinrichtung verwendet werden, wie es auch in den Planungen und Umsetzungen des Aufbaus der Pilotanlage des Projektes "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" gemacht wurde.

- Ausblick für die HTC in Niedersachsen: Die soeben erwähnte, auf wissenschaftliche Zwecke ausgerichtete Pilotanlage muss Basis gezielter, anwendungsbezogener Untersuchungen werden, die durch Laborversuche, Modellierungen und später ggf. Simulationen unterstützt werden. Hierbei kann Niedersachsen als ein Fokus der Anwendungen beibehalten werden, denn in den Augen des Autors dieser Arbeit ist die HTC für kein Bundesland so interessant wie für Niedersachsen:
 - Landschaftspflegematerial fällt in Niedersachsen in sehr großen Mengen an und kann mittels der HTC bestens verwertet werden.
 - Auch andere Biomassen wie Gülle und Gärreste sind in Niedersachsen problematisch und können verwertet werden. Das Minimalziel ist es, den Transport durch die Verdichtung günstiger zu gestalten.
 - Die in diesen Stoffen enthaltenen Schadstoffe, insbesondere Medikamentenrückstände können durch den Prozess teilweise zerstört werden. Dies ist (in Niedersachsen) insbesondere wegen der Problematik um Antibiotikaresistenzen von Bedeutung.
 - Das geplante Verbot bzw. die Beschränkung der Ausbringung von Klärschlamm/Nährstoffen auf Äckern betrifft Niedersachsen aufgrund der stark vertretenen Landwirtschaft überproportional stark.
 - Mit seinen knapp acht Millionen Einwohnern ist auch das Aufkommen an Klärschlamm relativ hoch (ca. 200.000 t/a, s.o.), eine mögliche Phosphorrückgewinnung könnte weiteren Benefit liefern.
 - Niedersachsen weist deutschlandweit den höchsten Anteil an Mooren auf, ist an dem Schutz dieser Gebiete interessiert und auf die Entwicklung von Torfersatzstoffen angewiesen.

Zusammenfassung der Herausforderungen für den großtechnischen Betrieb:

- Ein wirtschaftlich profitabler Betrieb ist bislang nur in Einzelfällen möglich.
- Der kostenintensive Aspekt der Behandlung der Flüssigphase ist nicht ausreichend geklärt.
- Die Wahl des Reaktors (kontinuierlich/diskontinuierlich): bisher hat sich keine bestimmte Anlagentechnik als für alle Anwendungsfälle gleichermaßen geeignet durchgesetzt.
- Es bestehen wenige (öffentlich zugängliche) Daten zu Experimenten aus Pilotanlagen, die ein wissenschaftlich fundiertes Scale-Up ermöglichen würden.
- Es existieren nur wenige kontinuierliche Laborreaktoren, da entsprechende Prozessbedingungen im Labor kaum realisierbar sind.
- Es ist bei einer HTC-Anlage ein sehr gutes Wärmemanagement notwendig, Daten bzw. Modelle zur Thermodynamik fehlen dafür.
- Der Kenntnisstand zur HTC ist aufgrund der Komplexität des Reaktionsnetzwerkes begrenzt.
- Es sind anwendungsabhängige Optimierungen notwendig, die Möglichkeiten zur Modellierung/Simulation und dadurch zur gezielten Optimierung sind jedoch derzeit noch begrenzt.

3.11 Zusammenfassung des Standes der Forschung

Der Prozess der Hydrothermalen Carbonisierung erfolgt unter Wasser-Sättigungsdampfdruck in einem geschlossenen System bei Temperaturen zwischen 180 und 250 °C. Charakteristisch ist dabei, dass das organische Ausgangssubstrat vollständig von Wasser umgeben ist [56, 57, 106, 149, 187]. Wasser fungiert während des Prozesses als Lösungsmittel und Reaktionsmedium und fördert zudem den Stoff- und Wärmetransport [32, 57], wobei die sich ändernden physikalischen Eigenschaften unter HTC-Bedingungen (z.B. Dielektrizitätskonstante oder Ionen-Dissoziationsprodukt) die Reaktion begünstigen [98, 131]. Aus energetischen Gründen eignet sich das Verfahren daher insbesondere für nasse Biomassen. Das Ausgangssubstrat wird durch die HTC in ein torf- bzw. kohleähnliches Produkt umgewandelt, welches sich nach dem Prozess in Suspension befindet und z.B. durch einfache Filtration ohne größeren Aufwand getrennt werden kann.

Die wichtigsten Parameter des Prozesses sind die Art der eingesetzten Biomasse sowie die Reaktionsdauer und -temperatur. Weiterhin haben z.B. der pH-Wert, der Trockensubstanzgehalt und mögliche Additive einen Einfluss [56, 99]. Bei Temperaturen unter 180 °C finden nur in begrenztem Umfang Reaktionen statt, ab ca. 250 °C wird der Anteil der Gase im Produktspektrum unerwünscht hoch [57]. Innerhalb des Temperaturbereiches von 180-250 °C verbleiben in der Regel und in Abhängigkeit der genauen Reaktionsführung etwa 60-80 % des Kohlenstoffs im festen Produkt. Der restliche Kohlenstoff findet sich zu geringen Anteilen in der Gasphase und ansonsten in Form gelöster Verbindungen im Wasser wieder. Der erhaltene Feststoff unterscheidet sich nach der HTC maßgeblich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften von dem Ausgangssubstrat. Charakteristisch ist neben einer verbesserten Homogenität und einer verbesserten Entwässerbarkeit (aufgrund einer erhöhten Hydrophobie) [1, 32, 134] insbesondere die Abspaltung von Sauerstoff und (in geringerem Maße) Wasserstoff, wodurch das Produkt einen erhöhten Kohlenstoffgehalt und Brennwert aufweist [32, 56, 57, 93]. Daher wurde u.a. eine Carbonisierung von lignocellulären Biomassen [31, 75, 211], Klärschlämmen [45, 160], Gärresten [94, 119] oder organischen Abfällen aus industrieller Produktion (z. B. Palmölindustrie) [81, 125, 215] untersucht. Dennoch sind Details der bei der HTC ablaufenden chemischen Reaktionen nur im Ansatz verstanden [32]. Dies betrifft insbesondere die komplex zusammengesetzte Flüssigphase, die aufgrund des hohen CSB-Wertes aufbereitet werden muss und aus wirtschaftlicher Sicht der größte Kostenfaktor ist. Jedoch bestehen mit Verfahren wie der Nassoxidation oder zur Extraktion von 5-HMF Optionen der energetischen und stofflichen Nutzung der Flüssigphase. Für ausgewählte Modellbiomassen (z.B. Cellulose oder Glucose) konnten Zwischenprodukte (z.B. die Plattformchemikalie 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)) bestimmt und Reaktionspfade zum Teil beschrieben werden [32, 187]. Eine Übertragung der Erkenntnisse auf heterogene Ausgangsbiomassen erfolgte erst in relativ aktuellen Veröffentlichungen [190].

Auch erst in der jüngsten Literatur sind erste Zusammenhänge von Edukt, Prozessführung und -parameter, Aufbereitung und Produktqualität veröffentlicht worden (z.B. [104, 146, 179]). Viele weitere Fragen werden aufgeworfen und sind bisher nicht oder unzureichend untersucht, z.B. die Fragen nach der Korrosion der verwendeten Stähle der HTC-Anlagen und der Entstehung und dem Verbleib von Schadstoffen und Medikamentenrückständen. Auch die HTC anthropogener Polymere (z.B. Polyvinylchlorid (PVC) [135]) wird in aktueller Literatur erstmals aufgegriffen, z.B. um die Wirkung von Fremdstoffen zu untersuchen oder Recyclingverfahren zu entwickeln.

Ein weiteres Beispiel für lange Zeit fehlendes Wissens ist die weit verbreitete Annahme einer starken Exothermie des Prozesses (von bis zu $-5.8 \,\mathrm{MJ \cdot kg^{-1}}$ Biomasse [185]), die ab 2006 bis zur Veröffentlichung der ersten kalorimetrischen Messungen im Jahr 2011 [58, 59] Bestand hatte. Die Messungen zeigten, dass die Wärmeentwicklung deutlich geringer ist, als zuvor anhand einfachster Rechnungen erwartet wurde [58, 59]. Die experimentelle Untersuchung der Reaktionswärme ist nach wie vor unzureichend [32]. Insbesondere fehlen Studien, welche die Reaktionswärme in Relation zu den gebildeten Produkten betrachten oder die Reaktionswärme im Rahmen eines Modells voraussagen können [110, 146]. Trotz der Fortschritte im Verständnis des Reaktionsablaufes muss momentan noch jedes HTC-Ausgangssubstrat separat untersucht werden, um Rückschlüsse auf die Thermodynamik und die Kinetik der Carbonisierung ziehen zu können. Diese Informationen werden insbesondere für die Auslegung einer optimierten großtechnischen Anlage benötigt, für die weitere Herausforderungen wie ein gutes Wärmemanagement, die Notwendigkeit von Daten für ein Scale-Up und Optimierungen bestehen, um einen sicheren und wirtschaftlich profitablen Betrieb zu gewährleisten. Sollten Wege gefunden werden, mit der Problematik zur Flüssigphase im großtechnischen Maßstab umzugehen (z.B. durch Nassoxidation Energie gewinnen), steht der Weg für verschiedene Anwendungen offen. Die HTC von Klärschlamm ist bislang am vielversprechendsten, in Oftringen (Schweiz) ist ein entsprechendes Projekt im Gange. Bislang fehlt eine industrielle Referenzanlage jedoch.

Insgesamt wird deutlich, dass Prozessmodellierungen mittel- bis langfristig für die ge-

zielte Weiterentwicklung und Optimierung des Verfahrens sowie den Ubergang auf den industriellen Maßstab von besonderer Bedeutung sind.

In der weiteren Arbeit werden Ergebnisse zur HTC einer einzelnen Art von Biomasse – dem Landschaftspflegematerial – zusammengetragen, um das Prozessverständnis zu erhöhen und Modellansätze zu liefern. Dazu werden im folgenden Kapitel neben der Darstellung der bei der Datenerstellung verwendeten Materialien und Methoden insbesondere drei (in Abschnitt 4.6 vorgestellte) Ansätze getestet, um den Prozess bzw. Teile davon zu modellieren und/oder vereinfacht darzustellen, ohne wichtige Informationen zu verlieren. Dabei geht es um Fragen nach dem zeitlichen Ablauf der Reaktionen, dem Vergleich des Einflusses von Temperatur und Zeit auf den Prozess, der Abschätzung der Exothermie und darum, ob bzw. wie der Parameter "Druck" zur Beschreibung oder Überwachung des Prozesses genutzt werden kann. Diese Ansätze werden im Kontext der Auswertung systematischer Versuchsreihen zur Bestimmung des Einflusses einzelner Parameter verwendet. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5 dargestellt.

Kapitel 4

Material und Methoden

In diesem Kapitel werden die für die in Kapitel 5 durchgeführte Datenauswertung verwendeten Materialien und Methoden beschrieben. Der wichtigste Abschnitt beschreibt die im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Methoden.

Basis der Datenauswertung sind:

- Verschiedene Ergebnisse aus dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen", in dem die HTC exemplarisch anhand einer ausgewählten Biomasse (Landschaftspflegematerial) entlang der Prozesskette untersucht wurde, um das Verfahren im Gesamtzusammenhang darzustellen.
- Neben diesen Projektergebnissen wurden vom Projektpartner Hochschule Osnabrück diverse nur teilweise ausgewertete sowie weitere unausgewertete Daten von Experimenten mit Landschaftspflegematerial zur Verfügung gestellt, die einen sehr ergiebigen Datensatz darstellen.
- Eine umfangreiche Literaturrecherche, die eine Literaturdatenbank mit Daten aus mehr als 200 wissenschaftlichen Veröffentlichungen (bis Ende 2014) hervorgebracht hat. Diese Daten können zur Auswertung und zum Vergleich mit den Daten und Ergebnissen der HTC von Landschaftspflegematerial in Bezug gesetzt werden.

Die wichtigsten Aspekte der Daten aus Osnabrück werden zielgerichtet dargestellt.¹ Nach einer Charakterisierung des verwendeten Landschaftspflegematerials folgt eine kurze Übersicht der aus den Daten herausgearbeiteten Versuchsreihen zu einzelnen Parametern. Im Anschluss wird das van-Krevelen-Diagramm als wichtiges Werkzeug zur Veranschaulichung von Carbonisierungen erläutert. Darauf aufbauend wird im Rahmen der neu entwickelten Methoden eine vektorbasierte Auswertung im van-Krevelen-Diagramm eingeführt. Mit dem Time Temperature Index und dem Restdruck nach der Reaktion werden im Folgenden zwei weitere Analysetools entwickelt. Zuletzt wird in diesem Kapitel auf die erstellte Literaturdatenbank eingegangen.

 $^{^1{\}rm Für}$ die Angabe von Material und Methoden aus Osnabrück wird auf den ausführlichen Anhang A und die Arbeit [144] verwiesen.

4.1 Analysemethoden und weitere Informationen

Alle Analysen bis auf die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden im Rahmen des Projektes von Projektpartnern durchgeführt. Sie werden daher gesammelt im Anhang A beschrieben. Hier wird nur die Mikroskopie dargestellt.

Rasterelektronenmikroskopie: Die Rasterelektronenmikroskop-(REM-)Aufnahmen wurden mit einem Gerät der Firma Hitachi (S-3200N) aufgenommen. An diesem REM sind Aufnahmen bei einer Vergrößerung mit einem Faktor von bis zu 100.000 möglich. Die Proben werden bei einer Messung für eine bessere Leitfähigkeit mit Gold besputtert und dann auf graphithaltige Aufkleber auf den Probetellern aufgebracht, auf denen die Probe fein verteilt wird. Die REM-Aufnahmen wurden z.T. im Rahmen der Veröffentlichungen [122, 157] von Partnern (M. Röhrdanz, J. Ohlert, beide Universität Oldenburg) durchgeführt.

4.2 Das verwendete Landschaftspflegematerial



Abbildung 4.1: Fotos (links) und REM-Aufnahmen (Mitte und rechts) vom verwendeten Landschaftspflegematerial. Links: Vorzerkleinertes (oben) und auf 0,2 mm zerkleinertes (unten) Material. Mitte: 60-fache Vergrößerung als Übersicht einer Biomasseprobe (oben) und 500-fache Vergrößerung mit Teilen des sternförmigen Lüftungsgewebes (Sternparenchym). Rechts: 1000-fache Vergrößerung ausgewählter Stellen der Probe. Die REM-Bilder entstanden im Rahmen der Publikation [157]. Quelle der Fotos: Michael Röhrdanz.

Im Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" wurde bei allen Projektpartnern das gleiche Landschaftspflegematerial verwendet, um eine maximale Vergleichbarkeit zu erhalten. Es besteht zu ca. 70 % aus Binsen (insbesondere Flatterbinsen, "Juncus Effusus"), 15 % Süßgräsern, 10-15 % Sauergräsern und < 5 % Kräutern [157]. Es ist daher als inhomogenes Substrat zu sehen und wurde im Rahmen des

Projektes durch eine Zerkleinerung auf 0,2 mm weitestgehend homogenisiert und für eine zeitlich gleichbleibende Qualität u.a. getrocknet und dunkel gelagert. Es stammt von einer extensiv bewirtschafteten Grünlandfläche im Nordosten des Stadtgebietes Oldenburgs.

Aufgrund der starken Zerkleinerung staubte das Material stark. In Abbildung 4.1 (links) ist die Biomasse vorzerkleinert und gebrauchsfertig abgebildet. Die dargestellten REM-Aufnahmen zeigen die teilweise Zerstörung der Biomasse durch die Vorbehandlung. Auch Teile des Durchlüftungsgewebes (vgl. Abb. 2.6) sind zu erkennen, sie weisen ebenso auf die Zerstörung durch die mechanische Zerkleinerung und Homogenisierung hin.

In der Tab. 4.1 sind Elementaranalyse, TS-Gehalt und Brennwert (analysiert und berechnet) inklusive Standardabweichung angegeben. In Tab. 4.2 sind diese Daten durch die Analyse auf Biopolymere und die Angabe des Ernteortes ergänzt und werden mit drei weiteren Biomassen verglichen. Alle diese Daten stammen aus den im Rahmen des Projektes "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" durchgeführten Dissertationen [82] und [144].

Tabelle 4.1: Elementaranalyse von dem verwendeten Landschaftspflegematerial mit zusätzlicher Angabe des Trockensubstanz-Gehaltes TS, des organischen Anteils an der Trockensubstanz (oTS), und des gemessenen (H_S) und berechneten Brennwertes ($H_{S,\text{ber.}}$) der Biomasse.

Parameter	С	Ν	Н	0	TS	oTS	H_S	$H_{S,\text{ber.}}$
Einheit	%	%	%	%	%	%	$MJ\cdot kg^{-1}$	$MJ\cdot kg^{-1}$
Mittelwert	47,6	$1,\!8$	6,5	40,6	95,0	96,5	19,1	20,0
Standardabw.	$0,\!4$	$0,\!0$	0,2	$0,\!3$	$1,\!0$	0,1	$0,\!3$	$0,\!2$

4.3 Verwendete Reaktoren

Für die Carbonisierungen wurden zwei Reaktoren verwendet, die in Abb. 4.2 dargestellt sind und im Folgenden kurz beschrieben werden. Für nähere Informationen siehe [144].

Batch-Reaktor der Firma Parr: ²Verwendet wurde ein 11 Labordruckreaktor der Firma Parr Instrument (Serie 4520). Der etwa 1000 ml fassende Reaktorzylinder ist das zentrale Bauteil des Reaktors. In diesen Edelstahl-Zylinder (Werkstoff: 1.4401) wurde ein Reaktionsgefäß (Liner) eingesetzt. Der Liner besteht aus einem vergleichbaren Edelstahl (Werkstoff: 1.4301) und kann passgenau in den Reaktorzylinder eingesetzt werden. Auf diese Weise ist die Massenbestimmung sowohl der Edukt- als auch der Produktsuspension gewährleistet. Gleichzeitig werden die Versuchsvorbereitung und -nachbereitung (Reinigung des Reaktionsbehälters) von dem eigentlichen Betrieb des Reaktors entkoppelt. Vom Reaktorkopf ragen ein Thermoelement, ein Impellerrührer und eine auf ein Element gekürzte Kühlschlange (engl.: single-loop) in das Reaktionsgemisch. Über die zentrale Mess- und

²Folgender Text stammt, leicht angepasst und gekürzt, aus [144].

Tabelle 4.2: Zusammensetzungen der verwendeten Ausgangsbiomassen Landschaftspflegematerial (LPM), Rotbuchenlaub (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE) [144]. Werte ich Klammern: Zweite Messung durch anderes Analyselabor. ^{*a*} Wert aus Differenzrechnung zu 100%.

Biomasse	Landschaftspfl.	Rotbuchenlaub	Rübenblatt	Schilf				
Kürzel	LPM	EB	BL	RE				
Zusammensetzung (Massenanteile)								
С	47,6	49,3	45,4	47,5				
Н	$6,\!5$	$5,\!8$	6	6,4				
Ν	$1,\!8$	$0,\!6$	4,6	0,4				
0	$40,\!6$	$34,\!3$	20	42,6				
Asche	$3,\!5$	$10,0^{a}$	24,0a	$_{3,1}$				
Cellulose	29,3(32,5)	14,0	10,9	20,3				
Hemicellulosen	20,7(17,1)	10,8	8,0	18,8				
Lignin	$35,0^a$ (23,0)	62,1	31,3	56,0				
Protein	11,0	3,1	25,8	$1,\!8$				
geographische Koordinaten / Dezimalgrad, gemäß WGS84								
Längengrad	E8.2997	E8.1645	E10.5156	E8.1681				
Breitengrad	N53.1878	N53.1521	N52.1473	N53.1479				

Regeleinheit des Reaktors, welche an einen Computer angeschlossen ist, können die Reaktionstemperatur und -zeiten programmiert werden. Gleichzeitig können die momentanen Betriebsparameter des Reaktors (Innentemperatur des Reaktors, Temperatur des Heizmantels, Druck, Zeit und Rührergeschwindigkeit) durch die von der Firma Parr vertriebene Software "Communication Utility" (ParrCom) aufgezeichnet werden.

Batch-Reaktor der Firma Berghof: Hochdruck-Laborreaktor BR-300 mit einem Volumen von 300 ml, genutzt unter Verwendung von PTFE-Linern. Der Berghof-Reaktor steht auf einer Heizplatte, um die Heizplatte befindet sich ein Isolier-Gefäß. Der Reaktor hat keinen Rührer und keine Kühlschlange. Anschlüsse: U.a. Gasauslassventil, Manometer, digitaler Drucksensor. Zwei Temperaturfühler.

Für die durchgeführten Versuche zum Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen Reaktoren werden die wichtigsten Unterschiede zusammenfassend aufgelistet:

- Fehlende Einbauten beim Berghof-Reaktor (Kühlschlange, Rührer).
- PTFE-Liner (Berghof) statt Metall-Liner (Parr).
- Größe des Reaktors. Bei Versuchen mit dem Parr-Reaktor kann etwa dreimal so viel Biomasse verwendet werden wie im Berghof-Reaktor.



Abbildung 4.2: Bilder der beiden verwendeten Reaktoren, jeweils links der Parr-Reaktor, rechts der Berghof-Reaktor. Links: Reaktoren im Heizmantel (rundes dunkles Gehäuse bzw. weißer Kasten). Rechts: Parr-Reaktor bei entferntem Heizmantel, Berghof-Reaktor geöffnet (siehe Reaktor-Deckel oben rechts).

4.4 Versuchsreihen für eine systematische Auswertung

In dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" wurden vom Projektpartner der Hochschule Osnabrück mehrere hundert Carbonisierungen durchgeführt, die in dieser Arbeit als Basis dienen und ausgewertet werden sollen.

Die standardisierte Durchführung dieser Experimente ist im Anhang A.3 für den Parr-Reaktor näher beschrieben und wurde weitestgehend unter gleichen Bedingungen im Berghof-Reaktor angewendet. Allerdings sind prinzipielle Unterschiede zu beachten, wie zuvor gezeigt. Insbesondere sind alle Effekte von Rührer und Kühlschlange nur beim Parr-Reaktor zu beachten, da nur dieser diese Elemente besitzt. Dies führt z.B. dazu, dass die Masseverluste durch an diesen Einbauten klebende Kohlereste beim Berghof-Reaktor nicht auftreten.

Die Daten dieser Experimente sind in mehrere Datenbanken (insbesondere eine für Versuche mit dem Reaktor der Firma Parr, eine für Versuche mit dem Reaktor der Firma Berghof) eingepflegt und im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Statistiksoftware "R" ausgewertet worden.

In der Übersicht in Tab. 4.3 sind die Parameter aufgelistet, die in den Versuchen in den dort ebenfalls angegebenen Bereichen variiert wurden. Die zugehörigen Versuchsreihen werden nach der Übersicht genauer dargestellt. Dies dient neben der Darstellung der Datengrundlage für die Auswertungen auch dazu, diese umfangreiche Datengrundlage für weitere Auswertungen darzustellen und anzubieten. Für ein schnelleres Einarbeiten werden auch die in den Datenbanken verwendeten Bezeichnungen der Versuche genannt. "BMW" bezeichnet Versuchsreihen unter der Verwendung von Biomasse mit Wasser; Bezeichnungen, die mit "Z" anfangen, sind Versuchsreihen die unter Hinzugabe von Zitronensäure durchgeführt wurden. Ist diesen beiden Kürzeln ein zusätzliches "B" angefügt, so sind die Versuche nicht im standardmäßig verwendeten Parr-Reaktor, sondern im Berghof-Reaktor durchgeführt worden. Weitere Kürzel sind in den entsprechenden Abschnitten bzw. Tabellen angegeben.

Übersicht: Die Daten beruhen auf verschiedenen Versuchsreihen, die in Tab. 4.3 zusammengefasst werden. Aufgelistet sind zehn Parameter, die in dem genannten Bereich (Min./Max.) variiert wurden, während die anderen Parameter jeweils auf die in der Tabelle ebenfalls aufgeführten Standardbedingungen eingestellt wurden, sofern nicht anders beschrieben.

Neben diesen Parametern wurden Versuchsreihen unter Zugabe von Fremdstoffen, mit unterschiedlichen Mengen an Spülwasser und mit einer zweiten Entwässerungsmethode durchgeführt (Hydraulikpresse statt Filtration unter Verwendung einer Vakuumpumpe). Da sie nicht verwendet wurden, werden sie in dieser Arbeit nicht dargestellt. Auch wurden einzelne Versuche mit Gärresten durchgeführt. Diese weiteren Versuche wurden nicht explizit ausgewertet, werden bei Vergleichen zu Versuchsreihen jedoch teilweise mit dargestellt, vgl. z.B. in Abb. 5.2 als "Messwerte" oder in Abb. 5.6 als "LPM-Daten".

Tabelle 4.3: Darstellung der Versuchsreihen mit Minimal-, Maximal- und Standardwert der Einstellungen der Parameter. Genauere Darstellungen der umfangreichen Versuchsreihen folgen in den nächsten Tabellen, u.a. da für die einzelnen Parameter teilweise mehrere Versuchsreihen bestehen, die in dieser Zusammenfassung nicht dargestellt werden können. *Ein negativer Wert der Dauer bezeichnet einen Abbruch des Versuches während der (meist 90-minütigen) Aufheizphase. **Es wurden die beiden zuvor beschriebenen Batch-Reaktoren von den Firmen Parr und Berghof verwendet. VR: Versuchsreihe

Parameter		Einheit	Min.	Max.	Standard	Werte in VR
Solltemperatur	T_S	°C	80	240	200	12 Werte
Dauer	t_d	min	-90*	1440	300	17 Werte
TS-Gehalt	TS	%	1,5	95	12,4	16 Werte
Rührer	u	rpm	0	155	155	ein/aus
Heizrate	h	$K \cdot min^{-1}$	1	4	2	6 Werte
Art Zusatzstoff	Kat	-	-	-	ohne	8 Stoffe
Konzentration Zus.	c	$g \cdot l^{-1}$	0	45	0	4 Werte
Konz. Wasserrückf.	c_w	%	0	100	0	3 Werte
Anzahl Rückf.	n_r	-	1	18	-	1/5/18
Art Reaktors	-	-	-	-	Parr**	versch. Versuche

Versuchsreihe zum Einfluss von Rühren: Insbesondere da der Berghof-Reaktor im Gegensatz zum Parr-Reaktor keine Rühreinheit aufweist, aber ein Vergleich der beiden Reaktoren durchgeführt werden soll, ist auch der Einfluss des Rührens zu untersuchen. Dafür wurden fünf Versuche (eine Zeitreihe) im Parr-Reaktor durchgeführt, bei denen der Rührer ausgeschaltet wurde.

Tabelle 4.4: Ubersicht zu zwei Versuchsreihen unter Variation der Prozessdauer t_d , die sich nur durch die Einstellungen vom Rührer unterscheiden: Ohne (0 rpm) und mit (155 rpm) Rühren, rpm: Umdrehungen pro Minute (rounds per minute).

t_d / \min	rpm=155	rpm=0
15	BMW73	BMW58
60	BMW60	BMW62
300	BMW63	BMW64
720	BMW59	BMW56
1440	BMW71	BMW72

Versuchsreihe bei variierendem Trockensubstanzgehalt: In Tabelle 4.5 sind alle Experimente dargestellt, die für die Auswertung zum TS-Gehalt verwendet wurden. Es existieren fünf Versuchsreihen mit unterschiedlichen Werten zur Dauer t_d der Reaktion. Zwei der Versuchsreihen weisen 16 verschiedene TS-Gehalte auf, die anderen drei Reihen acht TS-Gehalte.

Tabelle 4.5: Daten zu der Versuchsreihe mit variierenden Trockensubstanzgehalten TS. *TS-Gehalt hier nur 11,3 %.

TS	$t_d = 15 \min$	$t_d = 60 \min$	$t_d = 300 \min$	$t_d = 720 \min$	$t_d = 1440 \text{ min}$
0	BMW36	-	BMW35	-	-
1,5-1,6	BMW32	BMW46	BMW34	BMW45	BMW44
3,0	BMW30	-	BMW33	-	-
4,4	BMW25	-	BMW26	-	-
5,3-5,7	BMW29	-	BMW31	-	-
7,0-7,1	BMW27	BMW52	BMW28	BMW47	BMW48
8,3-8,6	BMW3, BMW41	BMW42	BMW1	BMW43	BMW39
9,5-9,6	BMW53	BMW55	BMW61	BMW54	BMW65
10,7-11,1	BMW2	BMW38	BMW4	BMW40	BMW37
11,8-11,9	BMW67	BMW70	BMW68	BMW66	BMW69*
12,3-12,5	BMW73	BMW60	BMW63	BMW59	BMW71
15,2-15,8	BMW5	BMW50	BMW18	BMW51	BMW49
26,2	BMW14	-	BMW20	-	-
37,3-37,4	BMW17	-	BMW22	-	-
$56,\!6$	BMW19	-	BMW23	-	-
75,1	BMW21	-	BMW24	-	-
95,0	BMW15	-	BMW16	-	-

Temperatur-Reihe Berghof: Im Berghof-Reaktor wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der der Prozess der HTC bei verschiedenen Temperaturen für 300 min gehalten wurde. Aufgrund der Spezifikationen des Berghof-Reaktors ist die höchste verwendete Temperatur 230 °C, während beim Parr-Reaktor maximal 240 °C verwendet wurden.

Tabelle 4.6: Daten zu der Versuchsreihe bei verschiedenen Solltemperaturen T_S im Berghof-Reaktor, Dauer jeweils $t_d = 300$ min.

Bezeichnung	$h / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_S/^{\circ}C$
B80	0,7	80
B100	0,9	100
B120	1,1	120
B140	$1,\!3$	140
B160-2	$1,\!6$	160
B170	1,7	170
ZB5	$1,\!8$	180
B190	$1,\!9$	190
ZB1	2,0	200
B210	2,1	210
ZB9	2,2	220
B230	2,3	230

Versuchsreihe bei variierender Dauer: Es wurde eine Versuchsreihe unter Variation der Reaktionsdauer durchgeführt, die sieben Versuche bis zum Erreichen der Solltemperatur von 200 °C ($t_d < 0$) und zehn Versuche mit einer Dauer $t_d > 0$ beinhaltet. Die meisten Versuche wurden zusätzlich unter Verwendung einer zweiten Entwässerungsmethode der Produktsuspension wiederholt. Dafür wurde die Suspension statt mit einer Vakuumpumpe (Standardbedingungen) mit einer Presse entwässert. Die Daten zu der zweiten Entwässerungsmethode wurden bislang nicht weiter ausgewertet.

Tabelle 4.7: Daten zu der Versuchsreihe unter Variation der Dauer der Reaktion. Die negativen Zeitwerte bezeichnen Werte vor dem Erreichen der Solltemperatur $T_S = 200^{\circ}$ C, die mit einer Heizrate von 2K·min⁻¹ erreicht werden und denen somit eine Temperatur T_A zugeordnet werden kann, die die Temperatur zum Zeitpunkt des Abbruchs darstellt. *Verbesserte Bilanz: Am Rührer und an der Kühlschlange klebende Reste wurden gewogen und in die Bilanz einbezogen (mit einer Masse im Bereich von 2,85 g bis 5,5 g). **Zusätzlich die dazugehörigen Reproduzierbarkeitsversuche, siehe Tabelle 5.1.

Vakuumpumpe	Presse	t_d / \min	$T_A/^{\circ}\mathrm{C}$
BMW92	BMW113	-90	$T_{\rm Labor}$
BMW87	BMW117	-50	100
BMW91	-	-40	120
BMW90	-	-30	140
BMW89	BMW116	-20	160
BMW88	BMW115	-10	180
BMW81*	BMW102	0	200
BMW73**	BMW104	15	-
BMW83*	BMW106	45	-
BMW60	BMW109	60	-
BMW85*	BMW110	120	-
BMW86*	BMW111	150	-
BMW84*	BMW108	180	-
BMW82*	BMW107	240	-
BMW63**	BMW105	300	-
BMW59	BMW103	720	-
BMW71	-	1440	-

Versuchsreihe bei variierender Heizrate: Um den Einfluss der Heizrate zu untersuchen, wurden Versuche bei verschiedenen Solltemperaturen T_S durchgeführt. Für jede Solltemperatur wurde die Heizrate so eingestellt, dass die Aufheizphase 90 min dauert. Einige der Versuche wurden bei Temperaturen $T_A < T_S$ abgebrochen, auch bei Labortemperatur T_{Labor} wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem nur für einige Minuten gerührt wurde. Zudem wurden für $T_S = 200 \,^{\circ}\text{C}$ weitere Versuche mit den Heizraten 1 K·min⁻¹ und 4 K·min⁻¹ durchgeführt, so dass sich die Dauer der Aufheizphase verändert hat.

Bezeichnung	$h / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_S/^{\circ}C$	$T_A/^{\circ}\mathrm{C}$
Z75	1,7	180	160
Z65	1,7	180	180
BMW92	2	200	$T_{\rm Labor}$
BMW87	2	200	100
BMW91	2	200	120
BMW90	2	200	140
BMW89	2	200	160
BMW88	2	200	180
BMW81	2	200	200
Z77	2,2	220	160
Z71	2,2	220	180
Z67	2,2	220	200
Z63	2,2	220	220
Z78	2,4	240	160
Z72	$2,\!4$	240	180
Z69	2,4	240	200
Z64	2,4	240	240
Z76	1	200	160
Z73 (+Z70)	1	200	180
Z66	1	200	200
Z79	4	200	160
Z74	4	200	180
Z68	4	200	200

 Tabelle 4.8:
 Versuchsdaten bei verschiedenen Heizraten.

Versuchsreihen zur Prozesswasser-Rückführung: Die Prozesswasserrückführung wurde anhand von zwei Versuchsreihen untersucht (Versuchsbezeichnung WR + Nummer), die jeweils 25% des zum Prozess hinzugegebenen Wassers durch Flüssigphase aus definierten vorigen Experimenten (WR0, WR19) verwenden. Die Versuchsreihen unterscheiden sich in der Anzahl der Wiederholungen (18 bzw. 5 mal). Zudem wurden drei Versuche durchgeführt (WR31-33), bei denen 100% des Wassers durch Flüssigphase ersetzt wurde. Dafür wurden definierte Versuche ohne Rückführung wiederholt (WR25-30) bis genügend Flüssigphase zur Verfügung stand. Die Flüssigphasen der drei Versuche mit 100% Rückführung wurden für einen Versuch verwendet, bei dem die Flüssigphase ein zweites Mal bei 100% Rückführung carbonisiert wurde.

Tabelle 4.9: Ubersicht zu den Versuchen zur Prozesswasser-Rückführung (WR), bei denen statt VE-Wasser (vollentsalztes Wasser) Prozesswasser aus vorherigen Versuchen verwendet wurde.

Bezeichnung	VE-Wasser / %	Prozesswasser / %	Quelle Prozesswasser
WR0, WR19	100	0	-
WR1, WR20	75	25	WR0 bzw. WR19
WR2, WR21	75	25	WR1 bzw. WR20
WR3, WR22	75	25	WR2 bzw. WR21
WR4, WR23	75	25	WR3 bzw. WR22
WR5, WR24	75	25	WR4 bzw. WR23
WR6	75	25	WR5
WR7	75	25	WR6
WR8	75	25	WR7
WR17	75	25	WR16
WR18	75	25	WR17
WR25 - WR30	100	0	-
WR35 - WR37	100	0	-
WR31-WR33	0	100	WR25-WR30
WR34	0	100	WR31-WR33

Versuchsreihe bei verschiedenen Zusätzen: Neben dem Zusatz Zitronensäure wurden weitere potentielle Zusatzstoffe eingesetzt. Je Stoff wurden drei Experimente mit verschiedenen Werten für die Dauer t_d durchgeführt. Bei Zitronensäure kann auf die bereits dargestellte, breitere Datenbasis zurückgegriffen werden, so dass auch der Einfluss der Konzentration des Zusatzstoffes exemplarisch untersucht werden kann.

Tabelle 4.10: Daten zu den Versuchsreihen (Bezeichnung: Kat + Nummer) unter Einsatz unterschiedlicher Zusätze mit den Konzentrationen c bei jeweils drei verschiedenen Werten für die Prozessdauer t_d .

Zusatzstoff	$c / g \cdot l^{-1}$	pH-Wert	$t_d = 15 \min$	$t_d = 60 \min$	$t_d = 300 \min$
Zitronensäure	s. Tab. 4.11	s. Tab. 4.11	Z1,Z3,Z4	Z6,Z8,Z10	Z2, Z5, Z7
Essigsäure	4,83	4,22-4,24	Kat1	Kat2	Kat3
NaOH	3,10	$10,\!33\text{-}10,\!44$	Kat4	Kat6	Kat5
Oxalsäure	16,26	$2,\!00\text{-}2,\!04$	Kat8	Kat9	Kat7
Milchsäure	$7,\!68\text{-}7,\!69$	$3,\!68\text{-}3,\!72$	Kat11	Kat13	Kat10
КОН	4,30 - 4,36	10,02 - 10,06	Kat14	Kat16	Kat15
Ameisensäure	$3,\!63\text{-}3,\!65$	$3,\!69\text{-}3,\!75$	Kat17	Kat18	Kat21
Methylsulfonsäure	8,74-8,77	2,74-2,85	Kat19	Kat20	Kat23
Leitungswasser	0	5,7	Kat22	Kat24	Kat25
Ohne	0	$5,\!50\!-\!5,\!60$	BMW73	BMW60	BMW63

Versuche mit Zitronensäure: Es wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, um den Einfluss von Zitronensäure zu bestimmen. Dafür wurde die Konzentration des Stoffes bei verschiedener Reaktionsdauer und -temperatur variiert, so dass mehrere Versuchsreihen entstehen.

Tabelle 4.11: Versuche mit Zitronensäure bei verschiedenen Solltemperaturen T_S , Konzentrationen c an Zusatzstoff (hier: Zitronensäure) und den dargestellten Reaktionsdauern t_d in Minuten. Über die Versuchsbezeichnungen (z.B. BMW + Zahl) lassen sich die Versuche innerhalb der Datenbank zuordnen. *Verbesserte Bilanz: Am Rührer und an der Kühlschlange klebende Reste wurden gewogen und in die Bilanz einbezogen (mit einer Masse im Bereich von 2,85 g bis 5,5 g). **pH-Wert bei Z32 leicht erhöht ***gleiche Reaktionsbedingungen bei Z53, jedoch weichen die Ergebnisse dieser beiden Versuche stark voneinander ab. Anhand der Ergebnisse wurde Z53 als Fehlversuch eingeordnet.

$T_S/^{\circ}C$	$c / g \cdot l^{-1}$	$0 \min$	$15 \min$	60 min	300 min	720 min
180	0	Z65	Z11	Z12	Z22	Z19
180	1,5	-	Z14	Z15	Z25	Z26
180	6,5	-	Z17	Z18	Z23	Z24
180	15	-	Z20	Z21	Z27	Z28
200	0	BMW81*	BMW73	BMW60	BMW63	BMW59
200	$1,\!5$	-	Z1	Z6	Z2	Z9
200	6,5	-	Z3	Z8	Z5	Z13
200	15	-	Z4	Z10	Z7	Z16
220	0	Z63	Z29	Z33	Z36	Z32**+Z30
220	$1,\!5$	-	Z31	Z35	Z43	Z34
220	6,5	-	Z37	Z38	Z44	Z39
220	15	-	Z40	Z42	Z45	Z41
240	0	Z64	Z47	Z49	Z50	Z46
240	$1,\!5$	-	Z51	Z55***	Z52	Z48
240	6,5	-	Z57	Z58	Z56	Z54
240	15	-	Z60	Z61	Z62	Z59

Vergleich von zwei verschiedenen Batch-Reaktoren: Einige der zuvor genannten Versuche mit Zitronensäure (im Parr-Reaktor) wurden im Berghof-Reaktor wiederholt, um den Einfluss des Reaktors zu untersuchen.

Tabelle 4.12: Darstellung der Daten zum Vergleich von Berghof- und Parr-Reaktor: Versuche mit verschiedenen Konzentrationen c an Zitronensäure bei verschiedenen Solltemperaturen $T_S = (180; 200; 220; 240) \,^{\circ}$ C und Heizraten $h = (1,7; 2,0; 2,2; 2,4) \,\mathrm{K \cdot min^{-1}}$.

Temperatur	Heizrate	Konzentration	Bezeichnung	
$T_S/^{\circ}C$	$h / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$c / g \cdot l^{-1}$	Berghof	Parr
180	1,8	0	ZB5	Z22
180	1,8	1,5	ZB16	Z25
180	1,8	4,5	ZB6	-
180	1,8	6,5	ZB17	Z23
180	1,8	15	ZB18	Z27
180	1,8	19,4	ZB7	-
180	1,8	45	ZB8	-
200	2	0	ZB1	BMW63
200	2	1,5	ZB13	Z2
200	2	4,5	ZB2	-
200	2	6,5	ZB14	Z5
200	2	15	ZB15	Z7
200	2	19,4	ZB3	-
200	2	45	ZB4	-
220	2,2	0	ZB9	Z36
220	2,2	1,5	ZB19	Z43
220	2,2	4,5	ZB10	-
220	2,2	6,5	ZB20	Z44
220	2,2	15	ZB21	Z45
220	2,2	19,4	ZB11	-
220	2,2	45	ZB12	-

4.5 Van-Krevelen-Diagramm als Konzept zur Darstellung von Carbonisierungen



Abbildung 4.3: Van-Krevelen-Diagramm mit Daten von HTC-Versuchen mit verschiedenen Kategorien an Biomasse inklusive der Reaktionspfade bei einer Abspaltung von Wasser, CO_2 bzw. einer Methylgruppe. Aus [149], abgeändert.

Die Darstellung einer Carbonisierung oder Inkohlung mittels eines van-Krevelen-Diagramms wird als das nützlichste Konzept beschrieben, das in der Forschung zur Inkohlung entwickelt wurde [32]. In einem solchen Diagramm wird das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff über dem Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff von Biomasse und Kohlen dargestellt. Biomassen mit ihrem hohen Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt sind daher einer Region in der oberen, rechten Ecke des Diagramms zuzuordnen, während mit der Zeit und Temperatur der Carbonisierung (wie bereits für die Inkohlung beschrieben) beide Verhältnisse geringer werden und sich die Datenpunkte der Produkte somit immer weiter in die linke untere Ecke des Diagramms verschieben. Dies ist in Abbildung 4.3 an einem Beispiel aus einer wissenschaftlichen Veröffentlichung zur HTC von Biomassen aus verschiedenen Kategorien dargestellt. Da diese Verschiebungen bei der HTC weitestgehend gleichförmig verlaufen, werden die für Biomasse und Produkt eingezeichneten Punkte oft mit einer graden Linie miteinander verbunden. So wird in [32] beispielsweise gezeigt, dass die Produkte von drei Versuchen bei steigender Temperatur (200 °C, 230 °C und 260 °C) im Diagramm in einer Linie liegen. Auch andere Parameter haben Einfluss auf die O/C- und H/C-Verhältnisse, so dass mittels dieser Darstellung der Einfluss aller Parameter einer Carbonisierung in Abhängigkeit aller Einflussparameter anschaulich dargestellt wird.

Oft werden zusätzlich Dehydratisierungs- und Decarboxylierungslinien eingezeichnet,

wodurch zu erkennen ist, dass bei der HTC vornehmlich der Pfad der Dehydratisierung gegangen wird [17, 110, 190]. Dies deckt sich mit dem Stand des Wissens zu den Reaktionsmechanismen. Das Produkt aus Carbonisierungen mittels HTC liegt meist in dem Bereich des Diagramms, in dem üblicherweise auch Braunkohle liegt. Aus der Forschung zur Pyrolyse ist eine Klassifizierung bekannt, die Biokohle mit den Grenzwerten H/C-Verhältnis < 0,6 und O/C- Verhältnis < 0,4 definiert und somit von Stoffen wie Biomasse, Lignin und anderen organischen/kohlenstoffhaltigen Verbindungen abgrenzt. Auch gemäß dieser Definition liegt HTC-Kohle meist im Bereich von Braunkohle bzw. Lignin [62].

4.6 Entwickelte Methoden und Analysetools

Um den Prozess besser zu verstehen, Produktqualitäten und -quantitäten besser vorhersagen zu können oder die Steuerung/Überwachung des Prozesses zu vereinfachen, sollen verschiedene im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methoden getestet werden, die im Folgenden zunächst vorgestellt werden. Als erstes wird das Konzept des van-Krevelen-Diagramms durch die Anwendung von Carbonisierungsvektoren erweitert. Es folgt die Beschreibung der HTC mit Hilfe eines Reaktionsdauer und -temperatur kombinierenden Parameters, dem Time Temperature Index. Als letztes wird die Messung des Restdruckes nach der Reaktion als Maß für die entstandene Gasmenge vorgestellt.

4.6.1 Carbonisierungsvektoren im van-Krevelen-Diagramm

Im van-Krevelen-Diagramm werden wie zuvor berichtet oft Verbindungslinien zwischen Edukt und Produkt gezogen, um die Reaktionen zu veranschaulichen. Dies soll hier aufgegriffen und daraufhin untersucht werden, ob durch Carbonisierungsvektoren als Analysemethode nützliche Informationen erhalten werden können.

Durch Differenzrechnung der O/C- bzw. H/C-Werte von Edukt und Produkt erhält man auf einfachem Wege einen verbindenden Vektor, der als Carbonisierungsvektor \vec{D} bezeichnet wird.

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} O/C_{Produkt} - O/C_{Biomasse} \\ H/C_{Produkt} - H/C_{Biomasse} \end{pmatrix}.$$
(4.1)

Dieser hat eine Richtung und eine Länge. Beides kann Informationen über die Reaktion geben. Daher sollen diese Informationen bestimmt und ausgewertet werden.

Vektorlänge: Für die Länge des Vektors \vec{D} gilt:

$$\left|\vec{D}\right| = \sqrt{(O/C_{Produkt} - O/C_{Biomasse})^2 + (H/C_{Produkt} - H/C_{Biomasse})^2}.$$
 (4.2)

Da die Carbonisierung im van-Krevelen-Diagramm nicht immer gradlinig verläuft und insbesondere die Dehydratisierung mit der Stärke der exothermen Reaktion in Verbindung gebracht wird, soll der Vektor \vec{D} in einen Dehydratisierungsvektor \vec{D}_1 in Richtung der Dehydratisierung und entsprechend einen Decarboxylierungsvektor \vec{D}_2 in Richtung der Decarboxylierung zerlegt werden, wobei letzterer hier nicht weiter verwendet wird. In Abb. 4.4 sind diese Vektoren beispielhaft für ein HTC-Experiment dargestellt.



Abbildung 4.4: Beispielhafte Darstellung der Carbonisierungsvektoren im van-Krevelen-Diagramm. \vec{D} stellt den Carbonisierungsvektor dar, \vec{D}_1 den Anteil von \vec{D} entlang des Pfades der Dehydratisierung (Dehydratisierungsvektor) und \vec{D}_2 den Anteil senkrecht zu \vec{D}_1 , was in etwa dem Pfad der Decarboxylierung entspricht (Decarboxylierungsvektor). α bezeichnet den Winkel zwischen \vec{D} und \vec{D}_1 .

Es gilt:

$$\vec{D} = \vec{D}_1 + \vec{D}_2 \tag{4.3}$$

Die Richtung von \vec{D}_1 , dargestellt durch den Einheitsvektor³ \vec{e}_{D_1} in die Richtung von \vec{D}_1 , ergibt sich aus den Molmassen-Änderungen bei einer Wasserabspaltung. Da pro Wassermolekül zwei Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom abgespalten werden, sich der Kohlenstoffgehalt jedoch nicht ändert, ist \vec{e}_{D_1} definiert durch

$$\vec{e}_{D_1} = \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot \begin{pmatrix} -1\\ -2 \end{pmatrix}, \tag{4.4}$$

wobei der Vorfaktor sicher stellt, dass die Länge des Vektors gemäß der Definition eines Einheitsvektors gleich 1 ist. \vec{D}_1 steht demnach über die Gleichung

$$\vec{D}_1 = \left| \vec{D}_1 \right| \cdot \vec{e}_{D_1} \tag{4.5}$$

im Zusammenhang mit dem Vektor \vec{e}_{D_1} .

Die Länge $D \equiv \left| \vec{D}_1 \right|$ des Vektors \vec{D}_1 kann zudem über ein Skalarprodukt sehr einfach berechnet werden. Dies lässt sich wie folgt verstehen und in einen Zusammenhang mit dem Winkel α aus Abb. 4.4 bringen:

Für ein Skalarprodukt gilt:

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| \left| \vec{b} \right| \cdot \cos \alpha \tag{4.6}$$

 $^{^{3}\}mathrm{Auf}$ die Länge 1 normierter Vektor.

Hierbei sind \vec{a} und \vec{b} zwei beliebige Vektoren und α der eingeschlossene Winkel der beiden Vektoren. Der Kosinus ermöglicht die Projektion eines Vektors auf einen anderen und ist definiert durch die Länge der Ankathete durch die Länge der Hypotenuse. Es gilt also bei Verwendung von \vec{a} als Ankathete in einem rechtwinkligen Dreieck

$$\cos \alpha = \frac{|\vec{a}|}{|\vec{b}|}.\tag{4.7}$$

Im Fall einer Carbonisierung gilt mit den Gleichungen 4.6 (Einsetzen von \vec{D}, \vec{e}_{D_1}) und 4.7 (Einsetzen von \vec{D}_1 und \vec{D}) sowie der Länge 1 des Einheitsvektors \vec{e}_{D_1} und dem gleichen Winkel α zwischen \vec{D}_1 und \vec{D} sowie \vec{D} und \vec{e}_{D_1} :

$$\begin{aligned} \left| \vec{D}_{1} \right| &= \left| \vec{D} \right| \cdot \cos \alpha \end{aligned} \tag{4.8} \\ &= \left| \vec{D} \right| \cdot \frac{\vec{D} \cdot \vec{e}_{D_{1}}}{\left| \vec{D} \right| \cdot \left| \vec{e}_{D_{1}} \right|} \\ &= \vec{D} \cdot \vec{e}_{D_{1}}. \end{aligned}$$

Somit ergibt das Skalarprodukt $\vec{D} \cdot \vec{e}_{D_1}$ den Wert der Länge des Dehydratisierungsvektors \vec{D}_1 und soll daher als Maß für die Abspaltung von Wasser verwendet werden.

Die Projektion geht von einem rechten Winkel zwischen D_1 und D_2 aus. Somit ist dieses Resultat ebenfalls nur eine Näherung, da Dehydratisierungsreaktionen und Decarboxylierungsreaktionen gleichzeitig ablaufen und nicht nacheinander, wie die Darstellung über die Vektoren es erscheinen lässt. Decarboxylierungen führen zudem zu Veränderungen im H/C- und im O/C-Verhältnis, so dass sich der tatsächliche Winkel permanent ändert. Ein exaktes Modell ist daher schwierig zu erhalten. Die Vereinfachung über den rechten Winkel liefert, insbesondere bei kleinen Winkeln α , eine gute Annäherung.

In ersten Auswertungen stellte sich bei der Uberprüfung mit vier verschiedenen Biomassen sowie Cellulose, Xylose und Lignin heraus (je zwei Versuche), dass die Abweichungen der Länge vom Dehydratisierungsvektor D_1 im Vergleich zur Länge des Carbonisierungsvektors \vec{D} mit einer Ausnahme jeweils unter 1% der Länge lagen (Daten nicht dargestellt). Daher ist auch die Vektorlänge von \vec{D} bereits als aussagekräftig einzuschätzen. Dies gilt jedoch vermutlich nur für Biomassen und Reaktionsbedingungen, bei denen nur geringe Mengen an CO₂ abgespalten werden. Der Betrag vom Carbonisierungsvektor \vec{D} kann daher als Maß der Gesamtreaktion angesehen werden, der Betrag vom Dehydratisierungsvektor \vec{D}_1 als Maß der Dehydratisierung.

Winkel des Vektors: Um die Stärke der Dehydratisierung im Vergleich zur Decarboxylierung abzuschätzen, soll im van-Krevelen-Diagramm zusätzlich der Winkel berechnet werden, der zwischen dem Vektor \vec{D} und dem Vektor \vec{D}_1 in Richtung der (reinen) Dehydratisierung entsteht. Der Winkel α zwischen den beiden Vektoren gemäß Abb. 4.4 ist nach Gl. 4.6 gegeben durch

$$\alpha = \arccos\left(\frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{|\vec{a}| |\vec{b}|}\right) \tag{4.9}$$

und kann somit in diesem Anwendungsfall durch Einsetzen von \vec{D} und \vec{e}_{D_1} mit $|\vec{e}_{D_1}| = 1$ und unter Verwendung der Gleichung 4.8 bzw. direkt nach Gl. 4.7 mit der Formel

$$\alpha = \arccos\left(\frac{\vec{D} \cdot \vec{e}_{D_1}}{\left|\vec{D}\right| \cdot \left|\vec{e}_{D_1}\right|}\right)$$

$$= \arccos\left(\frac{\left|\vec{D}_1\right|}{\left|\vec{D}\right|}\right)$$
(4.10)

berechnet werden.

4.6.2 Time Temperature Index (TTI) für die HTC

Tabelle 4.13: Übersicht zur Bestimmung vom Temperatur Time Index TTI gemäß Gleichung 3.7 bzw. der Härte nach Gleichung 4.11 mit der Schrittnummer n, dem Temperaturbereich T_n und der zum Bereich zugehörigen Potenz 2^n zur Gewichtung des Temperaturbereichs.

n	$T_n/^{\circ} C$	2^n
1	$100 \le T < 110$	2
2	$110 \le T < 120$	4
3	$120 \le T < 130$	8
4	$130 \le T < 140$	16
5	$140 \le T < 150$	32
6	$150 \le T < 160$	64
7	$160 \le T < 170$	128
8	$170 \le T < 180$	256
9	$180 \le T < 190$	512
10	$190 \le T < 200$	1024
11	$200 \le T < 210$	2048
12	$210 \le T < 220$	4096
13	$220 \le T < 230$	8192
14	$230 \le T < 240$	16384
15	$240 \le T < 250$	32768
16	$250 \le T < 260$	65536

Der Time Temperature Index dient wie im Kapitel 3 zum Stand der Forschung gezeigt als Variable, die den Einfluss der Zeit mit dem Einfluss der Temperatur koppelt und ist daher für Modellierungen von großem Interesse. Obwohl der TTI in der in Abschnitt 3.5.4 genannten Literaturstelle auf natürliche Prozesse bezogen ist und entsprechend die Dauer dort in Millionen Jahren angegeben wird und auch Bedenken gegen dieses Modell genannt wurden, soll es versuchsweise auf die HTC übertragen werden. Dafür wird davon ausgegangen, dass die Reaktion nicht bei Temperaturen kleiner $T = 100^{\circ}$ C startet. Das erste Intervall T_n gemäß Gl. 3.7 mit der Nummerierung n = 1 ist also der Bereich von $100 \leq T < 110^{\circ}$ C und der Faktor der Gewichtung für die Dauer ΔT_n des Intervalls ist $2^1 = 2$. Dieser und alle weiteren Bereiche bis zum Temperaturbereich T_n von 250 bis 260 °C sind in Tabelle 4.13 dargestellt.

Für alle Experimente vom Projektpartner aus Osnabrück ist der TTI gemäß dieser Tabelle aus den Daten zum Temperaturverlauf (zur Bestimmung der jeweiligen Dauer ΔT_n der einzelnen Temperaturintervalle T_n) berechnet worden. Die Zeit wurde dabei in Stunden angegeben. Es muss hinzugefügt werden, dass dieser TTI demnach speziell auf die HTC zugeschnitten ist und nicht ohne Weiteres mit anderen TTI-Werten aus der Literatur verglichen werden kann. Zudem ist zu beachten, dass der TTI aufgrund der Potenzreihe 2^n zur Darstellung nur bedingt geeignet ist. Dargestellt wird daher in den Auswertungen z.T. der log₂ vom TTI, der als Härte *s* (severity) der Reaktion bezeichnet werden soll.

$$s = \log_2(TTI) = \log_2(\sum^n (\Delta T_n \cdot 2^n)) \tag{4.11}$$

So kann untersucht werden, ob Versuche bei gleichen TTI-Werten gleiche Produkte hervorbringen. Beispielsweise steigt der TTI durch eine Carbonisierung über vier Stunden bei 200 °C um $2^{11} \cdot 4 = 8192$ an, genau wie bei 220 °C und einer Stunde, wenn gilt: $TTI = 2^{13} \cdot 1 = 8192$. Entsprechend ist bei beiden $\log_2(TTI) = 13$. Der in Kapitel 3.5.4 dargestellte, vereinfachte Time Temperature Index TTI_v kann

Der in Kapitel 3.5.4 dargestellte, vereinfachte Time Temperature Index TTI_v kann verwendet werden, um Literaturdaten auszuwerten, bei denen nicht der gesamte Temperaturverlauf während der Reaktion aufgenommen wurde.

4.6.3 Restdruck nach der Reaktion

Nach dem Abkühlen des HTC-Reaktors ist vor dem Offnen ein Druck messbar, der durch die Ausgasungen in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern variiert. In der im nächsten Kapitel folgenden Auswertung ist dieser zunächst für die jeweilige Labortemperatur beim Offnen angegeben (vgl. Tabelle 5.2). Da die Labortemperatur tagesabhängig variiert und aufgrund der Temperaturabhängigkeit von Druck- und Löslichkeitseffekten (insbesondere CO_2), wurden die aufgezeichneten Daten dahingehend analysiert, welcher Restdruck bei der Temperatur von 30°C vorherrscht. Hierfür wurde mit Hilfe eines Skriptes mit dem Programm "R" (siehe oben), das ausgehend von dem Wert maximaler Negativsteigung (nach dem Ende des Heizens und dem Beginn des Abkühlens) den ersten Wert in der Temperaturkurve identifiziert, bei dem die Temperatur kleiner oder gleich 30 °C beträgt. Von dem Zeitpunkt dieses Wertes wird der Druck aufgenommen. Die Temperatur von 30 °C wurde gewählt, da er den kleinsten "runden" Wert darstellt, der in allen Experimenten erreicht wurde. Die Daten sind nur innerhalb des Osnabrücker Datensatzes vergleichbar, da der Druck von Parametern wie der Füllhöhe des Reaktors abhängig ist. Die Methode kann aber grundsätzlich auf andere Datensätze und Versuche übertragen werden.



Abbildung 4.5: Beispielhafte Auswertung der Literaturtabelle hinsichtlich der Häufigkeiten der Art der Biomasse und der verwendeten Temperaturen von Carbonisierungsexperimenten im Temperaturbereich von 180 °C bis 250 °C.

4.7 Literaturdatenbank

Bis Ende 2014 wurden Literaturdaten in einer Tabelle gesammelt. Hierbei wurden Zahlendaten aus über 200 relevanten Literaturstellen zu möglichst vielen Parametern eingepflegt. Der Fokus liegt dabei stark auf der HTC, einzelne Paper behandeln hydrothermale Verfahren bei höheren Temperaturen und einzelne andere befassen sich mit Experimenten zur Pyrolyse. Insgesamt befinden sich über 2400 Datensätze in der Datenbank. Die Tabelle gibt einen Einblick, der zeigt, dass durch die vielen verschiedenen Biomassen und die sehr unterschiedlichen Anwendungen sehr viele Parameter analysiert werden, jedoch ist in einer einzelnen Literaturstelle meist aufgrund der zielgerichteten Auswertung nur ein sehr kleiner Parametersatz vorhanden.

Die Literaturdatenbank liegt als Excel-Tabelle vor und kann jederzeit erweitert werden. Die Daten der Literaturtabelle können mit einem im Rahmen dieser Arbeit mit der Statistiksoftware "R" geschriebenen Skript eingelesen und ausgewertet werden.

Über das Skript können Daten unter Bedingungen ausgegeben und geplottet werden, z.B. die Darstellung aller Literaturdaten von Versuchen mit den Bedingungen a) Verfahren: HTC, b) Temperatur: 200 °C, c) Kategorie der Biomasse: holzartig, d) Jahr der Veröffentlichung: 2013 oder neuer.

Als Beispiel für eine Möglichkeit der Nutzung der Literaturdatenbank ist in Abbildung 4.5 dargestellt, welche Arten von Biomassen und welche Temperaturen in den Experimenten aus der Literaturtabelle am häufigsten verwendet wurden. Darin ist zu erkennen, dass Cellulose als Modellsubstanz mit Abstand am häufigsten verwendet wurde, es folgen Holz, weitere Modellsubstanzen wie Glucose und Lignin und Reststoffe. Bei der Temperatur sind für 200 °C die meisten Vergleichsdaten zu finden. Ansonsten ist zu erkennen, dass die Temperatur hauptsächlich in Schritten von 10 °C variiert wird. Mittels der Datenbank lassen sich einfach weitere Informationen zu den zugehörigen

Datensätzen hinzuziehen, z.B. der Name der wissenschaftlichen Veröffentlichung oder Prozessparameter wie Reaktionsdauer und -temperatur. In der Datenbank finden sich Datensätze zur HTC unter Verwendung von über 150 verschiedenen Arten von Biomassen (oder verschiedenen Mischungen aus mehreren Biomassen). Im Anhang B ist eine vollständige Auflistung aller Arten von Biomasse und der zugehörigen Häufigkeiten entsprechender Datensätze zu finden.

Kapitel 5

Auswertung und Diskussion der Daten

Bei der Auswertung der Daten ist das wichtigste Ziel die Erhöhung des Prozessverständnisses, um den Prozess vereinfacht darstellen zu können. Der Fokus liegt hierbei auf Möglichkeiten zur Modellierung des Prozesses, weswegen Aspekte wie die zeitliche Trennung verschiedener Reaktionen bzw. verschiedener (Prozess-)Phasen von Bedeutung sind.

Im Folgenden wird die HTC von Landschaftspflegematerial umfassend charakterisiert. Dafür werden die Ergebnisse zu den Versuchsreihen dargestellt und diskutiert. Zunächst wird untersucht, wie gut die Experimente reproduzierbar sind. Es folgt ein Vergleich zwischen Messwerten und berechneten Werten vom Brennwert bzw. vom Sauerstoffgehalt sowie zwischen HTC-Experimenten in verschiedenen Reaktoren. Danach wird die Carbonisierung von Landschaftspflegematerial durch einen Vergleich mit Literaturdaten anderer Biomassen eingeordnet. Mit diesen Vorinformationen werden dann die Abhängigkeiten von einzelnen Parametern systematisch untersucht. Hierbei werden auch die zuvor beschriebenen entwickelten Methoden eingesetzt. Eine weitere wichtige Darstellungsform werden "Multiplots" sein, also die parallele Darstellung mehrerer Parameter bei Versuchen der immer gleichen Versuchsreihe.

5.1 Reproduzierbarkeit/Aussagekraft der Daten

In der Literatur gibt es wenige Veröffentlichungen in denen Informationen über die Reproduzierbarkeit des HTC-Prozesses angegeben sind, z.B. [53]. Deswegen werden die Daten zu LPM hier bezüglich dieses Aspektes näher betrachtet.

Wie in der Darstellung der Experimente zu erkennen, wurden in Osnabrück viele Versuchsreihen durchgeführt, die aus insgesamt über 300 Einzelversuchen stammen. Da ein Einzelversuch mit Aufheizen und Abkühlen mehrere Stunden gedauert hat und jeweils zahlreiche Analysen folgten, wurden nur in Ausnahmefällen Mehrfachbestimmungen einzelner Analysen durchgeführt. Ersatzweise wurden einzelne Versuche unter den gleichen Reaktionsbedingungen mehrfach wiederholt und jeweils alle wichtigen Analysen durchgeführt, um anhand der Auswertungen dieser Experimente generelle Aussagen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit zu treffen. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

5.1.1 Reproduzierbarkeit der Versuche

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit stehen drei Versuchsreihen bei unterschiedlichen Werten der Dauer t_d zur Verfügung. Eine Versuchskonfiguration mit n = 11 Wiederholungen und $t_d = 120$ min wurde durchgeführt, um genügend Prozesswasser für die Wasserrückführungsversuche zu bekommen. Die anderen beiden Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit weisen eine Anzahl von Wiederholungen von n = 4 ($t_d = 15 \text{ min}$) bzw. n = 5 ($t_d = 300 \text{ min}$) auf. Ausgewählte weitere Parameter der Versuche sind zusammen mit der Nennung der Bezeichnungen der jeweiligen Versuche in Tabelle 5.1 genannt.

Tabelle 5.1: Mittelwerte und Standardabweichungen von den Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit unter Angabe der Einzelversuche, der zugehörigen Werten der Versuchsdauer t_d und der Anzahl n der Wiederholungen. Ebenso genannt werden die zugehörigen und im Folgenden verwendeten Bezeichnungen der relativen Fehler der drei Versuchsreihen. "Füllstand Differenz" bezeichnet den mit einem Zollstock gemessenen Unterschied des Füllstandes im Reaktor bei Messung vor und nach der Reaktion. *TS-Gehalt von BMW68 leicht abweichend (11,8%), dieser Versuch wird daher im Folgenden z.T. nicht beachtet.

Versuchsreihe	Repr. 1	Repr. 2	Repr. 3		
n	4	11	5*		
t_d/\min	15	120	300		
Bezeichnung rel. Fehler	$\Delta x_1/\%$	$\Delta x_2/\%$	$\Delta x_3/\%$		
Bezeichnung	BMW73	WR0	BMW63		
	BMW74	WR19	BMW76		
	BMW75	WR25-WR30	BMW78		
	BMW77	WR35-WR37	BMW79		
			BMW80		
			BMW68*		
Mittelwerte mit Standarda	abweichung vo	n Reaktionspa	arametern		
Temperatur (gemittelt) / °C	$203, 3 \pm 1, 7$	$199, 8 \pm 0, 3$	$199,8\pm 0,1$		
TTI	552 ± 10	3141 ± 100	7574 ± 102		
TS-Gehalt / %	$12, 4 \pm 0$	$12, 4 \pm 0, 1$	$12, 4 \pm 0, 4^*$		
pH-Wert vorher	$5,59 \pm 0,01$	$5,41 \pm 0,33$	$5,57 \pm 0,04$		
Mittelwerte mit Standardabweichung von Ergebnissen					
pH-Wert nachher	$3,81 \pm 0,01$	$3,88 \pm 0,23$	$4, 12 \pm 0, 07$		
Füllstand Differenz / cm	$-0,45 \pm 0,53$	$-0,49 \pm 0,2$	$-0,52\pm 0,34$		
Masse der Kohle (trocken) / g	$34,94 \pm 1,27$	$35, 12 \pm 0, 48$	$33,85 \pm 0,41$		
C-Gehalt Kohle / %	$54,95 \pm 0,09$	$57,09 \pm 0,51$	$59,26 \pm 0,57$		
N-Gehalt Kohle / %	$2,06 \pm 0,01$	$2,00\pm0,07$	$1,99 \pm 0,04$		
H-Gehalt Kohle / %	$6,39 \pm 0,03$	$6, 15 \pm 0, 06$	$6, 15 \pm 0, 03$		
Anteil CO_2 in der Gasphase / %	$62, 8 \pm 2, 8$	$73, 1 \pm 1, 3$	$73,8 \pm 1,9$		
Brennwert Kohle / MJ·kg ⁻¹	$22,45 \pm 0,09$	$23,08 \pm 0,29$	$24, 18 \pm 0, 23$		

Bevor auf die Ergebnisse der Analysen eingegangen wird, wird der Prozessverlauf selber betrachtet. In Abbildung 5.1 sind die Druck- und Temperaturdaten der Reproduzierbarkeitsversuche der Versuchsreihe 3 gemäß Tabelle 5.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturverläufe geringe Unterschiede aufweisen, die durch verschiedene Ungenauigkeiten erklärt werden können (z.B. unterschiedliche Starttemperaturen durch unterschiedliche Labortemperaturen, geringe Abweichungen in den verwendeten Massen von Wasser und Biomasse). Die Druckverläufe sind ebenfalls leicht unterschiedlich, jedoch kann bei genauerer Betrachtung festgehalten werden, dass die Verläufe prinzipiell gleich sind. Sowohl in der Aufheiz- als auch in der Abkühlphase liegen die Versuchsdaten praktisch übereinander. Während der Reaktion ist der Verlauf der Druckkurve an die jeweilige Temperatur- und Druckkurven von BMW78 ab t = 300 gut zu erkennen ist. Alle fünf Kurven (nur drei dargestellt) weisen trotz leicht unterschiedlich starker Schwingungen den gleichen Charakter geringer Steigung auf, bevor in die Abkühlphase übergegangen wird.

Der aus den Temperaturverläufen ausgelesene Restdruck bei 30 °C ist mit $p_r = 3, 24 \pm 0, 05$ bar und einer Messauflösung des Druckes von 0,1 bar sehr gut reproduzierbar. In [146] ist zusätzlich dargestellt, dass auch die Verläufe der Wärmestromkurven von HTC-Experimenten mit Landschaftspflegematerial reproduzierbar waren (andere Versuchsanordnung).

In Tabelle 5.1 ist zu erkennen, dass die Abweichungen der Analyseergebnisse insgesamt gering ausfallen, meist im Bereich weniger Prozente. Dort wo dies anders ist, findet sich meist eine Erklärung. Bei dem Füllstand (wird für die Berechnung der Gasmenge benötigt), der vor und nach den Reaktionen jeweils von der Reaktoröffnung bis zur Oberfläche des enthaltenen Gemisches gemessen wurde, war durch den verwendeten Zollstock mit seiner Ungenauigkeit und die durch Ausgasungen und unebene Oberfläche der z.T. schäumenden Flüssigphase insbesondere nach der Reaktion ein relativ großer Fehler zu erwarten. Auch der Wert der Masse der Kohle weist einen etwas größeren Fehler auf, Grund sind Verluste durch an den Einbauten verbleibende Reste an Produktsuspension.

Um die kommenden Auswertungen umfassend und möglichst effizient hinsichtlich der Reproduzierbarkeit bewerten zu können, wird der relative Fehler (in Prozent), definiert durch den Quotienten $\Delta x = \frac{\sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100$ aus Standardabweichung $\sigma_{\bar{x}}$ und Mittelwert \bar{x} , in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern für alle drei Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit aufgezeigt und verglichen. In Tabelle 5.2 sind hierfür Daten zu den Inputmaterialien und Parameter zu den Reaktionsbedingungen aufgelistet.

In den beiden Tabellen 5.1 und 5.2 sind einige Aspekte zu erkennen:

- Die Reaktionsparameter können reproduzierbar eingestellt werden. So ist beispielsweise der TS-Gehalt nur in Versuchsreihe 3 mit einem nennenswerten Fehler behaftet, der bei genauerer Betrachtung der Daten direkt auf den oben erwähnten Versuch mit der Bezeichnung "BMW68" zurückzuführen ist, der deswegen im Weiteren ausgeschlossen wird.
- Der Füllstand nach der Reaktion weist wie bereits beschrieben u.a. wegen der unebenen Oberfläche sehr große Fehler auf. Dementsprechend sind die Werte vor der Reaktion deutlich genauer. Trotz des großen Fehlers in allen drei Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit ist der Wert für die Differenz des Füllstandes beim



Abbildung 5.1: Verlauf des Druckes (oben links) und der Temperatur (unten links) in Abhängigkeit der Zeit t von drei Experimenten, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Zwei weitere Versuche unter gleichen Bedingungen (BMW79, BMW80) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt, fügen sich aber mit nahezu gleichem Verlauf in die Abbildung ein. Jeweils rechts: vergrößerte Ausschnitte.

Tabelle 5.2: Relative Abweichungen Δx vom Mittelwert in Prozent für verschiedene (größtenteils einstellbare) Reaktionsparameter bei drei verschiedenen Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit.

Parameter	$\Delta x_1/\%$	$\Delta x_2/\%$	$\Delta x_3/\%$
Masse eingesetzten Wassers	0,2	0,2	0,4
Biomasse	0,1	$0,\!3$	$0,\!3$
TS Gehalt im Reaktor vor der Reaktion	0	0,4	$0,\!6$
Masseverluste Vorbereitung	11,2	$23,\!6$	14,7
pH-Wert vor der Reaktion	0,2	6,1	$0,\!8$
pH-Wert nach der Reaktion	$0,\!3$	$5,\!9$	1,7
Füllstand von oben vorher	4,5	$1,\!6$	6,7
Füllstand Differenz vorher/nachher	116,9	$41,\!3$	$65,\!8$
$p_{ m Labor}$	$_{0,1}$	$_{0,8}$	0,8
$T_{ m Labor}$	2,3	$14,\!3$	8,2
Restdruck p_{Rest} bei T_{Labor}	$13,\!9$	9,4	9,2
$T_{ m nachher}$	$14,\! 6$	$19,\!4$	16,4
TTI	$1,\!8$	3,2	$1,\!3$

Vergleich zwischen den drei Versuchsreihen relativ ähnlich (ein jeweils um ca. 0,5 cm verringerter Füllstand, bei leichter Zunahme des Wertes mit steigender Dauer), wodurch die Mittelwerte nützlich erscheinen.

- Aufschlussreich sind die Ergebnisse zum pH-Wert. In Versuchsreihe "Repr. 2" ist bereits vor der Reaktion (beim Einstellen des pH-Wertes) eine vergleichsweise große Standardabweichung zu erkennen. Diese ist auch im pH-Wert nach der Reaktion wiederzufinden, während die anderen beiden Versuchsreihen jeweils auch nach der Reaktion sehr gut reproduzierbare pH-Werte aufweisen. Es ist anscheinend so, dass trotz der Vielzahl entstehender Säuren und trotz der komplexen Reaktionswege der pH-Wert sehr gut reproduzierbar ist, sofern er gut eingestellt wurde. Dementsprechend ist anzunehmen, dass immer gleich viele Säuren (bzw. die gleiche Acidität) entstehen.
- Labordruck und -temperatur sind mit durch das Wetter bedingten Abweichungen behaftet, der Restdruck im Reaktor und die Temperatur im Reaktor zu Reaktionsende weisen demgegenüber deutlich höhere Standardabweichungen auf. Dabei hängt die Abweichung des Restdruckes wie in Abschnitt 3.5.5 beschrieben stark von der Temperatur im Reaktor ab. Diese Werte hängen also von der Labortemperatur und der Dauer des Abkühlens ab und sind nicht standardisiert. Es handelt sich daher um einen systematischen Fehler. Aus diesen Ergebnissen ist zu erkennen, warum die Methode mit dem standardisierten Restdruck bei einer Temperatur von 30 °C entwickelt wurde.
- Der Mittelwert der Reaktionstemperatur ist trotz aller Schwankungen durch die Temperaturregelung und ggf. die exotherme Reaktion mit nur geringen Abweichungen behaftet. Mittelwert und Abweichung sind bei der Reihe mit kürzester

Parameter	Δx_1	Δx_2	Δx_3
Masse der Kohle (trocken)	3,6	1,4	1,2
Ausbeute Kohle	3,6	1,2	1,3
Masse Asche der Kohle	10,8	6	5,5
Brennwert Kohle (trocken)	0,4	1,3	1
Feststoff Verlust total	5,6	1,8	2
N-Gehalt	0,6	3,4	1,8
C-Gehalt	0,2	0,9	1
H-Gehalt	0,4	1	$0,\!6$
O-Gehalt (Rechnung CHNSA)	0,5	1,9	1,7
O/C-Verhältnis Kohle	0,6	2,8	2,7
H/C-Verhältnis Kohle	0,3	1,2	0,9

Tabelle 5.3: Relative Abweichungen Δx vom Mittelwert in Prozent für verschiedene Parameter der Analyse des festen Produktes bei drei verschiedenen Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit.

Dauer passend zu den Beobachtungen am höchsten. Ob der erhöhte Mittelwert reglungsbedingt auftritt oder durch exotherme Reaktionen verursacht wird, ist nicht zu klären. Der aufwendig bestimmte Time Temperature Index (TTI) weist aufgrund seiner Berechnung über die Dauer und Temperatur ebenfalls nur geringe Standardabweichungen auf. Auch die "Härte" der Reaktion ist daher relativ gut reproduzierbar, der Verlauf der einzelnen Temperaturprofile wird, wie zu erwarten war, leicht voneinander abweichen (vgl. Abb. 5.1). Die hohen Werte bei den Masseverlusten zeigen den systematischen Charakter des Fehlers, die Absolutwerte sind z.B. bei Versuchsreihe 2 mit 1 ± 0.25 g Verlusten bei über 460 g eingesetzter Masse (Wasser plus Biomasse) sehr gering.

In Tabelle 5.3 werden die entsprechenden Daten für einige Angaben zu dem festen Produkt (Kohle) und in Tabelle 5.4 für Angaben zu der Flüssigphase und den gasförmigen Produkten dargestellt. Unter Hinzunahme der Angaben in Tabelle 5.1 ist zu erkennen:

- Kohle: Die Werte der Elementaranalysen sind durchgehend mit geringen Fehlern behaftet.
- Kohle: Die Masse an trockener Kohle m_K weist einen akzeptablen aber dennoch unerwartet hohen Fehler auf. Bei genauer Analyse der Daten und nach Gesprächen mit dem Experimentator ist dies auf den Verbleib von Resten am Rührer zurückzuführen (vgl. Abschnitt 5.4.1).
- Kohle: Bei massebezogenen Parametern, wie z.B. dem Brennwert, ist die Standardabweichung hingegen gering.
- Kohle: Die meisten Werte liegen im Bereich $\Delta x < 3\%$ und davon der Großteil im Bereich $\Delta x < 1,5\%$.
- Kohle/Gasphase: Der Aschegehalt und insbesondere der prozentuale Anteil von CH_4 in der Gasphase sind die Parameter mit den größten Standardabweichungen.

Tabelle 5.4: Relative Abweichungen Δx vom Mittelwert in Prozent für verschiedene Parameter der Analyse des flüssigen und des gasförmigen Produktes bei drei verschiedenen Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit.

Parameter	Δx_1	Δx_2	Δx_3
CSB-Wert	24,4	4,4	3
Masse C in Flüssigphase	$_{3,2}$	2,3	13,8
Masse H in Flüssigphase	0	9,1	9,3
Masse N in Flüssigphase	2,7	3,1	13,9
Masse S in Flüssigphase	17,2	0	7,7
Masse O (berechnet über CHNSA) in Flüssigphase	13	15	25,7
Masse Asche in Flüssigphase		22,8	4,4
Gasphase Anteil CH_4		45,2	21,6
Gasphase Anteil CO_2		1,8	2,6
Gasraum bei befülltem Reaktor		2,4	$5,\!8$
genormtes Gas-Gesamtvolumen nach der Reaktion		7,7	12,2
Leitfähigkeit der Flüssigphase		1,5	2,6
pH-Wert der Flüssigphase		4	4,7
Flüssigphase Asche	6,3	22,8	4,4
Flüssigphase Asche (berechnet)	5,3	4,2	3,2

- Gasphase: Die Messwerte sind zwar im Vergleich mit den Ergebnissen vom Feststoff mit einem größeren relativen Fehler versehen (meist Δx im Bereich von 5-15%), jedoch im Vergleich der Messreihen untereinander in ähnlicher Größenordnung.
- Gasphase: Ausnahme ist der Gehalt an CO₂, der gut reproduzierbar ist.
- Flüssigphase: Die relativen Fehler sind hier deutlich höher als bei der Kohle, viele Werte liegen im mittleren einstelligen Bereich, nur wenige Parameter weisen sehr hohe relative Fehler auf.
- Flüssigphase: Verlässlich sind offenbar direkte Messwerte wie zur Leitfähigkeit $(\Delta x < 3\%)$ und auch der pH-Wert $(\Delta x < 5\%)$.
- Flüssigphase: Der hohe Wert der relativen Abweichung vom CSB-Wert in Tabelle 5.4 bei Δx_1 ist nach Rücksprache mit dem Experimentator auf einen einzelnen Wert zurückzuführen, bei dem der eingetragene Messwert fehlerbehaftet ist. Die restlichen Werte liegen alle im gleichen Bereich und weisen eine ähnlich niedrige Abweichung auf wie bei den anderen beiden Reproduzierbarkeitsreihen.
- Flüssigphase: Gerade der Vergleich der drei Versuchsreihen zeigt, dass kaum generelle Aussagen getroffen werden können, da eine Systematik nicht zu erkennen ist und jeder der drei Versuchsreihen bei einzelnen Parametern höchste Abweichungen zeigt.

Es lässt sich zusammenfassen:

- Die Reaktionsparameter-Einstellungen und die Ergebnisse zum Feststoff sind sehr gut reproduzierbar.
- Ergebnisse zur Gas- und Flüssigphase sind z.T. mit nicht vernachlässigbaren relativen Fehlern behaftet. Die wichtigsten Parameter (z.B. zum CO₂-Gehalt, CSB-Wert) sind jedoch mit relativ kleinen relativen Fehlern belegt.
- Bei der Versuchsreihe 1 mit der kürzesten Dauer von 15 min ist kein genereller Anstieg der relativen Fehler gegenüber den anderen beiden Versuchsreihen zur Reproduzierbarkeit zu erkennen, obwohl gerade am Anfang der HTC durch die Hydrolyse und den Start der exothermen Reaktion höhere relative Fehler nachvollziehbar wären.

5.1.2 Brennwert: Vergleich von Messung und Berechnung



Abbildung 5.2: Darstellung der berechneten Brennwerte H_S des HTC-Produktes als Funktion der Messwerte der Brennwert-Bestimmung. Ein hoher TS-Gehalt ist durch den Wert von über 20% definiert (sonst pyrolytische Effekte, siehe Abb. 5.10). Werte mit hoher Abweichung konnten auf einzelne Experimente mit anderen Biomassen (Klärschlamm und Gülle) zurückgeführt werden.

Beim Brennwert (wie auch beim Sauerstoffgehalt, s.u.) gibt es die Möglichkeit den gemessenen Wert durch einen berechneten Wert (vgl. Gl. 3.14) abzugleichen, was den analytischen Aufwand verringern kann. Um einzuschätzen, wie gut die Werte übereinstimmen, wird in Abbildung 5.2 eine Darstellungsform gemäß [93] gewählt, in der beide Werte gegeneinander aufgetragen werden. Die eingezeichnete Winkelhalbierende stellt den Idealzustand identischer Werte dar. Es zeigt sich eine insgesamt gute Übereinstimmung. Die Daten zu Versuchen mit TS-Gehalten > 20 % (wie zuvor beschrieben nicht genug Wasser für typische HTC-Bedingungen) weisen jedoch stärkere Abweichungen
auf, genau wie einige weitere Versuche aus der Datentabelle, die jedoch bei genauerer Dateneinsicht auf spezielle Versuche zurückzuführen sind (insbesondere einzelne Versuche mit Klärschlamm). Werden entsprechend alle Werte mit einer absoluten Abweichung > 2 MJ·kg⁻¹ herausgerechnet, so wird für alle anderen Werte (in der Abbildung die mit "Messwerte" und die mit "Messwerte hoher TS-Gehalt" bezeichneten Werte) eine Abweichung von der Winkelhalbierenden von $0,06 \pm 0,4$ MJ·kg⁻¹ erhalten. Die berechneten Werte stellen den realen Wert daher gut dar und die Standardabweichung liegt im Bereich der Standardabweichung aus der Bestimmung der Brennwerte bei den Reproduzierbarkeitsversuchen. Es können also auch die berechneten Werte des Brennwertes verwendet werden, um den Aufwand für Analysen zu verringern. Bei anderen Edukten wie Klärschlamm müsste diese Vorgehensweise neu überprüft werden.

5.1.3 Sauerstoffgehalt: Vergleich von Messung und Berechnung

Aus den Reproduzierbarkeitsreihen ist deutlich geworden, dass der relative Fehler bei der Berechnung des Sauerstoffgehaltes bei allen drei Reihen unter 2% liegt, bei einer Reihe sogar bei 0.5%. Für die experimentelle Bestimmung liegen leider keine entsprechenden Daten bei den Reihen zur Reproduzierbarkeit vor. Daher werden im Folgenden alle Datensätze verglichen, bei denen sowohl ein berechneter als auch ein gemessener Wert des Sauerstoffanteils vorliegt.



Abbildung 5.3: Darstellung der Werte aus der Berechnung des Sauerstoffgehaltes des HTC-Produktes als Funktion der Messwerte der Sauerstoffgehalt-Bestimmung (O-Gehalt). Die Auswahl der Messwerte betrifft solche mit einem Trockensubstanzgehalt von unter 20 % (sonst pyrolytische Effekte, siehe Abb. 5.10) und bei einer Dauer von $t \ge 0$, also mit abgeschlossener Aufheizphase.

In der Abbildung 5.3 sind diese berechneten und experimentell bestimmten Werte für den Sauerstoffgehalt gegeneinander aufgetragen. Die eingezeichnete Winkelhalbierende stellt wieder den Idealzustand identischer Werte dar. Es ist zu erkennen, dass die Abweichungen von der Winkelhalbierenden gering sind. Die Abweichungen verringern sich zusätzlich, wenn die Daten auf die üblichen HTC-Bedingungen begrenzt werden (vgl. Abb. 5.3). So sind beispielsweise von 17 Werten, deren Messwerte um mehr als 1,5% Sauerstoffgehalt höher liegen als die berechneten Werte, sechs Werte von Experimenten, deren Aufheizphase nicht abgeschlossen wurde (vgl. Versuche mit negativen Werten für die Dauer t_d in Tabelle 4.7). Weitere sechs dieser Werte stammen von Versuchen mit einem Trockensubstanzgehalt > 20%. Nur fünf der Werte sind in Versuchen unter für Landschaftspflegematerial normalen HTC-Bedingungen entstanden. Begrenzt man die Daten auf Versuche mit abgeschlossener Aufheizphase und einem TS-Gehalt < 20%, dann liegt der Mittelwert der Abweichungen von der Winkelhalbierenden bei ca. $-0,1 \pm 1,1\%$, vgl. Abb.5.3. Die berechneten Werte sind demnach vernachlässigbar gering überschätzt.

5.1.4 Vergleich von Versuchen in zwei verschiedenen Batch-Reaktoren

Neben der Reproduzierbarkeit von einzelnen HTC-Versuchen interessiert auch der Vergleich zwischen Versuchen in verschiedenen Reaktoren. Im Folgenden wird daher betrachtet, wie sich die Ergebnisse aus Versuchen der beiden verwendeten Reaktoren unterscheiden.

In Abbildung 5.4 sind neun verschiedene Parameter in Abhängigkeit der Prozesstemperatur dargestellt, jeweils mit Daten von zwei verschiedenen Reaktoren unter möglichst gleichen Reaktionsbedingungen (die Auswertung zur dargestellten Abhängigkeit von der Prozesstemperatur folgt später separat). Die Unterschiede konnten gemäß der Beschreibung der Reaktoren in Abschnitt 4.3 nicht vollständig aufgehoben werden, z.B. da für den Berghof-Reaktor PTFE-Liner verwendet werden mussten, beim Parr jedoch Metall-Liner in Gebrauch waren. Der einzige veränderbare Parameter der unterschiedlich ist, ist der Rührer. Beim Parr-Reaktor ist er angeschaltet gewesen (155 rpm), im Berghof-Reaktor gibt es wie gesagt weder Rührer noch Kühlelement. Eine Untersuchung von zwei Einzelversuchen, bei denen auch im Parr-Reaktor der Rührer ausgeschaltet war und somit maximal mögliche Übereinstimmung herrschte, ergab die selben (unten dargestellten) Tendenzen, so dass für eine bessere Darstellung ganze Versuchsreihen favorisiert wurden. Ebenso verhält sich eine Versuchsreihe im Vergleich der Reaktoren bei unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure, vgl. Abb. 5.5. Es kann als Ergebnis festgehalten werden, dass die Verläufe der Daten aus den verschiedenen Reaktoren weitestgehend übereinstimmen. Beispielsweise C-Gehalt und Brennwert sind bei der Verwendung des Berghof-Reaktors jedoch signifikant höher als beim Parr-Reaktor (z.B. bis zu 3% höherer Kohlenstoffgehalt), während die Ausbeute beim Parr-Reaktor höher ist. Beides deutet darauf hin, dass beim Parr-Reaktor eine Verzögerung stattgefunden hat bzw. insgesamt weniger stark carbonisiert wurde.¹ Da Rühren wie gesehen eher den gegenteiligen Effekt hat, sind diese Ergebnisse eher nicht zu erwarten gewesen. Es müssen andere Aspekte in Betracht gezogen werden. Zum einen verwendet der Parr-Reaktor eine Kühlung, die dem Prozess zwischenzeitlich Energie entzieht und ihn somit verzögert. Zum anderen verläuft die Abkühlphase im Berghof-Reaktor deutlich langsamer, wodurch eine stärkere Carbonisierung möglich wäre. Auch

¹In den weiteren Ausführungen wird gezeigt, dass die Ausbeute mit fortschreitender Reaktion abnimmt, Kohlenstoffgehalt und Brennwert derweil zunehmen.



Abbildung 5.4: Versuchsreihen in verschiedenen Reaktoren (Berghof- und Parr-Reaktor) bei variierender Solltemperatur T_S . Es ist zu beachten, dass das Gasvolumen, bestehend aus Gasvolumen über dem gefüllten Reaktor und entstandenem Gasvolumen, u.a. aufgrund fehlender Angaben und der Abhängigkeit vom Füllstand nicht zu normieren war und daher die großen Abweichungen zu erklären sind. Die hier dargestellten, nicht normierten Werte können jedoch dafür genutzt werden, den Einfluss (der Größe) des Reaktors besser zu verstehen.



Abbildung 5.5: Versuchsreihen in verschiedenen Reaktoren (Berghof- und Parr-Reaktor) bei variierender Konzentration an zugesetzter Zitronensäure. Die beiden Legenden in den Abbildungen gelten jeweils für beide Darstellungen.

Unterschiede in Material und Dicke des Liners können Einfluss nehmen. Inwieweit auch die Reaktorgröße einen Einfluss hat, lässt sich nicht herausarbeiten, allerdings hat sie Einfluss beim Gasvolumen, da im größeren Reaktor auch mehr Gas entsteht. Die Ergebnisse passen grob zu der Tatsache, dass im Parr-Reaktor etwa dreimal so viel Biomasse eingesetzt wurde, wie im Berghof-Reaktor. Eine Darstellung mit Normierung auf das Reaktorvolumen bzw. auf die eingesetzte Masse an Biomasse würde eine verbesserte Auswertung ermöglichen. In der dargestellten Form lässt sich der Einfluss der Füllhöhe des Reaktors erahnen, da das Gasvolumen bei beiden Reaktoren größer wird, als das Reaktorvolumen und somit abhängig von der Füllhöhe unterschiedlich hoher Druck entsteht.

Insgesamt lassen sich die Ergebnisse jedoch nicht auf einzelne Effekte zurückführen, es können nur Vermutungen angestellt werden. Es liegt der Schluß nahe, dass die Verläufe der Daten prinzipiell gleich sind, Werte von verschiedenen Reaktoren aber nicht immer direkt miteinander verglichen werden können. 5.2 Einordnung Landschaftspflegematerial – Einfluss der Art der Biomasse



Abbildung 5.6: Einfluss der Art der Biomasse: Dargestellt sind Daten von Experimenten mit Landschaftspflegematerial (LPM; Zeitreihe bis 24 Stunden, Temperaturreihe 180 bis 240 °C sowie alle weiteren Daten von LPM von dem Projektpartner aus Osnabrück aus dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen", ausgenommen sind Versuche bei denen die Entwässerung mittels Presse statt Vakuumfiltration durchgeführt wurde) sowie Literaturdaten von Modellsubstanzen (Cellulose, Lignin, Xylan, Xylose, Glucose und Stärke; hierbei sind Mono- und Oligomere in blau dargestellt) und verschiedenen Biomassen. Links: Van-Krevelen-Diagramm verschiedener Arten von Biomasse sowie von Modellsubstanzen. Rechts: Darstellung des Winkels α des Vektors im van-Krevelen-Diagramm in Abhängigkeit der Länge D des jeweiligen Vektors. Der blaue Punkt mit roter Umrandung ist sowohl Teil der Zeit- als auch der Temperaturreihe. Die rote Linie der Zeitreihe führt bei sehr geringen Vektorlängen (bedingt durch eine sehr kurze Dauer) zu Werten von α von bis zu ca. 160°, vgl. Abb. 5.13.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zum Einfluss der Verwendung einer bestimmten Art von Biomasse durch ein van-Krevelen-Diagramm und die zugehörige Analyse mittels Carbonisierungsvektoren dargestellt und diskutiert. Verwendet wird dazu die Einteilung verschiedener Arten von Biomassen und Modellsubstanzen in Kategorien aus der Literaturdatenbank. Diese Einteilung besteht im Wesentlichen aus a) "normaler" Biomasse wie Gräsern, b) holzartiger Biomasse, c) Modellsubstanzen (Cellulose, Lignin, etc.), d) Schlämme, e) aquatische Biomasse wie Algen sowie f) Nahrungsmittel(reste) und Abfälle aus der Nahrungsmittelindustrie.

Ergebnisse: In Abbildung 5.6 (links) ist in einem van-Krevelen-Diagramm dargestellt, wie sich die Daten von Landschaftspflegematerial im Vergleich zu Literaturdaten "verschiedener Biomassen" (Kategorien "normale" Biomassen sowie holzige Biomassen zusammengefasst), Schlämmen und Modellsubstanzen verhält. Die Literaturdaten sind dabei auf Daten zu HTC-Versuchen bei Temperaturen von 180 - 250 °C begrenzt. Es ist zu erkennen, dass sich die LPM-Daten am oberen Rand des Bereiches befinden, der durch die Datenpunkte der verschiedenen Biomassen gegeben ist, also relativ betrachtet viel Wasserstoff enthalten ist. Während der O/C-Wert der Zeitreihe ($T_S = 200$ °C) auch bei der längsten Prozessdauer von 24 Stunden kaum geringer als 0,3 wird, unterschreitet das O/C-Verhältnis bei einer Carbonisierung bei 240 °C und 5 Stunden den Wert von 0,2 und liegt somit in einem Bereich, in dem vor allem Carbonisierungsprodukte von Lignin liegen. Die Produkte von Cellulose, Xylan und Xylose liegen in einem Bereich mit im Vergleich zum Produkt aus Lignin etwas höheren O/C- und geringeren H/C-Verhältnissen. Zur Bewertung dieses Ergebnisses fehlt jedoch an dieser Stelle der Bezugspunkt, also die entsprechenden Werte der Edukte.

Auffällig ist in der Zeitreihe zudem der nicht vollständig lineare Verlauf. Es finden sogar vereinzelt Schritte statt, die entgegen der Richtung der Dehydratisierung (nach oben rechts statt nach unten links) laufen. Insbesondere in der Aufheizphase deuten die Ergebnisse auf andere Reaktionen hin.

Die Daten von Schlämmen, die meist Klärschlämme sind, sind alle "oberhalb" der Daten von LPM. Gleiches gilt für die Kategorie der Abfälle aus der Nahrungsmittelindustrie (aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht dargestellt).

Da die Daten im van-Krevelen-Diagramm, wie bereits beschrieben, hier keinen Bezug zu den Ausgangsmaterialien haben, sind in der Abb. 5.6 (rechts) die Länge und der Winkel des Vektors gemäß Abschnitt 4.6.1 gegeneinander aufgetragen. In ihnen sind Informationen zum Substrat indirekt enthalten, da gemäß Gleichung 4.1 auch die O/C- und H/C-Verhältnisse von der Biomasse eingehen. Es ist zu erkennen, dass Cellulosen meist eine Vektorlänge von über 1 (bis zu 1,3) aufweisen und somit starken Anderungen der elementaren Zusammensetzung unterworfen sind. Monomere der Cellulosen und Hemicellulosen (Xylose und Glucose) weisen sogar Werte von etwa 1,5 auf, Stärke liegt ebenfalls im Bereich des Wertes 1. Es kann vermutet werden, dass Modellsubstanzen, die aus Polymeren bestehen, die also zunächst hydrolysiert werden müssen, geringere Vektorlängen aufweisen als Monomere. Die Winkel α in Bezug auf den Pfad der Dehydratisierung dieser Stoffe liegen im Bereich bis 10°, bei den Monomeren eher im geringeren Bereich. Es findet für diese Stoffe also eine starke Dehydratisierung statt, bei relativ geringen Nebenreaktionen. Für Xylan als mehrkettige Modellsubstanz für Hemicellulosen liegt nur ein einzelner Wert vor, der mit einer Vektorlänge von etwa 1,8 bei einem Winkel von fast 15° besonders auffällt. Die Datenpunkte für Lignin weisen alle deutlich kleinere Vektorlängen und höhere Winkel auf. Die meisten Werte liegen im Bereich einer Vektorlänge kleiner als 0.2 bei einem Winkel von etwa 30° .

Diskussion: Die Ergebnisse passen gut zu den Aussagen in der Literatur. Lignin scheint relativ inert zu sein, in jedem Falle deutet die Vektorlänge auf eine geringere Dehydratisierung und der hohe Wert des Winkels auf im Vergleich mit anderen Modellsubstanzen verstärkte Nebenreaktionen. Die Temperaturreihe mit LPM zeigt einen leichten Anstieg des Winkels mit der Temperatur, was ebenfalls mit dem Stand des Wissens übereinstimmt, da mit zunehmender Temperatur mehr CO₂ entsteht. Die Zeitreihe startet bei Winkeln von etwa 160° (hier nicht dargestellt, vgl. Abb. 5.13), was auf die Hydrolyse hinweisen kann, da offenbar Prozesse stattfinden, die eine Verschiebung der O/C- und H/C-Verhältnisse hervorrufen, die fast direkt entgegen der Richtung der Abspaltung von Wasser verlaufen. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die hauptsächlich in der Aufheizphase stattfindende Hydrolyse anhand des Winkels im van-Krevelen-Diagramm identifiziert werden kann. Die Längen der Vektoren sind ebenfalls nicht in Konflikt mit Literaturangaben zu den Reaktionen, denn Polymere, die erst noch unter Energieaufwand hydrolysiert werden müssen und dadurch zunächst Wasserstoff und Sauerstoff aufnehmen, weisen geringere Längen auf als Monomere.

Die Datenpunkte "LPM-Daten" in Abb. 5.6 basieren jeweils auf allen Versuchen mit LMP, also unter Variation aller in Abschnitt 4.4 genannten Parameter. Trotzdem bewegen sich diese Daten im Vergleich zu den Daten aus der Literatur in einem klar begrenzten Bereich. In beiden Diagrammen ist dementsprechend klar zu erkennen, dass die starke Streuung der Daten verschiedener Biomassen bei Betrachtung einer einzelnen Biomasse (hier LPM) aufgehoben wird, der Einfluss der Art der Biomasse also sehr hoch ist. Die Streuung der Daten ist bei den dargestellten Werten "verschiedener Biomassen" (Literaturdaten von holzigen und nicht holzigen Biomassen, z.B. Gräser) durch die Modellsubstanzen quasi "begrenzt", links unten durch die Daten von Lignin und unten durch die von Cellulose. Die Literaturdaten für Klärschlamm in der linken Abbildung zeigen, dass sich Biomassen anderer Kategorien anders verhalten (weitere Biomasse-Kategorien der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt).

Aufgrund der weiten Streuung der Daten von Biomassen und der "Clusterung" von Daten der Modellsubstanzen kann versuchsweise angenommen werden, dass mit dem Wissen der Anteile der Modellsubstanzen in den Biomassen Vorhersagen über den Prozessablauf und das Produkt getroffen werden können.

Die LPM-Temperaturreihe weist beispielsweise ihren letzten Wert mit der Temperatur von 240 °C dort auf, wo ansonsten vornehmlich die Produkte von Lignin zu finden sind und auch der Verlauf dieser blau dargestellten Reihe in Abb. 5.6 (links) deutet darauf hin, dass die Produkte von LPM mit der Zeit immer mehr Produkten aus Lignin ähneln.

5.3 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von HTC-Kohle

Anhand von REM-Bildern soll untersucht werden, ob Teile der Strukturen der Biomasse erhalten bleiben, wie es nach dem direkten Reaktionspfad gemäß dem Stand des Wissens zu erwarten ist. Zudem soll betrachtet werden, ob der zu erwartende Einfluss von der Temperatur und von der Reaktionsdauer optisch zu erkennen ist.

In der Abb. 5.7 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von HTC-Kohlen bei vier verschiedenen Temperaturen und zwei verschiedenen Werten der Reaktionsdauer dargestellt. Es ist gut zu erkennen, wie sowohl mit der Dauer als auch mit der Temperatur die erhaltenen Strukturen geringer und kleiner werden. Die Abbildungen zeigen insbesondere, dass auch bei den höchsten Werten der Dauer und bei höchsten Temperaturen noch Strukturen vorhanden sind, was darauf hindeutet, dass tatsächlich nicht die gesamte Biomasse über den Reaktionspfad der gelösten Zwischenprodukte zu Kohle wird.



60-fach, 15 min 60-fach, 720 min 1000-fach, 15 min 1000-fach, 720 min 1000-fach, 720

Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen des Produktes bei vier verschiedenen Temperaturen: Zeilen von oben nach unten: (180; 200; 220; 240) °C. Vergrößerung und Reaktionsdauer gemäß der Beschriftung unterhalb der Spalten. Die Bilder entstanden im Rahmen der Publikation [157].

Denn bei stärkerer Vergrößerung wird auch die vergrößerte Oberfläche der erhaltenen Struktur deutlich, obwohl die Struktur bei geringerer Vergößerung betrachtet teilweise erhalten aussieht, vgl. Abb. 5.8.

Insbesondere durch die beiden ersten Spalten bei 60-facher Vergrößerung ist gut zu erkennen, wie die Menge und die Größen der erhaltenen Strukturen der Biomasse mit steigender Temperatur und steigender Dauer abnehmen (vgl. auch Abb. 4.1).

5.4 Einfluss einzelner Parameter

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie es sich auswirkt, wenn ein Parameter variiert wird, während alle anderen Parameter gemäß der Standardbedingungen in Tab. 4.3 eingestellt werden. Als erstes wird der Einfluss des Rührens betrachtet. Über den TS-Gehalt wird u.a. der Bereich festgelegt, in dem genügend Wasser für die HTC vorhanden ist. Danach folgen die wichtigsten Parameter Temperatur und Dauer und in dem Zusammenhang auch der TTI und die Heizrate. Es folgt eine Untersuchung



1800-fach, 230 °C, 360 min

10.000-fach, 230 °C, 360 min

Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen von einer HTC-Kohle. Links: Die Struktur des Durchlüftungsgewebes der Binse ist noch zu erkennen. Rechts: Bei der starken Vergrößerung eines Teils des linken Bildes ist die nanostrukturierte Oberfläche zu erkennen.

des Einflusses einer Wiederverwendung von Prozesswasser. Zuletzt wird untersucht, ob verschiedene Zusatzstoffe eine Wirkung auf den Prozess haben.

5.4.1 Rühren

Um den Einfluss des Rührens zu untersuchen, werden die Versuchsreihen aus Tabelle 4.4 ausgewertet. In diesen beiden Versuchsreihen wird die Dauer der Reaktion variiert, ansonsten unterscheiden sie sich nur darin, ob der Rührer ein- oder ausgeschaltet ist. Die Ergebnisse für C-Gehalt, Ausbeute η_m , Brennwert H_S , Energiebilanz η_E , den CSB-Wert und die Vektorlänge D sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Demnach wird die HTC durch das Rühren offenbar beschleunigt, da die Werte von C-Gehalt, Brennwert und Vektorlänge mit dem Rühren ansteigen. Die größten Unterschiede sind hier jeweils bei sehr kurzer und sehr langer Prozessdauer t_d zu erkennen. Die Ausbeute an festem Produkt wird durch das Verwenden des Rührers verringert. Da bei jedem Versuch nicht reproduzierbare Mengen an Feststoff an dem Rührer kleben bleiben, ist der Wert der Ausbeute jedoch mit einem nicht vernachlässigbaren systematischen Fehler behaftet. Der CSB-Wert steigt zumindest bei längerer Dauer durch das Rühren eher an, auch wenn die Signifikanz des Anstieges der Werte hier hinterfragt werden muss. Insgesamt zeigt die Energieeffizienz η_E keine eindeutige Tendenz. Es kann nur vermutet werden, dass der systematische Fehler bei der Ausbeute η_m hierfür der Hauptgrund ist.

5.4.2 Trockensubstanzgehalt

Da die HTC der Anwesenheit von Wasser bedarf, wird hier untersucht, wie sich die HTC von Landschaftspflegematerial bei verschiedenen TS-Gehalten verhält. Es soll insbesondere heraus gefunden werden, ob aus den Daten zu erkennen ist, ab welchem TS-Gehalt andere Reaktionen stattfinden, als es nach dem Stand des Wissens der HTC zu erwarten ist. Für den bei der HTC interessantesten Bereich geringer TS-Gehalte werden im Anschluss einzelne Parameter in Abhängigkeit dieses Parameters



Abbildung 5.9: Darstellung der Ergebnisse einer Versuchsreihe zum Einfluss des Rührens als Funktion der Dauer t_d .

dargestellt.

In der Abbildung 5.10 ist ein van-Krevelen-Plot für die TS-Gehalt-Reihe (Tab. 4.5) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Werte der Produkte bis zu einem TS = 13 %nur geringfügig unterscheiden, eine weitere Erhöhung des TS-Gehaltes führt jedoch zur deutlichen Abweichung von der Linie entlang der Dehydratisierung und lässt auf andere Reaktionen schließen, vermutlich insbesondere Decarboxylierungen.

Für die Auswertung der Daten in diesem Kapitel werden aufgrund dieser Ergebnisse nur die Experimente mit einem TS < 20% als HTC-Versuche gewertet. Auch der Versuch bei einem $TS \approx 16\%$ weicht bereits leicht von den anderen Versuchen ab. Dies wird auch durch die optischen Eindrücke bestätigt, bei denen ab einem Trockensubstanzgehalt von $TS \approx 16\%$ kein homogener "Brei" entsteht. Bei einem Wert von $TS \approx 13\%$ ist nach Aussage des Experimentators der höchste Wert der Trockensubstanz erreicht, bei dem noch eine homogene, voll benetzte Masse vorliegt, die ein praktikabeles Handling ermöglicht. Deswegen wurde dieser Wert standardmäßig für alle weiteren Versuche verwendet.

In Abb. 5.11 sind vier Parameter als Funktion des TS-Gehaltes bei zwei Werten der Dauer t_d dargestellt. Die Ausbeute steigt mit steigendem TS-Gehalt weitestgehend und besonders bei kleinen Gehalten stark an und fällt ab dem Wert von 16 % wieder ab. Der Brennwert steigt nur in dem TS-Bereich deutlich an, dessen Bedingungen wie zuvor gezeigt keine reine HTC bewirken. Da auch der C-Gehalt in diesem Bereich nochmal deutlich ansteigt (bei der Reihe mit $t_d = 300 \text{ min}$) und die Ausbeute parallel stark abfällt, kann vermutet werden, dass vermehrte Decarboxylierungen stattfinden.



Abbildung 5.10: Van-Krevelen-Diagramm einer Versuchsreihe bei variierendem Trockensubstanz-Gehalt (TS). Alle anderen Parameter wurden gemäß der Standardbedingungen aus Tabelle 4.3 eingestellt, insbesondere die Dauer auf $t_d = 300$ min. Zum Vergleich ist die Zeitreihe mit Werten für die Dauer bis 24 h dargestellt, alle weiteren Parameter dieser Reihe ebenfalls gemäß der Standardbedingungen.

Die Ergebnisse lassen somit darauf schließen, dass bei einem TS-Gehalt von über 13 % bei dem verwendeten LPM verstärkt andere Prozesse stattfinden und daher offenbar keine vollständige Benetzung der Biomasse mit Wasser vorgeherrscht hat. Die Daten im van-Krevelen-Diagramm verstärken die Annahme, dass es sich bei den bei höheren TS-Gehalten eintretenden Reaktionen um Decarboxylierungen handelt, da sich eine Aufteilung des Carbonisierungsvektors \vec{D} in seine Komponenten \vec{D}_1 und \vec{D}_2 entlang der Pfade der Dehydratisierung und der Decarboxylierung gemäß Abb. 4.4 dann dahingehend verschiebt, dass \vec{D}_2 (als Maß der Decarboxylierung) im Verhältnis zu \vec{D}_1 (als Maß der Dehydratisierung) länger wird, bzw. der Winkel α größer. Inwiefern weitere Reaktionen beteiligt sind, lässt sich jedoch aus dieser Darstellung nicht ableiten. Ergänzend sei erwähnt, dass der TS-Gehalt Einfluss auf die reglerbedingten Schwan-

kungen der Temperaturkurve (und damit auch der Druckkurve) hat, was bei den späteren Druckdatenauswertungen deutlich wird, vgl. Abb. 5.26.

5.4.3 Temperatur

In Abbildung 5.12 sind neun Parameter der Produkte der HTC in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Eine Temperaturreihe von 80 °C bis 230 °C bei einer Dauer der HTC von $t_d = 300$ min im Berghof-Reaktor wird darin durch eine Temperaturreihe im Parr-Reaktor bei kurzer Reaktionsdauer ($t_d = 15$ min) im Bereich von 180 °C bis 240 °C ergänzt. Der Vergleich bei gleicher Dauer t_d war bereits in Abb. 5.4 dargestellt, jedoch dort nur in Bezug auf die verschiedenen Reaktoren ausgewertet worden.



Abbildung 5.11: Versuchsreihen bei variierendem TS-Gehalt.

Berghof-Temperaturreihe bei $t_d = 300$ min: Bis 100 °C liegt der CSB bei Werten < 1, demnach sind kaum gelöste Komponenten in der Flüssigphase zu finden, obwohl der pH-Wert bereits leicht gesunken ist. Bei Erhöhung der Temperatur auf 140 °C sinkt die Ausbeute sprunghaft um fast 20 % ab, der CSB-Wert steigt auf etwa 40 g·l⁻¹. C-Gehalt und Brennwert werden bei dieser Temperatur erstmals signifikant erhöht. Bis 160 °C fällt der pH-Wert kontinuierlich und quasi linear ab, während die Ausbeute bei diesem Temperatursprung nur noch minimal abfällt. Der Kohlenstoffgehalt steigt nun deutlich an. Der (relative) Aschegehalt des Feststoffs erreicht sein Minimum, gleichzeitig erreicht der CSB-Wert sein Maximum. Die Daten für den Gehalt an CO₂ im Gas liegen erst ab 140 °C vor, von dort steigt der Gehalt sprunghaft von etwas über 40 % auf fast 70 % bei 160 °C an. Gleichzeitig steigt das normierte Gasvolumen erstmals signifikant an (V_{2N} beinhaltet auch das Gasvolumen am Anfang der Reaktion, ca. 200 ml). Bei einem weiteren



Abbildung 5.12: Multiplot von zwei Versuchsreihen unter Variation der Temperatur bei einer Versuchsdauer von $t_d = 300$ min bzw. $t_d = 15$ min. Die Daten bei $t_d = 300$ min aus dem Berghof-Reaktor wurden bereits in Abb. 5.4 dargestellt, hier werden sie jedoch mit Daten aus Versuchen im Parr-Reaktor bei einer kürzeren Prozessdauer verglichen.

Temperaturanstieg auf 170 °C bzw. 180 °C steigt der Brennwert sprunghaft an, der C-Gehalt und die Ausbeute bleiben relativ konstant. Der CSB-Wert sinkt wieder leicht, der pH-Wert steigt wieder an, das Gasvolumen steigt bei dieser Temperatur-Erhöhung nicht an. Der Aschegehalt steigt wieder auf seinen Maximalwert. Ab 180 °C steigen C-Gehalt und Brennwert auf Kosten der Ausbeute, weswegen die Energieausbeute kontinuierlich sinkt. Es ist in diesem Temperaturbereich eine kontinuierliche Steigerung des Gasvolumens und des Anteils an CO_2 im Gas zu erkennen. Der CSB-Wert bleibt dabei relativ konstant bei etwa $40 \text{ g} \cdot l^{-1}$.

- Parr-Temperaturreihe bei $t_d = 15$ min: Die Tendenzen der Werte sind sehr ähnlich zu denen der Berghof-Temperaturreihe. Wie aufgrund der kürzeren Prozessdauer zu erwarten, ergeben sich im Vergleich geringere Werte für C-Gehalt, Brennwert und CO₂-Anteil im Gas, eine höhere Ausbeute und ein höherer, mit der Temperatur sinkender CSB-Wert. Das Gasvolumen ist deutlich höher als bei der Berghof-Temperaturreihe, was an der Nutzung verschiedener Reaktoren liegt (u.a. verschiedene Füllhöhen, mehr eingesetzte Biomasse im Parr-Reaktor). Abgesehen von der gleichen Tendenz bei beiden Reihen sind daher keine neuen verwertbaren Aussagen aus dem Vergleich zu gewinnen.
- **Diskussion:** Insgesamt lassen sich die Ergebnisse sehr gut anhand der Angaben aus der Literatur erklären. Bis etwa 120 °C finden kaum Änderungen an der Biomasse statt. Bei etwa 160 °C sind maximal viele Stoffe im Wasser gelöst (zu beachten ist hier die Prozessdauer von $t_d = 300 \text{ min}$), was wie der Verlauf des pH-Wertes auf die Entstehung von Säuren hinweist. Der dann folgende und bereits beschriebene Sprung abwärts des CSB-Wertes bei einer Erhöhung auf 180 °C könnte der Bildung von 5-HMF geschuldet sein, zumal der pH-Wert wieder ansteigt. Der sprunghafte Anstieg des Brennwertes ist allerdings nicht mit einem sprunghaften Anstieg des C-Gehaltes gekoppelt. Bei höheren Temperaturen steigen C-Gehalt, Brennwert und Gasvolumen auf Kosten der Ausbeute. Die kürzere Prozessdauer ergibt ebenso erwartbare Werte. Die maximale Energieausbeute ist (bei $t_d = 300 \text{ min}$) bei 180 °C gegeben (vgl. Abb. 5.4).

5.4.4 Reaktionsdauer

In Abb. 5.13 sind verschiedene Parameter als Funktion der Zeit t bzw. der Dauer t_d des Prozesses dargestellt, um den zeitlichen Verlauf der Reaktion analysieren zu können. Diese werden zunächst einzeln besprochen und dann zusammen diskutiert. Zu erwähnen ist, dass a) die Dauer $t_d = 0$ den Zeitpunkt definiert, an dem die Solltemperatur erreicht ist und somit Zeitpunkte der Aufheizphase durch negative Werte der Dauer beschrieben werden² und dass b) in dieser Abbildung zugunsten einer besseren Darstellbarkeit nur Werte bis zu einer Dauer von $t_d = 720$ min verwendet wurden, der jeweils letzte Messwert bei $t_d = 1440$ min liegt außerhalb des dargestellten Bereiches. Die Tendenz des weiteren Verlaufes wird jedoch durch die Verbindungslinie nach rechts angedeutet. Zudem sind als Darstellungsgrenzen der y-Achsen die Minimal- und Maximalwerte der Daten der Versuchsreihe (inkl. des Messwertes bei $t_d = 1440$ min) gewählt, so dass z.B.

²Beispiel: $t_d = -15 \text{ min}$ bezeichnet bei einer Dauer der Aufheizphase von 90 min den Zeitpunkt 75 min nach dem Start des Aufheizens und 15 min vor Erreichen der Solltemperatur.

aus der Darstellung des C-Gehaltes ausgesagt werden kann, dass der Kohlenstoffgehalt vom letzten Messwert bei $t_d = 1440$ min etwa 65 % beträgt.



Abbildung 5.13: Multiplot einer Versuchsreihe bei variierender Dauer t_d der Carbonisierung. Für die Darstellung der Temperatur-, Druck- und Wärmestromkurve wurde der Versuch mit der Dauer $t_d = 720$ min verwendet.

Als erstes werden die drei zeitlichen Verläufe (Temperatur, Druck, Wärmestrom; linke Spalte) und darauf basierend die Werte der nach der HTC analysierten Parameter beschrieben.

- **Temperatur:** Der Verlauf der Temperatur zeigt leichte, reglungsbedingte Schwingungen um die Solltemperatur. Ansonsten ist zu erkennen, dass die Schwingungen am Anfang der Reaktion (bis etwa 250 min) etwas stärker ausfallen.
- **Druck:** Der Druck steigt zunächst durch das Aufheizen auf ca. 15 bar an, steigt im Folgenden bis etwa t = 250 min weniger stark aber weiterhin deutlich erkennbar

an und bleibt dann bis auf die reglungsbedingten Schwingungen konstant.

- **Wärmestrom:** Der Wärmestrom steigt zunächst leicht an, was auf eine endotherme Reaktion hinweist. Das Maximum ist nach Aussage des Experimentators auf die Verdampfung von Wasser bei 100 °C zurückzuführen. Es folgt ein starker Abfall mit einem Minimum bei etwa t = 0, also zum Zeitpunkt des Erreichens der Solltemperatur, zu dem im Prozess dementsprechend am meisten Wärme abgegeben wird. Der Wiederanstieg ist sehr steil, der Hauptteil der Wärmeentwicklung ist nach etwa zwei Stunden abgeschlossen. Nach vier Stunden ist der Wert für den Wärmestrom so gering, dass angenommen werden kann, dass ab diesem Zeitpunkt kaum noch Wärme entsteht.
- **C-Gehalt:** Der Kohlenstoff-Gehalt der Kohle hat, vereinfacht gesagt, einen Verlauf, wie er erwartet werden kann. Etwa ab dem Erreichen der Solltemperatur bei $t_d = 0$ steigt der Kohlenstoffgehalt innerhalb weniger Minuten steil an, um danach ähnlich einer Sättigungskurve weiter zu verlaufen. Auffällig sind jedoch einige Messwerte, bei denen der Kohlenstoff-Anteil mit steigender Zeit sinkt, statt zu steigen. Dies betrifft zum einen die Zeit zwischen dem Reaktionsstart $(t_d = -90 \text{ min})$ und $t_d = 0 \text{ min}$. Zum anderen gibt es auch im weiteren Verlauf zwei Messwerte, bei denen ein niedrigerer Kohlenstoffgehalt als bei dem vorherigen Messwert gemessen wurde. Diese liegen bei $t_d = 60 \text{ min}$ und $t_d = 300 \text{ min}$.
- **Brennwert:** Der Brennwert verläuft sehr ähnlich wie der C-Gehalt. Auch finden sich Werte, bei denen der Messwert geringer ist als bei dem zeitlich vorherigen Messwert, jedoch diesmal bei $t_d = 60$ min und $t_d = 150$ min.
- Ausbeute: Die Ausbeute steigt zunächst innerhalb weniger Minuten der Aufheizphase auf etwa 110% an, bevor sie ebenso schnell absinkt und mit Erreichen der Solltemperatur auf einen Wert um etwa 60% gesunken ist. Bis zu einer Dauer von etwa 100 min schwankt die Ausbeute leicht in diesem Bereich, bevor sie danach mit steigender Dauer kontinuierlich nahezu linear auf einen Wert von etwa 50% absinkt.
- **Energieausbeute:** Der Verlauf der Energieausbeute ist stark an den Verlauf der Massenausbeute angelehnt. Nach einem steilen Anstieg auf über 110 % sinkt der Wert bis zum Erreichen der Solltemperatur auf etwa 70 %, es folgt ein kurzer Zeitbereich mit schwankenden Werten und einem leichten Anstieg bis 75 %, gefolgt von einer langsamen Verringerung wieder auf 70 %. Dieser Wert wird zu keinem untersuchten Zeitpunkt deutlich unterschritten.
- Länge des Vektors: Die Länge des Vektors im van-Krevelen-Diagramm basiert auf der Elementaranalyse und verläuft so ähnlich, wie der C-Gehalt der Kohle. Der einzige Unterschied ist in der Aufheizphase zu erkennen. Dieser ist aber darauf zurückzuführen, dass Vektoren keine negative Länge haben können, weswegen die Beachtung des Winkels ebenfalls von Bedeutung ist, um diese Daten zu deuten.
- Winkel des Vektors: Die Abweichung vom Pfad der Dehydratisierung verläuft in einem so großen Winkelbereich, dass zwei Abbildungen mit unterschiedlichen Ausschnitten dargestellt sind. In der linken der beiden Abbildungen ist gut zu

erkennen, wie vor dem Erreichen der Solltemperatur bei $t_d = 0$ min zunächst ein Anstieg des Winkels bis auf $\alpha \approx 160^{\circ}$ stattfindet. Es folgt ein steiler Abstieg bis auf etwa 2° (rechte der beiden Abbildungen), das Minimum befindet sich bei ca. $t_d = 120$ min. Danach steigt α wieder langsam auf gut 6° an und verbleibt dann relativ konstant. Der einzige Wert, der nicht diesem klaren Verlauf folgt, ist bei $t_d = 15$ min, dort springt der Wert von α innerhalb weniger Minuten um über zwei Grad auf und wieder ab.

- **Gasvolumen:** Das Gasvolumen V_{2N} bezieht sich (wie im Folgenden ebenso der CO₂-Gehalt im Gas) auf das gesamte Volumen im Reaktor (bezieht also auch die vor der Reaktion im Reaktor befindliche Luft ein) und ist auf Standardbedingungen normiert. Es steigt erst ab $t_d = 0$ min an, dieser Anstieg ist jedoch steil bis zu einem Maximum bei $t_d = 150$ min, zu diesem Zeitpunkt ist V_{2N} um ca. 1500 ml angestiegen. Nach einem leichten Absinken bis $t_d = 240$ min steigt der Wert dann nochmal sprunghaft um etwa 600 ml an und bleibt danach nahezu konstant.
- Anteil CO₂ im Gas: Für diesen Parameter liegen erst Werte ab $t_d = 0$ min vor. Von diesem zu dem nächsten Zeitpunkt bei $t_d = 15$ min steigt der Wert von unter 40 % auf über 60 %, nach einer Stunde liegt der Wert bei fast 75 %. Es folgt wie zuvor bei dem Gasvolumen eine kleine Verringerung des Wertes, bevor wieder zum Zeitpunkt $t_d = 300$ min ein (kleinerer) sprunghafter Anstieg erfolgt. Der Wert pendelt sich bei etwa 80 % ein.
- **Restdruck:** Trotz des an einer Stelle des Verlaufes sprunghaften Anstiegs des Gasvolumens zeigt der zeitliche Verlauf des Restdrucks p_r einen permanenten Anstieg (ohne Sprung), der beim letzten Messwert bei $t_d = 1440$ min zu einem Wert von etwa 5 bar führt (nicht dargestellt).
- **Zitronensäure:** Die Konzentration an Zitronensäure wird als Beispiel für gelöste Stoffe im Prozesswasser verwendet. Der zeitliche Verlauf der Konzentration zeigt, dass bereits in der Aufheizphase Zitronensäure entsteht. Zum Zeitpunkt $t_d = 0$ erreicht der Wert ein scharfes Maximum mit etwa $3.8 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, es folgt ein sehr schneller Abbau auf Werte von ca. $0.1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Ab $t_d = 240$ min ist keine Zitronensäure mehr messbar. Weitere Ergebnisse von gelösten Stoffen werden im Folgenden in Abb. 5.14 dargelegt.
- **CSB-Wert:** Entsprechend der Werte von der Zitronensäure steigt der CSB-Wert bis $t_d = 0$ auf über $60 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ steil an, und fällt danach zügig ab. Der Abfall könnte mit der Entstehung von CO₂ gekoppelt sein, da zeitgleich das Gasvolumen stark steigt. Der CSB-Wert pendelt sich bei etwa $40 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ein.
- **pH-Wert:** Der pH-Wert fällt ab dem ersten Aufheizen von ca. 5,7 kontinuierlich und steil ab, bis bei $t_d = 15$ min Werte um 3,7 erreicht sind. Danach findet wieder ein leichter Anstieg bis auf einen Wert von 4,2 statt. Es folgt (wie bei anderen Parametern auch bei $t_d = 300$ min) ein kleinerer Sprung auf einen Wert von etwa 4. Im weiteren Verlauf deuten die wenigen Messpunkte auf geringe Änderungen hin.

Da die Aufheizphase und die ersten Stunden des Prozesses in der vorigen Abbildung schlecht aufgelöst sind und sich insbesondere durch die Hydrolyse und die stark exotherme Reaktion in dieser Phase wichtige Entwicklungen vollziehen, ist in Abb. 5.14 der zeitliche Verlauf der Konzentration verschiedener Stoffe in der Flüssigphase abgebildet. Durch die gemeinsame Darstellung lassen sich die absoluten Zahlen einfacher miteinander vergleichen. Als Orientierung ist zusätzlich die Temperatur eingetragen.



Abbildung 5.14: Darstellung der Konzentrationen c verschiedener in der Flüssigphase gelöster Stoffe als Funktion der Dauer t_d (linke Achse) bei gleichzeitiger Darstellung des Temperaturverlaufs (rechte Achse). Die Säuren, Furfural und 5-HMF wurden mittels GCMS und HPLC in Wolfenbüttel analysiert, die Phenole mittels LCK 345 Küvettentest von Hach Lange und die Polysaccharide photometrisch nach Dubois, vgl. Anhang A.

- Ameisensäure: Erste Ameisensäure wird etwa ab Erreichen der Temperatur von 180°C gemessen, es folgt ein Anstieg auf eine Konzentration von etwa 4 g·l⁻¹, der etwa zwei Stunden anhält. Danach sinkt der Wert schnell auf etwa 1 g·l⁻¹ und danach weiterhin leicht ab.
- **Essigsäure:** Schon in der Aufheizphase werden geringe Mengen Essigsäure gemessen, aber erst bei Erreichen der Solltemperatur steigt der Wert stark an und bleibt dann lange bei etwa $8 \text{ g} \cdot l^{-1}$. Im weiteren Verlauf (nicht dargestellt) pendelt sich der Wert bei etwa $4 \text{ g} \cdot l^{-1}$ ein.
- **Furfural:** Zeitgleich mit dem starken Anstieg der Essigsäure steigt auch die Konzentration von Furfural erstmals an. Dieses ist in höheren Konzentrationen von bis zu $5 \text{ g} \cdot l^{-1}$ jedoch nur für ein kurzes Zeitfenster von etwa einer Stunde vorhanden. Nach einer kurzen Phase mit geringen Konzentrationen ist ab vier Stunden gar kein Furfural mehr messbar (nicht dargestellt).
- 5-HMF: Der zeitliche Verlauf der Konzentration von 5-HMF ist dem von Furfural sehr ähnlich, es gibt nur zwei Unterschiede. Zum einen ist die maximale Konzentration mit ca. 2 g·l⁻¹ deutlich geringer als bei Furfual und zum anderen entsteht das 5-HMF bereits ab Temperaturen von 100 °C in der Aufheizphase.

- **Phenole:** Ab einer Temperatur von etwa 180 °C steigt die Konzentration an Phenolen kontinuierlich an, bis bei etwa $t_d = 50$ min der Wert von ca. 1 g·l⁻¹ erreicht ist und auch bei weiterer Carbonisierung nicht weiter erhöht wird.
- **Polysaccharide:** Mehrfachzucker sind bereits beim Aufheizen in großen Konzentrationen im Wasser gelöst, die Werte schwanken in einem Bereich zwischen 4 und $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Es folgt ein Abfall des Wertes bis auf etwa $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Es soll nun diskutiert werden, welche Aussagen über den Prozess und insbesondere die zeitlichen Abläufe der einzelnen Reaktionen anhand der Daten gemacht werden können.

- Generelle Diskussion: Der Prozess kann in drei Bereiche unterteilt werden: die Aufheizphase, den Bereich von t = 0 min bis ca. t = 300 min und den restlichen Verlauf der Reaktion. Aus der danach folgenden Abkühlphase werden nur Informationen über den Restdruck gewonnen. Die Verläufe der Daten sind anhand des Standes des Wissens nachvollziehbar. Wenn einzelne Parameter Sprünge oder Unregelmäßigkeiten aufweisen, sind zu diesen Zeitpunkten nahezu ohne Ausnahmen auch bei anderen Daten entsprechende Verläufe zu erkennen, so dass Messfehler in Bezug auf die Sprünge in den Daten sehr unwahrscheinlich sind.
- Beginn der Aufheizphase: Zu Beginn der Aufheizphase liegt das auf 0,2 mm zerkleinerte LPM in dem Wasser vor. Der Versuch bei $t_d = -90$ min beinhaltete kein Heizen, aber ein minutenlanges Rühren. Der CSB-Wert liegt bereits bei ca. $20 \text{ g} \cdot 1^{-1}$. Daraus kann geschlossen werden, dass sich bereits einige Stoffe im Wasser gelöst haben, was die Massenausbeute von ca. 70% erklärt. Der Wert der Phenole liegt ganz leicht über null, ansonsten dürfte es sich hauptsächlich um Extraktive bzw. Zucker handeln, es liegen hier jedoch keine Messwerte vor.
- Aufheizphase (bis t = 0 min): Das in dieser Phase stattfindende leichte Sinken des Kohlenstoffgehaltes kann theoretisch durch die Hydrolyse erklärt werden. Zusätzlicher Sauer- und Wasserstoff verringern den relativen Kohlenstoffgehalt. Diese These wird auch durch die Ausbeute gestützt, da diese kurzzeitig sogar über 100% ansteigt, was nur durch zusätzliche Masse aus dem Wasser erklärbar ist, die den Verlust durch Lösen in der Flüssigphase überkompensiert. Selbst wenn die Massenausbeute fehlerbehaftet ist, zeigen die Ergebnisse deutlich einen kurzzeitigen Anstieg in den Bereich einer Ausbeute von etwa 100%. Auch dass der Winkel α auf einen Wert von ca. 160° steigt, spricht für die These. Da ein Winkel von 0° den Pfad der Dehydratisierung beschreibt und somit einer Abspaltung von Wasser entspricht, würde ein Winkel von 180° bedeuten, dass Reaktionen stattfinden, die Wasser einbinden. Ein Wert von 160° kann dementsprechend so gedeutet werden, dass ein Großteil der Reaktionen hydrolytisch sind. Der Brennwert steigt trotz dieser Einbindung von Wasser, was daran liegen könnte, dass mehr Stoffe mit geringem Brennwert im Wasser gelöst werden. Beispielsweise weisen Hemicellulosen einen geringeren Brennwert als Lignin auf und werden bereits in der Aufheizphase (die auch den Temperaturbereich von 180°C bis 200°C beinhaltet) im Wasser gelöst. Dies erklärt, wie auch z.T. die Entstehung von Säuren, den steigenden CSB-Wert, insbesondere gegen Ende dieser Phase. Das gemessene 5-HMF entsteht aus anderen gelösten Zwischenprodukten und trägt somit selber

nicht oder kaum zur Erhöhung des CSB-Wertes bei. Die Gasmenge nimmt erst ab einer Temperatur von über 180 °C zu. Der Verlauf des pH-Wertes bestätigt die bisherigen Entwicklungen, indem der Wert in dieser Phase zunächst ein wenig und mit zunehmender Dauer (und damit auch mit steigender Temperatur) durch entstehende Säuren immer stärker sinkt. Die nach dem starken Anstieg ebenso stark sinkende Ausbeute ist durch den gleichzeitig stark ansteigenden CSB, also durch das Lösen von Stoffen in der Flüssigphase zu erklären.

- **Phase um** t = 0 **min:** Das Absinken des Winkels α deutet darauf hin, dass bereits kurz vor dem Erreichen der Solltemperatur Dehydratisierungen in einem Maße stattfinden, das die Hydrolysereaktionen deutlich übertrifft. Dies passt zu dem Verlauf des Wärmestroms, der bis zum Erreichen der Solltemperatur auf den minimalen Wert absinkt, also eine immer stärkere exotherme Reaktion abbildet, was gemäß dem Stand des Wissens auf die Dehydratisierungen zurückzuführen ist. Diese führen offenbar auch zu den einzigen deutlichen Sprüngen des C-Gehaltes und des Brennwertes, die in dieser Phase innerhalb weniger Minuten um etwa 7% bzw. um 2,5 MJ·kg⁻¹ ansteigen. Auch das Gasvolumen und der Anteil an CO₂ im Gas steigt in dieser Phase sprunghaft an. Die beiden beschriebenen Maxima von CSB- und pH-Wert lassen darauf schließen, dass ein Zusammenhang zwischen der Bildung von Kohle aus den gelösten Stoffen und den sprunghaften Anstiegen von C-Gehalt und Brennwert besteht.
- Phase vom Erreichen der Solltemperatur bis ca. t = 300 min: In den ersten Minuten dieser Phase weisen Parameter wie die Massenausbeute, der Winkel im Vektor oder der pH-Wert Schwankungen auf, wie sie sonst eher selten sind in den zeitlichen Verläufen aus diesem Abschnitt. Das deutet darauf hin, dass in den ersten 60 bis maximal 120 Minuten nach Erreichen der Solltemperatur die Reaktionsphase mit den meisten parallelen Reaktionen stattfindet. Diese These wird durch die Darstellungen in Abb. 5.14 gestützt, in der zu erkennen ist, dass sich verschiedene Stoffe bilden und z.T. auch wieder abgebaut werden. Eine klare Zuordnung, welcher Stoff aus welchen Zwischenprodukten entsteht, ist nicht eindeutig zu treffen. Die Entstehung der Säuren, des Furfurals und vom 5-HMF hängt jedoch offenbar mit der Abnahme der Polysaccharide zusammen. Bisher nicht eindeutig zu klären war der Grund für das an einzelnen Messpunkten vorkommende Sinken des Kohlenstoffanteils. Eine mögliche Erklärung wäre ein Lösen von Stoffen mit hohem C-Gehalt, das mit einem leicht erhöhten CSB-Wert sowie einer verringerten Ausbeute einhergeht.

Die Komplexität der Reaktionen in dieser Phase ist besonders gut anhand der dargestellten Säuren zu verdeutlichen. In der soeben genannten Abb. 5.14 sind u.a. die zeitlichen Verläufe zweier Säuren zu sehen, von denen die Ameisensäure nach 150 min zu einem Großteil wieder abgebaut ist (Ameisensäure bildet leicht CO_2), während die Essigsäure beim letzten Messwert ($t_d = 1440$ min, nicht dargestellt) noch eine Konzentration von etwa $3,3 \text{ g} \cdot l^{-1}$ aufweist (eine C-C Spaltung ist zum Abbau notwendig). Jedoch ist der maximale Wert der Reihe bei Essigsäure mit $9,5 \text{ g} \cdot l^{-1}$ etwa dreimal so hoch. Der Verlauf der Werte von der Zitronensäure in Abb. 5.13 zeigt, dass diese schon bei $t_d = 45$ min weitestgehend wieder abgebaut ist und daher im Sinne der Definition nicht als Katalysator bezeichnet werden kann. Fasst man diese Informationen zusammen, so gibt es bereits bei der Betrachtung von nur drei Säuren welche, die vollständig und welche die teilweise abgebaut werden; auch die Zeitpunkte ihres Abbaus variieren stark.

Trotz der Komplexität in dieser Phase weist z.B. der Winkel α mit dem Durchlaufen eines Minimums einen geordneten Verlauf auf. Dies kann so interpretiert werden, dass bestimmte Reaktionsmechanismen kontinuierlich ab- bzw. zunehmen, auch wenn verschiedenste Stoffe beteiligt sind. Nachdem zuvor die Hydrolyse überwogen hatte, ist es in dieser Phase die Dehydratisierung. Dies wird im weiteren Verlauf leicht zugunsten Decarboxylierung verschoben, wobei Dehydratisierungen noch immer am stärksten vertreten sind.

Zum Ende dieser Phase ist noch ein auffälliger Effekt zu sehen. Etwa zu dem Zeitpunkt, an dem die Temperaturschwankungen etwas geringer werden, ändert sich auch der Druckverlauf von einem Anstieg zu einem etwa gleichbleibenden Wert. Zur gleichen Zeit sinkt der Kohlenstoffgehalt innerhalb kurzer Zeit deutlich ab und das Gasvolumen steigt, genau wie der CO_2 -Anteil in dem Gas, sprunghaft an. Da jedoch der Restdruck nach dem Abkühlen keinen Sprung und keine Auffälligkeit aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass diese Ergebnisse auf Lösungseffekte zurückzuführen sind. Diese Thematik wird ausführlich in Abschnitt 5.5 besprochen.

Phase ab ca. t = 300 min bis t = 1440 min: In dieser Phase verlaufen die Werte ohne erkennbare Sprünge und die Änderungen sind im Vergleich zu den vorherigen Phasen gering, sofern es die in dieser Phase wenigen Messpunkte zulassen, belastbare Aussagen zu treffen. Kohlenstoffgehalt und Brennwert steigen an, während die Ausbeute sinkt. Der Winkel α pendelt sich bei etwa 6° ein, der CSB-Wert um einen Wert von 40 g·1⁻¹, der pH-Wert bei etwa 4 und das Gasvolumen bleibt konstant hoch. Bei dem Wert von 80% CO₂ im Gas muss beachtet werden, dass in dem Gasvolumen auch die Luft enthalten ist, die vor der Reaktion im Reaktor vorhanden war. Gemäß der Abbildung beträgt der Anteil des Volumens vor der Reaktion etwa 500 ml, was bei einem Gesamtvolumen nach der Reaktion von etwa 2500 ml etwa 20% ausmacht. Dementsprechend besteht das entstandene Gas nahezu vollständig aus CO₂. Dies passt zu den Aussagen im Kapitel "Stand der Forschung".

Diese hier nochmal zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass ab dieser Phase offenbar langsame Reaktionen unter Abspaltung von Wasser und CO_2 stattfinden.

Bewertung der neuen Methoden: Die neuen Methoden waren sehr hilfreich für die Analyse. Die Länge des Vektors verhält sich quasi genauso wie der C-Gehalt des Feststoffes, was aufgrund seiner Definition verständlich ist. Der Vorteil an der Vektordarstellung ist, dass Werte vom Ausgangsprodukt enthalten sind, so dass der ganze Prozess beschrieben wird und bei einem Vergleich verschiedener Biomassen weitere Differenzierungen in der Auswertung entstehen können. Der Winkel α bietet sowohl die Möglichkeit zu erkennen, welche Art von Reaktionen gerade dominiert (z.B. ist gut zu erkennen, wann die Hydrolyse am stärksten ist), als auch insgesamt ein konsistentes Bild mit einem nachvollziehbaren Verlauf der Werte zur Zeitreihe. Etwa bis zu dem Zeitpunkt, an dem der Wärmestrom wieder auf den Wert null zurückgeht, ist auch der Winkel durch sein Minimum hindurch, zurück zu leicht höheren Werten. Dies deutet darauf hin, dass während der Phase der exothermen Reaktionen tatsächlich vermehrt Dehydratisierungen stattfinden. Beide Parameter zur Analyse mittels der Carbonisierungsvektoren (Länge der Vektoren, Winkel zwischen den Vektoren) können daher sehr hilfreich sein. Auch der Restdruck bei 30 °C, p_r , hat sich als sehr nützlich erwiesen. Erst durch ihn konnte darauf geschlossen werden, dass die Änderungen bezüglich der Gasphase mit Löslichkeitseffekten zu tun haben müssen und der Druckanstieg bei Variation von Temperatur und Zusatz von Zitronensäure systematisch verläuft.

Zusammenfassung und Fazit zur Auswertung der Zeitreihe: Die Daten geben insgesamt ein konsistentes und zum Stand des Wissens passendes Bild. Die Sprünge in den Werten können erklärt werden. In der Aufheizphase finden bereits Reaktionen statt, die sich insbesondere auf die Flüssigphase beziehen. Die Hydrolyse ist in den Daten zu erkennen. In den ersten Minuten nach dem Erreichen der Solltemperatur finden die größten Änderungen an dem festen Produkt statt. Insbesondere steigt der C-Gehalt in der Kohle zeitgleich mit dem stärksten Wärmestrom sprunghaft an, was die These aus dem Stand des Wissens zur Wärmeentwicklung durch die Dehydratisierung von 5-HMF unterstützt. Bei t = 300 min ist ein auffälliger Messpunkt, der auf Löslichkeitseffekte hindeutet. Ein weiterer Messwert zwischen t = 300 min und t = 720 min wäre wünschenswert gewesen, da hier kurz zuvor ein nicht zu erwartender Sprung in den Verläufen der Messwerte einiger Parameter vorliegt, der jedoch leider bei der Versuchsplanung nicht vorher gesehen werden konnte.

Die Energieausbeute η_E richtet sich hauptsächlich nach der (Massen-)Ausbeute und nicht nach dem steigenden Brennwert. Für einen hohen Wert η_E um etwa 75% empfiehlt sich eine Dauer von $t_d = 120$ - 300 min. Davor variiert der Wert zu stark und danach sinkt er kontinuierlich ab.

5.4.5 TTI

In diesem Abschnitt wird untersucht, ob der TTI ein brauchbarer Parameter zur Analyse von HTC-Daten ist. Dafür werden zunächst verschiedene Parameter als Funktion des TTI und des $\log_2(TTI)$ aufgetragen. Es folgt eine Darstellung im van-Krevelen-Diagramm und die Untersuchung der TTI-Abhängigkeit zweier für eine Bodenanwendung wichtiger Parameter der Kohle. Da diese Auswertung anhand des vereinfachten TTI_v geschieht und nur dieser mit Literaturdaten vergleichbar ist, werden der TTIund der TTI_v miteinander verglichen. Die Ergebnisse werden kurz zusammengefasst.

TTI: Der Multiplot aus Abb. 5.13 wird nun statt über der Zeit über dem TTI aufgetragen. Dafür werden in Abb. 5.15 drei Datensätze verwendet. Diese werden in der Abbildung in der untersten Zeile (drei Abbildungen, je eine für einen Datensatz; statt einer Legende) beschrieben. Es werden alle Versuche des jeweiligen Datensatzes anhand von Temperatur und Dauer der Versuche dargestellt. Die als "Versuche Zeitreihe" (offene Symbole, schwarz; Anzahl der Versuche in der Versuchsreihe ist n = 17) bezeichneten Experimente dienen der direkten Vergleichbarkeit mit zuvor besagter Abbildung 5.13, in der ebenfalls die Zeitreihe dargestellt war. Die gefüllten Symbole enthalten alle Datensätze, bei denen in den Experimenten die Dauer oder die Temperatur variiert wurde und alle anderen Parameter gleich sind (n = 33), sie sind daher für den TTI als Parameter am



Abbildung 5.15: Multiplot einer Versuchsreihe bei variierendem Time Temperatur Index (TTI). Die Legende zu den drei Datensätzen ist in den drei Teilabbildungen unten (letzte Zeile) zusammen mit den zugehörigen Reaktionsparametern (Dauer t_d und Solltemperatur T_S) dargestellt: Offene Symbole in schwarz stellen nur Versuche unter Variation von t_d dar, volle Symbole Versuche unter Variation von t_d und T_S , offene Symbole in grau stellen zum Vergleich alle in dieser Datenbank vorhandenen Datensätze von HTC-Versuchen dar, n bezeichnet jeweils die Anzahl der Experimente in dem Datensatz.

wichtigsten. Als Drittes werden zum Vergleich alle Experimente aus der LPM-Datenbank dargestellt, deren TS-Gehalt unter 20 % liegt (HTC-Bedingungen). Diese beinhalten also u.a. die Reihen unter Variation der Art und Menge des Zusatzstoffs, des Trockensubstanzgehaltes, Reihen zur Reproduzierbarkeit und zur Flüssigphasen-Rückführung (n = 230, offene Symbole in grau).

Es ist zu erkennen, dass die Daten aller 33 Versuche, bei denen nur Zeit oder Temperatur variiert wurden, sich gut in den Verlauf der 17 Messpunkte der Zeitreihe einfügen (dunkle ungefüllte und gefüllte Symbole) und diesen für hohe TTI erweitern (der letzte Messwert der Zeitreihe bei $t_d = 1440$ min weist einen TTI von etwa $35 \cdot 10^3$ auf). Der zur Abgrenzung dargestellte Datensatz aller 230 Versuche lässt erkennen, dass bei Variation anderer Parameter als Zeit und Temperatur (helle ungefüllte Symbole) z.T. stärkere Unterschiede in den Werten der Parameter bei gleichen TTI-Werten festzustellen sind. Der Brennwert steigt beispielsweise bei einigen Experimenten schon bei sehr niedrigen TTI auf ca. 29 MJ·kg⁻¹ an. Nur Einzelwerte lassen sich nicht ohne Weiteres erklären. Beispielsweise zeigen die Werte vom Gasvolumen und vom Restdruck bei sehr hohen TTI-Werten keine klare Tendenz. Bei anderen Parametern verhalten sich die Werte wie zu erwarten, beispielsweise steigt der Kohlenstoffgehalt in einer Sättigungskurve auf einen Maximalwert von 72 %. Dies stimmt mit Projektergebnissen aus Braunschweig mit der gleichen Biomasse überein (vgl. [83]).

Da die Daten z.T. sehr zusammengestaucht sind (insbesondere die der Anfangsphase der Reaktion) und insgesamt ein sehr hoher Wertebereich des TTI (0 bis 300.000) dargestellt ist, wird im Folgenden eine logarithmische Darstellungsform gewählt.

- Härte der Reaktion: Stellt man die selben Ergebnisse über der Härte (severity) $s = \log_2(TTI)$ der Reaktion dar, so ist eine bessere Auflösung der interessanten Bereiche in der Anfangsphase zu erkennen, vgl. Abb. 5.16. Beispielsweise ist der starke Anstieg bzw. Abfall beim C-Gehalt, beim Brennwert und der Ausbeute und somit auch bei der Energieausbeute besser zu erkennen. Es lässt sich für diese Parameter auch besser zeigen, dass zwischen den Versuchen aus der Zeitreihe und allen TTI-Versuchen kaum starke Abweichungen vorhanden sind. Bei dem Winkel α ist der Temperatureinfluss hingegen am ehesten erkennbar, da die Daten der Zeitreihe und die Daten der TTI-Versuche (die also Temperaturreihen enthalten) z.T. stärker voneinander abweichen. Dies ist in der Abb. 5.16 durch den Vergleich der gefüllten mit den schwarzen ungefüllten Symbolen erkennbar. Im Vergleich zu dem Einfluss der Art der Biomasse sind diese Abweichungen jedoch weiterhin als gering zu bezeichnen, vgl. Abb. 5.6. Auch für Linearisierungen scheint die Darstellungsform mit der Härte *s* nützlich zu sein. So ergeben z.B. die TTI-Daten zum Restdruck in dieser Darstellung einen nahezu linearen Verlauf.
- Härte der Reaktion im van-Krevelen-Diagramm: Um weiter zu testen, ob der TTI und die damit verknüpfte Härte s einer Carbonisierung ein nützliches Instrument für die Darstellung von HTC-Ergebnissen ist, wird ein van-Krevelen-Diagramm von allen Versuchen aus Osnabrück erstellt, in dem der Grad der Carbonisierung über die Härte s erkennbar ist. Jeder nach Gleichung 4.11 berechneten und auf dem TTI beruhenden Härte s wird dafür gemäß Abbildung 5.17



Abbildung 5.16: Multiplot einer Versuchsreihe bei variierender Härte s der Reaktion, definiert über den Logarithmus vom TTI. Die Legende zu den drei Datensätzen ist in den drei Teilabbildungen unten (letzte Zeile) zusammen mit den zugehörigen Reaktionsparametern (Dauer t_d und Solltemperatur T_S) dargestellt: Offene Symbole in schwarz stellen nur Versuche unter Variation von t_d dar, volle Symbole Versuche unter Variation von t_d und T_S , offene Symbole in grau stellen zum Vergleich alle in dieser Datenbank vorhandenen Datensätze von HTC-Versuchen dar, n bezeichnet jeweils die Anzahl der Experimente in dem Datensatz.



Abbildung 5.17: Van-Krevelen-Diagramm aller Versuche im Parr Reaktor mit einem TS-Gehalt unter 20% unter Berücksichtigung der Härte s der Reaktion (oben). Der Farbcode der Buchstaben ermöglicht es, zu erkennen, dass Versuche ähnlicher Härte jeweils bestimmte Bereiche von O/C- und H/C-Werten einnehmen. Teilweise überschneiden sich diese Bereiche. Unten: Ausschnitt des in der oberen Abbildung eingerahmten Bereiches.

Tabelle 5.5: Vereinfachter TTI_v gemäß Gleichung 3.8 bei Experimenten einer systematischen Versuchsreihe zur Bestimmung der Wasserhaltekapazität (WHC) und der Kationenaustauschkapazität (CEC) von HTC-Kohle aus Landschaftspflegematerial bei verschiedenen Werten für die Dauer t_d und die Reaktionstemperatur T_S [145].

$T_S / ^{\circ}C$	TTI_v bei $t_d =$				
	$15 \mathrm{min}$	$60 \min$	$300 \min$	720 min	
180	$_{0,5}$	2	10	24	
200	2	8	40	96	
220	8	32	160	384	
240	32	128	640	1536	

ein Buchstabe zugeordnet, der mit steigender Härte weiter hinten im Alphabet zu finden ist. Ausgeschlossen werden nur die Versuche, bei denen der TS-Gehalt über 20% liegt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass es einen Zusammenhang zwischen *s* und dem durch die O/C- und H/C-Verhältnisse beschriebenen Produkt gibt, gleiche Buchstaben sind jeweils in begrenzten Regionen des Diagramms zu finden. Eine entsprechende Auswertung mit Daten aus der Literatur ergab kaum derart deutliche Zusammenhänge. Erst wenn bei den Literaturdaten auch ein für die HTC untypischer Temperaturbereich von über 250 °C gewählt wird und somit andere Prozesse stattfinden, sind in den Bereichen starker Carbonisierung (unten links) Regionen zu finden, in denen sich alle Experimente eines Härtebereiches auf ähnliche Weise sammeln (nicht dargestellt). Dies deutet darauf hin, dass die HTC einer einzelnen Biomasse einen nachvollziehbaren Verlauf im van-Krevelen-Diagramm aufweist und erst bei höheren Temperaturen weitere Angleichungen zwischen den Produkten verschiedener Biomassen stattfinden.

Einfluss auf für Bodenanwendungen wichtige Produkteigenschaften: In der gemeinsamen Veröffentlichung [157] wurde festgestellt, dass HTC-Kohle aus LPM im Vergleich zu Quarzsand, sandigem Cambisol und der Einheitserde EE0 auch bei härteren Prozessbedingungen im Vergleich zu Böden mit hoher Bodenfruchtbarkeit (Cambisol, Chernozem) bessere Werte für die Wasserhaltekapazität WHC und vergleichbare und z.T. bessere Werte für die Kationenaustauschkapazität CEC aufweist. Die WHC beschreibt wie viel Gramm Wasser pro Gramm Bodensubstrat (hier: Kohle) gehalten werden kann, die CEC dient als Maß für die austauschbaren Kationen und liefert somit insbesondere Informationen über die Nährstoffversorgung von Pflanzen durch das Substrat.

Um die Auswirkungen des TTI auf das Produkt näher zu untersuchen, werden die Ergebnisse der gemeinsamen Veröffentlichung [157] zu den Parametern WHC und CEC hinsichtlich des Zusammenspiels von Prozessdauer und Temperatur untersucht.

Für die Veröffentlichung wurden Kohlen unter den in Tabelle 5.5 angegebenen Parametern aus Landschaftspflegematerial hergestellt. In Abb. 5.18 sind Ergebnisse aus den Analysen der Kohlen im van-Krevelen-Diagramm dargestellt. Es



Abbildung 5.18: Darstellung der für Bodenanwendungen relevanten Parameter Wasserhaltekapazität (WHC) und Kationenaustauschkapazität (CEC) als Funktion des molaren O/C-Verhältnisses. Die jeweils zu einer Temperatur gehörenden vier Versuche wurden bei einer Prozessdauer von (15; 60; 300; 720) Minuten durchgeführt. Diese Zeiten sind von rechts nach links (entsprechend der Verbindungslinien) den einzelnen Versuchen einer Temperatur zuzuordnen, da die steigende Prozesszeit mit einer Abnahme des O/C-Verhältnisses einher geht [157].

zeigt sich, dass insbesondere die Versuche mit ähnlichem $TTI_v = (32; 32; 40)$ sehr ähnliche O/C-Verhältnisse (etwa 0,4) und sowohl beim WHC als auch (etwas weniger übereinstimmend) bei der CEC vergleichbare Werte aufweisen und daher im dargestellten Diagramm nahezu übereinander liegen. Die Übereinstimmungen bei anderen Wertepaaren sind (z.T. deutlich) geringer. Erst durch die Auftragung über dem TTI_v in Abb. 5.19 wird deutlich, dass die Daten z.T. Verläufe zeigen, wie sie von anderen Parametern bekannt sind: Starke Änderung am Anfang, gefolgt von einem Extrempunkt (hier Minimum) und einem anschließenden Einpendeln auf einen Wert, wobei ggf. ein zweiter Extremwert (hier beim CEC ein Maximum) auftritt. Es ist zu erkennen, dass eine gegenüber der Abbildung 5.18 weitestgehend bessere Beschreibbarkeit vorliegt bzw. wie sich die Daten verschiedener Temperaturen und Werte der Dauer durch die Darstellung mittels TTI zu einer einzigen Versuchsreihe "einreihen". Dies ist auch in logarithmischer Darstellung gut zu erkennen, die Ausreißer sind sogar besser zu identifizieren.³

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Zeit und Temperatur in Bezug auf das Erzielen einer gewünschten Produktqualität in gewissem Maße "austauschbar" sind. Dies gilt offenbar nicht uneingeschränkt, die Ergebnisse zur CEC in Abb. 5.19 zeigen jedenfalls keinen eindeutigen Verlauf, wie es zu erwarten wäre, wenn Zeit und Temperatur komplett austauschbar wären.

³Zur einfacheren Unterscheidung zwischen dem TTI und dem TTI_v in logarithmischer Darstellung wird nur der Logarithmus des TTI als Härte s bezeichnet, für den TTI_v wird entsprechend für die Härte nur $\log_2(TTI_v)$ geschrieben. Somit beinhaltet die mit s bezeichnete Härte genau wie der TTI Effekte der Heizrate, bei dem vereinfachten TTI_v und der Härte $\log_2(TTI_v)$ ist dies nicht der Fall.



Abbildung 5.19: Darstellung des Kohlenstoffgehaltes, der Wasserhaltekapazität (WHC) und der Kationenaustauschkapazität (CEC) von HTC-Kohlen einer systematischen Versuchsreihe unter Verwendung des vereinfachten Time Temperature Index (TTI_v) und der Härte $\log_2(TTI)_v$.



Abbildung 5.20: Darstellung des Kohlenstoffgehaltes verschiedener HTC-Kohlen unter Verwendung des vereinfachten Time Temperature Index (TTI_v) gemäß Gleichung 3.8 und des TTI gemäß Gleichung 3.7. Für die Dauer t_d in Gleichung 3.8 wurde der Beginn der Reaktionsdauer (Start der Reaktionsdauer in der übrigen Arbeit definiert über das Erreichen der Solltemperatur) auf 90 Minuten vor dem Erreichen der Solltemperatur gesetzt, um auch Werte in der Aufheizphase zu erhalten. Es wurde jeweils eine logarithmische Darstellung gewählt. Ausreißer lassen sich auf hohe TS-Gehalte oder andere Biomassen als LPM zurückführen.

- Vergleich zwischen dem TTI und dem vereinfachtem TTI_v : In Abb. 5.20 ist der C-Gehalt der Produkte aus den LPM-Versuchen über dem \log_2 sowohl vom TTI als auch vom TTI_v dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine hohe Ähnlichkeit vorherrscht. Die leichte Verschiebung bei der x-Achse ist durch die Definition der jeweiligen Time Temperatur Index-Werte bedingt. Die zu erwartende höhere Genauigkeit des TTI ist relativ gering. Demnach ist der zusätzliche Aufwand für die Bestimmung der einzelnen TTI-Werte in diesem Fall nicht zwingend notwendig, zumal der vereinfachte TTI_v auf alle Literaturdaten anwendbar ist und so für eine gute Vergleichbarkeit sorgt. Für bestimmte Fälle kann der genauere Wert des TTI jedoch wichtig sein, beispielsweise bei Versuchsreihen mit stark unterschiedlichen Aufheizraten der Einzelversuche, bei sehr kleinen Aufheizraten, bei hohen Solltemperaturen (und dadurch lange Aufheizphasen) oder wenn die Genauigkeit der Daten besonders wichtig ist.
- **Zusammenfassung:** Insgesamt zeigt sich deutlich, dass neben dem TTI auch die Art der Biomasse einen starken Einfluss auf das Produkt hat, da bei einer einzelnen Biomasse wie LPM im van-Krevelen-Diagramm ein begrenztes Gebiet eingenommen wird; der Einfluss weiterer Parameter, wie der TS-Gehalt, erlaubt eine über den TTI-Einfluss hinausgehende Variation, die jedoch deutlich geringer ist, als der Einfluss von Temperatur, Dauer und Art der Biomasse.

Ein wichtiges Ergebnis dieses Abschnittes ist, dass der TTI ein nützliches Instrument zur Darstellung von HTC-Experimenten darstellt und die Annahme einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 °C im Temperaturbereich der HTC somit weitestgehend gerechtfertigt ist. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass einzelne Parameter bei gleichen TTI-Werten auch über einen gewissen Bereich hinaus Abweichungen aufweisen, da insbesondere höhere Temperaturen nicht in jedem Fall durch eine längere Dauer der Reaktion ersetzt werden können. Dies zeigt sich beispielsweise in Abbildung 5.19 beim der CEC und erklärt sich dadurch, dass bei höheren Temperaturen andere Reaktionen (vermehrt) stattfinden können.

Insbesondere bei kleinen TTI-Werten und bei der Darstellung von Ergebnissen aus einem großen TTI-Bereich ermöglicht die logarithmische Darstellung mit der Härte *s* der Reaktion Vorteile. Problematisch an der Darstellung mit dem *TTI* und *s* ist der Fakt, dass der für die Experimente zu bestimmende *TTI* aufwendig zu berechnen ist (gesamter Temperaturverlauf muss aufgenommen und ausgewertet werden). Dies deutet auf ein weiteres Problem der Verwendung des TTI hin: Die Daten sind nur vergleichbar, wenn die gleiche Definition des TTI verwendet wird. Der *TTI*-Wert der in dieser Arbeit ausgewerteten Daten musste für Vergleiche mit der Literatur oder bei fehlender Aufnahme der gesamten Temperaturkurve (wie in Abb. 5.19) durch den vereinfachten *TTI_v* ausgetauscht werden. Der *TTI_v* missachtet jedoch Effekte der Aufheizrate. Beispielsweise können sehr niedrige Aufheizraten bereits eine starke Carbonisierung vor dem Zeitpunkt bewirken, an dem die Solltemperatur erreicht ist und ab dem üblicherweise die Reaktionsdauer gemessen wird.

Entsprechend dieser Ergebnisse wird im nächsten Abschnitt der Einfluss der Heizrate näher untersucht.

5.4.6 Heizrate

Die hier dargestellten Ergebnisse zu Versuchsreihen unter Variation der Heizrate begrenzen sich auf die Darstellung von vier Parametern, da dies genügt, um Folgerungen bzgl. der Bedeutung der Heizrate zu treffen.

- **Ergebnisse:** In Abb. 5.21 sind vier Parameter in Abhängigkeit der Heizrate dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei kleinen Heizraten und hohen Temperaturen der C-Gehalt und der Brennwert hohe Werte aufweisen und gleichzeitig die geringsten Ausbeuten erhalten werden. Die Heizrate hat auch Auswirkungen auf andere Parameter, hier am Beispiel des CSB-Wertes dargestellt. Dieser verhält sich bei Variation der Heizrate jeweils unterschiedlich, je nachdem welche Temperatur für die Carbonisierung verwendet wurde. Bei der geringsten Temperatur von 160 °C sind in der Abbildung die geringsten und über die verschiedenen Werte der Heizrate die stabilsten CSB-Wert zu erkennen, was mit einer hohen Massenausbeute einhergeht.
- **Diskussion:** Die Ergebnisse bestätigen die Aussage, dass kleine Heizraten und hohe (Soll-)Temperaturen zu einer verstärkten Carbonisierung gegenüber Versuchen mit hohen Heizraten führen, was auf die längere Prozessdauer bis zum Erreichen der Solltemperatur zurückzuführen ist. Erhöhte Ausbeuten bei hohen Heizraten können darauf zurückzuführen sein, dass entsprechend weniger Zeit verbleibt, um Stoffe im Wasser zu lösen. Genauere Untersuchungen sind notwendig, was auch



Abbildung 5.21: Darstellung von Ergebnissen bei variierender Heizrate h.

die nicht ohne Weiteres erklärbaren Ergebnisse zum CSB-Wert zeigen. Von Interesse wäre ein Vergleich mit Experimenten, bei denen die Biomasse direkt in heißes Wasser fällt oder ähnlich schnell erhitzt wird, wie z.B. mit einem Zwei-Kammer-Reaktor [153] oder mit Mikrowellen (z.B. [66]). Entsprechende Experimente können ggf. Einfluss auf das Reaktordesign haben. Gerade im Hinblick auf die in Tab. 3.3 dargestellten starken Variationen der Heizrate und -dauer ist die Beachtung dieses Parameters von großer Bedeutung, zumal dort angegeben ist, dass die Reaktionsdauer im Mittel nur doppelt so lang ist wie die Heizdauer.

Nachdem die Heizrate als wichtiger Parameter erkannt wurde und ggf. auch Optimierungen des Reaktordesigns zulässt, werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse zur Wasserrückführung ausgewertet, die aus energetischen Gründen eine voraussichtlich unerlässliche Optimierung darstellt.

5.4.7 Wasserrückführung

Für die Auswertung der Wirkung einer Rückführung von (kaltem) Prozesswasser aus vorherigen Experimenten wurden zwei Versuchsreihen sowie einige ergänzende Einzelversuche ausgewertet. Dabei wurde in den Versuchsreihen in allen Versuchen 25% des Prozesswassers zurückgeführt⁴; einmal betrug die Anzahl der Rückführungen $n_r=18$ und einmal $n_r=5$. Bei den Einzelversuchen handelt es sich um einen dreifach unter gleichen Bedingungen wiederholten Versuch mit einer einmaligen Rückführung von je 100% Prozesswasser und einen Versuch mit einer zweiten Rückführung von 100% Prozesswasser (vgl. Tabellen 4.9 und 5.6).

Name der	Anzahl	Versuchs-	Anteil	Anzahl
Versuchsreihe	Rück-	bezeichnung	Prozess-	Wieder-
	führungen		wasser	holungen
WR18x 25 %	18	WR0 - WR18	25%	1
WR5x 25%	5	WR19-WR24	25%	1
WR100 %-1	1	WR31-WR33	100%	3
WR100 %-2	2	WR34	100%	1

Tabelle 5.6: Darstellung der Versuchsreihen zur Prozesswasser-Rückführung (WR).

In Abbildung 5.22 sind die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Die beiden Versuchsreihen mit n > 2 (vgl. Tab. 5.6) zeigen, dass die Rückführung von Prozesswasser bei einem Anteil von 25 % der gesamten Flüssigkeit keine eindeutigen bzw. signifikanten Veränderungen ergibt. Demgegenüber bringt eine Nutzung von 100 % HTC-Flüssigphase anstelle von Wasser (Versuche WR100%-1 und -2) eine deutliche Erhöhung der Energieeffizienz. Diese ist allerdings ausschließlich auf die Erhöhung der Ausbeute zurückzuführen. Der Brennwert variiert in allen Versuchen in einem relativ geringen Wertebereich von 1 MJ·kg⁻¹ und ohne erkennbare Tendenz. Der Wert des zweimal carbonisierten Prozesswassers weist einen weiteren Anstieg auf, aufgrund der Einzelmessung kann jedoch nicht von einem signifikant erhöhten Wert gesprochen werden. Der CSB-Wert steigt bei einer Rückführung von 25 % HTC-Flüssigphase in den ersten beiden Wiederholungen geringfügig an und bleibt danach etwa konstant. Bei einer Verwendung von 100% der Flüssigphase steigt der Wert ab der ersten Rückführung deutlich an, bei zweimaliger Carbonisierung verdoppelt sich der Wert im Vergleich zu dem Versuch ohne Rückführung auf über 90 g \cdot l⁻¹. Der pH-Wert steigt bei der Verwendung von 25 % HTC-Flüssigphase ganz leicht an, bei 100 % hingegen nimmt der Wert ein wenig ab. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch Rückführungen nicht die Reaktionsmechanismen geändert werden, sondern der CSB-Wert erhöht wird. Wegen der dann vermehrt gelösten Stoffe wird die Wahrscheinlichkeit größer, dass Moleküle in dem Wasser aufeinander treffen oder ggf. an der Kohle gebunden werden. Somit erhöht sich die Ausbeute. Die Effekte sind jedoch bei der Rückführung von nur 25 % Prozesswasser gering und bei 100% groß. Weitere Untersuchungen bei z.B. 50% oder 75% Rückführung sind wünschenswert.

 $^{^{4}}$ Es wurden nur 25 % Prozesswasser hinzugegeben, da für eine vollständige Rückführung mit 100 % Prozesswasser (anstelle von Wasser) mehr Flüssigkeit benötigt wurde, als ein einzelner Versuch hergab.



Abbildung 5.22: Darstellung der Ergebnisse zur Rückführung von Prozesswasser. Neben zwei Versuchsreihen mit $n_r = 18$ bzw. $n_r = 5$ Rückführungen bei denen jeweils 25 % der Masse der Flüssigphase durch Prozesswasser ersetzt wurde, sind drei Versuche mit 100 % Prozesswasser durchgeführt worden sowie ein einzelner Versuch bei dem das Prozesswasser (100 %) zweimal zurückgeführt wurde.

5.4.8 Zusatzstoffe

Um den Einfluss von Zusatzstoffen hinsichtlich der Wirkung auf die HTC zu untersuchen, sind dem Reaktionsgemisch vor dem Prozess jeweils einer von acht verschiedenen Stoffen zugefügt worden. Der Zusatzstoff "Zitronensäure" wurde in drei verschiedenen Konzentrationen ((1,5; 6,5; 15) g·l⁻¹) verwendet. Als Vergleich dienen zwei Versuche ohne Zusatzstoff, ein Versuch davon wurde unter Verwendung von Leitungswasser durchgeführt und ein Versuch unter Standardbedingungen, also mit vollentsalztem (VE-)Wasser. Die Analyseergebnisse ausgewählter Parameter sind in Abb. 5.23 dargestellt. Um dabei den zeitlichen Verlauf in Ansätzen abzubilden, wurden jeweils drei verschiedene Werte für die Dauer verwendet, $t_d = (15; 60; 300)$ min.

Für die drei Versuche mit Zitronensäure wurden weitere Parameter untersucht, die sich auf Konzentrationen an gelösten Stoffen in der Flüssigphase beziehen. Als Vergleich werden die Daten aus dem jeweiligen Versuch ohne Zusatzstoff verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.24 dargestellt.

Ergebnisse zur Variation der Zusatzstoffe: Der C-Gehalt wird bei nahezu allen Zusätzen um bis zu 1,5% leicht erhöht. Der Brennwert wird durch die Zusätzen nicht wesentlich verändert, auch wenn einzelne Abweichungen von dem Versuch unter Standardbedingungen bis zu $0.5 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ betragen. Die Ausbeute nimmt



Abbildung 5.23: Versuchsreihe bei variierendem Zusatzstoff und drei verschiedenen Werten für die Dauer t_d der Reaktion. Die Zahlen in der Achsenbeschriftung hinter "Zitronensäure" geben die jeweilige Konzentration in $g \cdot l^{-1}$ an. Die Konzentrationen der weiteren Stoffe sind in Tab. 4.10 angegeben.

durch die meisten Stoffe leicht zu. Ausnahme sind bei dieser Entwicklung der Ausbeuten die Laugen NaOH und KOH. Bei NaOH ist die Ausbeute bei $t_d = 15 \min$ deutlich höher als bei allen anderen Experimenten, sinkt dann aber mit steigender Dauer stark ab. Genau wie bei der Verwendung von KOH ist die Ausbeute bei $t_d = 300 \text{ min}$ hier geringer als bei Standardbedingungen. Die Werte für die Länge D des Vektors verändern sich, wie in vorigen Versuchsreihen auch schon, in etwa mit den Werten des C-Gehaltes. Der Winkel α wird durch die Zusatzstoffe hingegen deutlich verändert, es finden sowohl Steigerungen des Wertes α statt, als auch Verringerungen. Auffällig ist, dass α bei der Verwendung von Oxalsäure bei kurzer Prozessdauer auf nahezu null abfällt und erst bei $t_d = 300 \text{ min}$ einen Wert im Bereich des Wertes unter Standardbedingungen erreicht. Wieder stechen NaOH und KOH aus den Werten heraus, bei ihnen ergibt sich bei der längsten Prozesszeit der größte Winkel in dieser Versuchsreihe. Bei der Verwendung von Methylsulfonsäure (MSA) sinkt der Winkel mit steigender Dauer und erreicht einen Wert von unter 1°. Der CSB-Wert wird durch die meisten Stoffe leicht erhöht, Oxalsäure führt bei langer Prozessdauer zu einer Reduktion um ca. 25% des Wertes. NaOH und KOH sind erwartungsgemäß durch die Steigerung des pH-Wertes im Vergleich zu den Standardbedingungen auffällig. Das Gasvolumen wird insbesondere durch die Zugabe von KOH deutlich verringert und durch keinen Stoff erhöht. Der prozentuale Anteil von CO_2 im Gas kann durch Oxalsäure und MSA (insbesondere bei kurzer Prozessdauer) und durch Leitungswasser gesenkt werden. Insgesamt hat die Verwendung von Leitungswasser statt VE-Wasser (Standardbedingungen) offenbar einen signifikanten Einfluss, z.B. auf die Ausbeute, den Winkel α , das Gasvolumen und wie bereits beschrieben den Anteil an CO_2 im Gas. Leider liegen keine Daten vor, wie viel Restdruck nach der Reaktion bei diesen Versuchen vorgelegen hat, so dass nicht festgestellt werden kann, ob weniger Gas entsteht oder die Löslichkeiten verändert werden. Jedoch berichtet der Experimentator davon, dass bei Versuchen mit NaOH kaum Ausgasungen zu beobachten waren.

Wie bereits gezeigt wurde, entsteht bei der HTC auch Zitronensäure, die aber nach wenigen Minuten wieder abgebaut wird (vgl. Abb. 5.14). In den in Abb. 5.24 dargestellten Versuchen wurde zusätzlich Zitronensäure hinzugefügt. Es soll untersucht werden, welchen Einfluss sie auf die gelösten Stoffe in der Flüssigphase hat.

Ergebnisse zu Stoffen in der Flüssigphase durch Zusatz von Zitronensäure: Bei der Verwendung der geringsten Konzentration stimmen die Ergebnisse der gemessenen Konzentration an Zitronensäure fast mit den Ergebnissen vom Versuch ohne Zusatzstoff überein. Bei höheren Konzentrationen an zugesetzter Zitronensäure steigt auch die Konzentration in der Flüssigphase an, allerdings nicht auf den Wert der Konzentration der hinzugegebenen Säure. Auch nach 60 min sind noch Reste an Zitronensäure nachweisbar. Nach 300 min ist die Säure bei allen Versuchen komplett zersetzt.

Die Ergebnisse von Ameisensäure zeigen, dass nach 15 min offenbar noch kein Einfluss der Zitronensäure stattfindet. Doch nach 300 min ist zu erkennen, dass der ohne Zusatz stattfindende Abbau der Ameisensäure offenbar unterdrückt wird. Die Werte bei Essigsäure weisen unter Zusatz von Zitronensäure keine erkennbare Systematik auf. Da zudem ein Wert fehlt (60 min, ohne Zusatz) und der Wert bei


Abbildung 5.24: Darstellung der Konzentrationen c von sechs verschiedenen Stoffen in der Flüssigphase bei variierender Konzentration zugesetzter Zitronensäure im Vergleich zu den Standardbedingungen (ohne Zusatzstoff), jeweils für drei verschiedene Werte der Dauer ($t_d = (15; 60; 300)$ min.). Die Zahlen in der Achsenbeschriftung hinter "Zitronensäure" geben die jeweilige Konzentration in g·l⁻¹ an. Der Wert von Essigsäure bei $t_d = 60$ min (ohne Zugabe von Zitronensäure) fehlt.

einer Dauer von 300 min und einem Zusatz von $1.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Zitronensäure wie ein Ausreißer aussieht (da es sich um eine Einzelmessung handelt, kann ein Messfehler nicht ausgeschlossen werden), werden diese Daten nicht weiter ausgewertet.

Die Konzentration an Furfural wird durch geringe Konzentrationen an Zitronensäure deutlich gesenkt, während höhere Konzentrationen den Wert wieder ansteigen lassen und offenbar die Zersetzung verzögern, da auch nach 60 min teilweise noch Furfurale in nicht vernachlässigbaren Konzentrationen messbar sind. Mehr Furfural als ohne Zusatzstoff entsteht jedoch nicht. Bei 5-HMF ergibt sich ein ähnliches Bild, nur dass die Konzentration auch leicht über den Wert des Versuches ohne Zusatzstoff ansteigen kann. Die Konzentration der Phenole wird durch Zitronensäure nicht signifikant verändert.

Zur Ubersicht sind die Ergebnisse in dem van-Krevelen-Plot in Abb. 5.25 zusammengefasst.

Diskussion: Die zugesetzten Stoffe haben signifikanten Einfluss auf die HTC. Es lassen sich dabei deutliche Unterschiede zwischen sauren und basischen Zusätzen erkennen. Beispielsweise führen NaOH und KOH nach 300 min zu den niedrigsten Ausbeuten und zu den größten Winkeln α . Nach 15 min ist der C-Gehalt



Abbildung 5.25: Van-Krevelen-Plot bei variierendem Zusatzstoff und drei verschiedenen Werten der Dauer $t_d = (15; 60; 300)$ min. Die Zahlen in der Legende hinter "Zitronensäure" geben die jeweilige Konzentration in g·l⁻¹ an.

durch diese beiden Stoffe am niedrigsten. Bei KOH ist das geringe Gasvolumen auffällig. Das deutet darauf hin, dass teilweise andere Prozesse stattfinden. Die Ergebnisse zur Ausbeute lassen vermuten, dass sich die Stoffe nach der Reaktion zumindest teilweise in der Kohle wiederfinden. Dies zeigt sich auch in Abb. 5.5 (rechts). Die Konzentration von interessanten Zwischenprodukten kann darüber hinaus durch Zusätze erhöht werden, was z.B. für die Produktion der Plattformchemikalie 5-HMF von Interesse sein kann. Ansonsten weisen die zuvor beschriebenen Ergebnisse darauf hin, dass eine Untersuchung der thermodynamischen Gleichgewichte weitere Informationen über den Prozess liefern muss. Dies ist beispielsweise an den Ergebnissen bei Zugabe von Ameisensäure gut zu erkennen, bei denen zwischen den beiden höheren Konzentrationen nur bei mittlerer Dauer größere Unterschiede bestehen. Auch in [113] wird z.B. auf die Bedeutung von Gleichgewichtsreaktionen hingewiesen.

Warum Oxalsäure den CSB-Wert deutlich senkt, ist nicht zu klären. Jedoch weist dieser Zusatzstoff auch andere Eigenarten auf, insbesondere die sehr niedrigen Winkel α und die geringen Anteile an CO₂ im Gas. Zu bedenken ist, dass die Konzentration zugegebener Oxalsäure mit gut $16 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ den höchsten Wert aufweist. Eine Darstellung in Abhängigkeit der Ionenstärken könnte weitere Erkenntnisse liefern.

Aus dem van-Krevelen-Diagramm in Abb. 5.25 kann entnommen werden, dass alle Stoffe bei den beiden längeren Versuchsdauern zu einer verstärken Carbonisierung führen, hohe Konzentrationen scheinen dies weiter zu verstärken. Dabei erhöhen die Basen das H/C-Verhältnis, Säuren verringern es. Bei genauerem Betrachten der jeweiligen Konzentrationen der Zusätze kann vermutet werden, dass stärkere Säuren (bzw. Säurekonzentrationen) zu stärker verringertem H/C- Verhältnis führt. Im Vergleich zu dem Versuch ohne Zusatzstoff weisen alle diese Versuche ein verringertes O/C-Verhältnis auf. Auch Leitungswasser weist bereits einen Effekt auf, was auf einen Einfluss von Salzen schließen lässt.

Es sei hier kritisch angemerkt, dass die Auswertungen sich immer nur auf die eingesetzte Biomasse beziehen und die durch die zugegebenen Stoffe zusätzliche Masse nicht in die Berechnung der Daten eingeflossen ist, weswegen z.B. die Ausbeute allein dadurch bereits höher sein wird.

5.5 Druck, CO₂ und Lösungseffekte

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich der Druck bei der HTC verhält und ob der Verlauf der Druckkurven modelliert werden kann. Zudem wird gezeigt, dass die Löslichkeit von CO_2 in Wasser bzw. in der Flüssigphase bei der HTC nicht vernachlässigt werden kann.

Im Einzelnen sollen nach einer grundlegenden Darstellung und Untersuchung des Verlaufes einer Druckkurve folgende Aspekte betrachtet werden:

- Reproduzierbarkeit der Druckkurve (bereits in Abb. 5.1 gezeigt)
- Temperaturabhängigkeit der Druckkurve
- Abhängigkeit vom Zusatzstoff Zitronensäure
- Auswertung des Restdruckes nach der Reaktion
- Berechnung des Anteils an gelöstem Kohlenstoff (durch CO₂)
- Modellierung der Druckkurve
- Diskussion der Ergebnisse

5.5.1 Untersuchung der Druckkurven

Der Druckverlauf einer HTC-Reaktion ist einfach messbar und daher ein interessanter Parameter, z.B. zur Prozessüberwachung.

In Abb. 5.26 (links) ist ein typischer Druckverlauf eines HTC-Experiments aus Osnabrück dargestellt. Ebenso eingetragen ist der nach Antoine erwartete Druckverlauf für reines Wasser nach Gleichung 3.9, wenn keine Erhöhung des Druckes durch die Reaktion stattfinden würde.

Zu erkennen ist, dass

- der Druck wie nach dem Stand des Wissens erwartet immer mindestens den Sättigungsdampfdruck aufweist.
- Der Druck ist bereits direkt nach dem Aufheizen höher als er nach Antoine wäre. Die Differenz wird mit der Zeit größer. Dies deckt sich mit den Erwartungen zu den Ausgasungen, die den Druck erhöhen.
- Auch wie erwartet kann ein Restdruck nach Abkühlen der Reaktion beobachtet werden.



Abbildung 5.26: Darstellung von zeitlichen Verläufen des Druckes p sowie der aus dem zugehörigen Temperaturverlauf nach Gleichung 3.9 berechneten Sättigungsdampfdruckkurve. Links: Druckkurve von dem Versuch mit der Bezeichnung "BMW43" $(t_d = 720 \text{ min}, T_S = 200 \text{ °C}, TS \approx 8,5\%)$. Rechts: Ausschnitt des Verlaufes der gemessenen Druckkurve von dem Versuch mit der Bezeichnung "BMW79" (Standardbedingungen). Die Kurve vom Antoinedruck startet bei p = -1, da p den Relativdruck bezeichnet und in allen Experimenten $p_L = 1$ bar als Außendruck im Labor angenommen wurde (p = -1 entspricht demnach einem Absolutdruck von $p_a = 0$ bar; Mittelwert aller Messwerte des Labordruckes von allen Experimenten $p_L = 1,006 \pm 0,011$ bar).

- Es scheint zudem ersichtlich, dass es mindestens zwei Phasen bei der HTC gibt, die einen verschieden starken Anstieg des Druckes aufweisen.
- Bei Versuchen bei einer Temperatur von 200 °C ist zudem zu erkennen, dass oft in der Anfangsphase stärkere Schwankungen in der Druckkurve auftreten.

Nicht immer sind die Verläufe der Druckkurven so deutlich ausgeprägt. Das zeigt sich z.B., wenn in Abbildung 5.26 (rechts) zum Vergleich der Ausschnitt einer Druckkurve eines weiteren Experimentes herangezogen wird. Die Schwankungen können verschiedene Ursachen haben. Der Regler ist auf eine bestimmte Temperatur optimiert (200 °C, da damit die meisten Versuche durchgeführt wurden; diese Konfiguration ist unabhängig von der Einstellung der Solltemperatur), die in den Versuchen nicht geändert wurde. Die sehr steilen Abfälle in der Druckkurve sind vermutlich auf die Kühlung zurückzuführen. Dies ist in der Abbildung 5.26 (rechts) am deutlichsten beim Abfall nach dem 6. Maximum zu erkennen. Weitere Faktoren sind die (wie bereits gezeigt) hauptsächlich in der Anfangsphase stattfindende Exothermie der Reaktion und eventuell Effekte der Löslichkeit von Gasen, wie insbesondere CO₂. Diese Ergebnisse zeigen, wie auch die weiteren Daten (nicht dargestellt), dass auch der TS-Gehalt Einfluss hat, insbesondere sind die Schwingungen der Temperatur- und Druckkurven bei niedrigen TS-Gehalten deutlich geringer, vgl. Abb. 5.26 links ($TS \approx 8, 5\%$) und rechts ($TS \approx 13\%$).

5.5.2 Parameterabhängigkeit des Druckverlaufes

Neben dem soeben genannten TS-Gehalt haben weitere Parameter Einfluss auf den Druckverlauf, von denen hier die Temperatur und die Zugabe von Zusatzstoffen untersucht werden. Dafür wird u.a. der Restdruck nach der Reaktion (vgl. Abschnitt 4.6.3) ausgewertet.

Temperaturabhängigkeit: In Abbildung 5.27 sind vier Druckkurven bei unterschiedlichen Temperaturen samt Theoriekurven nach Antoine (Gleichung 3.9) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beim Aufheizen keine nennenswerte Druckdifferenz Δp zwischen Theorie- und Messwertkurven vorliegen. Schon in den ersten Minuten danach weichen die Kurven jedoch leicht voneinander ab. Da bei höheren Temperaturen stärkere Ausgasungen der Biomasse zu erwarten sind, könnte davon ausgegangen werden, dass dann auch Δp größer ist. Jedoch verhalten sich die Kurven bei den unterschiedlichen Temperaturen abweichend von diesen Erwartungen.

So ist zu erkennen, dass bei 180°C während der gesamten Reaktion nur ein geringer und langsamer Anstieg des Druckes stattfindet. Bei 200 °C sind wie oben bereits beschrieben zwei Phasen zu erkennen. Die erste bis ca. t = 350 min weist einen stärkeren Anstieg auf als die zweite, die fast ohne Anstieg abläuft. Interessant ist auch, dass nach wenigen Minuten, in denen Δp bereits größer Null war, noch eine kurze Phase abläuft in der wieder $\Delta p = 0$ ist. Dies lässt sich auch in Ergebnissen von weiteren Versuchen bei $T = 200^{\circ}$ C beobachten (nicht dargestellt). Bei 220 °C ist ein etwas steilerer Anstieg in der ersten Phase zu erkennen, die dementsprechend bereits bei ca. $t = 300^{\circ}$ C abgeschlossen ist. Danach ist ein leichtes Absinken kombiniert mit verstärkten Schwankungen zu erkennen. Dieses Phänomen ist bei $T = 240^{\circ}$ C noch ausgeprägter. Hier hat der erste Anstieg des Druckes seinen Maximalwert bereits bei ca. t = 200 min erreicht. Es folgt ein Absinken, das spätestens bei t = 550 min abgeschlossen ist. Danach gibt es keine merklichen Anderungen mehr, die Schwingungen sind in der letzten Phase am geringsten. Es ist zudem deutlich zu erkennen, dass die Druckdifferenz Δp bei 240 °C gegen Ende geringer ist als am Anfang der Reaktion, während bei den beiden niedrigsten Temperaturen das genaue Gegenteil vorherrscht. Bei $220 \,^{\circ}\text{C}$ scheint Δp bei etwa $t = 300 \,\text{min}$ am größten zu sein.

Zwischenfazit: Die Druckdifferenz Δp ist nicht umso größer, je höher die Temperatur ist. Die Verläufe der Kurven sind dem Anschein nach auf ein Zusammenspiel von verschiedenen Effekten zurückzuführen. Insbesondere die in Abschnitt 3.5.5 beschriebene Temperatur- und Druckabhängigkeit der Löslichkeit von CO₂ scheint das Verhalten zu regulieren.

Zusatzstoffabhängigkeit: Um diese Ergebnisse zu verifizieren, werden nun Experimente mit verschiedenen Konzentrationen an Zitronensäure ((0; 1,5; 6,5; 15) g·l⁻¹) bei jeweils vier verschiedenen Temperaturen ((180; 200; 220; 240) °C, dementsprechend 16 Experimente) mit diesen Kurven verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.28 (links) dargestellt. Bei 180 °C ist gut zu erkennen, wie sich nacheinander die Kurven bei verschiedenen Zeiten auftrennen, indem bei den Experimenten mit Zitronensäure der Druck gegenüber der Kurve ohne Zitronensäure ansteigt. Dies deutet darauf hin, dass zumindest Anteile der Zitronensäure zu



Abbildung 5.27: Druckkurven von vier Versuchen unterschiedlicher Solltemperaturen (von unten nach oben: (180; 200; 220; 240) °C) bei gleichzeitiger Darstellung der aus dem Temperaturverlauf nach Gleichung 3.9 berechneten theoretischen Druckkurven.



Abbildung 5.28: Auswirkungen der Zugabe von Zitronensäure auf den Druck. Links: Darstellung von Druckkurven bei vier verschiedenen Konzentrationen an zugegebener Zitronensäure (s. Legende) und jeweils vier Solltemperaturen (von unten nach oben: (180; 200; 220; 240) °C) in Abhängigkeit der Zeit t. Da die Kurven zum Teil starke Schwankungen beinhalten und sich somit gegenseitig überlappen, wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit eine Mittelung vorgenommen (500 Werte um den jeweiligen Messwert bei 12 Werten pro Minute). Rechts: Darstellung von Daten zum Restdruck p_r bei den selben Experimenten, also bei Variation der Solltemperatur T_S und Konzentration c an zugesetzter Zitronensäure (siehe Legende).

 CO_2 reagieren. Je mehr von der Säure hinzugegeben wurde, desto früher trennt sich die Kurve von der des jeweiligen Versuches ohne Zitronensäure ab und desto höher ist der letzte Druckwert vor dem Abkühlen. Bei der Kurve mit dem höchsten Wert an Zitronensäure ist zusätzlich in der Anfangsphase ein Druckabfall zu erkennen, der bei der Kurve des Experiments mit der zweithöchsten Konzentration an Säure zeitlich versetzt und etwas geringer ausgeprägt auftritt.

Bei 200 °C ist prinzipiell das gleiche Verhalten zu beobachten, jedoch geschehen die Auftrennungen früher. Bei den beiden Experimenten mit niedrigen Mengen an Säure $(1,5 \text{ g} \cdot l^{-1} \text{ und } 6,5 \text{ g} \cdot l^{-1})$ sind die oben beschriebenen kurzen Druckeinbrüche zu erkennen. Bei 220 °C sind die Unterschiede insgesamt sehr gering, eine Kurve fällt kurzzeitig nach unten ab. Bei 240 °C ist gut zu erkennen, wie die Kurven am Anfang (mehr oder weniger stark, der Versuch mit $6,5 \text{ g} \cdot l^{-1}$ weicht davon ab) einen Maximalwert erreichen und im weiteren Verlauf nach einem geringen Absinken nahezu konstante Druckverläufe aufweisen. Auch ist zu erkennen, dass die Aufspaltung der vier verschiedenen Kurven geringer ist als insbesondere bei 180 °C.

Zwischenfazit: Die Druckkurven zeigen, dass die zwei genannten Phasen temperaturabhängig unterschiedliche Charakteristika aufweisen, die Zugabe von Zitronensäure Einfluss nimmt, jedoch offenbar keine vollständige Umwandlung in gasförmiges CO_2 stattfindet.

Restdruck nach der Reaktion: Als nächstes wird der Restdruck p_r bei 30 °C aller 16 Experimente ausgewertet. Die Daten sind in Abb. 5.28 (rechts) dargestellt. Zu erkennen ist eine systematische Abhängigkeit von der Prozesstemperatur und der Menge an zugesetzter Zitronensäure. Dies steht in deutlichem Kontrast zu den in derselben Abbildung (links) gezeigten Verläufen der 16 Druckkurven selber. Insbesondere beim Vergleich der Kurven in Abb. 5.27 wird dies deutlich, da bei höchster Temperatur die geringsten Unterschiede zwischen gemessener Kurve und Kurve nach Antoine bestehen, obwohl dann die stärksten Ausgasungen zu erwarten sind. Nur nach der Reaktion bzw. bei standardisierten Verhältnissen ist ein systematischer Zusammenhang zu erkennen, was auch in Abb. 5.13 zur Abhängigkeit des Restdruckes von der Dauer der Reaktion bereits zu erkennen war.

So wird die These bestärkt, dass die unterschiedlichen Druckverläufe hauptsächlich Temperatur- und Druckeffekte sind, die während der Reaktion auch stark von der Löslichkeit von CO_2 abhängen (vgl. auch Abschnitt 3.5.5).

5.5.3 Berechnungen und Modellierung

Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen kann sowohl berechnet werden, wie viel CO_2 bei 30 °C vorliegt, als auch ein erster Ansatz gefunden werden, die Druckkurven zu modellieren.

Bestimmung des Anteils an in Form von CO_2 gelöstem Kohlenstoff: Es wurde mittels der Daten aus der linearen Regression der Löslichkeit bei 30 °C aus Abb. 3.9 für verschiedene Versuchsreihen berechnet, wie viel CO_2 gemäß dem jeweiligen Restdruck p_r gelöst vorliegt. In Abb. 5.29 (links) ist für drei verschiedene



Abbildung 5.29: Über die Löslichkeit von CO_2 berechnete Masse an gelöstem Kohlenstoff in Prozent der Masse an Kohlenstoff der Biomasse. Links: Zeitabhängigkeit bei drei TS-Gehalten. Rechts: TS-Abhängigkeit bei fester Dauer. Durch andere Substanzen in der Flüssigphase gelöster Kohlenstoff ist in dieser Berechnung nicht einbezogen.

TS-Gehalte als Funktion der Dauer t_d dargestellt, wie viel Prozent der eingesetzten Masse an Kohlenstoff aus der Biomasse nach der Reaktion in Form von CO_2 gelöst vorliegt. Hierfür wurde die Masse an gelöstem CO_2 in Masse Kohlenstoff umgerechnet. In der rechten Abbildung ist der entsprechende TS-abhängige Verlauf dargestellt. Zu erkennen ist ein "Knick" bei dem sechsten Messwert, der bei genauerer Analyse der Daten höchstwahrscheinlich dadurch zustande kommt, dass für die TS-Variation bis zu diesem Messwert steigende Mengen an Biomasse bei gleicher Menge an Wasser verwendet wurden und danach immer weniger Wasser bei gleicher Menge an Biomasse. Anders ausgedrückt scheint es so, als habe die Füllhöhe des Reaktors einen Einfluss auf das Ergebnis. Dies erscheint verständlich, da eine geringere Füllhöhe mehr Gasraum (und ggf. weniger Biomasse) bedeutet und somit der Druckanstieg geringer ausfällt. Dies ist bei der Auswertung zu bedenken (in den Literaturdaten gemäß Tabelle 3.3 variiert der Füllstand in einem Bereich von 4 bis 98 % des Reaktorvolumens), genauso wie die Tatsache, dass die Berechnungen auf Basis von der Löslichkeit von CO₂ in Wasser (anstatt in der Flüssigphase) durchgeführt wurden. Dies seien nur zwei Beispiele dafür, dass diese Ergebnisse hinterfragt und verifiziert werden müssen, um aussagen zu können, ob der gewählte Ansatz für eine Modellierung des gelösten CO₂ verwendet werden kann.

Zwischenfazit: Der Restdruck nach der Reaktion eignet sich gut, um Informationen über die CO_2 -Entstehung im Prozess zu gewinnen und um nachzuweisen, dass Löslichkeitseffekte von Bedeutung sind. Auch für eine Kohlenstoffbilanz ist der Restdruck nützlich. Die Druckkurven (allein) sind aufgrund der bislang nicht genügend verstandenen Löslichkeitseffekte weniger geeignet, um zeitabhängige Aussagen zu treffen. Für eine komplette Modellierung des Druckverlaufes reichen die Informationen über die Dauer und den Temperaturverlauf demnach bislang nicht aus. Vergleicht man die Ergebnisse aus Abb. 5.29 mit denen aus Abb. 5.13, so ist zudem zu erkennen, dass bei mehr gelöstem Kohlenstoff gleichzeitig die Ausbeute abnimmt. Die Verschiebung des Kohlenstoffs in (gelöstes) Gas geht also hauptsächlich zulasten der Ausbeute an Kohle.

Modellierung des Druckverlaufes: Die Modellierung wird entsprechend der vorigen Ergebnisse so gestaltet, dass nur die Druck- und Temperaturabhängigkeiten betrachtet werden. Der Ansatz basiert darauf, dass neben dem Sättigungsdampfdruck bei der jeweiligen Temperatur ein in zwei Phasen unterteilter Druckanstieg stattfindet.



Abbildung 5.30: Modellierung des Druckverlaufes: Druckkurven von zwei Versuchen bei 8% TS-Gehalt und unterschiedlicher Dauer (links: 720 min, rechts: 1440 min) bei gleichzeitiger Darstellung der nach der aus dem Temperaturverlauf nach Gleichung 3.9 berechneten theoretischen Druckkurven, der Graden gemäß der Steigung des Druckes und der aus Steigung und Temperaturkurve berechneten Druckkurve (Modell; in grün; aufgrund der guten Übereinstimmung kaum von der gemessenen Druckkurve in schwarz zu unterscheiden). Ebenso eingezeichnet ist eine zeitliche Trennung der Carbonisierung in zwei Phasen, dargestellt durch die vertikale, gestrichelte Linie.

In der Abb. 5.30 sind zwei ausgewählte Druckkurven dargestellt. Sie unterscheiden sich voneinander nur durch die Dauer. Der TS-Gehalt beträgt jeweils 8%. Bei solch kleinen TS-Gehalten sind die Temperaturschwingungen wie gesagt insgesamt geringer, so dass ein übersichtlicheres Bild entsteht. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Druckkurve (in schwarz) grob in zwei Phasen aufgeteilt werden kann (Trennung durch gestrichelte Linie). Aus beiden Phasen kann durch eine lineare Anpassung (in rot) je ein Wert gewonnen werden, der aussagt, wie viel sich der Druck pro Zeiteinheit erhöht. Wird bei der Berechnung zu der gemäß Gl. 3.9 zu erwartenden Druckkurve (in blau) zusätzlich diese Drucksteigerung einberechnet, so ergibt sich die modellierte Kurve (in grün). Nur der exakte Offset der modellierten Kurve ließ sich nicht aus den Daten ermitteln und musste an das originale Signal angepasst werden. Die sehr gute Übereinstimmung zeigt, dass die Vereinfachung in zwei Phasen in diesen Fällen eine Möglichkeit darstellt, die Druckkurve zu modellieren. Benötigt wird hierfür der Temperaturverlauf und der Druckanstieg für die beiden Phasen.

Diskussion: Der Zeitpunkt, an dem die beiden Phasen voneinander getrennt sind, stimmt in etwa mit dem Zeitpunkt überein, bei dem zuvor sprunghafte Änderungen bei anderen Parametern erkannt wurden, vgl. insbesondere Abb. 5.13 und die Auswertungen dazu. Dort ist zu sehen, dass nach etwa 300 min unerwarteterweise der C-Gehalt geringfügig kleiner wird, das Gasvolumen sprunghaft ansteigt, der pH-Wert abfällt und der Winkel α nach dem Erreichen seines Minimums wieder steigt. Da der Restdruck nach der Reaktion diesen Sprung nicht aufweist, wurde bereits vermutet, dass es Effekte der Löslichkeit sind, die dies auslösen. Grund könnte die Abnahme der Stärke der exothermen Reaktionen sein, vgl. Verlauf des Wärmestroms in Abb. 5.13. Dies könnte zumindest auch die in der ersten Phase vermehrt auftretenden Schwankungen und die größere Steigung des Druckes durch stärkere Gasbildung erklären.

Es müsste weiter untersucht werden, ob die Werte für die Drucksteigerungen der beiden Phasen (gemäß der roten Geraden in Abb. 5.30) aus den sonstigen bestimmbar sind, ohne den Druckverlauf zu kennen. Zudem sollte untersucht werden, ob der Offset des Druckwertes in dem Modell (grün) nach Abschluss der Aufheizphase rechnerisch ermittelt werden kann. Eine Herleitung aus den Daten war bislang nicht möglich. Auch zeigen die zuvor gesehenen Abhängigkeiten von Temperatur und Zusatzstoffen, dass zunächst nur bei einer Temperatur versucht werden sollte, das Modell zu verfeinern, um die Komplexität zunächst einzugrenzen.

Dennoch zeigen diese Ergebnisse, dass sich der Druck nach Gesetzmäßigkeiten verhält, die sich ohne größeren Aufwand voraussagen und vereinfachen lassen. Mit den insgesamt vorhandenen Daten ist eine weitere Betrachtung der Thematik möglich. Daten entsprechend Abb. 5.30 bestehen zu nahezu jedem ausgewerteten Versuch von der Datenbasis aus Osnabrück.

5.6 Modellierung der HTC zur Bestimmung der Reaktionswärme

Basierend auf den Untersuchungen von Biomassen und Modellsubstanzen aus Kapitel 3.8.2 werden Abschätzungen der entstehenden Wärmemenge angegeben und mit Literaturdaten verglichen. Danach folgt eine Darstellung der Modelle, die in Zusammenarbeit mit der Hochschule Osnabrück entwickelt wurden. Der Ansatz beruht dabei auf der Messung der Thermodynamik der HTC der einzelnen Biopolymere Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Ein weiteres Modell beruht auf der in dieser Arbeit entwickelten Analyse mittels Carbonisierungsvektoren, die Basis ist also eine Elementaranalyse.

5.6.1 Bilanzierung und Abschätzung der Exothermie

Zum späteren Vergleich mit den Modellen werden einfache Abschätzungen der Reaktionswärme auf Basis von experimentellen Ergebnissen durchgeführt. Das besondere an diesen Experimenten ist, dass jeweils sowohl thermodynamische Messungen durchgeführt wurden als auch die für die Abschätzung notwendigen Analysen möglich waren. Denn während in der Literatur vergleichbare Messungen an einer DSC mit einem Probenvolumen $< 30 \,\mu$ l in einem isothermen Messmodus durchgeführt wurden [58, 59, 177], bietet die in [146] entwickelte Versuchsdurchführung mit einem maximalen Probenvolumen von 12,3 ml die Möglichkeit, nach der experimentellen Bestimmung der Reaktionswärme die Produktsuspension für weitere Analysen zu nutzen. Nach der Umsetzung von knapp 0,25 g Biomasse war nach vollständigem Trocknen der Produktsuspension eine ausreichende Feststoffmenge vorhanden, um die elementare Zusammensetzung des Feststoffes zu untersuchen. Ausgehend von der elementaren Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse und der festen Produkte konnte somit für jeden Versuch eine im Vergleich zu Formel 3.16 vereinfachte Reaktionsgleichung erstellt werden:

$$C_{a1}H_{a2}N_{a3}O_{a4} \longrightarrow d_1 \cdot C_{b1}H_{b2}N_{b3}O_{b4} + d_3 \cdot H_2O + d_4 \cdot CO_2$$

$$(5.1)$$

Über Gleichung 3.14 wurde für den erhaltenen Feststoff der Brennwert H_S berechnet, ebenso einmalig für die Ausgangsbiomasse. Analog zu den ersten Ansätzen der theoretischen Abschätzung der Reaktionswärme aus [22] erfolgte die Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH_R analog zu Formel 5.2 aus den jeweiligen Massen von Produkt (m_{Produkt}) und Biomasse (m_{Biomasse}) .

$$\Delta H_R^{\text{berechnet}} = \frac{m_{\text{Produkt}}}{m_{\text{Biomasse}}} \cdot H_{S,\text{Produkt}} - H_{S,\text{Biomasse}}$$
(5.2)

Die Abschätzung der Reaktionswärme über eine so erfolgte Energiebilanz ergibt, dass z.B. bei einer Umsetzung von 0,2494 g trockenem Landschaftspflegematerial in der DSC 0,1287 g Kohle, 0,1 g CO₂ und 0,001 g Wasser gebildet wurden [146]. Der Brennwert der Ausgangsbiomasse konnte von 19,79 MJ·kg⁻¹ auf 29,82 MJ·kg⁻¹ erhöht werden, so dass sich rechnerisch eine Reaktionswärme ΔH_R in einer Größenordnung von etwa -4400 J·g⁻¹ ergeben hat.

Die Werte der theoretischen Abschätzung der Reaktionswärme werden also stark überschätzt. Erst durch zusätzliche Annahmen (die z.T. nicht auf Messungen beruhen, u.a. da keine Gasanalytik der Produkte aus den DSC-Versuchen möglich war), wie z.B. der Einbeziehung der in der Flüssigphase gelösten Komponenten, der Bildung von zusätzlichem CH_4 und flüchtigen organischen Komponenten, ergaben sich Werte, die mit dem Messwert in einer Größenordnung lagen [146]. Diese Annahmen beruhen jedoch stark auf Spekulationen, z.B. da die DSC wie beschrieben im Temperaturscan-Modus betrieben wurde und für die Bildung von Gasen und auch genereller für HTC-Experimente bei kontinuierlich steigender Temperatur keine Literaturergebnisse bekannt sind.

5.6.2 Modellierung über die Zusammensetzung der Biomasse

Entsprechend der Ergebnisse aus der Abschätzung wurden Wege gesucht, die Exothermie des Prozesses zu modellieren, um die Differenz zwischen Messwerten und Werten aus Berechnungen deutlich zu senken und somit brauchbare Vorhersagen für die Wärmeentwicklung erstellen zu können. Hierfür wurde als erstes die Biomasse durch Zusammensetzungen aus Modellkomponenten (Cellulose, Xylose für Hemicellulose und Lignin sowie Asche, die durch eine Verbrennung von Landschaftspflegematerial hergestellt wurde) experimentell (Ansatz A1) und rechnerisch (Ansatz A2) simuliert. Für den experimentellen Ansatz A1 wurde die Biomasse entsprechend der Analyse auf Biopolymere durch Zusammenmischen von Modellkomponenten nachgebildet (in zwei Varianten, vgl. Mix 1 und Mix 2 in der Bildunterschrift von Abb. 5.31) und carbonisiert. Für den rechnerischen Ansatz A2 wurden die Modellkomponenten einmalig einzeln carbonisiert, für weitere Bestimmungen wurde aus Überlagerungen der Wärmestrom-Signale dieser Modellkomponenten rechnerisch eine Kurve für den Wärmestrom ermittelt. Daraus konnte, wie in den DSC-Versuchen üblich, über Integration die Reaktionswärme bestimmt werden. Die Verläufe der Wärmestromsignale sind in Abb. 5.31 dargestellt und werden ausführlich in der im Rahmen dieser Dissertation entstandenen Publikation [145] beschrieben. Es ist u.a. zu erkennen, dass bei der synthetischen Biomasse (Ansätze A1 und A2) wie bei realer Biomasse in den Wärmestromsignalen Doppelpeaks erzeugt werden, welche jedoch in Geometrie und Lage von der ursprünglichen Biomasse (bei Ansatz A2 deutlich) abweichen. Dass die im Folgenden dargestellten und aus der Integration dieser Signale gewonnenen Werte trotzdem nahe dem Messwert liegen, deutet darauf hin, dass der Ansatz prinzipiell funktioniert, jedoch die Prozesse nicht weit genug verstanden sind, um den Verlauf der Signale genau abzubilden. Es ergeben sich folgende Werte [145]:

- Messwert der realen Biomasse: $\Delta U_R = 660, 2 \pm 3 \text{ J} \cdot \text{g}_{daf}^{-1}$
- Ansatz 1 Experimenteller Messwert von Mix 1: $\Delta U_R = 622, 5 \text{ J} \cdot \text{g}_{daf}^{-1}$
- Ansatz 1 Experimenteller Messwert von Mix 2: $\Delta U_R = 651, 1 \text{ J} \cdot \text{g}_{daf}^{-1}$
- Ansatz 2 Theoretischer Wert vom berechneten Signal: $\Delta U_R = 593, 7 \text{ J} \cdot \text{g}_{\text{daf}}^{-1}$

Alle aus Modellen entstandenen Werte unterschätzen die gemessene Wärmeentwicklung, jedoch sind ihre Abweichungen im Vergleich zu bisherigen Versuchen der Abschätzung/Modellierung mit ca. 10% bei Ansatz 2, mit kleiner als 6% bei Ansatz 1 (Mix 1; ohne Protein) und etwa 1,5% bei Ansatz 1 (Mix 2; mit Protein) sehr gering. Zu beachten ist, dass die Arbeiten zu den Modellen A1 und A2 erste Ansätze darstellen. Beispielsweise das Ersetzen von Xylose (Monomer) durch Xylan (Polymer) als Modellsubstanz für Hemicellulose ist eine Option, die beiden Ansätze zu verbessern, da für Cellulose und Lignin auch Polymere als Modellsubstanzen verwendet werden und reale Biomasse natürlicherweise aus Polymeren besteht.

Der größte Vorteil der Modellierung gemäß der Ansätze A1 und A2 liegt darin, dass nur die Zusammensetzung der Biomasse in Bezug auf die drei Biopolymere Cellulose, Hemicellulose und Lignin bekannt sein muss und das Produkt nicht untersucht werden muss, um die zu erwartende Wärmeentwicklung abschätzen zu können. A1 ist genauer, bedarf aber einer Carbonisierung, A2 ist ungenauer, jedoch wird kein Experiment benötigt. Dies ist allerdings auch ein Hinweis auf eine Schwäche des Modells. Wenn keine Produkteigenschaften in die Rechnung eingehen, kann nur der Maximalwert entstehender Reaktionswärme berechnet werden, während Reaktionsbedingungen wie Dauer und Temperatur nicht einfließen. Da zudem die Analysemethoden zur Bestimmung der Biopolymere aufwendig, teuer und besonders bei Lignin nicht immer verlässlich sind, ist eine weitere Methode entwickelt worden, die nur der Elementarzusammensetzung des Substrates und des Produktes bedarf.



Abbildung 5.31: Temperaturabhängige Wärmeströme von Landschaftspflegematerial sowie experimentell (Mix 1, Mix 2; Ansatz 1) und rechnerisch (calculated; Ansatz 2) modelliertem Landschaftspflegematerial. Die Modellierung geschah jeweils mittels der Modellsubstanzen Cellulose, Xylose und Lignin sowie Asche in Anteilen gemäß der analysierten Zusammensetzung des Landschaftspflegematerials. Bei Mix 2 wurde zusätzlich Protein als Modellsubstanz verwendet. NP: Landschaftspflegematerial (Biomass from Nature Protection), Mix 1: 31,1% Cellulose, 21,1% Xylose (als Modellsubstanz für Hemicellulose), 44,6% Lignin und 3,2% Asche. Mix 2: 34,4% Cellulose, 31,2% Xylose, 20,5% Lignin, 10,5% Protein und 3,2% Asche. Das berechnete Wärmestromsignal wurde aus einer Überlagerung der Signale der Modellkomponenten aus Abb. 3.15 berechnet, wobei diese jeweils gemäß der Zusammensetzung von Mix 1 (ohne Asche) gewichtet wurden [145].

5.6.3 Modellierung über die Carbonisierungsvektoren

Wie bereits berichtet, ist das van-Krevelen-Diagramm ein wichtiges Hilfsmittel für die HTC. Es soll nun getestet werden, ob mittels der in dieser Arbeit vorgestellten Carbonisierungsvektoren (Ansatz A3, vgl. Abschnitt 4.6.1) auch Informationen über die Thermodynamik der HTC gewonnen werden können.

Der Ansatz beruht auf der Idee, die Änderungen der elementaren Zusammensetzung durch die HTC in Bezug zu der Wasserabspaltung (Dehydratisierung als Maß der Exothermie) zu setzen. Die Änderung der elementaren Zusammensetzung soll dabei durch den in Abschnitt 4.6.1 definierten Vektor $\vec{D_1}$ beschrieben werden, welcher den Teil des Carbonsierungsvektors \vec{D} von Biomasse zu Produkt im van-Krevelen-Diagramm darstellt, der parallel entlang der Route der Dehydratisierung verläuft (vgl. Abb. 4.4). Dafür wird die Reaktionswärme über der Länge D_1 des Vektors aufgetragen. Das Ergebnis erster Untersuchungen zeigt, dass a) in den vorliegenden Fällen sehr geringe



Abbildung 5.32: Darstellung der gemessenen Reaktionswärme ΔU_R unterschiedlicher Biomassen und Modellsubstanzen (jeweils Doppelbestimmungen) als Funktion der Länge D_1 des Dehydratisierungsvektors. Cel: Cellulose, Lig: Lignin, Xyl: Xylose, NP: Landschaftspflegematerial, EB: Rotbuchenlaub, BL: Rübenblatt, RE: Schilf. Die Werte von Xylose wurden für die Linearisierung vernachlässigt, da Xylose im Gegensatz zu allen anderen Stoffen ein Monomer ist und der Wärmestrom nicht komplett aufgezeichnet werden konnte, nähere Erklärung siehe im Fließtext [145].

Abweichungen (< 1 %) zwischen der Länge D und der Länge D_1 besteht, so dass offenbar bei kleinen Winkeln α vereinfachend die Verwendung der Auswertung des Vektors D ausreicht (Ergebnisse nicht dargestellt) und b) die Reaktionswärme in einem linearen Zusammenhang zu der Länge des Dehydratisierungsvektors steht, s. Abb. 5.32. Als einzige Ausnahme sind die Werte von Xylose zu sehen. Für diese Abweichung lässt sich bei genauerer Betrachtung jedoch eine Erklärung finden. Wie in Abb. 3.15 zu erkennen, wird das Wärmestromsignal von Xylose durch das Ende der Messung bei etwa 300 °C beeinflusst. Der noch messbare Wärmestrom deutet darauf hin, dass noch nicht alle exothermen Reaktionen abgeschlossen sind. Aus diesem Grund ist der Wert für Xylose wahrscheinlich fehlerbehaftet, die tatsächlich abgegebene Menge an Wärme wird unterschätzt. Zudem wurde mit Xylose ein Monomer verwendet, während die anderen Substanzen keine Monomere darstellen. Es müsste überprüft werden, welchen Einfluss dies hat. Da für Monomere keine Hydrolyse notwendig ist, kann die These formuliert werden, dass die Vektorlängen D bei Carbonisierungen von Monomeren größer sind als die von den entsprechenden Polymeren. Dies stimmt weitestgehend mit der Darstellung in Abb. 5.6 (rechts) überein, in der die Monomere Xylose und Glucose die größten Werte D aufweisen. Nur der einzelne Wert für Xylan passt nicht zu der These, er weist jedoch auch einen unerwartet hohen Winkel α auf, es sollten mehr Literaturdaten zu Xylan gefunden und untersucht werden. Anhand weiterer Untersuchungen sollte zudem überprüft werden, welchen Einfluss die Decarboxylierung auf die entstehende Wärme hat. Dies könnte anhand der Auftragung der gemessenen Reaktionswärme jeweils über den Vektoren D, D_1 und D_2 bei Versuchen, deren Vektor D höhere Werte für den Winkel α aufweist, geschehen (beeinflussbar insbesondere durch die Reaktionstemperatur und die Art der Biomasse).

Die mit Abb. 5.32 vorliegende Linearisierung ergibt eine Gleichung zur Abschätzung der entstehenden Reaktionswärme auf Basis der Vektorlänge.

$$\Delta U_R = -630, 4 \cdot \left| \vec{D_1} \right| - 102, 1 \tag{5.3}$$

Das Modell trifft die Messdaten der verschiedenen Biomassen mit einem Bestimmtheitsmaß von $r^2 = 0,968$ sehr gut.

5.6.4 Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick der Ansätze

In der Literatur gibt es eine zeitabhängige und eine temperaturabhängige Methode zur Messung der Reaktionswärme, von denen letztere Teil der gemeinsamen Veröffentlichung mit dem Partner aus Osnabrück ist [58, 146]. Beide ergeben Werte im Bereich von -1000 bis -700 J·g⁻¹_{daf}. Modellierungsansätze aus der Literatur über Massen- und Energiebilanzen (MEB) und über die Bildungsenthalpie bewerten die Reaktionswärme um bis zu 600 % über und sind z.T. sehr aufwendig [58, 146, 185].

Deswegen sind verschiedene Ansätze erprobt worden, Modellierungen durchzuführen, die besser mit den Ergebnissen aus den Experimenten übereinstimmen. Die Abweichungen der Ergebnisse aus den Modellierungen von den experimentellen Daten sowie eine Übersicht an Anforderungen an die einzelnen Modelle sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Vergleich der Modellierungsansätze zur Bestimmung der Reaktionswärme ΔU_R bei der HTC von Landschaftspflegematerial. Die Ergebnisse werden mit den experimentellen Daten abgeglichen. Zusätzlich werden die Anforderungen an die Modelle dargestellt. MEB: Berechnung aus der Literatur über Massen- und Energiebilanzen. A1: Ansatz über synthetische Biomasse, experimentell. A2: Ansatz über synthetische Biomasse, Berechnung. A3: Ansatz über Carbonisierungsvektoren im van-Krevelen-Diagramm.

Anforderung	MEB	$\mathbf{A1}$	$\mathbf{A2}$	$\mathbf{A3}$
Messung des Wärmestroms	×	\checkmark	×	X
Zusammensetzung bzgl. Biopolymere	×	\checkmark	\checkmark	×
Elementaranalyse	\checkmark	×	×	\checkmark
Aufwand	gering	hoch	mittel	niedrig
$\Delta U_R / J \cdot g_{dry}^{-1}$	-4290	-628 bis -600	-573	-613
Abweichung vom Messwert / $\%$	674	1 bis 6	10	4

Alle drei Ansätze aus dieser Arbeit sind vielversprechend und weisen Abweichungen zum Messwert im Bereich von 1 - 10 % auf, womit sie der Abschätzung auf Basis von Massen- und Energiebilanzen deutlich überlegen sind. Am genauesten ist der Ansatz A1 (Mix 2, mit Protein). Jedoch ist der Aufwand hier auch mit Abstand am größten, da DSC-Messungen von zusammengemixten synthetischen Biomassen notwendig sind.

Weitere Forschung könnte den Ansatz verbessern und verallgemeinern. Der Ansatz A2 benötigt nach einmaligem Vermessen der Modellsubstanzen nur eine Analyse der Biomasse bzgl. der Zusammensetzung der Biopolymere, ist aber bislang ungenügend genau. Er ist jedoch deutlich besser als der Ansatz über MEB. Insbesondere durch veränderte Modellkomponenten wie Xylan statt Xylose könnte der Ansatz möglicherweise noch deutlich verbessert werden. Der Ansatz A3 über die Carbonisierungsvektoren im van-Krevelen-Diagramm hat den großen Vorteil, nur auf der günstigeren und im Sinne der Genauigkeit verlässlicheren Elementaranalyse zu beruhen, während für die Ansätze A1 und A2 eine (oft ungenaue) Bestimmung der Biopolymer-Zusammensetzung der Biomasse notwendig ist. Zudem ist der Ansatz A3 sehr einfach, funktioniert für verschiedene Biomassen und die Abweichung vom Messwert ist akzeptabel bis gering. Nachteil ist, dass eine Analyse vom Edukt und vom Produkt stattfinden muss, die jedoch meist vorliegt. Es können somit auch für kurze Carbonisierungen Abschätzungen der Reaktionswärme durchgeführt werden, statt wie bei A1 und A2 einen Maximalwert für jede Biomasse zu erhalten. Der Ansatz müsste anhand weiterer Biomassen verifiziert werden. Ein kleiner Nachteil im Vergleich zu den Ansätzen A1 und A2 ist, dass (zumindest direkt, vgl. Ausblick) für einen einzelnen Versuch keine zeit- oder temperaturaufgelösten Informationen gewonnen werden können, sondern nur ein Wert für die Reaktionswärme.

Für vertiefende Betrachtungen wird auf die eigene Veröffentlichung [145] sowie die im Rahmen des Projektes "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" entstandene Arbeit [144] verwiesen.

Kapitel 6

Zusammenfassung, Ausblick und Fazit

Ziel dieser Arbeit war es, das Prozessverständnis zur HTC anhand der Untersuchung einer ausgewählten Biomasse (Landschaftspflegematerial) zu erhöhen. Dazu wurde nach der Darstellung notwendiger Grundlagen zunächst ein ausführliches und umfassendes Kapitel zum Stand des Wissens verfasst, das Einblicke in alle Bereiche entlang der Prozesskette gewährt und dem Leser so eine kritische Gesamtbewertung des Verfahrens ermöglicht. Es folgte die Darstellung der Datengrundlage zur HTC von Landschaftspflegematerial sowie von im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methoden, die zur Erhöhung des Wissens über den Prozess beitragen. Im letzten Kapitel wurden die Ergebnisse der Auswertungen dargelegt und diskutiert, auch unter Anwendung und Bewertung der entwickelten Methoden.

Die gesammelten und erarbeiteten Informationen können zukünftig in Prozess- oder Reaktormodellierungen einfließen. Entsprechende Modellierungen wurden identifiziert, Teilaspekte bereits entwickelt und getestet. Zudem entstanden zahlreiche Ideen zur Weiterführung dieser Arbeiten.

Die wichtigsten Informationen und Ergebnisse dieser Dissertation werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Es folgt ein Ausblick zur Fortführung der Arbeiten zur Modellierung der HTC. Ein Gesamtfazit schließt die Arbeit ab.

6.1 Zusammenfassung

Zunächst werden die wichtigsten Aspekte zum Stand der Forschung und anschließend die Ergebnisse der Datenauswertungen und Modellierungen zusammengefasst. Dabei werden auch die entwickelten Methoden bewertet.

Im Kapitel 3 zum **Stand der Forschung** ist gezeigt worden, wie komplex die Abläufe bei der HTC sind, von wie vielen Parametern das Verfahren abhängig ist und dass die Prozessmodellierung für die Erhöhung des Prozessverständnisses und für die Optimierung des Verfahrens von großer Bedeutung ist. Es wurde deutlich, dass der Prozess im Wesentlichen verstanden ist, einige Aspekte der HTC jedoch noch unzureichend erforscht sind. Beispielsweise sind zur Thermodynamik bislang wenige Kenntnisse in der Literatur vorhanden, obwohl diese wichtig für die Auslegung eines HTC-Reaktors sind. Viele Entscheidungen, wie z.B. die Wahl zwischen kontinuierlich betriebenem oder (Multi-)Batch-Reaktor, sind vom Einzelfall abhängig, also u.a. von der Art der Biomasse und/oder dem Verwendungszweck der Kohle. Aus wirtschaftlicher Sicht ist die sehr komplex zusammengesetzte und daher bislang teuer zu entsorgende Flüssigphase die größte Hürde. Jedoch bestehen hier (z.B. Nassoxidation) wie auch an einigen anderen Stellen große Optimierungspotentiale. Insgesamt wird deutlich, dass das Verfahren im Gesamtkontext wirtschaftlicher, gesellschaftlicher und wissenschaftlicher Aspekte zu betrachten ist.

Für das Erreichen der Ziele dieser Arbeit wurden im Kapitel 4, **Material und Methoden**, drei neue Methoden aufgezeigt, von denen zwei innerhalb dieser Arbeit entwickelt wurden. Die dritte Methode wurde aus der Literatur übernommen, zuvor jedoch noch nicht konsequent auf die HTC angewendet:

- Der aus der Literatur bekannte Time Temperature Index (TTI) fasst Temperatur und Dauer des Prozesses in einer Variablen zusammen, so dass die Zusammenhänge und Auswirkungen dieser beiden Parameter auf die Produkte der HTC geprüft werden können.
- Die entwickelte Analysemethode mittels Carbonisierungsvektoren nutzt aus, dass eine HTC-Reaktion im van-Krevelen-Diagramm durch Edukt und Produkt verbindende Vektoren beschrieben werden kann und dass in den Werten der Elementaranalyse (auf denen diese Darstellungsform basiert) die Effekte nahezu aller auf den Prozess wirkenden Parameter enthalten sind. Diese Darstellung beschreibt daher den Gesamtprozess und ist trotzdem sehr einfach und verständlich.
- Der Restdruck p_r nach der Reaktion (gemessen bei einer definierten Temperatur) entsteht durch Ausgasungen im Prozess und wurde daher zur Erhöhung des Prozessverständnisses untersucht und genutzt.

Zudem wird in diesem Kapitel die Datenbasis zu Landschaftspflegematerial (LPM) vorgestellt und auf die erstellte Literaturdatenbank hingewiesen.

In dem Kapitel 5 zur Auswertung und Diskussion der Daten werden Auswertungen systematischer Versuchsreihen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Abhängigkeiten einzelner Parameter durchgeführt. Dafür werden die entwickelten Methoden ebenfalls verwendet und hinsichtlich ihrer Nützlichkeit diskutiert.

Übersicht der Ergebnisse: Die wichtigsten Ergebnisse werden aufgelistet und im Folgenden genauer dargestellt.

- Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass der Prozess trotz aller Komplexität sehr gut reproduzierbar und berechenbar ist. Berechnungen von Sauerstoffgehalt und Brennwert können Messungen dieser Parameter mit ausreichend hoher Genauigkeit ersetzen (Abschnitt 5.1).
- Die Auswertung der Abhängigkeiten von einzelnen Parametern (Rühren, Trockensubstanzgehalt, Temperatur, Reaktionsdauer, Time Temperature Index, Heizrate, Einfluss einer Wasserrückführung, Zugabe von Zusatzstoffen) in Abschnitt 5.4 zeigt deutlich, dass die Daten über alle Produktparameter hinweg in sich sehr konsistent sind. Ein vergleichbar breiter Datensatz ist in der Literatur nicht zu finden. Die Ergebnisse passen insgesamt sehr gut zu bisherigen Kenntnissen zum Prozess aus der Literatur.

- Der HTC-Prozess konnte durch die Ergebnisse in den Abschnitten 5.4 und 5.5 zeitlich in verschiedene Phasen unterteilt werden, die sich allerdings aufgrund der Gleichzeitigkeit verschiedener Reaktionen nicht vollständig trennen lassen: Aufheizphase, Hydrolyse, Phase starker Reaktionen, Phase schwacher Reaktionen, Abkühlphase. Dafür wurde unter anderem der Winkel α aus der entwickelten Methode der Carbonisierungsvektoren (vgl. Abschnitt 4.6.1) verwendet.
- Es konnte in Abschnitt 5.5 gezeigt werden, dass Löslichkeitseffekte von CO_2 bei der HTC von Bedeutung sind. Ansätze zur Bestimmung der Menge an gelöstem CO_2 wurden geliefert.
- Über eine Auswertung und (Teil-)Modellierung der Druckkurven konnten im gleichen Abschnitt weitere Informationen gewonnen werden. Insbesondere konnte der Druckverlauf anhand zwei verschiedener Werte für den Druckanstieg pro Zeiteinheit (entsprechend der Phasen der HTC) sehr gut nachgebildet werden. Die verschiedenen Werte ergeben sich offenbar durch die exothermen Reaktionen in der Phase nach dem Aufheizen und die deutlich langsameren Kondensations- und Polymerisationsreaktionen in der Phase danach, vgl. unten.
- Die Nützlichkeit der entwickelten Methoden zeigt sich immer wieder in vielen der einzelnen Auswertungen. Neben dem Restdruck p_r und dem TTI, die eine Modellierung vereinfachen und/oder mehr Informationen über den Prozess ermöglichen, wurde die Methode der Carbonisierungsvektoren mehrfach verwendet.
- Es konnten in Abschnitt 5.6 drei Modelle zur Bestimmung der Reaktionswärme bei der HTC entwickelt werden, von denen zwei sehr gute Ergebnisse liefern. Dazu wurden zwei prinzipiell verschiedene Ansätze zur Modellierung verwendet: einer über die Elementarzusammensetzung (Ansatz A3) und einer über die Zusammensetzung bzgl. der Biopolymere der Biomasse (Ansätze A1 und A2). Der vielversprechendste Ansatz A3 basiert auf der Methode der Carbonisierungsvektoren.

Phasen der HTC (gemäß Abschnitt 5.4.4):

- Der Prozess beginnt mit einer Hydrolyse, die nur in der Aufheizphase die dominierende Reaktion ist. In der Flüssigphase lösen sich verschiedenste Stoffe, die z.T. weiter reagieren.
- Es folgt eine Phase stark exothermer Reaktionen, die bereits in der Aufheizphase beginnt und in der offenbar insbesondere das Zwischenprodukt 5-HMF in einen Feststoff übergeht, wodurch der Kohlenstoffanteil im festen Produkt stark ansteigt. Diese Wärmeentwicklung hatte ihr Maximum in den Experimenten etwa beim Erreichen der Solltemperatur $T_S = 200$ °C, also sehr früh im Prozess.
- In der Phase direkt nach dem Aufheizen finden verschiedenste Reaktionen statt, weswegen das Verständnis des Prozesses für diese Phase als am geringsten (bzw. diese Phase als die komplexeste der Reaktion) zu bezeichnen ist. Dominant ist in dieser Phase die Dehydratisierung.

• Nach einer Dauer von ca. 2-4 Stunden (temperaturabhängig) steigt offenbar der Anteil an Decarboxylierungen gegenüber den Dehydratisierungen leicht an. Änderungen weiterer Parameter wie die des C-Gehaltes verlaufen langsamer, aber kontinuierlich.

Die wichtigsten Ergebnisse zum Einfluss einzelner Parameter (vgl. Abschnitt 5.4):

- Alle untersuchten Parameter (Aufzählung s. o. bei Übersicht der Ergebnisse) haben Einfluss auf die Reaktion. Die meisten Werte verhalten sich so, wie es gemäß der Angaben in Kapitel 3 zum Stand der Forschung zu erwarten war. Ausnahme sind die Ergebnisse bei dem Vergleich zwischen Versuchen aus zwei verschiedenen Reaktoren, hier konnte nicht eindeutig zugeordnet werden, warum die HTC im Reaktor mit Rührer langsamer ablief als im kleineren Reaktor ohne Rührer. Vergleichbare Daten aus der Literatur sind nicht bekannt.
- Bis zu einem TS-Gehalt von 13 % konnte mit dem LPM eine homogene Suspension hergestellt werden und die Ergebnisse waren wie für HTC-Bedingungen erwartet. Bei höheren TS-Gehalten änderten sich die Ergebnisse stark, so dass angenommen werden kann, dass bei nicht vollständig benetzter Biomasse andere Reaktionen stattfinden. Gemäß der Ergebnisse scheint dabei der Anteil an abgespaltenem CO_2 zu steigen. Der Kohlenstoffanteil steigt auf Kosten der Ausbeute, was eher an Pyrolyse erinnert. Entsprechend wurden Versuche mit einem TS von über 13 % nicht als typische HTC-Versuche gewertet, wohl wissend, dass dieser Wert bei anderen Biomassen vermutlich höher liegen wird.
- Die Art der Biomasse (vgl. Abschnitt 5.2) und die durch den TTI zusammengefassten Parameter Dauer und Temperatur haben den größten Einfluss auf die HTC. Deutlich zu erkennen ist die Begrenzung der Daten aus Versuchen mit LPM im van-Krevelen-Diagramm auf ein bestimmtes Gebiet. Durch den Vergleich mit den Literaturdaten verschiedener Biomassen (vgl. Abb. 5.6), die deutlich weiter gestreut sind, kann angenommen werden, dass jede Biomasse einen bestimmten, recht klar definierten Pfad einschlägt. Die Art der Biomasse bzw. ihre Zusammensetzung bestimmt den Startpunkt und die genaue Richtung des einzuschlagenden Pfades im van-Krevelen-Diagramm und hat damit sehr großen Einfluss auf die Lage in dem Diagramm, also auf die Elementarzusammensetzung des Produktes. Dauer und Temperatur sorgen für eine Bewegung in etwa entlang des Pfades der Dehydratisierung, der TTI bestimmt also, wie "weit" dieser Pfad gegangen wird. Alle weiteren Prozessparameter erlauben im Vergleich dazu relativ geringe Abweichungen von diesem Pfad.
- Die REM-Bilder in Abschnitt 5.3 bestätigen ebenfalls den Einfluss von Zeit und Temperatur und zeigen zudem, dass entsprechend der Angaben aus der Literatur nicht nur der Reaktionspfad über die flüssigen Zwischenprodukte besteht, sondern auch ein direkter Weg unter Beibehaltung von Teilen der ursprünglichen Struktur der Biomasse.
- Die Untersuchungen zur Wasserhaltekapazität (WHC) und zur Kationenaustauschkapazität (CEC) in Abschnitt 5.4.5 zeigen, dass zumindest für diese beiden bodenrelevanten Parameter auch bei höheren Prozesstemperaturen und einer

längeren Reaktionsdauer Werte erhalten werden, die im Bereich der Werte von im Sinne einer landwirtschaftlichen Nutzung guten Böden (Cambisol, Chernozem; hohe Bodenfruchtbarkeit) liegen. Bei geringerer Prozessdauer und -temperatur sind die Werte demgegenüber erhöht.

- Die Heizrate hat deutlichen Einfluss auf den Prozess. Dies liegt daran, dass auch unter 180 °C bereits Reaktionen stattfinden, für die bei kleinerer Heizrate und höheren Temperaturen mehr Zeit zur Verfügung steht. Dieser Effekt kann durch Heizen mit Mikrowellen oder geeignetes Reaktordesign minimiert werden.
- Die Zugabe von möglichen Zusatzstoffen zeigt sehr gut, dass noch viele Lücken im Prozessverständnis vorhanden sind. Bei der Zugabe von Zitronensäure ist beispielsweise zu erkennen, dass sie offensichtlich zur Druckerhöhung beiträgt und die Ausbeute erhöht. Demnach entstehen sowohl CO₂ durch die Zugabe als auch gelöste Zwischenprodukte, die in die Kohle übergehen. Warum bzw. auf welchem Wege Oxalsäure den CSB-Wert verringern kann oder KOH das Gasvolumen deutlich senkt, ist beispielsweise nicht geklärt.

Thermodynamik (vgl. Abschnitt 5.6):

- Es zeigte sich, dass das entwickelte Modell A3 zur Vorhersage der Reaktionswärme der HTC, das auf den Elementaranalysen von Edukt und Produkt sowie der Analyse von Carbonisierungsvektoren beruht, sehr einfach ist, dass sich damit die Reaktionswärmen verschiedener Biomassen und Modellsubstanzen vorhersagen lassen und dass sich die Abweichungen vom Messwert mit 4% im gleichen Rahmen bewegen, wie beim nächstbesten Modell (A1).
- Die Modelle A1 und A2 verwenden die Idee, eine Biomasse gemäß ihrer Zusammensetzung der Biopolymere (Cellulose, Hemicellulose, Lignin) durch einen Mix aus Modellsubstanzen nachzubilden. A1 carbonisiert diesen Mix und A2 carbonisiert die Modellsubstanzen einzeln, um aus deren Wärmestromsignalen einen Wert für die Reaktionswärme zu berechnen. Beide Modelle sind deutlich besser als bisherige Modelle, jedoch ist A1 mit hohem Aufwand verbunden und A2 mit 10% Abweichung vom Messwert ungenügend genau.
- Die Ergebnisse deuten zudem darauf hin, dass der Ansatz, eine Biomasse über seine Modellsubstanzen nachzubilden (A1, A2), theoretisch funktioniert, aber bislang der zeitliche Verlauf der HTC damit nicht ausreichend gut wiedergegeben werden kann. Ob das an den im Kapitel 3.4.5 beschriebenen Interaktionen zwischen den Biopolymeren, der Wahl der Modellsubstanzen oder weiteren Aspekten liegt, muss noch gezeigt werden.

Nutzen der neuen Methoden:

• Die Analysemethode unter Verwendung der Carbonisierungsvektoren aus Abschnitt 4.6.1 hat die Erwartungen übertroffen. Bei der Darstellung des Winkels α und der Länge des Vektors D über der Reaktionsdauer zeigt sich, dass die Ergebnisse gut zum Gesamtbild des Verfahrens passen. Zwar verhält sich die Länge des Vektors bei LPM ähnlich wie der C-Gehalt, jedoch sind zusätzlich Informationen über die Ausgangsbiomasse enthalten, weswegen dieser Parameter mehr Aussagekraft aufweist. Die Analyse mittels Carbonisierungsvektoren ergibt (wie soeben

zusammengefasst) eine interessante und einfache Möglichkeit zur Abschätzung der Reaktionswärme verschiedener Biomassen in guter Übereinstimmung mit den Messdaten. Zudem ist auch die Bestimmung des Winkels nützlich, insbesondere um verschiedene Phasen der HTC zu erkennen. Er ist als Abweichung des Carbonisierungsvektors vom Pfad der Dehydratisierung (und damit von der Richtung des Dehydratisierungsvektors) interpretiert, so dass mit Hilfe dieses Parameters ausgesagt werden kann, welche Reaktion jeweils gerade die dominierende ist. Allerdings ist diese Angabe nur relativ, bei einer Änderung des Winkels kann nicht ausgesagt werden, ob eine Reaktion ab- oder die andere zunimmt (oder beides).

- Die mit dem TTI aus Abschnitt 4.6.2 ermittelten Ergebnisse zeigen, dass im untersuchten Temperaturbereich weitestgehend von der empirischen Regel ausgegangen werden kann, dass durch eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Allerdings wird bei der Auswertung der für Anwendungen der Kohle in Böden wichtigen Parameter WHC und CEC deutlich, dass dieser Ansatz zumindest beim CEC offenbar auch Grenzen hat. Dies war zu erwarten, da ab bestimmten Temperaturen nicht nur schnellere Reaktionen, sondern auch andere Reaktionen stattfinden, z.B. das Aufbrechen von bestimmten Strukturen der Biomasse. Eine solche Schwelle liegt offenbar bei ca. 230 °C (Cellulose). Noch besser zur Darstellung geeignet ist der log₂ des TTI, der hier als Härte s bezeichnet wurde. Mit ihm sind die präsentierten Daten am übersichtlichsten darstellbar, wenn Versuchsreihen unter Variation von Temperatur und Dauer gleichzeitig dargestellt werden sollen.
- Mit dem Restdruck p_r aus Abschnitt 4.6.3 konnte gezeigt werden, dass Löslichkeitseffekte bei der HTC von Bedeutung sind und die Verhältnisse diesbezüglich während der Reaktion anders sind als nach der Reaktion, weswegen sich der Verlauf der Druckkurve (bislang) nur bedingt für weitere Modellierungen eignet. Über den Restdruck konnte hingegen konkret abgeschätzt werden, wie viel CO_2 im Wasser gelöst ist. Allerdings beruht der Ansatz auf einigen Vereinfachungen. Er könnte zukünftig für eine vollständige Kohlenstoffbilanz oder Druckberechnungen genutzt werden.

6.2 Ausblick

In diesem Abschnitt werden Anregungen gegeben, wie weitere Arbeiten zur Datenauswertung und Modellierung aussehen könnten.

Datenauswertung: Verschiedene Aspekte sind experimentell untersucht und/oder identifiziert worden, bei denen weiterführende Arbeiten möglich sind und erfolgsversprechend erscheinen:

• Die bestehenden Ergebnisse können quantitativ(er) ausgewertet werden. Einzelne Parameter, wie z.B. der C-Gehalt, der Brennwert und die Länge des Dehydratisierungsvektors D_1 , können beispielsweise in Abhängigkeit vom $\log_2(TTI)$ durch (lineare) Gleichungen beschrieben werden, die ggf. für die verschiedenen Phasen der HTC einzeln gelten müssen.

- Die vorgestellten Versuchsreihen können weiter ausgewertet werden, z.B. wurde nur eine Reihe aus Tabelle 4.5 zum Trockensubstanzgehalt verwendet. Es bestehen weitere Versuchsreihen, z.B. unter Variation von Fremdstoffen, der Entwässerungsmethode und bei Temperaturvariationen im Laufe des Prozesses (Temperaturrampen statt fester Solltemperatur).
- Die Gasvolumenbestimmung könnte durch eine Spülung des Gasraumes mit einem inerten Gas verbessert werden, wie es in [113] mit Stickstoff beschrieben ist, um reaktiven Sauerstoff zu vermeiden.
- Es muss klar definiert und kommuniziert werden, welche Reaktionsparameter und Produktdaten in Publikationen aufgenommen werden müssen. Ein Beispiel ist die stark variierende und oft nicht angegebene Heizrate. Auch die Biopolymerzusammensetzung ist oft nicht angegeben, manchmal fehlt sogar die Elementaranalyse des Eduktes. Selbst die Reaktionsdauer ist literaturübergreifend nicht klar definiert.
- Die Literaturdatenbank ist ein sehr umfangreiches Werkzeug, mit dem nicht nur Daten zum Vergleich bestehen, sondern auch wissenschaftliche Veröffentlichungen gezielt gesucht werden können. Beispielsweise können alle Veröffentlichungen ausgegeben werden, in denen Lignin als Biomasse verwendet wird. Für Modellierungen kann es wichtig sein, Veröffentlichungen zu finden, die 5-HMF, Furfural oder andere Zwischenprodukte als Substrat verwenden.
- Da die Untersuchungen gezeigt haben, dass WHC und CEC auch bei stärker carbonisierten Produkten für Bodenanwendungen gute Werte aufweisen können, sollte die Stabilität der Kohlen unbedingt auch systematisch und insbesondere für höhere Temperaturen der HTC untersucht werden. Dies sollte auch mittels van-Krevelen-Diagramm dargestellt werden, um einen Zusammenhang der Elementarzusammensetzung und der Stabilität zu erforschen. Allerdings muss beachtet werden, dass höhere Temperaturen auch für einen Anstieg an toxischen Stoffen verantwortlich sind.
- Da sich gezeigt hat, dass das van-Krevelen-Diagramm sehr aussagekräftig ist, könnte auch über die in der vorliegenden Dissertation dargestellten Anwendungen dieses Konzeptes hinaus untersucht werden, wie sich der Einfluss einzelner Parameter in der Darstellungsform der Carbonisierungsvektoren ausdrückt und wie das Diagramm weiter zur Erhöhung des Prozessverständnisses verwendet werden kann.
- Gleichgewichtsreaktionen sind offenbar von großer Bedeutung bei der HTC und sollten in Zukunft genauer untersucht werden.
- Jede Forschung zur HTC sollte anwendungsbezogen sein, da die Zahl der Parameter ansonsten unübersichtlich hoch ist. Die gewonnenen Kenntnisse sollten zudem direkt ausgenutzt werden, beispielsweise könnte bei Anwendungen, in denen Phenole stören, auf Algen als Biomasse zurückgegriffen werden, da diesen das Lignin fehlt, aus dem (zumindest vornehmlich) die Phenolkomponenten entstehen. Zuvor sollte überprüft werden, inwiefern Ligningehalt der Biomasse und Phenolgehalt der Kohle korrelieren.



Abbildung 6.1: Ausblick zur Verwendung von dem Modell A3 zur Vorhersage des zeitlichen Verlaufes der Stärke der exothermen Reaktion durch Berechnungen der Reaktionswärme für HTC-Experimente bei verschiedenen Werten der Dauer t_d .

Modellierung: Wie in Kapitel 3 zum Stand der Forschung berichtet, sind für die Auslegung einer Anlage die Thermodynamik und die Kinetik des Prozesses von Bedeutung. Modellrechnungen können sehr hilfreich sein, um kostenintensive experimentelle Untersuchungen zu minimieren. Auch in [57] wird ausgesagt, dass ein Reaktionsmodell, das sowohl die Komplexität der Reaktionen als auch für eine praktische Anwendung die Quantifizierung von Parametereinflüssen beinhaltet, für eine weitere technische Entwicklung und Implementierung notwendig ist. Als wichtigste Parameter für die Modellierung eines HTC-Reaktors werden die Temperatur, die Verweilzeit, der pH-Wert, der Trockensubstanzgehalt und der Druck genannt [56].

Aufgrund der hohen Komplexität des Prozesses ist eine Prozessmodellierung bzw. Simulation jedoch mit erheblichem Aufwand verbunden. Die Vorhersage von Ergebnissen auf Basis von Modellen begrenzt sich derzeit weitestgehend auf kinetische Berechnungen. Mit den vorgestellten Ergebnissen werden die Informationen zum Thema Thermodynamik deutlich erweitert. In der Literatur sind erste Veröffentlichungen zur Vorhersage von Ergebnissen erst kürzlich verfügbar geworden [179]. In der vorliegenden Dissertation wurden einige Ergebnisse zusammengetragen, mit denen der Prozess vereinfacht werden kann (z.B. durch den TTI), wichtige Parameter abgeschätzt werden können (z.B. über die Carbonisierungsvektoren) und der Prozess besser verstanden werden kann (Datenauswertung). Dies alles ist als Basis für weitere Modelle und Simulationen zu sehen. Hierzu wurden bereits einige Überlegungen vorgenommen, zu denen im Folgenden ganz kurz ein Ausblick gegeben wird.

- Die Ansätze gemäß der Ergebnisse zur Modellierung der Thermodynamik über die Elementar- und Biopolymerzusammensetzung sollten weiter verfolgt werden.
- Eine Modellierung sollte zunächst für eine Biomasse und ggf. bei einer Temperatur durchgeführt werden. Danach kann eine Erweiterung auf andere Tempera-

turen und Biomassen erfolgen. Einflüsse anderer Parameter sollten erst in einem weiteren Schritt modelliert werden.

- Da sich gezeigt hat, dass Lignin im Prozess nicht inert ist (z.B. Änderungen im van-Krevelen-Diagramm; Wärmestromsignal), muss genauer herausgearbeitet werden, was sich bei Lignin ändert und ob eine Vereinfachung von Lignin als inerter Stoff trotzdem eine gute Näherung darstellt.
- Das Produkt von LPM liegt im van-Krevelen-Diagramm in einem Bereich, in dem u.a. auch einige (nicht alle) Literaturdaten von Lignin zu finden sind. Warum dies so ist, könnte näher untersucht werden und ggf. zu weiteren Kenntnissen führen.
- Die Relevanz der Interaktionen der Biopolymere muss herausgearbeitet werden, was über die Ansätze A1 und A2 zur Vorhersage der Wärmeentwicklung möglich scheint. Dies kann ggf. wichtig werden, theoretisch denkbar ist z.B. ein Modell, das den Schutz vor Zersetzung von Cellulose durch Lignin einbezieht, indem eine entsprechende Verzögerung rechnerisch in das Modell einbezogen wird.
- Da der Datensatz zur HTC von Landschaftspflegematerial sehr konsistent und umfangreich ist, lassen sich Modelle oder Ansätze aus der Literatur anhand dieser Daten testen. Zu nennen wären z.B. (weitere) Kinetikmodelle oder eine Auswertung anhand von multipler Regression und Regressionsbäumen gemäß [104].
- Aus der Bilanzierung wurde in Osnabrück bereits eine Vorhersage für die Menge an entstehendem Wasser errechnet. Dies kann auf die anderen Produkte (u.a. Kohle, Gase) übertragen und mit anderen Modellen verglichen werden.
- Die Messung des Druckes ist einfach und könnte in Kombination mit Wissen über Löslichkeiten von CO₂ in Wasser und der vorgestellten Methode unter Verwendung des Restdruckes zu einfachen Methoden der Prozessüberwachung führen.
- Dafür könnte die Berechnung der Löslichkeit von CO₂ bei 30 °C auf andere Temperaturen übertragen werden, so dass ggf. zu jedem Zeitpunkt der Reaktion Informationen hierzu bekannt sind. Dies würde auch helfen, eine vollständige Kohlenstoffbilanz zu erhalten. Das Modell muss aufgrund der vielen Annahmen jedoch unbedingt verifiziert werden. Ein wichtiger Schritt hierfür könnte über die Lösung einer definierten Menge CO₂ in Wasser und zum Vergleich zusätzlich in HTC-Flüssigphase gemacht werden.
- Die Analyse mittels Carbonisierungsvektoren im van-Krevelen-Diagramm sollte weiter ausgebaut und unbedingt auf weitere Biomassen übertragen werden. Ob der Vektor \vec{D} oder \vec{D}_1 bessere Ergebnisse liefert, ist bei solch kleinen Winkeln α wie sie bei LPM entstanden sind, kaum auszusagen. Dies müsste zielgerichtet untersucht werden.
- Das Modell A3 zur Thermodynamik basiert auf der Elementarzusammensetzung, die für viele Versuchsreihen und Literaturdaten vorliegt. Dementsprechend könnte die Thermodynamik für verschiedene Parameter und Datensätze modelliert werden. Beispielsweise ist mit der Versuchsreihe unter Variation der Dauer eine zeitabhängige Wärmeentwicklung bestimmbar. Dafür wird für jeden Messpunkt

gemäß dem Modell A3 die Gesamtmenge an freigesetzter Wärmeenergie berechnet, so dass aus Differenzbildung mit dem jeweils vorigen Messwert ein Wert für die freigewordene Energie pro Zeiteinheit bestimmt werden kann, der umso genauer ist, je mehr Werte bei verschiedener Reaktionsdauer vorliegen. Somit ist aus einer einfachen Messung einer Versuchsreihe bei der Variation der Dauer die jeweils (über einen gewissen Zeitbereich gemittelte) aktuelle Wärmeentstehung modellierbar, siehe Abb. 6.1. Die Ergebnisse passen zu den Erwartungen. Durch mehr Messpunkte und gleichmäßige Zeitabstände zwischen diesen Messpunkten könnte das Modell verbessert werden.

6.3 Abschließendes Fazit

Die Auswertungen in der vorliegenden Dissertation zeigen, dass bei der HTC von Landschaftspflegematerial trotz der Komplexität des Verfahrens reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden, die sich mit den Angaben in der Literatur decken. Es konnten darauf basierend verschiedene Modelle entwickelt werden, insbesondere zur Vorhersage der Reaktionswärme. Mit dieser Dissertation wurde damit ein wichtiger Schritt gemacht, um die in der Literatur bestehenden Kinetikmodelle mit (bislang fehlenden) Modellen zur Thermodynamik zu ergänzen und dadurch eine Reaktormodellierung von HTC-Anlagen zu ermöglichen.

Ansätze zur Modellierung sind über die Elementarzusammensetzung (wie im van-Krevelen-Diagramm) oder über die Biopolymer-Zusammensetzung möglich. Bisher ist erstere Option vielversprechender – das entwickelte Modell A3 ermöglicht die Vorhersage der Entstehung der Reaktionswärme durch exotherme Reaktionen und benötigt dafür ausschließlich die Werte der Elementaranalysen von Edukt und Produkt. Es kann sowohl für verschiedene Biomassen als auch bei der Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter angewendet werden. Über die zweite Option können ggf. Informationen über die Interaktionen der Modellkomponenten gewonnen werden, die diesen Ansatz deutlich verbessern und für weitere Modellierungen und die Erhöhung des Prozessverständnisses sehr nützlich werden könnten. Die entwickelten Modellierungen sind also als erster Schritt zu sehen. Weitere Arbeiten hierzu sind von großer Bedeutung für die Forschung zur HTC und die großtechnische Anwendung des Verfahrens.

Der Einfluss der Art der Biomasse ist sehr groß, es wurden jedoch bereits Ansätze gefunden, die Methoden und Modelle dennoch auf andere Biomassen zu übertragen. Das zeigt, dass Modelle zur HTC den hohen experimentellen Aufwand der Carbonisierungen für die Forschung enorm verringern können. Modellierungen dieses Prozesses sind daher trotz der Komplexität des Prozesses möglich und sehr gewinnbringend. Für jedes Modell muss ein Mittelweg zwischen der Darstellung der gesamten Komplexität des Prozesses und geeigneter Vereinfachungen gefunden werden, um zufriedenstellende Ergebnisse zu erhalten.

Entsprechend der Ergebnisse wird an dieser Stelle als nächster Schritt zur Erhöhung des Prozessverständnisses und zur Optimierung des Verfahrens neben der Weiterentwicklung der Modellierungen die Prozesssimulation mittels der Software "Aspen Plus" empfohlen. Eine sehr gute Einführung in die Software "Aspen Plus" speziell für biochemische Konversionsprozesse liefert eine Veröffentlichung aus dem Jahre 2011 [199]. Die entsprechende Arbeitsgruppe arbeitet auch heute noch mit der Software an Prozessen wie der Pyrolyse [229]. Die Simulationsdaten müssen anhand von Ergebnissen aus Experimenten mit Anlagen in verschiedenen Maßstäben verifiziert werden. Durch die umfangreichen Informationen und Ergebnisse zur HTC von Landschaftspflegematerial in dieser Dissertation liegen hierfür sowohl eine gute Datenbasis als auch verschiedene Ideen und Anknüpfungspunkte vor.

Anhang A

Anhang zur Datengrundlage

Der Großteil der Angaben in diesem Anhang stammt direkt aus der Dissertation von Tammo Rebling, der mit seinen Versuchen und den Analysen die wichtigste Datengrundlage für die vorliegende Dissertation geliefert hat [144]. Die Symbole weichen dementsprechend teilweise von den Symbolen in dieser Arbeit ab. Literaturangaben und Verweise zu Gleichungen aus der Arbeit von Herrn Rebling wurden in diesem Anhang z.T. entfernt, sie können in der genannten Veröffentlichung nachgelesen werden.

A.1 Analysemethoden

Untersuchungen an Feststoffen

Die folgenden Analysen wurden jeweils an allen festen Edukten und Produkten durchgeführt. Um die Homogenität und Lagerfähigkeit der Proben zu gewährleisten, wurden die Proben zunächst auf den TS-Gehalt untersucht und vollständig getrocknet. Diese trockenen und somit lagerfähigen Proben wurden vor weiteren Analysen mittels Analysenmühle (IKA A 11 basic) homogenisiert und in Braunglasflaschen gelagert.

Zu den weiteren Analysen zählte eine Bestimmung des organischen Trockensubstanzgehaltes (oTS-Gehalt), der elementaren Zusammensetzung und des Brennwertes. Bis auf die zuletzt genannte Analyse erfolgten alle Untersuchungen in Doppelbestimmungen, von denen jeweils der Mittelwert für die weiteren Rechnungen und Auswertungen verwendet wurde. Zusätzlich erfolgte beim Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik e. V. die quantitative Bestimmung der Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in dem Landschaftspflegematerial.

TS-Analysen: Der Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt) der Feststoffe wurde nach DIN EN 14774-3 ermittelt und in Massenanteilen angegeben. Dazu wurden die feuchten Proben bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der bestimmte Masseverlust entsprach dem Wassergehalt der nassen Ausgangsprobe. Wird im Folgenden eine Angabe auf den trockenen Feststoff bezogen, so erhält die Angabe den Index-TS. Unter Verwendung der TS-Analysen wurde die **TS-Ausbeute** ω_{yield} der HTC-Versuche über die jeweiligen trockenen Massen des Produkts m_{TS-Produkt} und der eingesetzten Biomasse m_{TS-Bio} bestimmt und in Massenanteilen angegeben:

$$\omega_{\text{yield}}/\text{Massen-\%} = \frac{(\text{m}_{\text{TS-Produkt}}/\text{g})}{(\text{m}_{\text{TS-Bio}}/\text{g})} \cdot 100$$
 (A.1)

oTS-Analysen: Gemäß der DIN 14775-2004-11 wurde die organische Trockensubstanz (oTS) durch Glühen bei 550 °C bestimmt, indem von einer definierten TS-Masse (2g) alle organischen Komponenten oxidiert und als gasförmige Produkte aus dem Feststoff entfernt wurden. Nach dem Glühen stellt der Anteil der entfernten organischen Komponenten den sogenannten Glühverlust dar, während der Glührückstand dem zurückbleibenden Ascheanteil entspricht. Die Angabe beider Werte erfolgt in Massenanteilen. Da sich Carbonate (z.B CaCO₃) erst bei Temperaturen > 825 °C zersetzen, konnte die Asche nach dem Glühen bei 550 °C noch Kohlenstoff enthalten. Eine Elementaranalyse der Asche des eingesetzten LPM hat jedoch gezeigt, dass diese weniger als 1 Gew.-% Kohlenstoff enthält. Aus diesem Grund wurde der in der Asche enthaltene Kohlenstoff für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt. Als anorganische Hauptkomponenten der Asche konnten MgO, CaO, Na2O und K2O identifiziert werden.¹

Eine Durchführung von oTS-Analysen war für die Produkte der thermodynamischen Messungen aufgrund der geringen Probenmenge (ca. 0,25 g) nicht möglich. Unter der Annahme, dass die Aschemenge in dem geschlossenen System der DSC-Messzelle unverändert blieb, wurde zunächst über den Aschegehalt der Biomasse $\omega_{Asche,Bio}$ und der eingesetzten Biomasse m_{TS-Bio} die in der Probe vorhandene Masse an Asche m_{Asche} berechnet.

$$(m_{Asche}/g) = \frac{\omega_{Asche,Bio}}{100} \cdot (m_{TS-Bio}/g)$$
 (A.2)

Unter der zweiten Annahme, dass m_{Asche} durch die Reaktion konstant blieb, ergab sich der Ascheanteil in der Kohle $\omega_{Asche,Kohle}$ über die Masse des trockenen Produktes $m_{TS-Kohle}$.

$$\omega_{\text{Asche,Kohle}} = \frac{(\text{m}_{\text{Asche}}/\text{g})}{(\text{m}_{\text{TS-Kohle}}/\text{g})}$$
(A.3)

Elementaranalysen: An der Hochschule für angewandte Wissenschaften und Kunst (HAWK) Göttingen wurden mit dem Elementaranalysator Vario EL der Firma Elementar die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff nach einer Verbrennung im Sauerstoffstrom gemessen. Die jeweiligen Verbrennungsprodukte wurden über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantitativ erfasst. Die Elementgehalte für C, H, N wurden jeweils in Massenanteilen in Prozent auf die TS-Einwaage bezogen angegeben.

Der Sauerstoffanteil in den Proben wurde unter Vernachlässigung des Schwefelgehaltes (für LPM ca. 0,2 Gew.-%) in Anlehnung an bekannte Vorgehensweisen durch Differenzbildung der jeweiligen prozentualen Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Asche berechnet.

$$(O/Massen-\%) = 100 - (C/Gew.-\%)$$
(A.4)
- (H/Gew.-%)
- (N/Gew.-%)
- $\omega_{Asche,Kohle} \cdot 100$

Zur Validierung dieser Methode wurden an der HAWK Göttingen 129 Kohleproben aus Batchexperimenten zusätzlich mit einem Erweiterungsmodul des Elementaranalysators

¹Ergänzende Analytik durch das Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) in Oldenburg mittels Röntgenfluoreszenzanalyse.

auf die Sauerstoffgehalte untersucht. Dazu wurden die Proben bei über 1000 °C in einer reduktiven Atmosphäre umgesetzt. Entstehendes CO wurde über eine Adsorption von den anderen Nebenprodukten getrennt und anschließend im Heliumstrom quantifiziert. Für 129 gemessene Kohleproben wurde jeweils der prozentuale Unterschied (ΔX) zwischen Messwert und Berechnung gemäß Gleichung A.4 über die folgende allgemeine Gleichung berechnet.

$$\Delta X(\%) = \frac{|X_{\text{Messwert}} - X_{\text{Berechnung}}|}{X_{\text{Messwert}}} \cdot 100$$
(A.5)

Die prozentuale Abweichung liegt für die 129 Versuche im absoluten Mittel bei 3,4%. Da nicht für jede Probe der Sauerstoffgehalt experimentell bestimmt werden konnte, erscheint eine Vernachlässigung des Unterschieds als vertretbar.

Brennwertanalysen: Trockener und homogener Feststoff (ca. 1 g) wurde in einer Pelletpresse der Firma IKA mit einem Drehmomentschlüssel mit 100 Nm gepresst und im Verbrennungskalorimeter IKA C200 gemäß der DIN 51900 verbrannt. Der Brennwert wird als der Quotient der frei gewordenen Wärmemenge und der (trockenen) Probemasse angegeben und im Folgenden als HHV (engl.: higher heating value) abgekürzt. Im Unterschied zum Heizwert wird beim Brennwert davon ausgegangen, dass Wasser nach der Verbrennung im flüssigen Zustand vorliegt.

Da für die Messung am Bombenkalorimeter etwa 1 g Feststoff benötigt wird, kann der HHV Produkte der DSC-Messungen nicht experimentell bestimmt werden. Eine Methode zur Abschätzung des Brennwertes von HTC-Kohlen basierte auf den Anteilen des gebundenen Kohlenstoffs (engl.: fixed carbon), den volatilen Komponenten und dem Ascheanteil. Da die benötigten Werte für diese Abschätzung für DSC-Versuche nicht generiert werden konnten, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Stattdessen wurden die Brennwerte gemäß der Gleichung von Channiwalla [30] berechnet, wobei der Schwefelgehalt vernachlässigt wurde.

$$(HHV/MJ kg^{-1}) = 0,3491 \cdot (C/Gew.-\%)$$
(A.6)
+ 1,1783 \cdot (H/Gew.-\%)
- 0,0151 \cdot (N/Gew.-\%)
- 0,1034 \cdot (O/Gew.-\%)
- 0,0211 \cdot (Asche/Gew.-\%)

Die Gleichung wurde validiert, indem für HTC-Kohlen aus Batchversuchen der gemessene und berechnete Brennwert verglichen wurden. Gemäß Gleichung A.5 wurde für jeden Versuch ΔX bestimmt. Der prozentuale Unterschied zum gemessenen Brennwert liegt für die 226 Versuche im Mittel bei 2,1 % und kann somit vernachlässigt werden.

Quantifizierung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin: Das verwendete Landschaftspflegematerial wurde am Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik (DIL) hinsichtlich des Cellulose-, Hemicellulose- und Ligningehaltes analysiert. Die Quantifizierung erfolgte in mehreren Schritten (Extraktion, Säurehydrolyse, Aschebestimmung). Aufgeschlossene Bestandteile der Biomasse wurden photometrisch (lösliches Lignin) bzw. mittels HPLC (z. B. Glucose) quantifiziert. Eine ausführliche Beschreibung der verwendeten Methode befindet sich im Anhang der Publikation [144].

Wasserhaltekapazität und Kationenaustauschkapazität: Die Wasserhaltekapazität WHC ist definiert über die Differenz von nassem und trockenem Produkt bei definierter Wasserzugabe. Die genaue Analysemethode ist in [157] dargestellt, gleiches gilt für die Kationenaustauschkapazität CEC. Sie wurde über die Einbringung und Auswaschung von Sr²⁺-Ionen gemäß der Veröffentlichung "Blume, Hans-Peter, Karl Stahr, and Peter Leinweber. Bodenkundliches Praktikum: Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, Land- und Forstwirte, Geo-und Umweltwissenschaftler. Springer-Verlag (3. Auflage), 2011." bestimmt.

Untersuchungen an Flüssigphasen

Es konnten ausschließlich die Flüssigphasen aus den Reaktoren mit einem Probenvolumen > 100 ml analysiert werden. Flüssigphasen aus den thermodynamischen Untersuchungen konnten aufgrund des zu geringen Probenvolumens (< 1 ml) nicht separiert werden. Die Flüssigphasen aus den kinetischen Versuchsreihen wurden durch Vakuumfiltration (Wasserstrahlpumpe und Filternutsche) von den Feststoffen über Filterpapier (Macherey-Nagel MN617, mittleres Rückhaltevermögen 7–12 µm) getrennt. Die unverdünnten Flüssigphasen wurden in Braunglasflaschen gelagert und u.a. auf die folgenden Parameter hin untersucht:

CSB-Gehalt: Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) der Flüssigphasen wurde mittels Hach-Lange Küvettentest LCK 914 ermittelt. Dabei wurde die Flüssigphase entsprechend der Vorschrift mit Chromschwefelsäure umgesetzt. Die eigentliche Messung erfolgte über Absorption am Photometer (Hach-Lange DR 5000) in einem Messbereich von 5–60 g $O_2 l^{-1}$.

Organische Säuren: Die organischen Säuren in HTC-Flüssigphasen wurden (in Osnabrück) photometrisch mittels LCK 365 Küvettentest von Hach-Lange bestimmt. In einem Messbereich von $50-2500 \text{ mg} \text{l}^{-1}$ wurden organische Säuren verestert und als Äquivalente von Essigsäuremethylester (75-3600 mg·l⁻¹) erfasst.

pH-Wert: Mit der pH-Elektrode WTW pH 1970i wurde der pH-Wert bestimmt.

Filtrattrockenrückstand (TR): Analog zu der Bestimmung des TS-Gehaltes der Feststoffe wurde der Gehalt an Trockensubstanz in den Flüssigphasen, der sogenannte Filtrattrockenrückstand, gemäß DIN 38409 bestimmt. Dazu wurden 2 ml der homogenisierten Flüssigphase in Porzellantiegel eingewogen und bei 105 °C vollständig bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der ausgewogene Rückstand wurde auf das eingesetzte Flüssigkeitsvolumen bezogen und als TR angegeben. Der Filtrattrockenrückstand wurde für die Bestimmung des Filtratglührückstands weiter verwendet.

Filtratglührückstand (TgR): Zur Bestimmung des Filtratglührückstands (vergleichbar zu dem oTS-Gehalt von Feststoffen) wird die eingetrocknete Flüssigphase aus der TR-Bestimmung bei 550 °C verglüht. Über den anorganischen Rückstand nach dem Glühen wird der TgR im Bezug auf die ursprünglich eingesetzte Flüssigkeitsmenge (vor dem Trocknen) berechnet. Die Durchführung erfolgte gemäß DIN 38409. Wie die oTS-Bestimmung von Feststoffen kann der Glührückstand der Flüssigphase neben anorganischen Salzen auch noch Kohlenstoff in Form von Carbonaten enthalten.

Elementaranalyse Trockenrückstand: Zur Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffgehaltes (DOC) der Flüssigphase wird in der Regel ein DOC-Analyzer verwendet. Im Rahmen einer Hochtemperaturoxidation an Platin-Katalysatoren wird so der organische Kohlenstoff vollständig zu CO_2 oxidiert und mittels NDIR-Detektor

(engl.: non dispersible infrared detector) quantifiziert. Diese Methode ist sehr empfindlich und hat eine Nachweisgrenze von etwa 3 µmol. Im Rahmen von Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass eine Messung von HTC-Flüssigphasen mit dieser Methode bei einer starken Verdünnung (1:2000) möglich ist, da die zu erwartenden Messwerte im Bereich um 10 mg l^{-1} liegen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Methode aufgrund einer möglichen Partikelbildung das Messinstrument blockieren kann und somit ungeeignet ist. Darüber hinaus kann auf diese Weise ausschließlich der gelöste Kohlenstoff erfasst werden, so dass eine angepasste Methode für eine nahezu vollständige Elementbilanzierung entwickelt wurde.

Dazu wurden 0,2 ml der homogenisierten Flüssigphase in Zinnschiffchen der Firma Elementar eingewogen und bei 50 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Im Gegensatz zu einer Trocknung bei 105 °C sollte auf diese Weise der Verlust an leicht flüchtigen Komponenten (wie z. B. kurzkettige Aldehyde) minimiert werden. Die Elementaranalyse der Trockenrückstände (>3 mg) erfolgte an einem C, H, N-Elementaranalysator vario EL cube mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor des Institutes für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) in Oldenburg. Die Abweichung zwischen Doppelbestimmungen liegt für Kohlenstoff in mehr als 200 Proben im Mittel unter 14 %. Da die zu erwartenden Konzentrationen für den gelösten Kohlenstoff im Bereich > 10 mg l⁻¹ liegen, wurden Doppelbestimmungen mit einer absoluten Abweichung zwischen den Messwerten > 1 mg l⁻¹ vollständig wiederholt.

Phenole: Flüssigphasen der HTC wurden photometrisch mittels LCK 345 Küvettentest von Hach Lange auf einen Summenparameter für phenolische Komponenten untersucht. Da der Messbereich von $0.05 - 5.00 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ häufig überschritten wurde, mussten entsprechende Verdünnungsschritte vorgenommen werden.

Gelöste Zwischen-Abbauprodukte: Die Flüssigphase der HTC wurde an der Ostfalia Hochschule Wolfenbüttel sowohl mittels High Performance Liquide Chromatographie (HPLC), als auch Gaschromatographie mit nachgeschaltetem Massenspektrometer (GC-MS) analysiert [2]. Die jeweiligen Methoden wurden speziell auf die HTC-Flüssigphasen optimiert, sodass verschiedene Komponenten in der Flüssigphase sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden konnten. Für die HPLC Messungen wurden die Flüssigphasen zunächst mittels Schwefelsäure auf einen pH-Wert zwischen 1,8 und 2,0 angesäuert, anschließend über 0,2 µm filtriert. 30µl dieser partikelfreien Flüssigkeit wurden anschließend auf die Organic Acid Resin HPLC Säule (Polystyrol-divinilbenzol Copolymer (Ps-DVB) der Firma CS-Chromatographie Service GmbH) injeziert. Mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,8 ml·min⁻¹ erfolgt die Auftrennung bei einer Temperatur von 40aC über die Säulenlänge von 300 mm. Die Detektion erfolgte mittels Brechungsindexdetektor (RI-Detektor von refractive index). Für GC-MS Untersuchungen erfolgte eine zu den HPLC-Analysen identische Probenaufbereitung. Die gaschromatographische Analyse erfolgte nach Injektion von 1µl der Probe auf eine GC-MS-Säule der Firma Stabilwax-DA (28,9 m Länge, 1,63 ml·min⁻¹ Fließgeschwindigkeit) an einem GC-2010 und nachgeschaltetem MS-2010-Plus jeweils von der Firma Shimadzu.

Untersuchungen an Gasphasen

Die Gasphasen der DSC-Messungen konnten aufgrund ihrer geringen Volumen weder qualitativ noch quantitativ erfasst werden. Für diese Versuche konnte ausschließlich über die Massendifferenz zwischen geschlossener und geöffneter Zelle die Masse der entwichenen Gasphase bestimmt werden.

An dem Laborreaktor wurde dagegen eine ausreichende Menge Gas produziert, so dass sowohl das Gasvolumen, als auch die Zusammensetzung untersucht werden konnten.

Bestimmung des Gasvolumens: Das Gasvolumen wurde über eine nummerische Methode², die auf dem idealen Gasgesetz $p \cdot V = konstant$ basiert, berechnet. Auf das System im Reaktor übertragen, bedeutet dieses für das Gasraum-Volumen V_1 und den absoluten Druck p_1 im Reaktor vor dem Entspannen sowie das Volumen V_2 und den absoluten Druck p_2 nach dem Entspannen, dass $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$ gilt. Der schematische Zusammenhang zwischen dem Gasraum im Reaktor und dem Gasvolumen im entspannten Zustand ist in Abbildung A.1 dargestellt. In dieser ist der geschlossene Reaktor nach einer HTC-Reaktion auf der linken Seite abgebildet (mit einem Uberdruck $p_1 > p_2$). Uber einen Schlauch wird das unter Druck befindliche Gas in einen vollständig evakuierten Gasbeutel (auf der rechten Seite) abgelassen, sodass sich das während der HTC gebildete Gas nach dem Entspannen unter Umgebungsdruck p_2 befindet und sich auf den Gasraum im Reaktor und den gefüllten Gasbeutel aufteilt. Um die Menge des während der HTC gebildeten Gases bestimmen zu können, musste die Größe des Gasraumes im Reaktor V_1 für jeden Versuch bestimmt werden. Vereinfacht wurde V_1 aus dem gesamten Reaktorvolumen V_R (exklusive der Einbauten), dem Liner Eigenvolumen V_L und dem Volumen des Reaktionsgemisches V_M bestimmt.

$$V_1 = V_R - V_L - V_M \tag{A.7}$$

Während V_R (1096 ml) und V_L (72 ml) Konstanten waren, musste V_M für jeden Versuch neu bestimmt werden. Dazu wurde nach dem Öffnen des Reaktors der Füllstand im Liner vom oberen Rand aus gemessen (h_{oben}) .³ Über das Füllvolumen $V_{L-innen}$ (957 ml) und den Innenradius (r = 48,5 mm) des verwendeten Liners ergab sich V_M :

$$V_M = V_{L-innen} - \pi \cdot \mathbf{r}^2 \cdot h_{\text{oben}} \tag{A.8}$$

Entsprechend der Zusammenhänge aus Abbildung A.1 verteilte sich das Gas nach dem Entspannen auf das (aufgefangene) Volumen V_Z und den Gasraum im Reaktor V_1 . Die gesamte HTC-Gasphase V_2 nach einem Experiment entsprach demnach:

$$V_2 = V_Z + V_1 \tag{A.9}$$

Durch Einsetzen und Umformen der Gleichungen A.7 und A.9 ergab sich aus der idealen Gasgleichung der Form $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$ das Volumen V_Z .

$$V_Z = V_1 \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{p_2} = (V_R - V_L - V_M) \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{p_2}$$
(A.10)

Nach dem Entspannen des Reaktors wurde angenommen, dass sich V_1 und V_2 im Gleichgewicht befinden und damit der gleiche Umgebungsdruck (p_2) vorlag. Da der Reaktor

²Eine experimentelle Bestimmung mittels Volumenverdrängung kann in der Regel nicht verlustfrei durchgeführt werden, sodass die Genauigkeit einer im Anschluss durchgeführten Gasanalytik abnimmt. Gasvolumenzähler für Gasvolumen um 11 weisen ungleich höhere Fehlerbereiche auf und sind in der Regel nicht für einen kurzzeitigen Einsatz (Entspannen eines Überdrucks) ausgelegt.

³Ist es zu einer starken Schaumbildung in Folge einer Ausgasung gekommen, so musste gewartet werden, bis sich die Oberfläche geglättet hatte.



Abbildung A.1: Schematische Darstellung des verwendeten Laborreaktors der Firma Parr Instrument. Für die Bestimmung des während der HTC entstandenen Gasvolumens ist der geschlossene 11 Laborreaktor mit einem Überdruck $p_1 > p_2$ über einen Schlauch mit einem evakuierten Gasbeutel unter Umgebungsdruck p_2 verbunden. In dem gesamten Reaktorvolumen V_R befindet sich ein Liner (s. Kapitel A.3) mit dem Eigenvolumen V_L und das Reaktionsgemisch mit dem Volumen V_M . Der Füllstand des Liners beträgt vom oberen Rand des Liners h_{oben} . Nach dem Öffnen des Gasventils strömt Gas aus dem Reaktor in den Gasbeutel, sodass dieser im Gleichgewicht das Volumen V_Z annimmt. Abbildung modifiziert aus SpecView, Software der Firma Parr Instrument. 2011.

jedoch nicht immer bei exakt der gleichen Temperatur geöffnet wurde und zusätzlich im Labor Temperaturschwankungen auftraten, wurden sowohl V_Z als auch V_1 vor der Berechnung des Gesamtvolumens auf Standardbedingungen normiert:

$$(V_{ZN}/\text{ml}) = (V_Z/\text{ml}) \cdot \frac{(273, 15/\text{K}) \cdot (p_2/\text{bar})}{(1, 013/\text{bar}) \cdot (\text{T}_{\text{Labor}}/\text{K})}$$
 (A.11)

$$(V_{1N}/\text{ml}) = (V_1/\text{ml}) \cdot \frac{(273, 15/\text{K}) \cdot (p_2/\text{bar})}{(1, 013/\text{bar}) \cdot (\text{T}_{\text{Reaktor}}/\text{K})}$$
 (A.12)

Das normierte gesamte Volumen V_{2N} setzt sich somit additiv aus V_{ZN} und V_{1N} (analog

zu Gleichung A.9) zusammen und wurde für jeden Versuch bestimmt. In Experimenten zur Validierung der Methode konnte gezeigt werden, dass der Unterschied zwischen dem rechnerisch und einem praktisch bestimmten Volumen unter 10 % liegt (s. Anhang A.6). Nach der Volumenbestimmung stand die Gasphase ohne Verluste oder Kontaminationen für qualitative Gasanalysen zur Verfügung.

Qualitative Gasanalyse: Mittels Gasanalysengerät Sewerin Multitec 540 wurde die qualitative Zusammensetzung der Gasphase untersucht.⁴ Mittels Infrarotsensor konnten die Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen in einem Bereich von 0,0 bis 100 Vol.- % gemessen werden. Da für die Messung das Gas über eine interne Pumpe in das Gerät gepumpt wurde, war eine Gasanalyse direkt aus dem Überdruck im Reaktor nicht möglich. Daher wurde das Gas zunächst in einen beschichteten Multifunktions-Beutel aus Aluminiumfolie geleitet (s. Abbildung A.1). Aus dem Multifunktions-Beutel konnte das Analysengerät die benötigte Gasmenge bei Umgebungsdruck entnehmen und auf diese Weise den Gasbeutel wieder vollständig leeren.

Die Messgenauigkeit von CO_2 wurde regelmäßig überprüft und hat in dem vom Hersteller angegebenen Fehlerbereich von ± 5 Vol.-% gelegen.

⁴Für die Durchführung von qualitativen Analysen der HTC-Gasphase war eine Mindestgasmenge erforderlich, welche ab einem Überdruck von ca. 1 bar (bei Raumtemperatur) gegeben war.
A.2 Verwendete Biomassen

Im Fokus dieser Arbeit stand die Carbonisierung von Landschaftspflegematerial (LPM), wobei für die thermodynamischen Untersuchungen zusätzlich Referenzbiomassen (sowohl reale Biomassen als auch Modellkomponenten) untersucht wurden. Im Folgenden sollen diese Biomassen, ausgehend von dem LPM, beschrieben und charakterisiert werden.

Landschaftspflegematerial: LPM ist Mahdgut (Heu) aus der Landschaftspflege, welches bekanntlich eine hohe Inhomogenität aufweisen kann. Um trotzdem für die unterschiedlichen Versuchsreihen vergleichbare Ausgangsbiomassen verwenden zu können, wurde die frisch geerntete Biomasse in eine lagerfähige Form aufbereitet und homogenisiert.

- Ernte: Von der 24. bis 26. Kalenderwoche im Jahr 2011 wurde mittels Freischneidegerät im Nordosten des Stadtgebietes von Oldenburg das Landschaftspflegematerial geerntet. Bei der Erntefläche handelte es sich um ein extensiv bewirtschaftetes (ungedüngtes) Grünland. Das Mahdgut bestand zu ca. 70 % aus Binsen, 15 % Süßgräsern, 10-15 % Sauergräsern und <5 % Kräutern.
- Aufbereitung der Biomasse: Um das frische Material für die gesamte Projektlaufzeit in eine haltbare und homogene Form zu bringen, wurde die Biomasse in Gewächshäusern zunächst luftgetrocknet, von Fremdstoffen gereinigt und auf eine Halmlänge von 10 mm zerkleinert. In weiteren Schritten wurde das Material mittels Schneidmühle (Firma Retsch) bis auf 0,2 mm zerkleinert⁵, anschließend gekegelt und geviertelt und in 500 g Portionen unter Luftabschluss dunkel gelagert.
- Qualitätssicherung: Vor einer Verwendung der jeweiligen Portionen wurden diese jeweils auf ihre Zusammensetzung hin untersucht, um eine Vergleichbarkeit der Experimente untereinander zu gewährleisten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Insgesamt konnten die durch die Lagerung bedingten Veränderungen in der Biomasse vernachlässigt werden. Gleichzeitig zeigten die regelmäßig durchgeführten Analysen eine sehr gute Reproduzierbarkeit, sodass für weitere Berechnungen und Auswertungen die dargestellten Mittelwerte (\overline{X}) verwendet wurden.

Neben den dargestellten Untersuchungen des LPM in Tabelle A.1 wurde das LPM auch auf die Biopolymerzusammensetzung (Cellulose-, Hemicellulose- und Ligningehalte) analysiert. Diese Untersuchung ist in unterschiedlichen Laboren durchgeführt worden, wobei einige Ergebnisse bereits veröffentlicht worden sind [82, 83]. Alle ermittelten Werte sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Reale Referenzbiomassen: Für die thermodynamischen Untersuchungen wurden Referenzbiomassen eingesetzt. Dazu zählte Rotbuchenlaub (EB), Rübenblätter (BL) und Schilf (RE). Die Biomassen wurden nach der Ernte vollständig getrocknet und mittels Schneidmühle (Firma Retsch) und Analysenmühle (IKA A11) homogenisiert. Bis zur weiteren Verwendung erfolgte die Lagerung trocken und dunkel. Die Herkunft

 $^{^5 {\}rm In}$ Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass bei einer Verwendung von Zerkleinerungsstufen $> 0.2\,{\rm mm}$ die Herstellung einer homogenen Biomassesuspension nicht gewährleistet ist.

Tabelle A.1: Beschaffenheit einzelner LPM-Portionen. Nach Homogenisierung und Portionierung des LPM wurde jede Portion vor der Verwendung auf die elementare Zusammensetzung (C, H, N, O), den TS- und oTS-Gehalt, sowie den Brennwert (HHV_m) untersucht. Über die elementare Zusammensetzung wurde gemäß Gleichung A.6 der Brennwert HHV_{b1} approximiert.

Portion	C^{c}	\mathbf{N}^{c}	\mathbf{H}^{c}	$\mathcal{O}^{a,c}$	TS d	oTS^{c}	HHV_m^c	HHV_{b1}^{c}
—	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	${ m MJkg^{-1}}$	${ m MJkg^{-1}}$
11-2011-OS01	48,2	1,8	6,5	40,0	95,5	96,4	19,2	20,2
02-2012-OS02	48,0	1,8	6,4	40,3	95,4	96,5	19,2	20,1
04-2012-OS03	48,4	1,8	6,6	39,7	95,9	96, 6	19,2	20,5
05-2012-OS04	47,1	1,8	6,7	40,8	94,1	96,5	19,4	20,1
05-2012-OS05	47,2	1,8	6,5	b	94,0	b	19,3	b
06-2012-OS06	46,9	1,8	6,8	41,0	93,3	96,5	b	20,0
07-2012-OS07	47,4	1,8	6,8	40,5	94,5	96,5	19,2	20,3
09-2012-OS08	47,2	1,8	6,5	b	94,8	b	19,0	b
10-2012-OS09	47,1	1,8	6,7	40,8	93,1	96,4	19,2	20,0
11-2012-OS10	47,8	1,8	6,5	40,4	95,2	96,5	19,5	20,1
12-2012-OS11	47,8	1,8	6,5	$40,\!6$	95,4	$96,\!6$	b	20,1
01-2013-OS12	b	b	b	b	b	96,8	b	b
02-2013-OS13	47,8	1,8	6,4	40,8	$95,\!6$	96,8	19,4	19,9
03-2013-OS14	47,7	1,8	6,4	$40,\!6$	96,0	96,5	18,5	19,9
04-2013-OS15	47,9	1,8	6,3	40,7	95,0	96, 6	18,7	19,8
06-2013-OS16	47,9	1,8	6,3	40,4	96,0	96,4	19,0	19,9
07-2013-OS17	47,6	1,8	6,5	$40,\!6$	95,7	96,5	19,1	20,0
08-2013-OS18	47,2	1,8	6,6	40,9	96,2	96,4	$18,\! 6$	19,9
\overline{X}	47,6	1,8	6,5	40,5	95,0	96,5	19,1	20,0
σ	0,4	0,0	0,2	0,3	1,0	0,1	0,3	0,2

 a Berechnet über Differenzbildung, vgl. Gleichung A.4. b Messung nicht erfolgt. c Bezug auf TS-Einwaage. d Bezug auf das zerkleinerte Ausgangsmaterial.

der Biomassen ist in Tabelle A.7, die jeweilige Zusammensetzung der Biomassen in Tabelle A.2 dargestellt.

Modellbiomassen: Aus dem Chemikalienhandel wurden sogenannte Modellbiomassen verwendet: Cellulose, D-(+)-Glucose, D-(+)-Xylose und Lignin. Detaillierte Informationen zu den Modellkomponenten sind in der Tabelle A.6 zusammengefasst.

A.3 Experimente zur Kinetik der HTC

Grundvoraussetzung für Versuchsreihen zur Charakterisierung des Prozesses der HTC ist ein Laborreaktor, welcher einen Arbeitsbereich im Temperatur- und Druckbereich der HTC besitzt. Um kinetische Parameter bestimmen zu können, ist eine möglichst exakt kontrollierbare Temperatursteuerung, eine aktive Kühlung, eine Durchmischung des Reaktionsgemisches sowie eine Datenaufzeichnung von Druck und Temperatur erforderlich. Diese Voraussetzungen erfüllt ein Labordruckreaktor der Firma Parr Instrument. Um die HTC-Versuche bilanzierbar zu gestalten, wurde dieser Reaktor modifiziert und die Versuchsdurchführung standardisiert.

Im Folgenden soll zunächst der Aufbau des Laborreaktors und die standardisierte Versuchsdurchführung beschrieben werden. Abschließend werden die durchgeführten Versuche dargestellt, welche für die Charakterisierung der HTC von LPM und für die kinetischen Auswertungen genutzt wurden. **Tabelle A.2:** Zusammensetzungen der verwendeten realen Ausgangsbiomassen. Neben dem Landschaftspflegematerial (LPM), Rotbuchenlauf (EB), Rübenblatt (BL) und Schilf (RE) sind aus der Literatur Werte für die LPM-ähnlichen Biomassen Rohrschwingel (RS) und Miscanthus (MI) aus der Literaturstelle "M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. Energie aus Biomasse. Hrsg. M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. Springer Berlin Heidelberg, 2009." dargestellt. Werte mit den Indizes a-d wurden von [83] veröffentlicht. Alle Angaben beziehen sich auf die TS-Einwaage.

Parameter	LPM	\mathbf{EB}	BL	RE	RS	MI
C / Gew%	$47,\!6$	49,3	45,4	47,5		
H/Gew%	6,5	5,8	6	6,4		
N / Gew%	1,8	0,6	4,6	0,4		
O / Gew%	40,6	34,3	20	$42,\!6$		
Asche/Gew%	3,5	$10,0^{a}$	$24,0^{a}$	$3,1^{c}$	11	2
Cellulose / Gew%	$29,3^a$ $(32,5^e)$	$14,0^{a}$	$10,9^{a}$	$20,3^{c}$	25	43
Hemicellulosen / Gew%	$20,7^a$ $(17,1^e)$	$10,8^{a}$	$^{8,0^a}$	$18,8^{c}$	25	24
Lignin / Gew%	$35,0^b (23,0^e)$	$62,1^{b}$	$31,3^{b}$	$56,0^{b}$	14	19
Protein / Gew%	$11,0^{d}$	$^{3,1^{a}}$	$25,8^{a}$	$1,8^{c}$	13	3

^a Analysiert durch das Thünen-Institut Hamburg. ^b Dieser Anteil entspricht nicht definierbaren Komponenten und wurde aus der Differenz zu 100% berechnet. ^c Analysiert durch das Thünen-Institut Braunschweig. ^d Analysiert durch die LUFA NORD-WEST Oldenburg. ^e Analysiert durch das Deutsche Institut für Lebensmitteltechnik.

Der Labordruckreaktor

Verwendet wurde ein 11 Labordruckreaktor der Firma Parr Instrument (Serie 4520). Abbildung A.2 zeigt den geöffneten Reaktor mit Einbauten. Der etwa 1000 ml fassende Reaktorzylinder (G) ist das zentrale Bauteil des Reaktors. In diesen Edelstahl-Zylinder (Werkstoff: 1.4401) wurde ein Reaktionsgefäß (Liner) eingesetzt. Der Liner besteht aus einem vergleichbaren Edelstahl (Werkstoff: 1.4301) und kann passgenau in den Reaktorzylinder eingesetzt werden. Auf diese Weise ist die Massenbestimmung sowohl der Edukt- als auch der Produktsuspension auf der Laborwaage (Mettler Toledo PB 3002; DeltaRange max. 3100 g/0.1 g und 600 g/0.01 g) gewährleistet. Gleichzeitig werden die Versuchsvorbereitung und -nachbereitung (Reinigung des Reaktionsbehälters) von dem eigentlichen Betrieb des Reaktors entkoppelt (vergleichbar mit der Verwendung von Glaseinsätzen an dem DSC im Kapitel A.4). Über einen Lift (C) wird der Zylinder mit eingesetztem Liner zum Reaktorkopf (D) angehoben und dort mittels Klemmschellen (H) befestigt. Der Reaktorkopf und der Zylinder bilden somit im Inneren den Reaktionsraum, welcher bis zu einem maximalen Betriebsdruck von 60 bar ausgelegt ist. Über einen weiteren Lift kann die Heizung (B) hochgefahren werden, sodass der Reaktorzylinder vollständig von dieser umgeben ist. Vom Reaktorkopf ragen ein Thermoelement, ein Impellerrührer und eine auf ein Element gekürzte Kühlschlange (engl.: single-loop) in das Reaktionsgemisch. Mit diesen Spezifikationen ist es möglich, das Reaktionsgemisch zu durchmischen, die Temperatur zu erfassen und je nach Bedarf über ein Magnetventil die Kühlung zu aktivieren. Neben den genannten Messinstrumenten befindet sich im Reaktorkopf ein analoges und digitales Manometer (E) und zwei Anschlüsse für eine Gasentnahme. Über die zentrale Mess- und Regeleinheit des Reaktors (A), welche an einen Computer angeschlossen ist, können die Reaktionstemperatur und -zeiten programmiert werden. Gleichzeitig können die momentanen Betriebsparameter des Reaktors (Innentemperatur des Reaktors, Temperatur des Heizmantels, Druck, Zeit und Rührergeschwindigkeit) durch die von der Firma Parr vertriebene Software 'Communication Utility' (ParrCom) aufgezeichnet werden.



Abbildung A.2: Labordruckreaktor der Firma Parr Instrument mit den Bestandteilen: A) Controller 4520; B) Verstellbare Heizung mit separatem Thermoelement; C) Beweglicher Lift zum Anheben und Absenken des Reaktorzylinders; D) Reaktorkopf mit diversen Anschlüssen (Wasserkühlung, Thermoelement, Gasauslassventile, analoges Manometer) und dem Antrieb für den Rührer; E) Digitaler Drucksensor; F) Liner (Reaktionsgefäß), welcher in den Reaktorzylinder eingesetzt wird; G) Reaktorzylinder; H) Schellen zum Schließen des Reaktors; I) Reaktoreinbauten (Rührer, Kühlschlange, Thermoelement).

Durchführung von HTC-Versuchen

An dem beschriebenen Laborreaktor wurden HTC-Versuche jeweils nach einem standardisierten Verfahren durchgeführt, dessen Ausgangspunkt ein gereinigter Reaktor mit Liner war. Als Biomasse wurde Landschaftspflegematerial (vgl. Kapitel A.2) verwendet. Vor und nach jedem Arbeitsschritt wurden die Massen der verwendeten Gefäße aufgenommen. Die Durchführung erfolgte nach folgendem Muster:

- 1. Der Liner wurde mit der zu carbonisierenden Menge Biomasse (60 g) befüllt und mit einer definierten Menge deionisiertem Wasser (400 g) überschichtet. Der TS-Gehalt der Biomassesuspension lag dadurch bei etwa 12,4 Gew.-%.
- 2. Die Biomassesuspension wurde mittels Spatel homogenisiert. Anschließend wurden der pH-Wert der Suspension und der Füllstand des Liners (s. Gasanalytik) bestimmt.
- 3. Nach erfolgter Vorbereitung wurde der Liner in den Reaktorzylinder eingesetzt und der Reaktor sorgfältig verschlossen. Zusätzlich zum Anlegen der Heizung wurden alle Gasauslassventile verschlossen, die Kühlkreisläufe geöffnet und der Rührer auf eine Drehzahl von $(155\pm5)\,{\rm min^{-1}}$ reguliert.⁶
- 4. Die Aufheizraten, Haltezeiten der Reaktionstemperatur und Abkühlphasen wurden abhängig von der jeweiligen Versuchsreihe über die Steuerungssoftware an

 $^{^6 \}rm Vorversuche zeigten in 11 PE-Bechergläsern bei unterschiedlichen TS-Gehalten der Biomassesuspension bei einer Drehzahl von ca. <math display="inline">155\,\rm min^{-1}$ eine optimale Durchmischung.

einem PC programmiert und auf den Controller übertragen. Dieser steuerte über eine PID-Regelung das Temperaturprofil, während die Messdaten über den PC aufgezeichnet wurden. Grundsätzlich bestand bei der Programmierung der Temperaturprofile die Möglichkeit, die Aufheizzeit oder die Aufheizrate konstant zu halten. Der Unterschied zwischen beiden Möglichkeiten soll an einem Rechenbeispiel verdeutlicht werden:

Bei einer fest definierten Aufheizzeit von 90 min beträgt die Aufheizrate von 20 °C auf eine Reaktionstemperatur von 180 °C bzw. 240 °C 1,8 K min⁻¹ bzw. 2,4 K min⁻¹. Vor dem Hintergrund, dass ein gut durchmischtes Reaktionsgemisch vorliegt, ist davon auszugehen, dass die jeweilige Reaktionstemperatur gleichmäßig und reproduzierbar für die um 0,6 K min⁻¹ variierenden Heizraten erreicht wird. Anders verhält es sich bei einer konstanten Heizrate. In diesem Fall variiert die Aufheizzeit beträchtlich, sodass bei einer definierten Heizrate von 2 K min⁻¹ eine Reaktionstemperatur von 180 °C bereits nach 80 min erreicht wird, während bei einer Reaktionstemperatur von 240 °C die Aufheizzeit 110 min beträgt. Für die Untersuchung der Kinetik sind Unterschiede von 30 min in der Aufheizphase nicht hinnehmbar, da insbesondere in den ersten Minuten zum Teil entscheidende Reaktionen (z. B. Hydrolyse) zu erwarten sind.

Aus diesem Grund wurde für alle durchgeführten Versuche die Aufheizzeit auf 90 min festgelegt, sodass die Heizraten im durchgeführten HTC-Bereich zwischen $1.8 \,\mathrm{K\,min^{-1}}$ und $2.4 \,\mathrm{K\,min^{-1}}$ variierten.

- 5. Nach erfolgter Versuchsdurchführung und einem Abkühlen auf < 30 °C (programmierte Wasserkühlung) wurde der Versuch beendet. Neben der Speicherung der Messdatenaufzeichnung wurden jeweils Temperatur, Referenztemperatur über ein zusätzliches Thermoelement, Restdruck, Luftdruck und Raumtemperatur erfasst. Der zeitliche Verlauf der Reaktionstemperatur, Heizungstemperatur, Druckverlauf, Rührergeschwindigkeit und der Antoinedruck wurden in einer standardisierten Darstellung zur Kontrolle aufgetragen. Gleichzeitig wurden aus dem aufgezeichneten Reaktionsverlauf statistische Daten der jeweiligen Prozesstemperatur und Versuchsdauer erfasst, um die Genauigkeit der Temperaturführung zu überprüfen. So ergab sich für 100 Versuche mit LPM (TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%; Temperatur zwischen 180 und 240 °C; Reaktionszeit zwischen 15 und 1440 min) eine mittlere Abweichung von der Solltemperatur <3 °C.</p>
- 6. Die Gasphase wurde in einen mit Aluminium beschichteten Gasbeutel abgelassen und für Analysen verwendet.
- 7. Der Liner mit der Produktsuspension wurde dem Reaktorzylinder entnommen. Anschließend wurden Füllstand und pH-Wert der Suspension erfasst.
- 8. Die Aufbereitung der Produktsuspension erfolgte mittels Vakuumfiltration und Büchnertrichter über Macherey-Nagel MN617 Filterpapier (mittleres Rückhaltevermögen 7–12 µm). Um die Produktsuspension möglichst vollständig in den Trichter zu überführen, wurde nach einem ersten Überführen der Produktsuspension das Filtrat zurückgestellt und die Vorlage gewechselt. Anschließend wurde der Liner mit 100 ml deionisiertem Wasser gespült. Das Spülwasser (mit Feststoffen) wurde auf den Filterkuchen gegeben. Auf diese Weise wurde der Verlust an Feststoff minimiert, während gleichzeitig die Flüssigphase unverdünnt für die

Analysen zur Verfügung stand.

Gemäß der beschriebenen Analysemethoden wurde der Filterkuchen bei $105 \,^{\circ}$ C auf einem Uhrglas bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, homogenisiert und für die Analysen in Braunglasflaschen gelagert. Die Flüssigphase wurde ebenfalls für die Analysen in Braunglasflaschen gelagert.

9. Für 119 Versuche, bei denen jeweils (60,1±0,2) g LPM mit (404,4±1,1) g deionisiertem Wasser umgesetzt wurden (resultierender TS-Gehalt ca. 12,4 Gew.-%; Temperatur zwischen 180 und 240 °C; Reaktionszeit zwischen 15 und 1440 min), liegen die Massenverluste (Feststoff und Flüssigkeit) während der Herstellung der Biomassesuspension bei (0,9±0,4) g. Für 75 dieser 119 Versuche wurden zusätzlich die sogenannten Kleckerverluste (Rückstände im Liner oder an Einbauten des Reaktors) erfasst. Diese betragen (4,9±1,9) g. Für diese standardisierte Versuchsdurchführung, bei der eine Biomassesuspension von 460 g umgesetzt wurde, können somit Verluste von bis zu 8,1 g (1,7 Gew.-%) des Reaktionsgemisches auf die Versuchsdurchführung zurückgeführt werden. Eine Differenzierung zwischen Feststoff- und Flüssigkeitsverlusten ist nicht möglich gewesen.

Übersicht durchgeführter Versuchsreihen

Durch die Experimente zur Kinetik der HTC sollte a) das Verhalten des Landschaftspflegematerials unter hydrothermalen Bedingungen charakterisiert werden, b) auf Basis der generierten Datengrundlage ein Modell für die HTC von LPM entwickelt werden und c) die Bildung von Wasser mathematisch beschrieben werden.

Mit diesen Zielen wurden die in Abbildung A.3 dargestellten Versuche durchgeführt, wobei jeder Punkt in der Darstellung einem Einzelversuch entspricht. Durch die Aneinanderreihung mehrerer Versuche einer Temperaturreihe ist somit die zeitliche Entwicklung der Carbonisierung in der Abbildung beschreibbar. Insbesondere die 200 °C



Abbildung A.3: Übersicht durchgeführter Experimente im Labordruckreaktor. Dargestellt sind jeweils Einzelversuche (als Punkte), die nach angegebener Zeit abgebrochen wurden. Eine negative Haltezeit entspricht einem Abbruch in der Aufheizphase.

Versuchsreihe wurde mit fünf Messpunkten innerhalb der Aufheizphase und weiteren neun Messpunkten bis zu einer Haltezeit von 300 min besonders ausführlich untersucht, um auf diese Weise Rückschlüsse auf die Konzentrations-Zeit-Verläufe der übrigen Versuchsreihen ziehen zu können. Zusätzlich zu den in Abbildung A.3 dargestellten Experimenten wurden in der 200 °C Versuchsreihe jeweils fünf Reproduzierbarkeitsversuche mit 15 und 300 min durchgeführt. Auch wurden ergänzende Versuche mit Reaktionszeiten von 720 und 1440 min durchgeführt, um Extrempunkte der Carbonisierung abbilden zu können.

A.4 Methodenentwicklung zur Bestimmung der HTC-Reaktionswärme

Ein messtechnisches Erfassen der Reaktionswärme erfordert unter typischen Bedingungen der HTC (geschlossenes System, Temperaturen bis 250 °C und entsprechendem Sättigungsdampfdruck) Messinstrumente, die auf diese Arbeitsbedingungen ausgelegt sind. Darüber hinaus zählt dieses Themengebiet der HTC derzeit noch zum Bereich der Grundlagenforschung, sodass noch keine normierten Vorgaben für die Bestimmung thermodynamischer Reaktionsgrößen existieren. Vor diesem Hintergrund ist die Wahl geeigneter Messinstrumente und die Entwicklung von Messmethoden von großer Bedeutung und ein Teilziel dieser Arbeit.

In diesem Kapitel sollen daher zunächst das verwendete C80 Kalorimeter, der Aufbau und die gerätespezifischen Merkmale beschrieben werden. Anschließend wird die entwickelte Methode zur Durchführung sowie die entwickelte Methode zur Korrektur und Auswertung von HTC-Messungen vorgestellt und mit Ergebnissen der Methodenentwicklung belegt.

Das C80 Kalorimeter

Für die hydrothermalen Untersuchungen wurde ein C80 Kalorimeter der Firma Setaram verwendet. Dabei handelt es sich um ein zylinderförmiges Dynamisches Wärmestromdifferenzkalorimeter.

Der Aufbau des Gerätes ist in Abbildung A.4 dargestellt: In einem Thermomantel mit integrierter Heizung (6) befinden sich die zwei Messzellen (S und R). Abhängig von der Art der Messung können unterschiedliche Messzellen eingesetzt werden, die ein Volumen von bis zu 12,5 ml besitzen. Für HTC-Messungen eignen sich jedoch ausschließlich Hochdruckzellen (S60/1416), die bis zu einem Innendruck von 100 bar zugelassen sind und ein Volumen von 8,5 ml besitzen. Die Messzellen sind dreidimensional von Thermoelementen (1) umgeben (sogenannte 3D-Wärmestrom-Sensoren). Durch diese Anordnung der Thermoelemente ergibt sich gemäß Herstellerinformationen die Besonderheit des C80 Kalorimeters: Unabhängig von der Stärke der thermalen Umwandlung kann ein vollständiges Bild des thermischen Effektes aufgenommen werden. Darüber hinaus ist durch eine absolute Gerätekalibrierung die Messgenauigkeit unabhängig von dem Gewicht der Probe, den verwendeten Tiegeln und der Probenbeschaffenheit (Faserung, Pulver etc.). Auch ist die Sensitivität unabhängig von einem direkten Kontakt der Probe zu den Sensoren.



Abbildung A.4: Das C80 Wärmestrom-Kalorimeter der Firma Setarm (links) und dessen schematischer Aufbau im Querschnitt (rechts) für die Probenseite (S) und die Referenzzelle (R) mit 1: 3D-Wärmestrom-Sensor; 2: Hochdruck-Zelle (S60/1413); 3: Proben-Suspension; 4: Glaseinsatz aus Borosilikatglas; 5: Deckel der Hochdruck-Zelle; 6: Heizung; 7: Leerer Glaseinsatz in der Referenzzelle.

Die Gerätespezifikationen sind in Tabelle 6.2 in [144] zusammengestellt. Insbesondere der Temperaturbereich bis 300 °C und Heizraten bis maximal $2 \,\mathrm{K\,min^{-1}}$ ermöglichen in Kombination mit den Hochdruckzellen, dass sich das C80 Kalorimeter für die Durchführung kleiner HTC-Batchversuche eignet. Ein Vorteil im Vergleich zu bisherigen HTC-DSC-Messungen aus der Literatur ist, dass mit dem C80 Kalorimeter deutlich größere Probenvolumen umgesetzt und die festen Produkte analysiert werden können.

Die gerätespezifische Genauigkeit des verwendeten C80 Kalorimeters entsprach den Vorgaben des Herstellers (Inbetriebnahme-Protokoll).

Die Kalibrierung des C80 Kalorimeter erfolgte durch den Hersteller mittels Joule-Effekt-Zelle. Dabei wurde das Gerät von Raumtemperatur bis 300 °C kalibriert. Die temperaturabhängige Empfindlichkeit des Gerätes wurde dabei durch Polynomkoeffizienten charaterisiert, welche gerätespezifisch sind. Für das verwendete Gerät wurden die entsprechenden Werte fest in der Gerätesoftware Calisto Processing bzw. Data Acquisition (v.1.12) implementiert.

Die Verwendung von Glaseinsätzen in einem C80 Kalorimeter ist aus der Literatur von Versuchen mit gesundheitsgefährdenden Substanzen bzw. mit Substanzen, die mit dem Metall der Stahlzellen reagieren können, bekannt. Für die Untersuchungen der HTC-Thermodynamik wurde diese Verwendung übernommen (s. Abbildung A.4), um im Wesentlichen drei Vorzüge zu nutzen:

1. **Bilanzierbarkeit:** Analog zu Versuchen in Batchreaktoren ist durch die Verwendung von Glaseinsätzen eine Bilanzierbarkeit gegeben. Das bedeutet, dass vor und nach jedem Bearbeitungsschritt (Zugabe Wasser, Zugabe Biomasse, Ho-

mogenisierung, Messung, etc.) die Massen der Glaseinsätze aufgenommen werden können. Durch ein vollständiges Trocknen der Suspension in den Glaseinsätzen ist es außerdem möglich, dass der feste Rückstand auf die elementare Zusammensetzung hin untersucht wird und über die empirische Gleichung von Channiwala [30] der Brennwert berechnet wird. Auf diese Weise kann neben der experimentellen Bestimmung der Reaktionswärme eine theoretische Abschätzung über Massenund Energiebilanzen erfolgen.

- 2. Schutzfunktion: Aus der Literatur und zahlreichen Vorversuchen ist bekannt, dass sich während der HTC Ablagerungen in einem Reaktor bilden. Auch konnte die Korrosion von Werkstoffen beobachtet werden. Daher können die Messzellen durch die Verwendung von Glaseinsätzen vor einem direkten Kontakt und einem korrosiven Einfluss geschützt werden.
- 3. Verbesserte Handhabung: Dadurch, dass nach einer Messung der gefüllte Glaseinsatz aus der Zelle entnommen wird, reduziert sich der Zeit- und Arbeitsaufwand für die Versuchsdurchführung und Reinigung der Zelle. Während der Glaseinsatz mit Produkt-Suspension aufbereitet (getrocknet) wird, kann die Messzelle wiederverwendet werden.

Neben diesen Vorzügen ist jedoch bekannt, dass Glaseinsätze im Messsystem eine Verzögerung im Wärmeübergang erzeugen. Aus diesem Grund wurde zunächst der Einfluss der verwendeten Glaseinsätze⁷ auf die gemessene Reaktionswärme und das Signal des Wärmestroms geprüft. Dies erfolgte durch eine Messung der Schmelzwärmen von Indium und Zinn jeweils mit und ohne Verwendung von Glaseinsätzen. Gemäß der Herstellerempfehlungen wurden die Proben auf einer definierten Masse von Al_2O_3 gebettet, während die gleiche Masse Al₂O₃ zum Massenausgleich in die Referenzzelle gegeben wurde. In jeder Untersuchung wurden die Proben (525 mg In; 451 mg Sn) mit $0.1 \,\mathrm{K\,min^{-1}}$ aufgeheizt, wobei die Messungen in Doppelbestimmungen erfolgten. Die Auswertung und Bestimmung der Schmelzwärme erfolgte nach ISO 11357-5:2013 durch eine Integration über eine horizontale Basislinie der entstandenen Peaks. Da die Extrempunkte der Wärmeströme (insbesondere das Maximum bzw. Minimum des Wärmestroms) für die Charakterisierung der HTC-Wärmeströme herangezogen werden sollten, wurden diese Punkte näher betrachtet, um den Einfluss der Glaseinsätze zu untersuchen. Diese Betrachtung geschah vor dem Wissen, dass die geometrische Form der Peaks stark von der Heizrate, der verwendeten Masse oder der Wärmeleitfähigkeit der im System enthaltenen Komponenten abhängen kann. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die eingesetzten Glaseinsätze durch die niedrigere Wärmeleitfähigkeit $(\lambda_{\text{Glas}} = 0, 72 \,\mathrm{W} \,\mathrm{K}^{-1} \mathrm{m}^{-1}, \lambda_{\text{Stahl}} = 15 \,\mathrm{W} \,\mathrm{K}^{-1} \mathrm{m}^{-1})$ den Wärmestrom zeitlich verschieben (s. Abbildung A.5). Die Mittelwerte der Doppelbestimmungen (Abweichungen jeweils < 1%) zeigen, dass die Initialtemperatur T_i des Schmelzpeaks durch den Glaseinsatz weniger als 0.2% beeinflusst wurde, die maximale Peak Temperatur T_{p} dagegen um 1 % (s. Tabelle A.3). Dieser Effekt, dass $T_{\rm p}$ stärker beeinflusst wird als $T_{\rm i}$, entspricht Beschreibungen in der Literatur. Trotz der Unterschiede in der Geometrie der Peaks hat sich die Peakfläche ΔH^a_{fus} nur um bis zu 1,8 % verändert. Im Vergleich zu

 $^{^7}$ Flachboden-Glaseinsätze aus (unter HTC-Bedingungen) korrosionsbeständigem Borosilikat
glas (Außendurchmesser (11 ± 0,18) mm; Wandstärke (1 ± 0,04) mm; Höhe (53 ± 1) mm) mit einem Volumen von 3,2 ml.



Abbildung A.5: Einfluss einer Verwendung von Glaseinsätzen im C80 Kalorimeter. Dargestellt ist der jeweilige Wärmestrom im Bereich des Schmelzpunktes von a) Indium und b) Zinn.

Werten aus der Literatur (ISO 11357-1:2009) beträgt der Unterschied der bestimmten Schmelzwärmen (unter Verwendung von Glaseinsätzen) insgesamt weniger als 2,4 %.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die Glaseinsätze den Wärmeübergang beeinflussen, der Einfluss auf die Peakfläche jedoch geringer als 1,8 % ist. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass für HTC-Messungen im C80 Kalorimeter der Einfluss der Glaseinsätze vernachlässigt werden kann und die Verwendung von Glaseinsätzen angemessen ist.

Zwei Messmodi stehen für HTC-Messungen im C80 Kalorimeter zur Verfügung: Bei dem ersten Messmodus handelt es sich um eine isotherme Messung. Bei konstanter Temperatur (Heizrate = $0 \,\mathrm{K \,min^{-1}}$) wird die Wärmestromdifferenz zwischen Probeund Referenzsubstanz aufgezeichnet. Dadurch entspricht dieser Messmodus einer klassischen, isothermen HTC-Prozessführung und stellt die zeitliche Wärmeentwicklung während der HTC dar. In diesem Messmodus wurden die aus der Literatur bekannten HTC-Messungen durchgeführt, wie in Kapitel 4.3 (in der Arbeit von Herrn Rebling) dargestellt wurde. Da das C80 Kalorimeter ein sehr träges Messsystem darstellt, welches ohne eine aktive Kühlung (z. B. mit Stickstoff) arbeitet, dauert es entsprechend lange, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Dadurch kann in der Ubergangsphase zwischen Aufheizphase und isothermer Phase eine Wärmeentwicklung nicht vollständig erfasst werden. Insbesondere für Messungen um 240 °C führt diese Trägheit dazu, dass sich die Proben bei einer maximalen (reproduzierbar und kontrollierbaren) Heizrate von 2 K min⁻¹ in der Aufheizphase zwischen 160 und 240 °C bereits 40 Minuten in einem Temperaturbereich befinden, in denen Reaktionen der HTC bereits ablaufen. Bei niedrigeren Heizraten verlängert sich das Zeitintervall entsprechend. Der zweite Messmodus umgeht diese Totzeit, da innerhalb einer kontinuierlichen Heizrate (Heizrate $> 0 \,\mathrm{K\,min^{-1}}$) die Wärmestromdifferenzen vollständig erfasst werden. **Tabelle A.3:** Einfluss von Glaseinsätzen im C80 Kalorimeter – Ergebnisse der Untersuchungen von Indium (In) und Zinn (Sn) am jeweiligen Schmelzpunkt. Dargestellt sind jeweils die Initialtemperaturen T_i am Anfang der Schmelzpeaks, die Temperaturen bei dem Peak-Maximum T_p , sowie die Schmelzwärmen ΔH_{fus} . Für jeden Versuch wurde die Differenz Δ_{Glas} , die durch die Verwendung des Glaseinsatzes generiert wurde, berechnet.

	T_{i}	$T_{\rm p}$	$\Delta H^a_{\rm fus}$	$\Delta H^b_{\rm fus}$
	$^{\circ}\mathrm{C}$	°Č	Jg^{-1}	Jg^{-1}
In	156.39	157.67	28.75	28.62
In_{Glas}	156.48	158.46	28.24	-
Δ_{Glas}	0.09	0.79	0.51	-
Sn	231.42	233.32	58.99	60.40
Sn_{Glas}	231.82	234.31	59.07	-
Δ_{Glas}	0.40	1.01	0.08	-

^a Experimentell bestimmter Wert für die Schmelzwärme. ^b Referenzwert der Schmelzwärme aus ISO 11357-1:2009.

Während dieses sogenannten **Temperaturscans** gibt der Wärmestrom Auskunft über die Temperaturabhängigkeit der Wärmeentwicklung.

Je nach Ziel der Untersuchung kann im C80 Kalorimeter zwischen beiden Messmodi gewählt werden, wobei der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den Temperaturscans lag.

Versuchsdurchführung

Unabhängig von dem verwendeten Messmodus kann für HTC-Messungen grundsätzlich zwischen den folgenden vier Versuchstypen (vgl. Abbildung A.6) unterschieden werden:

- 1. **Biomasseversuch:** Dabei handelt es sich um die eigentliche Messung, bei der sich in der Probezelle (S) ein Glaseinsatz mit dem Reaktionsgemisch (0,25 g Biomasse und 1 ml Wasser) befindet. Die Referenzzelle (R) enthält dagegen nur einen leeren Glaseinsatz.
- 2. Wasserversuch: Eine Kontrollmessung, bei welcher der Glaseinsatz der Probezelle mit 1 ml Wasser befüllt ist und die Referenzzelle einen leeren Glaseinsatz enthält.
- 3. Leerversuch: Eine Kontrollmessung, bei der beide Messzellen leere Glaseinsätze enthalten.
- 4. Gerätebasislinie: Eine Kontrollmessung, bei der sowohl die Probe- als auch die Referenzzelle vollständig leer sind.

Um gesicherte Ergebnisse zu erhalten, werden die Versuche jeweils mit einer Wiederholung durchgeführt, sodass pro Versuch zwei Messergebnisse vorliegen.

Die Versuchsdurchführung und die Aufnahme der Messdaten wurde für alle Versuchstypen und Messmodi standardisiert. Unterschiede lagen lediglich in der Befüllung des Glaseinsatzes auf der Probenseite (S) (vgl. Abbildung A.6). Um vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten, wurde für alle HTC-Messungen die zugesetzte Flüssigkeitsmenge auf 1 ml (in Standardversuchen 1 ml deionisiertes Wasser) und die Feststoffmenge (Biomasse) auf 0,25 g festgelegt. Diese Einsatzmengen hatten sich in Vorversuchen





Gerätebasis

Abbildung A.6: Schematische Darstellung der vier Versuchstypen im C80 Kalorimeter. Der Aufbau des Kalorimeters und der Zellen entspricht Abbildung A.4. Während Biomasse-, Wasser-, und Leerversuch mit Glaseinsätzen durchgeführt wurden, befanden sich in der Gerätebasis ausschließlich die Metallzellen. Die Füllung der Glaseinsätze auf der Probenseite (S) entsprach dem jeweiligen Namen der Messung.

als ideal erwiesen, sodass a) die Verluste durch ein Uberlaufen der Glaseinsätze oder Klebeverluste am Deckel der Zelle größtenteils vermieden werden konnten, b) ein maximal möglicher Biomasseanteil in einer homogenen Suspension noch vollständig von Wasser umgeben war und c) eine ausreichende Menge Kohle für Elementaranalysen erzeugt wurde. Darüber hinaus entsprach der resultierende TS-Gehalt von etwa 20 Gew.-% vergleichbaren Messungen von [58].

Das Befüllen der Glaseinsätze und das Einsetzen in die Messzellen erfolgte ebenso wie die anschließende Messung auf Grundlage der DIN ISO 11357-1. Demnach wurden alle verwendeten Einwaagen und Leergewichte (von Zellen und Glaseinsätzen), aber auch Messprogramme protokolliert. Um zu gewährleisten, dass die Messzellen während der Messung gasdicht waren, wurden diese vor der Messung mit einem Drehmomentschlüssel (20 Nm) sorgfältig verschlossen. Abhängig vom angesetzten Messmodus erfolgte die Messung in unterschiedlichen Temperaturprogrammen. Ein Gewichtsverlust der geschlossenen Zellen zeigt nach der Messung eine undichte Zelle an, sodass der Versuch verworfen und wiederholt wurde.

Das Temperaturprogramm im Temperaturscan Messmodus wurde unabhängig von dem Versuchstyp (s. Abbildung A.6) standardisiert: Von der Starttemperatur von 30 °C betrug die Heizrate für alle Versuche 1 K min⁻¹. Als Endtemperatur der Untersuchungen wurde das Gerätelimit (300 °C) gewählt. Auf diese Weise war der HTC-typische Temperaturbereich (180–240 °C) vollständig abgedeckt. Nach Erreichen der Solltemperatur kühlte sich das System langsam und kontinuierlich über 6 h bis zur Ausgangstemperatur von 30 °C ab. Der Zeitbedarf für eine Messung betrug somit ca. 11 h, wovon



Abbildung A.7: a) Das Temperaturprofil im Temperaturscan-Messmodus. Dargestellt ist die Messung von 30 °C bis 300 °C, die darauffolgende Abkühlphase sowie der Bereich einer konstanten Heizrate. b) Edukt- und Produktsuspension in Glaseinsätzen zur vollständigen Bilanzierung.

die Probe mehr als 6 h Temperaturen $>100\,^{\circ}{\rm C}$ ausgesetzt war. Das Temperaturprofil einer solchen Messung ist in Abbildung A.7 dargestellt.

Die Datenaufzeichnung erfolgte für alle Experimente mit der Software Calisto Data Aquisition. Standardmäßig wurden für jeden Versuch die Messdaten (Temperatur der Probe, Wärmestrom und Zeit) alle 3,4 Sekunden aufgezeichnet. Die Korrektur und die anschließende Auswertung erfolgte mit Calisto Processing und Gnuplot (4.6) und wird in Kaptiel A.4 separat betrachtet.

Die Probenaufbereitung erfolgte nach einem Abkühlen auf Temperaturen unter 45 °C, indem die Zellen aus dem Kalorimeter entnommen wurden. Anschließend wurden alle Massen (Messzelle geschlossen, Messzelle geöffnet, Glaseinsatz, Messzelle ohne Glaseinsatz) aufgenommen. Der Glaseinsatz mit der Produktsuspension (vgl. Abbildung A.7) wurde anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet. Dadurch konnte angenommen werden, dass sich das im Wasser gelöste Material nahezu vollständig als Feststoff in dem Glaseinsatz befindet. Die weitere Aufbereitung der getrockneten Produktsuspension erfolgte gemäß der genannten analytischen Methoden.

Korrektur und Auswertung der Messsignale

Nach einer Messung liegen die Rohdaten, bestehend aus Wärmestrom, Temperatur und Zeit, in digitaler Form für die Dauer des gesamten Experiments vor. Die Rohdaten enthalten thermische Effekte der gesamten Probenmatrix, aber auch gerätespezifische Effekte des Messsystems (z. B. Massendifferenz). Da insbesondere das Verhältnis von Wasser zu Biomasse während der HTC ca. 4:1 beträgt, könnten Effekte der HTC im Wärmestrom übertönt werden. Vor einer Auswertung musste aus diesem Grund das Rohsignal korrigiert werden. Dies kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen:

Prozedur I: Diese Art der Korrektur wurde meistens – auch in den ersten HTC-DSC-Messungen [58] – angewandt und orientiert sich an der ISO 11357-1:2009. Die Durchführung ist vergleichbar mit einem Biomasseversuch (vgl. Abbidlung A.6), wobei die Referenzzelle während der Messung nicht leer bleibt, sondern mit einer der Probe identischen Masse einer thermisch stabilen oder vergleichbaren Substanz gefüllt wird. Für HTC-Messungen wurde die Referenzseite mit der gleichen Menge Wasser, die auch auf der Probenseite eingesetzt wurde, befüllt [58]. Nach der eigentlichen Messung wurde von dem Rohsignal das Signal einer Gerätebasislinie (Nulllinie) subtrahiert (vgl. Abbildung A.8).

Für die Versuchsdurchführung am C80 Kalorimeter unter Verwendung von Glaseinsätzen war diese Methode jedoch ungeeignet, da sich der apparative und zeitliche Aufwand für die Versuchsdurchführung stark vergrößerte.⁸ Aus diesem Grund wurde eine alternative Prozedur zur Korrektur der Rohdaten entwickelt:

Prozedur II: Diese Alternative wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um den Aufwand und Verschleiß an Messzellen zu reduzieren. Dazu wurde die Referenzzelle immer leer belassen und ohne erforderliche Reinigung wieder verwendet. Die Korrektur

⁸Reinigung, Trocknung, Befüllung und Bilanzierung für zwei Messzellen bedeuteten einen erhöhten Verschleiß an Messzellen und eine erhöhte Gefahr der Leckage. Bei einer Gesamtversuchsdauer von bis zu 14 h war der zusätzliche Arbeitsaufwand – mit dem Risiko, dass der Versuch unbrauchbar war – daher nicht tragbar.

erfolgte, indem zunächst zwei Wasserversuche durchgeführt und deren Signale gemittelt wurden. Dieses gemittelte Wassersignal wurde jeweils von allen folgenden Biomasseversuchen (mit der identischen Flüssigkeit und Flüssigkeitsmenge) subtrahiert. Auf diese Weise konnte die absolute Zahl der Versuche und der Verschleiß der Metallzellen deutlich reduziert werden.

Vergleich von Prozedur I und II: Um die neue Korrekturmöglichkeit zu überprüfen, wurden Versuche mit beiden Prozeduren durchgeführt und einander gegenüber gestellt.⁹ In Abbildung A.8 Bild a) und b) sind die Rohsignale der Prozeduren I und II mit den jeweiligen für die Subtraktion verwendeten Datensätzen abgebildet, während in Bild c) die korrigierten Signale (nach Subtraktion) dargestellt sind. Es wird deutlich, dass die Rohsignale unterschiedliche Amplituden des Wärmestroms aufweisen. Nach einer Korrektur sind die Signale beider Korrekturmöglichkeiten jedoch sehr ähnlich zueinander, sodass sich auch die Gesamtamplitude $\Delta dQ/dT$ im gleichen Bereich befindet. Die charakteristischen Punkte beider korrigierten Wärmeströme wurden in Tabelle A.4 dargestellt. Für beide Korrekturmöglichkeiten liegen die Unterschiede an den betrachteten Extrempunkten im Wärmestrom jeweils im Fehlerbereich. Insgesamt

Tabelle A.4: Vergleich der Ergebnisse zur Korrektur von Wärmeströmen. Temperaturen T_{P200} , T_{P260} und T_{P290} der charakteristischen Peaks im Wärmeströmsignal für Prozedur I (Referenz Glaseinsatz mit Wasser gefüllt, ISO 11357-1:2009) und Prozedur II (Signal eines Biomasseversuchs um das Signal eines Wasserveruches korrigiert) jeweils Mittelwerte von Doppelbestimmungen.

	$_{\rm ^{\circ}C}^{T_{\rm P200}}$	${}^{T_{\rm P260}}_{\rm ^{\circ}C}$	${}^{T_{\rm P290}}_{\rm ^{\circ}C}$	$\Delta dQ/dT$ mW
Prozedur I	207,9	269,3	288,0	31,1
	$_{\pm0,3}$	$\pm 3,7$	$_{\pm3,3}$	$\pm 1,4$
Prozedur II	207,5	268,1	288,4	$_{30,5}$
	$\pm 0,5$	$\pm 1,9$	$_{\pm 1,1}$	$\pm 2,6$

zeigen die Ergebnisse, dass beide Prozeduren zur Korrektur der Rohdaten vergleichbar sind. Voraussetzung für eine längerfristige Verwendung der gemittelten Wasserversuche ist ein stabiles Messsystem. Für den Fall, dass Additive dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden (z. B. Zitronensäure [83]), ist es zudem erforderlich, dass der für die Korrektur benötigte Wasserversuch mit der entsprechenden Additivlösung durchgeführt wird. Aus diesem Grund wurde abschließend die Reproduzierbarkeit der Messmethode an realen Messungen von LPM unter Zugabe von Zitronensäure untersucht.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen war im Hinblick auf die Belastbarkeit der erzielten Daten von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde die entwickelte Methode zur Durchführung mit den Glaseinsätzen und der Korrektur nach Prozedur II getestet, indem sieben identische Versuche mit 0,25 g LPM und 1 ml einer 0,08 molaren Zitronensäure durchgeführt wurden. Der pH-Wert der Biomassesuspension lag bei 3,4 und der TS-Gehalt bei etwa 19 Gew.-%. Der korrespondierende Wasserversuch wurde ebenfalls mit 1 ml 0,08 molarer Zitronensäure durchgeführt.

Dadurch, dass in diesen Versuchen Zitronensäure hinzugesetzt wurde, kann der Einfluss der Zitronensäure exemplarisch betrachtet werden. Um gleichzeitig die Reproduzierbarkeit innerhalb der entstandenen Feststoffe zu prüfen, wurden die Produkte der Versuche

 $^{^90,25\,\}mathrm{g}$ LPM wurden mit 1 ml deionisiertem Wasser unter Standardbedingungen umgesetzt.



Abbildung A.8: Messignale des DSCs nach Durchführung einer Korrektur gemäß ISO-Norm und neuentwickelter Prozedur im Vergleich. a) Signale bei einer Versuchsdurchführung nach ISO 11357-1:2009 (Methode I) b) Signale bei einer Versuchsdurchführung nach Methode II. c) Vergleich der beiden korrigierten Signale nach Methode I und II.



gemäß der genannten analytischen Methoden untersucht.

Abbildung A.9: Reproduzierbarkeit von Wärmestromsignalen des DSCs. Korrigierte Signale von sieben HTC-Messungen von LPM unter identischen Bedingungen in einem C80 Kalorimeter im Temperaturscan Messmodus.

Als Ergebnis der Reproduzierbarkeitsmessungen konnte festgestellt werden, dass sich die sieben gemessenen Wärmeströme sehr ähnlich sind. Der Verlauf der Wärmeströme ist in Abbildung A.9 dargestellt, wobei dieser in sechs Phasen gegliedert werden kann:

- 30 80 °C: Die Aufheizphase des Systems ist f
 ür die einzelnen Versuche zun
 ächst etwas unterschiedlich, da sich eine konstante und stabile Heizrate einstellen muss. Durch geringf
 ügige Unterschiede in der Probenmasse und der Ausgangstemperatur dauert dieser Vorgang unterschiedlich lange.
- 80 100 °C: Eine stabile Heizrate ist erreicht, sodass sich ohne starke Änderungen in der spezifischen Wärmekapazität der Stoffe der Wärmestrom der Einzelmessung nicht ändert.
- 3. 100 200 °C: Es entsteht ein endothermer Peak $T_{\rm P105}$ bei etwa 100 °C, welcher durch den Phasenübergang des Wassers und den Druckaufbau zu erklären ist. Dieser endotherme Peak geht für alle durchgeführten Versuche gleichmäßig bei etwa 150 °C in ein negatives Wärmestromsignal über. Dieser abfallende Trend des Signals setzt sich bis zu dem exothermen Peak $T_{\rm P200}$ bei etwa 200 °C fort.
- 4. 200 225 °C: Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einem lokalen Minimum des Wärmestromsignals bei etwa 225 °C.
- 5. 225 260 °C: Von dem lokalen Minimum geht das Wärmestromsignal in einen zweiten exothermen Peak $T_{\rm P260}$ bei etwa 260 °C über.

6. 260 – 290 °C: Das Ende der konstanten Heizrate ist bei etwa 290 °C erreicht. Bei dieser Temperatur haben alle Signale ein weiteres lokales Minimum erreicht, welches durch das Ende der konstanten Heizrate verursacht wird. Anders als die zuvor genannten Peaks ist $T_{\rm P290}$ also nicht auf eine chemische Reaktion zurückzuführen.

Obwohl einige Signale sogenannte Artefakte¹⁰ aufweisen und zum Teil durch einen vertikalen Versatz gekennzeichnet sind, folgen alle Messsignale dem gleichen Trend. Dieser Eindruck wird durch die statistische Auswertung der charakteristischen Temperaturen in Tabelle A.5 bestätigt, wobei $T_{\rm P260}$ die größte Standardabweichung aufweist. Werden bei dem Peak $T_{\rm P260}$ die einzelnen Signale betrachtet, so wird ersichtlich, dass ein Signal in dem betrachteten Peak ein Artefakt aufweist. Wird dieser Versuch für die statistische Auswertung ausgeschlossen, dann liegen alle Standardabweichungen der charakteristischen Signale unter $\pm 1,5$ °C, sodass eine Reproduzierbarkeit für die Wärmeströme gegeben ist. Die zu den gemessenen Wärmeströmen gehörigen Versuche

Tabelle A.5: Ergebnisse der Reproduzierbarkeit von sieben Versuchen an dem DSC. Dargestellt sind jeweils das arithmetische Mittel \overline{X} und die Standardabweichung σ . Für die Signale wurden jeweils die vier charakteristischen Temperaturen $T_{\text{P}i}$ (mit der Temperatur *i* am entsprechenden Punkt) dargestellt. Ergebnisse der durchgeführten Analysen zur Bestimmung der Massenbilanz sind jeweils auf den TS-Gehalt bezogen.

		\overline{X}	σ
Signale	$T_{\rm P105} / {}^{\circ}{\rm C}$	105,1	\pm 0,3
	$T_{\rm P200}/{\rm ^{\circ}C}$	202,1	$\pm 1,4$
	$T_{\rm P260}$ / °C	266,9	\pm 3,5
	$T_{\rm P290} / ^{\circ}{\rm C}$	289,9	\pm 1,2
Ergebnisse	$\omega_{\rm yield} / {\rm Gew\%}$	54,90	$\pm 0,02$
	$\omega_{\rm Asche, Kohle} / {\rm Gew\%}$	$6,\!37$	$\pm 0,18$
	C / Gew%	$68,\!08$	$\pm 0,81$
	H/Gew%	5,39	$\pm 0,15$
	N / Gew%	2,99	± 0.05
	O / Gew%	$17,\!17$	$\pm 0,84$
	kondensiertes H_2O/g	0,201	$\pm 0,062$
	$ m HHV/MJkg^{-1}$	28,16	$\pm 0,40$

wurden bilanziert und ebenfalls auf eine Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung getestet. Entsprechende statistische Daten sind in Tabelle A.5 zusammengefasst. Da die Messzellen sehr langsam abkühlen, tritt häufig eine Kondensation von Wasser in dem Zwischenraum von Metallzelle und Glaseinsatz auf. Auch die Abweichung der Kondenswassermenge war für die betrachteten Versuche sehr gering.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass Messsignale und erzeugte Produkte reproduzierbar waren. Mit diesem Wissen wurde ein Schema zur Auswertung der nach Prozedur II korrigierten Signale entwickelt, mit der die Extrempunkte des Wärmestroms und die resultierenden Reaktionswärmen bestimmt wurden:

Die Extrempunkte des Wärmestroms wurden mittels Gnuplot (4.6) für jeden Versuch ermittelt. Dazu wurde das korrigierte Signal auf die Temperaturen der maximalen

 $^{^{10}}$ Vor dem Hintergrund eines Sättigungsdampfdrucks von bis zu 86 bar (bei ca. 300 °C), dem heterogenen Reaktionsgemisch und der Bildung von Gasen (z. B. CO₂) sind plötzliche Fluktuationen im Glaseinsatz wahrscheinlich. Diese könnten zu plötzlichen und kurzfristigen Änderungen des Wärmestroms – entgegen des allgemeinen Trends – führen und somit die Bildung von Artefakten begünstigen.

Wärmeströme hin untersucht, wie zuvor bereits beschrieben (s. Tabelle A.5). Diese charakteristischen Punkte wurden anschließend mit der dazugehörigen Temperatur als T_{P1} bzw. als T_{P2} , in der Reihenfolge ihrer zeitlichen Erscheinung, ausgegeben (vgl. Abbildung A.10(a)). Für Signale mit nur einem Peak entfiel T_{P2} .

Die Bestimmung der Reaktionswärme erfolgte für Temperaturscans nach einem standardisierten Muster, indem die Fläche unter dem korrigierten Signal (in Anlehnung an ISO 11357-5-2013) bestimmt wurde. Dazu musste eine sogenannte Basislinie mit einem Start- und einem Endpunkt definiert werden. Da die erzeugten Peaks (vgl. Abbildung A.9) in dem betrachteten Temperaturbereich bis 300 °C nicht immer vollständig aufgelöst wurden (im Gegensatz zum Schmelzpeak von Indium), war es erforderlich, die Grenzen des Integrationsintervalls einheitlich zu definieren. Dazu mussten drei Anforderungen durch die Intervallgrenzen erfüllt werden:

Erstens mussten die Grenzwerte für die jeweiligen Versuche reproduzierbar gewählt werden. Zweitens mussten die Grenzwerte innerhalb der konstanten Heizrate liegen und drittens war es erforderlich, dass das Intervall möglichst groß gewählt wurde, um alle thermischen Effekte der HTC zu erfassen. Erst wenn das Intervall nahezu alle ablaufenden Reaktionen abdeckt, kann die resultierende Zusammensetzung der Kohle die gemessene Reaktionswärme widerspiegeln, welche für die theoretische Berechnung der Reaktionswärme erforderlich ist.¹¹ Vor diesem Hintergrund wurde die folgende Vorgehensweise gewählt:

- 1. Für den Fall, dass eine konstante Heizrate vorlag, wurde der Anfangspunkt für die Integration auf eine Temperatur von 100 °C gesetzt, da ab dieser Temperatur erste hydrothermale Reaktionen beobachtet wurden.
- 2. Um eine maximale Größe des Intervalls zu erhalten, wurde das Ende der Integration auf das Ende der konstanten Heizrate bei ca. 291 °C gesetzt und für jeden Versuch separat bestimmt.
- 3. Die interpolierte Basislinie zwischen den beiden bestimmten Punkten wurde als horizontale Basislinie, ausgehend von dem Startpunkt, definiert. Auf diese Weise wurde eine Fläche zwischen dem Signal und der Basislinie eindeutig definiert.
- 4. Nach erfolgter Flächenintegration mittels der Software Calisto Processing und Data Acquisition (v.1.12) erfolgte eine Normierung auf das verwendete TS-Gewicht bzw. oTS-Gewicht der untersuchten Probe. Gemäß der Definitionen wurde $\Delta U_{\rm R}$ in $J \, {\rm g}_{\rm TS}^{-1}$ oder $J \, {\rm g}_{\rm daf}^{-1}$ angegeben.
- 5. $\Delta U_{\rm R}$ wurde entsprechend dieser Vorgabe für jeden Versuch bestimmt. Die Einzelwerte aus Doppelbestimmungen wurden anschließend arithmetisch gemittelt. Als Fehler wird der Größtfehler abgeschätzt.

Die Bestimmung von $\Delta U_{\rm R}$ ist exemplarisch in Abbildung A.10 b) dargestellt. Gemäß der Vorgaben lag der endotherme Peak des Phasenübergangs von Wasser innerhalb der Integrationsgrenzen. Da gezeigt werden konnte, dass der Einfluss des sogenannten 'Wasserpeaks' auf die ermittelte Gesamtfläche unter 0,3% liegt, konnte der Einfluss des Wasserpeaks vernachlässigt werden.

¹¹Aus messtechnischen Gründen muss hier die Vereinfachung hingenommen werden, dass in der Abkühlphase keine Reaktionswärme erfasst werden kann.



Abbildung A.10: Exemplarische Auswertung korrigierter Wärmestromsignale. a) Bestimmung der Extrempunkte $T_{\rm P1}$ und $T_{\rm P2}$. b) Bestimmung der Reaktionswärme durch Integration von 100 °C bis zum Ende der konstanten Heizrate. Die Angabe der Reaktionswärme erfolgte als $\Delta U_{\rm R}$ in J $g_{\rm daf}^{-1}$.

A.5 Experimente zur Thermodynamik der HTC

Unter Verwendung der entwickelten Methode an der Wärmestrom-DSC sollte a) der temperaturabhängige Verlauf und die Menge der gebildeten Wärme während der HTC von LPM gemessen, b) über Abschätzungen berechnet und c) mit Referenzbiomassen verglichen werden. Abschließend sollte die Reaktionswärme von LPM nachgestellt werden (d).

Übersicht durchgeführter Versuchsreihen

Während für die Arbeitsziele a) und b) die Versuche aus der Methodenentwicklung verwendet wurden, wurden für die Untersuchungen c) bis d) zusätzliche Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die zugrundeliegende Versuchsdurchführung (Einwaage, Heizrate, etc.) identisch mit der entwickelten Methode war. Aus allen durchgeführten Versuchen wurden jeweils die Wärmestromprofile und Reaktionswärmen ausgewertet. Darüber hinaus wurden die genannten Analysen an Edukten und Produkten durchgeführt.

Untersuchung von Referenzbiomassen

Es wurden Versuche mit realen Biomassen und Biomasse-Modellkomponenten gemäß der Differenzierung aus Kapitel A.2 durchgeführt.

• Untersuchung realer Referenzbiomasse: Neben dem Landschaftspflegematerial wurden drei weitere reale Biomassen, nämlich Rotbuchenlaub (EB), Schilf (RE) und Rübenblatt (BL) untersucht. Untersuchung von Biomasse-Modellkomponenten: Es wurden drei unterschiedliche Modellkomponenten, nämlich Cellulose (CEL), Lignin (LIG) und D-(+)-Xylose (XYL) untersucht, wobei Xylose gemäß der Untersuchungen von [88] als Ersatzstoff für Hemicellulose eingesetzt wurde. Details der verwendeten Ausgangsmaterialien sind in der Chemikalienliste (s. Tabelle A.6) zusammengefasst.

Experimente zum Nachstellen des LPM

Auf Grundlage der zuvor durchgeführten Versuche mit Referenzbiomassen sollte das Wärmeprofil und die Reaktionswärme des Landschaftspflegematerials nachgestellt werden. Auf diese Weise sollte auf der einen Seite das Prozessverständnis im Hinblick auf die Entstehung der Reaktionswärme, auf der anderen Seite eine Möglichkeit geschaffen werden, bei der die Reaktionswärme bzw. die Wärmeprofile ohne eigenständige Messungen vorhergesagt werden können.

Vor diesem Ziel wurden zwei unterschiedliche Ansätze getestet, um LPM nachzustellen.

- Ansatz I Synthetische Biomasse: In diesem ersten Ansatz wurde das LPM nachgestellt, indem Biomasse-Modellkomponenten in unterschiedlichen Verhältnissen miteinander gemischt wurden. Auf diese Weise wurde ein Feststoffgemisch erzeugt, welches in seiner Zusammensetzung dem LPM als Ausgangsbiomasse möglichst ähnlich sein sollte. Die Herstellung dieser synthetischen Biomasse erfolgte unter der Annahme, dass die verwendeten Einzelkomponenten (Lignin, Cellulose und Xylose) vergleichbar mit den Bestandteilen der echten Biomasse sind auch wenn Xylose sich als Monomer deutlich von nativen Hemicellulosen (Polysaccharid) unterscheidet. Insgesamt wurden zwei unterschiedliche Gemische jeweils in Duplikaten hergestellt, um a) den Wärmestrom von LPM zu simulieren und b) den Einfluss von Lignin und Proteinen in der Biomasse zu untersuchen.¹²
 - Gemisch 1: Cellulose (31,1 Gew.-%) und Hemicellulose (Xylose 21,2 Gew.-%) wurden jeweils im gemessenen Massenanteil von LPM eingesetzt. Da in diesem ersten synthetischen Gemisch keine Proteine eingesetzt wurden, wurde der Anteil von Lignin auf 44,6 Gew.-% erhöht. Dies geschah vor dem Hintergrund, dass Lignin als relativ inerte Substanz beschrieben wurde [100, 153].
 - Gemisch 2: In diesem Gemisch wurden 10,4 Gew.-% Protein verwendet. Gleichzeitig wurde der Ligningehalt auf 20,5 Gew.-% reduziert. Dies ist im dem Vergleich zu Daten aus der Literatur (s. Tabelle A.2) eine realistische Größe für den Ligningehalt in LPM. Darüber hinaus wurden die Gehalte von Cellulose (34,4 Gew.-%) und Hemicellulose (Xylose 31,2 Gew.-%) erhöht.

Der Aschegehalt wurde für beide Gemische jeweils auf 3,2 Gew.-%festgesetzt. Eingesetzt wurde Asche, welche durch ein Verglühen von LPM bei 550 °C gemäß DIN 14775-2004-11 hergestellt wurde.

• Ansatz II – Virtuelle Biomasse: In diesem zweiten Ansatz wurde kein realer Versuch an dem DSC mit Biomasse durchgeführt. Stattdessen wurde ein virtuelles Signal aus den zuvor aufgenommenen Messungen von Modellkomponenten

¹²Lignin und Proteine stellen bei den durchgeführten Analysen die Komponenten mit den größten Ungenauigkeiten in den Massenanteilen innerhalb der Biomasse dar.

erstellt. Für diese theoretische Berechnung wurde ein Wärmestromsignal C_{calc} berechnet, indem der Wärmestrom von Cellulose C_{CEL} , Xylose C_{XYL} (als Ersatz für Hemicellulose) und Lignin C_{LIG} in dem verwendeten Verhältnis von Gemisch 1 aus dem ersten Ansatz summiert wurden.

$$C_{\text{calc}} = 0.311 \cdot C_{\text{CEL}} \qquad (A.13)$$

$$+ 0.211 \cdot C_{\text{XYL}}$$

$$+ 0.446 \cdot C_{\text{LIG}}$$

Da das Gemisch 2 aus dem ersten Ansatz Proteine enthält und für Proteine kein eigenständiges Signal vorliegt¹³, konnte Gemisch 2 an dieser Stelle nicht verwendet werden. Um eine Vergleichbarkeit zu den realen Messungen zu gewährleisten, wurde das durch die Addition generierte Signal C_{calc} auf die gleiche Weise ausgewertet.

A.6 Weitere Informationen aus dem Anhang der Dissertation von Herrn Rebling

Informationen zu verwendeten Materialien

Für die durchgeführten Experimente an dem Laborreaktor und dem C80 Kalorimeter wurden unterschiedliche Biomassen, Biomasse-Modellkomponenten, Standardsubstanzen zur Bestimmung von Schmelzwärmen aber auch Additive für die Carbonisierungen verwendet. In Tabelle A.6 sind die käuflich erworbenen Chemikalien aufgeführt. Neben

Tabelle A.6: Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalien	Hersteller
Aluminiumoxid $(Al_2O_3) > 98\%$	Riedel-de Haen
Cellulose aus Fichtenholz	Fluka
D-(+)-Glucose wasserfrei	Merck
D-(+)-Xylose (> 98%)	TCI Deutschland
Indium $(>99,9\%)$	Sigma Aldrich
Lignin (Dealkaline)	TCI Deutschland
Zinn (> 99,999%)	Sigma Aldrich
Zitronensäure (99%)	Sigma Aldrich

den aufgeführten Substanzen, welche käuflich erworben wurden, wurden die vier untersuchten realen Biomassen (Landschaftspflegematerial, Rotbuchenlaub, Rübenblatt und Schilf) an unterschiedlichen Standorten in Norddeutschland manuell geerntet. Die jeweiligen geographischen Koordinaten der Ernte sind in Tabelle A.7 aufgeführt.

Methode zur Quantifizierung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin

Die Quantifizierung der Anteile von Cellulose, Hemicellulose und Lignin des verwendeten Landschaftspflegematerial erfolgte am Deutschen Institut für Lebensmitteltechnik in mehreren Schritten. Im Folgenden sind die analytischen Methoden und Ergebnisse

¹³Aufgrund der thermischen Instabilität konnten die verwendeten Proteine nicht auf den TS-Gehalt oder oTS-Gehalt analysiert werden.

Tabelle A.7: Liste der verwendeten realen Biomassen, der jeweiligen Abkürzungen und der geographischen Koordinaten der Ernte (in Dezimalgrad, WGS84).

Biomasse	Kürzel	geograph. Koordinaten
Landschaftspflegematerial	LPM	N 53.1878 / E 8.2997
Rotbuchenlaub	EB	N 53.1521 / E 8.1645
Rübenblatt	BL	N 52.1473 / E 10.5156
Schilf	RE	N 53.1479 / E 8.1681

der Methodenentwicklung aus dem Prüfbericht zusammengefasst (Quelle siehe [144]): Im ersten Schritt erfolgte eine wässrig/ethanolische Extraktion der Biomasse. Auf diese Weise wurden die löslichen Fragmente von den unlöslichen Komponenten der Cellulose, Hemicellulose und dem Lignin getrennt. Für die Ausgangsbiomasse lag der Gehalt an Extraktstoffen bei 23,4 Gew.-% mit einer Standardabweichung von 0,59 Gew.-% (n = 19).

Nach der Extraktion wurde das gereinigte Probenmaterial mittels Säurehydrolyse in quantifizierbare Komponenten überführt. Als Ergebnis lag so eine lösliche und eine unlösliche Fraktion vor. Aus beiden Fraktionen wurde jeweils der Proteingehalt bestimmt. Darüber hinaus wurde in dem unlöslichen Rückstand der Aschegehalt ermittelt. Mit den so erhaltenen Anteilen konnte der säureunlösliche Anteil des Lignins berechnet werden, indem der Asche- und Proteinanteil von der unlöslichen Fraktion subtrahiert wurde. Der Rückstand wurde als säureunlösliches Lignin definiert.

Für die untersuchte Biomasse erbrachte diese Methode reproduzierbare Ergebnisse für einen säureunlöslichen Ligninanteil von 13,85 Gew.-% mit einer Standardabweichung von 0,32 Gew.-% (n = 10). Die lösliche Hydrolysefraktion konnte sowohl für die Biomasse als auch die HTC-Kohlen problemlos photometrisch untersucht werden. Für die Ausgangsbiomasse konnte so ein säurelöslicher Ligninanteil von 9,13 Gew.-% mit einer Standardabweichung von 0,04 Gew.-% (n = 10) bestimmt werden. Der Gesamtgehalt von Lignin lag somit bei 22,99 Gew.-%. Neben dem Lignin enthält die lösliche Fraktion die monomeren Bausteine aus Cellulose (Glucose) und Hemicellulose (Xylose). Diese wurden mittels HPLC quantifiziert. Für die Biomasse konnte so ein Cellulose-Anteil von 32,54 Gew.-% ± 0,57 Gew.-% (n = 10) bestimmt werden. Hemicellulose liegt mit 17,07 Gew.-% ± 0,46 Gew.-% (n = 10) in der Biomasse vor.

Validierung der Methode zur Bestimmung des Gasvolumens

Zur Validierung der in Kapitel A.1 dargestellten Methode wurden Referenzversuche durchgeführt, in denen der Liner mit Sand befüllt und in den Reaktor eingesetzt wurde. Anschließend wurde der Reaktor mittels Druckluft bzw. reinem CO₂ unter Druck gesetzt und verschlossen. In diesen Versuchen, die jeweils dreifach durchgeführt wurden, wurde das normierte Gesamtvolumen rechnerisch und experimentell bestimmt. Der rechnerische Ansatz erfolgte gemäß Kapitel A.1, während für den experimentellen Ansatz Gas aus dem Reaktor in ein spezielles Gefäß mit Wasser abgelassen wurde. Über die Verdrängung von Wasser konnte abschließend das Gasvolumen bestimmt werden. Die gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle A.8 zusammengefasst.

Es konnte gezeigt werden, dass der Unterschied zwischen dem rechnerischen und praktisch bestimmten Volumen unter 10% liegt. Aus diesem Grund wurde in den HTC-Versuchen jeweils das normierte Gesamtvolumen der Gasphase gemäß der semi-experimentellen Methode aus Kapitel A.1 bestimmt. Auf diese Weise konnte das Gas unkontaminiert in einen Gasbeutel abgelassen werden und im Anschluss qualitativ analysiert werden.

Tabelle A.8: Ergebnisse einer Validierung der Methode zur Bestimmung des Gasvolumens im Laborreaktor – Vergleich einer experimentellen (V_{2N} -exp.) und rechnerischen Bestimmung (V_{2N} -rech.) des Gasvolumens. Es sind jeweils die Mittelwerte von drei Wiederholungen dargestellt. Der HTC-Versuch war eine Einzelmessung.

Gas	P_1 / bar	$V_{2N}\mbox{-}\mathrm{exp.}$ / ml	$V_{2N}\mbox{-}\mathrm{rech.}$ / ml	% Abw
Luft	2,1	1802	1681	7
Luft	3,1	2582	2486	4
CO_2	3,1	2591	2486	4
CO_2	2,1	1806	1681	7
HTC	4,5	1767	1825	-3

Anhang B

Anhang zu Literaturdaten: Arten von Biomassen

Aus der Literaturtabelle wurde eine Auflistung erstellt, welche Biomasse wie häufig verwendet wurde. Das Ergebnis wurde direkt aus der Konsole des Programmes "R" heraus kopiert und ist daher ohne Formatierung: number of data sets; biomass 112 cellulose

51 pine wood 30 glucose 30 sewage sludge 25 microalgae 20 wood19 distillers dried grains with solubles 18 lignin 16 marine algae 15 miscanthus 15 straw 14 water hyacinth 13 coal13 poplar wood 12 cyanobacteria and glucose 12 rice 12 sugarcane bagasse 12 whole stillage 11 digested maize silage 11 thin stillage 10 beech wood 10 cyanobacteria 10 grass 9 grape seeds 9 moss9 primary sewage sludge 9 PVC 9 starch 8 cauliflower

8 wheat straw 7 corn cob residues 7 digestate 6 pine wood 6 digested sewage sludge 6 food waste 6 maple leaves 6 olive mill wastes 5 cotton wool 5 food residue 5 grape pomace 5 orange peels 5 tissue paper 4 bagasse 4 bark mulch 4 black liquor 4 carex 4 corn stover 4 empty palm oil fruit bunch 4 glucose and bacterial cellulose 4 juncus 4 olive residues 4 peat 4 reed 4 rice hulls 4 sugar 4 sugar beet 4 sunflower stem 4 typha 4 walnut shells 3 ash wood cuttings 3 beer draff 3 canned artichoke 3 coconut fiber 3 digested sludge 3 digested wheat straw 3 eucalyptus leaves 3 food waste and packaging 3 garapa wood 3 holocellulose 3 leaves 3 masanduba wood 3 orange wastes 3 paper 3 pine woods and juniper 3 sucrose 3 swine manure

3 xylose 2 bamboo 2 beech lignin 2 brewers spent grain $2 \operatorname{corn} silage$ 2 eucalypt sawdust 2 forest wood chips 2 green waste 2 lactose 2 municipal solid waste 2 olive mill wastewater 2 palm oil fruit residue 2 pine and fir wood 2 pine needles 2 pine wood and juniper 2 raw maize silage 2 spruce lignin 2 sugar beet chips 2 sugar beet pulp 2 switch grass 2 waterweed 2 willow $1\ 20\ \%$ cabbage residues + $80\ \%$ digestate $1\ 20\ \%\ corn\ silage\ +\ 80\ \%\ digestate$ 150% cabbage residues +50% digestate 150% corn silage + 50% digestate 150% forest wood chips +50% bedding material 1 62 % digestate + 38 % dough residues 1 amylopectin 1 bark 1 barley straw 1 bedding material 1 biogas digestate 1 biowaste 1 branch and hedge cutting 1 cabbage residues 1 canola oil and corn oil 1 carnauba wax 1 chicken litter 1 citrus fruits 1 club moss 1 conifers resin 1 corn cobs 1 corn silage and sugar beet chips 1 corn stalk 1 dairy cattle manure 1 dewatered sewage sludge

- 1 digestate, staw and sugar beet chips
- 1 dough residue
- 1 eucalyptus wood
- $1 {\rm ~fiber bank}$
- 1 furfural
- 1 garden pruning biomass
- 1 grass clippings
- 1 hazel nutshell
- 1 hickory wood
- $1 \ \mathrm{HMF}$
- 1 horse manure and peat
- 1 horse manure and straw
- 1 horse manure and wood chips
- 1 karanj fruit hulls
- 1 lactose + corn oil
- 1 lactose and neutral detergent fiber
- 1 lactose and protein
- 1 lactose, protein and canola oil
- 1 lactose, neutral detergent fiber and corn oil
- 1 lactose,
protein and corn oil
- 1 lactose, protein and neutral detergent fiber
- 1 lactose, protein, neutral detergent fiber and corn oil
- 1 landscape wood chips
- 1 maize silage digestate
- $1 \ maltose$
- 1 methylglyoxal
- 1 neutral detergent fiber
- 1 neutral detergent fiber and canola oil
- 1 neutral detergent fiber and protein
- 1 oak leaves
- 1 pine cone
- 1 poultry manure
- 1 prairie grass
- 1 protein
- 1 protein and canola oil
- 1 rabbit food
- 1 rice straw
- $1~{\rm salt}~{\rm cedar}$
- 1 seaweed
- 1 shrubs
- 1 sludge
- 1 whev
- 1 wood chips
- 1 xylan

Anhang C

Fragenkatalog für Anwender und Betreiber

Durch den Aufbau einer Pilotanlage und die weiteren Erfahrungen und Ergebnisse aus dem Projekt "Hydrothermale Carbonisierung in Niedersachsen" ist eine in [64] in ähnlicher Form bereits veröffentlichte Liste entstanden, die für Anwender der HTC von Interesse ist. Sie beinhaltet Fragen, die potentielle Anwender Firmen stellen können, die HTC-Anlagen verkaufen.

Für Anwender entsteht die Frage, ob sich eine Investition in eine HTC-Anlage lohnt. Dies ist derzeit nur im Einzelfall zu bestimmen. Neben den notwendigen Fragen nach z.B. Kosten, Durchsatzmenge, Energiebilanz und der Art der verwertbaren Biomassen sollte den bisherigen Erfahrungen nach auf folgende Aspekte geachtet werden:

- Kann ein Biomassespektrum eingesetzt werden oder ist die Anlage auf ein Substrat ausgelegt?
- Wie wird die Biomasse vorbehandelt? Welche Maximalgröße der Biomasse ist zulässig?
- Ist für die Art der Biomasse ein Multi-Batch-Reaktor oder ein kontinuierlich betriebener Reaktor vorteilhaft?
- Für welche Trockensubstanz-Gehalte ist die Anlage ausgelegt?
- Läuft das Verfahren in Wasser ab oder in einer Dampfphase (VTC: Vapothermale Carbonisierung)?
- Welche Additive/Katalysatoren sind vorgesehen?
- Sind Erfahrungen mit Korrosion vorhanden?
- Ist die Förderung (Kontinuierliche Anlage) / Durchmischung (Batch-Reaktor) des Substrates gewährleistet?
- Welches Temperaturspektrum deckt die Anlage ab?
- Ist eine Prozesswasserrückführung realisiert?
- Wie wird das Prozesswasser aufbereitet/genutzt?

- Wie wird das Prozessgas behandelt?
- Wie wird die Kohle entwässert/getrocknet und wie hoch ist der Trockensubstanz-Gehalt danach?
- Wofür kann die Kohle genutzt werden?
- Ist eine einfache Reinigung der Anlage möglich (z.B. modularer Aufbau)?
- Welche Schadstoffe entstehen/verbleiben?
- Ist eine Nährstoffrückgewinnung angedacht (Phosphor)?
- Wie ist die HTC-Kohle unter rechtlichen Aspekten zu bewerten (Abfall, Produkt)?
- Beruht die Auslegung der Anlage auf Ergebnissen und Erfahrungen mit Pilotund/oder Forschungsanlagen?
- Bestehen auf Modellen beruhende und verifizierte Berechnungen zu den Produktquantitäten und der Wärmeentstehung als Basis der Auslegung der Anlage?

Literaturverzeichnis

- T. Acharjee, C. Coronella, V. Vasquez. Effect of thermal pretreatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 102(7):4849–54, 2011.
- T. Ahrens, M. A. Morrondo Martín. HPLC-Methode Analyse von HTC-Wasser. GIT Labor-Fachzeitschrift, 4:234–236, 2012.
- [3] J. Akhtar, N. A. S. Amin. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1615–1624, 2011.
- [4] M. Antonietti. Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf. Max Planck Forschung, 2:20-25, 2006.
- [5] M. Antonietti. Persönliche Korrespondenz. Max Planck Institut f
 ür Kolloid- und Grenzfl
 ächenforschung, 2008.
- [6] F. S. Asghari, H. Yoshida. Acid-Catalyzed Production of 5-Hydroxymethyl Furfural from D-Fructose in Subcritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(7):2163–2173, 2006.
- [7] N. Baccile, M. Antonietti, M.-M. Titirici. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped nanocarbons: albumine directing the carbonization of glucose. *ChemSusChem*, 3(2):246–253, 2010.
- [8] Q.-V. Bach, K.-Q. Tran, R. A. Khalil, Ø. Skreiberg, G. Seisenbaeva. Comparative Assessment of Wet Torrefaction. *Energy & Fuels*, 27(11):6743–6753, 2013.
- [9] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken. *Technische Chemie.* Wiley-VCH-Verlag, 2006.
- [10] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken. *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 2. Auflage, 1992.
- [11] M. Bai, B. Wilske, F. Buegger, J. Esperschütz, C. I. Kammann, C. Eckhardt, M. Koestler, P. Kraft, M. Bach, H.-G. Frede, L. Breuer. Degradation kinetics of biochar from pyrolysis and hydrothermal carbonization in temperate soils. *Plant* and Soil, 372(1-2):375–387, 2013.
- [12] C. Bamminger, B. Marschner, E. Jüschke. An incubation study on the stability and biological effects of pyrogenic and hydrothermal biochar in two soils. *European Journal of Soil Science*, 65(1):72–82, 2013.

- [13] I. Bargmann, R. Martens, M. C. Rillig, A. Kruse, M. Kücke. Hydrochar amendment promotes microbial immobilization of mineral nitrogen. *Journal of plant nutrition and soil science*, 177(1):59–67, 2013.
- [14] I. Bargmann, M. C. Rillig, W. Buss, A. Kruse, M. Kücke. Hydrochar and Biochar Effects on Germination of Spring Barley. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 199(5):360–373, 2013.
- [15] I. Bargmann, M. C. Rillig, A. Kruse, J.-M. Greef, M. Kücke. Initial and subsequent effects of hydrochar amendment on germination and nitrogen uptake of spring barley. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(1):68–74, 2014.
- [16] I. Baskyr, B. Weiner, G. Riedel, J. Poerschmann, F. Kopinke. Wet oxidation of char – water-slurries from hydrothermal carbonization of paper and brewer's spent grains. *Fuel Processing Technology*, 128:425–431, 2014.
- [17] D. Basso, D. Castello, M. Baratieri, L. Fiori. Hydrothermal carbonization of waste biomass: Progress report and prospects. In *Proceedings of the 21th European Biomass Conference and Exhibition*, Seiten 1478–1487, Kopenhagen, 2013.
- [18] R. Becker, U. Dorgerloh, M. Helmis, J. Mumme, M. Diakité, I. Nehls. Hydrothermally carbonized plant materials: patterns of volatile organic compounds detected by gas chromatography. *Bioresource Technology*, 130:621–628, 2013.
- [19] R. Becker, U. Dorgerloh, E. Paulke, J. Mumme, I. Nehls. Hydrothermal Carbonization of Biomass: Major Organic Components of the Aqueous Phase. *Chemical Engineering & Technology*, 37(3):511–518, 2014.
- [20] F. Behrendt, Y. Neubauer, K. Schulz-Tönnies, B. Wilmes, N. Zobel. Direktverflüssigung von Biomasse: Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen. Endbericht der Technischen Universität Berlin für die Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung, 2006.
- [21] N. D. Berge, K. S. Ro, J. Mao, J. R. V. Flora, M. a. Chappell, S. Bae. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science & technology*, 45(13):5696–5703, 2011.
- [22] F. Bergius. Die Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. W. Knapp, 1913.
- [23] C. Blöcher, C. Niewersch, T. Melin. Phosphorus recovery from sewage sludge with a hybrid process of low pressure wet oxidation and nanofiltration. *Water research*, 46(6):2009–2019, 2012.
- [24] W. Blum, W. Breyer, E. Gelfort, A. Harmsen, M. Keilhacker, G. Luther, A. Otto, G. Plass, E. Rebhan. Klimaschutz und Energieversorgung in Deutschland 1990 -2020. Studie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V., 2005.
- [25] O. Bobleter, H. Binder. Dynamischer hydrothermaler Abbau von Holz. Holzforschung, 34:51–53, 1980.

- [26] L. Briesemeister, T. Wittmann, M. Gaderer, H. Spliethoff. Study of a decentralized entrained-flow gasification plant in combination with biomass from hydrothermal carbonization for CHP. In *Papers of the 22nd European Biomass Conference*, Seiten 458–461, Hamburg, 2014.
- [27] D. Busch, C. Kammann, L. Grünhage, C. Müller. Simple biotoxicity tests for evaluation of carbonaceous soil additives: establishment and reproducibility of four test procedures. *Journal of environmental quality*, 41(4):1023–32, 2011.
- [28] M. Buttmann. Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse. Chemie Ingenieur Technik, 83(11):1890–1896, 2011.
- [29] X. Cao, K. S. Ro, J. A. Libra, C. I. Kammann, I. Lima, N. Berge, L. Li, Y. Li, N. Chen, J. Yang, B. Deng, J. Mao. Effects of Biomass Types and Carbonization Conditions on the Chemical Characteristics of Hydrochars. *Journal of* agricultural and food chemistry, 61(39):9401–9411, 2013.
- [30] S. Channiwala, J. Parikh. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8):1051–1063, 2002.
- [31] W.-H. Chen, S.-C. Ye, H.-K. Sheen. Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. *Bioresource Technology*, 118:195–203, 2012.
- [32] C. J. Coronella, J. G. Lynam, M. T. Reza, M. H. Uddin. Hydrothermal Carbonization of Lignocellulosic Biomass. In *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*, Chapter 12. Green Chemistry and Sustainable Technology, DOI: 10.1007/978-3-642-54458-3_12, Seiten 275–311. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [33] X. Cui, M. Antonietti, S.-H. Yu. Structural effects of iron oxide nanoparticles and iron ions on the hydrothermal carbonization of starch and rice carbohydrates. *Small*, 2(6):756–759, 2006.
- [34] L. Dai, B. Wu, F. Tan, M. He, W. Wang, H. Qin, X. Tang, Q. Zhu, K. Pan, Q. Hu. Engineered hydrochar composites for phosphorus removal/recovery: Lanthanum doped hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of lanthanum pretreated rice straw. *Bioresource Technology*, 161:327–332, 2014.
- [35] E. Danso-Boateng, G. Shama, A. D. Wheatley, S. J. Martin, R. G. Holdich. Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production. *Bioresource Technology*, 177:318– 327, 2015.
- [36] I. M. Daraban. Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass Feedstock Pretreatment to Improve Slurry Pumpability for Continuous Processing. Masterarbeit, Aalborg University, Dänemark, 2014.
- [37] A. Deller, M. Escala, J. Floris, G. Gerner, C. Kohler, M. Stucki, R. Wanner. Weiterentwicklung der hydrothermalen Karbonisierung zur CO₂-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klärschlamm im industriellen Massstab sowie der Rückgewinnung von Phosphor. Endbericht, 2013.

- [38] R. Demir-Cakan, P. Makowski, M. Antonietti, F. Goettmann, M.-M. Titirici. Hydrothermal synthesis of imidazole functionalized carbon spheres and their application in catalysis. *Catalysis Today*, 150(1-2):115–118, 2010.
- [39] K. Dierssen, B. Dierssen. Moore. Ökosysteme Mitteleuropas aus geobotanischer Sicht. Ulmer Verlag, Stuttgart, 2001.
- [40] E. Dinjus, A. Kruse, N. Tröger. Hydrothermal Carbonization 1. Influence of Lignin in Lignocelluloses. *Chemical Engineering & Technology*, 34(12):2037–2043, 2011.
- [41] Z. Du, B. Hu, A. Shi, X. Ma, Y. Cheng, P. Chen, Y. Liu, X. Lin, R. Ruan. Cultivation of a microalga Chlorella vulgaris using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process. *Bioresource Technology*, 126:354–357, 2012.
- [42] Z. Du, M. Mohr, X. Ma, Y. Cheng, X. Lin, Y. Liu, W. Zhou, P. Chen, R. Ruan. Hydrothermal pretreatment of microalgae for production of pyrolytic bio-oil with a low nitrogen content. *Bioresource Technology*, 120:13–18, 2012.
- [43] B. Erlach, B. Harder, G. Tsatsaronis. Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture. *Energy*, 45(1):329–338, 2012.
- [44] B. Erlach, B. Wirth, G. Tsatsaronis. Co-production of electricity, heat and biocoal pellets from biomass: a techno-economic comparison with wood pelletizing. In *World Renewable Energy Congress*, Seiten 508–515, Linköping, Sweden, 2011.
- [45] M. Escala, T. Zumbühl, C. Koller, R. Junge, R. Krebs. Hydrothermal carbonization as an energy-efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: a feasibility study on a laboratory scale. *Energy & Fuels*, 27(1):454–460, 2013.
- [46] C. Falco. Sustainable biomass-derived hydrothermal carbons for energy applications. Dissertation, Universität Potsdam, 2012.
- [47] C. Falco, N. Baccile, M.-M. Titirici. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. *Green Chemistry*, 13(11):3273–3281, 2011.
- [48] C. Falco, J. P. Marco-Lozar, D. Salinas-Torres, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, M. M. Titirici, D. Lozano-Castello. Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon*, 62:346–355, 2013.
- [49] C. Falco, M. Sevilla, R. J. White, R. Rothe, M.-M. Titirici. Renewable nitrogendoped hydrothermal carbons derived from microalgae. *ChemSusChem*, 5(9):1834– 1840, Sept. 2012.
- [50] N. Fechler, S.-A. Wohlgemuth, P. Jäker, M. Antonietti. Salt and sugar: direct synthesis of high surface area carbon materials at low temperatures via hydrothermal carbonization of glucose under hypersaline conditions. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(33):9418–9421, 2013.

- [51] C. Fischer. Abbildung Flatterbinse. URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Flatter-Binse, abgerufen am 21.01.2016.
- [52] C. Fischer. Pflanzenkohle in der Landwirtschaft Praxiserfahrungen. Presentation. Vortrag auf dem Kongress "Innovations from Biomass", Papenburg, 2015.
- [53] A. Funke. *Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse*. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2012.
- [54] A. Funke, J. Mumme, M. Koon, M. Diakite. Cascaded production of biogas and hydrochar from wheat straw: Energetic potential and recovery of carbon and plant nutrients. *Biomass and Bioenergy*, 8:1–9, 2013.
- [55] A. Funke, F. Reebs, A. Kruse. Experimental comparison of hydrothermal and vapothermal carbonization. *Fuel Processing Technology*, 115:261–269, 2013.
- [56] A. Funke, F. Ziegler. Hydrothermal Carbonization of Biomass: A literature survey focussing on its technical application and prospects. In 17th European Biomass Conference and Exhibition, Seiten 1037–1050, Hamburg, 2009.
- [57] A. Funke, F. Ziegler. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts* and *Biorefining*, 4(2):160–177, 2010.
- [58] A. Funke, F. Ziegler. Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, 102(16):7595–7598, 2011.
- [59] A. Funke, F. Ziegler. Propagation of uncertainties and systematic errors in the measurements of long-lasting heat flows using differential scanning calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108(3):1317–1324, 2012.
- [60] A. Gajić, H.-j. Koch, B. Märländer. HTC-Biokohle als Bodenverbesserer Erste Ergebnisse aus einem Feldversuch mit Zuckerrüben. Zuckerindustrie, 136(12):791–799, 2011.
- [61] H.-J. Gehrmann. Mathematische Modellierung und experimentelle Untersuchungen zur Pyrolyse von Abfällen in Drehrohrsystemen. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2005.
- [62] B. Glaser. Biokohle Produktion, Entwicklung und Charakterisierung zur Anwendung als Bodenverbesserer. URL: http://www.bacatec.de/de/sonderprojekte _ga_2010-005.html, Endbericht, 2010.
- [63] T. Greve, D. Neudeck, T. Rebling, M. Röhrdanz. Perspektiven zur nachhaltigen Nutzung von organischen Rest- und Abfallstoffen mittels Hydrothermaler Carbonisierung. *Müll und Abfall*, 2:86–93, 2014.
- [64] T. Greve, M. Wark, J. Ohlert, A. Loewen, H. Brookman, P. von Frieling, T. Rebling. Aktueller Sachstand zur hydrothermalen Carbonisierung für Bioabfall und Klärschlamm. Stoffliche Verwertung von Klärschlämmen und Bioabfällen, Tagungsband der DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V., 2014.

- [65] T. Greve, M. Wark, M. Röhrdanz, R. Buchwald, J. Ohlert, A. Brehm, A. Loewen, H. Brookman, P. von Frieling, T. Rebling. Stand und Perspektiven der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) für Bioabfall und Grüngut. 8. Biomasseforum – Bioabfallerfassung und -verwertung ab 2015, Tagungsband, Bad Hersfeld, 2014.
- [66] M. Guiotoku, C. Rambo, F. Hansel, W. Magalhães, D. Hotza. Microwaveassisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials. *Materials Let*ters, 63(30):2707–2709, 2009.
- [67] D. S. Gunarathne, A. Mueller, S. Fleck, T. Kolb, J. K. Chmielewski, W. Yang, W. Blasiak. Gasification Characteristics of Hydrothermal Carbonized Biomass in an Updraft Pilot-Scale Gasifier. *Energy & Fuels*, 28(3):1992–2002, 2014.
- [68] H. Hartmann, M. Kaltschmitt. Biomasse als erneuerbarer Energieträger. Landwirtschaftsverlag, Münster, 2002.
- [69] M. Haubold-Rosar, T. Heinkele, A. Rademacher, J. Kern, C. Dicke, A. Funke, S. Germer, Y. Karagöz, G. Lanza, J. Libra, A. Meyer-Aurich, J. Mumme, A. Theobald, J. Reinhold, Y. Neubauer, J. Medick, I. Teichmann. Chancen und Risiken des Einsatzes von Biokohle und anderer "veränderter" Biomasse als Bodenhilfsstoffe oder für die C-Sequestrierung in Böden. Texte 04/2016, Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, 2016.
- [70] C. He, A. Giannis, J.-Y. Wang. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior. *Applied Energy*, 111:257–266, 2013.
- [71] S. Heilmann, J. Molde, J. Timler, B. Wood, A. Mikula, G. Vozhdayev, E. Colosky, K. Spokas, K. Valentas. Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures. *Environmental science & technology*, 48(17):10323– 10329, 2014.
- [72] S. M. Heilmann, H. T. Davis, L. R. Jader, P. A. Lefebvre, M. J. Sadowsky, F. J. Schendel, M. G. von Keitz, K. J. Valentas. Hydrothermal carbonization of microalgae. *Biomass and Bioenergy*, 34(6):875–882, 2010.
- [73] J. Heup. Entzauberte Biokohle. Neue Energie, 5:56–61, 2014.
- [74] M. Hitzl, A. Corma, F. Pomares, M. Renz. The hydrothermal carbonization (HTC) plant as a decentral biorefinery for wet biomass. *Catalysis Today*, 257:154– 159, 2015.
- [75] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Energy & Fuels*, 25(4):1802–1810, 2011.
- [76] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, R. Purcell, B. Zielinska, L. Felix. Process Development Unit (PDU) for Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass. *Waste and Biomass Valorization*, 5(4):669–678, 2014.
- [77] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, B. Zielinska, L. Felix. Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 3(2):113–126, 2012.
- [78] B. Hu, S.-H. Yu, K. Wang, L. Liu, X.-W. Xu. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. *Dalton Transactions*, 40:5414–5423, 2008.
- [79] Y.-B. Huang, Y. Fu. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts. Green Chemistry, 15(5):1095–1111, 2013.
- [80] B. Ibrahim, M. Schlegel, N. Kanswohl. Investigation of applicability of wetland biomass for producing biochar by hydrothermal carbonization (HTC). Landbauforschung Völkenrode, 64(2):119–124, 2014.
- [81] S. S. Jamari, J. R. Howse. The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch. *Biomass and Bioenergy*, 47:82–90, 2012.
- [82] M. Jatzwauck. Kinetik der Hydrothermalen Karbonisierung von Modellsubstanzen und Biomassen. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2015.
- [83] M. Jatzwauck, A. Schumpe. Kinetics of hydrothermal carbonization (HTC) of soft rush. *Biomass and Bioenergy*, 75:94–100, 2015.
- [84] E. Jedicke, W. Frey, M. Hundsdorfer, E. Steinbach. Praktische Landschaftspflege. Grundlagen und Maßnahmen. Ulmer, 2. erweiterte Auflage, 1996.
- [85] A. Jensen, C. Uhrenholt Jensen, I. Daraban, K. Møllenbach Rasmussen, S. Sand Nielsen. *Hydrothermal Liquefaction of Black Liquor*. Projektarbeit, Aalborg University, Dänemark, 2013.
- [86] H. S. Kambo, A. Dutta. Strength, storage, and combustion characteristics of densified lignocellulosic biomass produced via torrefaction and hydrothermal carbonization. *Applied Energy*, 135:182–191, 2014.
- [87] C. Kammann, Y. Kühnel, C. von Bredow, J. Gößling. C-Sequestrierungspotential und Eignung von Torfersatzstoffen, hergestellt aus Produkten der Landschaftspflege und Biochar. Projektabschlussbericht, Institut für Pflanzenökologie, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2010.
- [88] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26):9023–9031, 2012.
- [89] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang. Solid fuel production by hydrothermal carbonization of black liquor. *Bioresource Technology*, 110:715–718, 2012.
- [90] G. Keckl. Niedersächsisches Landesamt für Statistik, Erntestatistik: http://www.nls.niedersachsen.de/Tabellen/Landwirtschaft/internetseite2002/ hochschulen.pdf, Zugriff: 27.06.2016, 2002.

- [91] H. Keith, B. Mackey, S. Berry, D. Lindenmayer, P. Gibbons. Estimating carbon carrying capacity in natural forest ecosystems across heterogeneous landscapes: addressing sources of error. *Global Change Biology*, 16(11):2971–2989, 2010.
- [92] R. S. Kempegowda, R. Khalil, Ø. Skreiberg. Techno-economics of dry and wet torrefaction process for improved bio-feedstocks for biorefinery applications. In *Papers of the 22nd European Biomass Conference*, Seiten 969–979, Hamburg, 2014.
- [93] S. Kieseler, Y. Neubauer, N. Zobel. Ultimate and proximate correlations for estimating the higher heating value of hydrothermal solids. *Energy & Fuels*, 27(2):908–918, 2013.
- [94] D. Kim, K. Lee, K. Y. Park. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested sludge for solid fuel production and energy recovery. *Fuel*, 130:120–125, 2014.
- [95] D. Klingler. Energetische Nutzug von feuchter Biomasse in überkritischem Wasser. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [96] H.-G. Könnecke, E. Leibnitz. Zur Kenntnis der Druckinkohlung von Braunkohlen in Gegenwart von Wasser. IV. Journal für Praktische Chemie, 6(1):18–24, 1958.
- [97] A. Kruse, F. Badoux, R. Grandl, D. Wüst. Hydrothermale Karbonisierung: 2. Kinetik der Biertreber-Umwandlung. *Chemie Ingenieur Technik*, 84(4):509–512, 2012.
- [98] A. Kruse, N. Dahmen. Water A magic solvent for biomass conversion. The Journal of Supercritical Fluids, 96:36–45, 2015.
- [99] A. Kruse, A. Funke, M.-M. Titirici. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. *Current Opinion in Chemical Biology*, 17(3):515–521, 2013.
- [100] A. Kruse, R. Grandl. Hydrothermale Karbonisierung: 3. Kinetisches Modell. Chemie Ingenieur Technik, 87(4):449–456, 2015.
- [101] A. Kuhles. Wo steht HTC in der industriellen Umsetzung? Vortrag innerhalb der Vortragsreihe zum Thema "Hydrothermale Carbonisierung – Neue Wege zur effizienten Klärschlamm- und Biomasseverwertung", IFAT-Messe, München, 2014.
- [102] O. Levenspiel. Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, Inc. All, 3. Ausgabe, 1999.
- [103] R. B. Levine, O. S. Sierra, R. Hockstad, W. Obeid, P. G. Hatcher, P. E. Savage. The Use of Hydrothermal Carbonization to Recycle Nutrients in Algal Biofuel Production. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32(4):962–975, 2013.
- [104] L. Li, J. R. V. Flora, J. M. Caicedo, N. D. Berge. Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques. *Bioresource Technology*, 187:263–274, 2015.

- [105] Y. Li, X. Liu. Activated carbon/ZnO composites prepared using hydrochars as intermediate and their electrochemical performance in supercapacitor. *Materials Chemistry and Physics*, 148(1):380–386, 2014.
- [106] J. Libra, K. Ro, C. Kammann, A. Funke, N. Berge, Y. Neubauer, M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, J. Kern, K.-H. Emmerich. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1):71–106, 2011.
- [107] M. Liu, Y. Yan, L. Zhang, X. Wang, C. Wang. Hydrothermal preparation of carbon nanosheets and their supercapacitive behavior. *Journal of Materials Chemistry*, 22(23):11458–11461, 2012.
- [108] Z. Liu, A. Quek, S. Hoekman, R. Balasubramanian. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. *Fuel*, 103:943–949, 2013.
- [109] A. Loewen. HTC Eine sinnvolle Ergänzung zu bisherigen Bioenergie-Technologien. Vortrag auf dem Statusseminar zur HTC in Niedersachsen, Hannover, 2013.
- [110] X. Lu, J. R. V. Flora, N. D. Berge. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, 154:229–239, 2014.
- [111] X. Lu, P. J. Pellechia, J. R. V. Flora, N. D. Berge. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. *Bioresource Technology*, 138:180–190, 2013.
- [112] F. Luck. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. Catalysis Today, 27(1):195–202, 1996.
- [113] J. G. Lynam, C. J. Coronella, W. Yan, M. T. Reza, V. R. Vasquez. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 102(10):6192–6199, 2011.
- [114] H. Ma, Li, J.-B., W.-W. Liu, M. Miao, B.-J. Cheng, S.-W. Zhu. Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. *Bioresource Technology*, 190:13–20, 2015.
- [115] S. Malghani, G. Gleixner, S. E. Trumbore. Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emissions. *Soil Biology and Biochemistry*, 62:137–146, 2013.
- [116] S. Meyer, B. Glaser, P. Quicker. Technical, economical, and climate-related aspects of biochar production technologies: a literature review. *Environmental* science & technology, 45(22):9473–9483, 2011.
- [117] W. S. L. Mok, M. J. Antal, P. Szabo, G. Varhegyi, B. Zelei. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(4):1162–1166, 1992.

- [118] M. Mosteiro-Romero, F. Vogel, A. Wokaun. Liquefaction of wood in hot compressed water Part 2 – Modeling of particle dissolution. *Chemical Engineering Science*, 109:220–235, 2014.
- [119] J. Mumme, L. Eckervogt, J. Pielert, M. Diakité, F. Rupp, J. Kern. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. *Bioresource Technology*, 102(19):9255–9260, 2011.
- [120] C. Naisse, C. Girardin, R. Lefevre, A. Pozzi, R. Maas, A. Stark, C. Rumpel. Effect of physical weathering on the carbon sequestration potential of biochars and hydrochars in soil. *GCB Bioenergy*, 7(3):488–496, 2014.
- [121] H. Oechsner. Möglichkeiten zur energetischen Verwertung von Landschaftspflegeheu. Natur und Landschaft, 80(9/10):426–429, 2005.
- [122] J. Ohlert. Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlämmen. Dissertation, Universität Oldenburg, 2016.
- [123] I. Oliveira, D. Blöhse, H.-G. Ramke. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresource Technology*, 142:138–146, 2013.
- [124] M. Pala, I. C. Kantarli, H. B. Buyukisik, J. Yanik. Hydrothermal carbonization and torrefaction of grape pomace: A comparative evaluation. *Bioresource Technology*, 161:255–262, 2014.
- [125] G. K. Parshetti, S. Kent Hoekman, R. Balasubramanian. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource technology*, 135:683– 689, 2013.
- [126] G. K. Parshetti, Z. Liu, A. Jain, M. Srinivasan, R. Balasubramanian. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. *Fuel*, 111:201–210, 2013.
- [127] I. Pavlovič, Z. Knez, M. Škerget. Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: a review of fundamentals, mechanisms, and state of research. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(34):8003–8025, 2013.
- [128] D. F. Payne, P. J. Ortoleva. A model for lignin alteration part I: a kinetic reaction-network model. Organic Geochemistry, 32(9):1073–1085, 2001.
- [129] J. F. Peters, S. W. Banks, A. Susmozas, J. Dufour. Experimental validation of a predictive pyrolysis model in Aspen Plus. In 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Seiten 1160–1163, Hamburg, 2014.
- [130] J. F. Peters, D. Iribarren, J. Dufour. Predictive pyrolysis process modelling in Aspen Plus. In 21st European Biomass Conference and Exhibition, Kopenhagen, 2013.

- [131] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal Jr., J. W. Tester. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1(1):32–65, 2008.
- [132] H. Pinkowska, P. Wolak, A. Zlocinska. Hydrothermal decomposition of alkali lignin in sub- and supercritical water. *Chemical Engineering Journal*, 187:410– 414, 2012.
- [133] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner, R. Koehler, H. Wedwitschka, F. Kopinke. Hydrothermal carbonization of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, 133:581–588, 2013.
- [134] J. Poerschmann, B. Weiner, H. Wedwitschka, I. Baskyr, R. Koehler. Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. *Bioresource Technology*, 164:162–169, 2014.
- [135] J. Poerschmann, B. Weiner, S. Woszidlo, R. Koehler, F. Kopinke. Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride). *Chemosphere*, 119:682–689, 2015.
- [136] A. Prochnow, M. Heirmann, A. Drenkhan, H. Schelle. Biomethanisierung von Landschaftspflegeaufwuchs. *Naturschutz und Landschaftsplanung*, 39(1):19–24, 2007.
- [137] K. Prost, N. Borchard, J. Siemens, T. Kautz, J. M. Séquaris, A. Möller, W. Amelung. Biochar affected by composting with farmyard manure. *Journal of Envi*ronmental Quality, 42(1):164–172, 2013.
- [138] P. Quicker. Thermochemische Verfahren zur Erzeugung von Biokohle. Vortrag auf dem 1. Abfallwirtschaftlichen Seminar: Kommunale biogene Reststoffe als regionale Energieträger, Neubiberg bei München, 2013.
- [139] U. Rakelmann, T. Werner, Z. Li, H. Schonlau, T. Giese, K. Augustin, C. Günner. Die Abwasserentsorgung als Kohlenstoffsenke? Die Hydrothermale Karbonisierung. Wasserwirtschaft Wassertechnik, 6:44–50, 2009.
- [140] H.-G. Ramke, D. Blöhse, H.-J. Lehmann. Wissenschaftlich-technische Grundlagen der Hydrothermalen Carbonisierung organischer Siedlungsabfälle. Müll und Abfall, 9(12):476–484, 2012.
- [141] H.-G. Ramke, D. Blöhse, H.-J. Lehmann, M. Antonietti, J. Fettig. Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch Hydrothermale Carbonisierung (HTC). Endbericht, Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), 2010.
- [142] H.-G. Ramke, R. Rebsamen. Hydrothermale Carbonisierung Vorbehandlungsschritt für die effiziente energetische Nutzung von Klärschlamm und Grünabfällen. Powerpoint Vortragsunterlagen. In waste to energy + recycling 2011, Internationale Fachmesse und Konferenz für Energie und Rohstoffe aus Abfall und Biomasse, Bremen, 2011.

- [143] L. Rasran, H. Jeromin. Problempflanzen im Fokus des Naturschutzmanagements von Dauergrünlandflächen (Literaturstudie). *Telma*, 40:119–136, 2010.
- [144] T. Rebling. Kinetik und Thermodynamik der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) von Landschaftspegematerial. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2015.
- [145] T. Rebling, T. Greve, P. von Frieling, M. Wark. Approaches to predict the heat release during the Hydrothermal Carbonization. *Bioresource Technology* (eingereicht), 2016.
- [146] T. Rebling, P. von Frieling, J. Buchholz, T. Greve. Hydrothermal carbonization: combination of heat of reaction measurements and theoretical estimations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(3):1941–1953, 2015.
- [147] A. Redenius. Persönliche Korrespondenz. Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH, 2014.
- [148] Y. Ren, Q. Xu, J. Zhang, H. Yang, B. Wang, D. Yang, J. Hu, Z. Liu. Functionalization of Biomass Carbonaceous Aerogels: Selective Preparation of MnO2@CA Composites for Supercapacitors. *Applied materials & interfaces*, 6(12):9689–9697, 2014.
- [149] M. T. Reza, J. Andert, B. Wirth, D. Busch, J. Pielert, J. G. Lynam. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. *Applied Bioenergy*, 1(1):11–29, 2014.
- [150] M. T. Reza, J. G. Lynam, M. H. Uddin, C. J. Coronella. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. *Biomass and Bioenergy*, 49:86–94, 2013.
- [151] M. T. Reza, E. Rottler, L. Herklotz, B. Wirth. Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide. *Bioresource Technology*, 182:336–344, 2015.
- [152] M. T. Reza, M. H. Uddin, J. G. Lynam, S. K. Hoekman, C. J. Coronella. Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 4(4):311–321, 2014.
- [153] M. T. Reza, W. Yan, M. H. Uddin, J. G. Lynam, S. K. Hoekman, C. J. Coronella, V. R. Vásquez. Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine. *Bioresource Technology*, 139:161–169, 2013.
- [154] F. Richarts. Erkenntnisse und Folgerungen aus der wissenschaftlichen Begleitung des Projektes zur energetischen Verwertung von organischen Rest- und Abfallstoffen mittels HTC. In Hydrothermals Carbonisierung von Biomasse – Ergebnisse und Perspektiven (DBU), Seiten 83–100. Erich Schmidt Verlag, 2013.
- [155] M. C. Rillig, M. Wagner, M. Salem, P. M. Antunes, C. George, H.-G. Ramke, M.-M. Titirici, M. Antonietti. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. *Applied Soil Ecology*, 45(3):238–242, 2010.

- [156] M. Röhrdanz, T. Greve. CO2-neutrale Kohle aus Biomasse, Biomassepotentiale im Raum Oldenburg/Niedersachsen für eine energetische/stoffliche Nutzung. Vortrag beim Arbeitskreis Kreislaufwirtschaft der 7. Regierungskommission des Landes Niedersachsen, 2013.
- [157] M. Röhrdanz, T. Rebling, J. Ohlert, J. Jasper, T. Greve, R. Buchwald, P. von Frieling, M. Wark. Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management - Influence of process parameters on soil properties of hydrochars. *Journal* of Environmental Management, 173:72–78, 2016.
- [158] A. Ruiz, R. M. Rodriguez-Jasso, B. D. Fernandes, A. Vicente, A. Teixeira. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renewable and* Sustainable Energy Reviews, 21:35–51, 2013.
- [159] H. P. Ruyter. A Coalification Model. Fuel, 61(12):1182–1187, 1982.
- [160] P. Saetea, N. Tippayawong. Recovery of Value-Added Products from Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge. DOI: 10.1155/2013/268947. ISRN Chemical Engineering, 2013.
- [161] R. Sander. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. Atmospheric Chemistry & Physics, 15(8):4399 – 4981, 2015.
- [162] H. J. Schellnhuber. Global sustainability: a nobel cause. Cambridge University Press, 2010.
- [163] S. Schimmelpfennig, B. Glaser. One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars. *Journal of Environmental Quality*, 41(4):1001–1013, 2012.
- [164] A. Schmidt, E. Berl. Uber die Entstehung der Kohlen II Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 493(1):97–123, 1932.
- [165] D. Schneider, M. Escala, K. Supawittayayothin, N. Tippayawong. Characterization of biochar from hydrothermal carbonization of bamboo. *International Journal* of Energy and Environment, 2(4):647–652, 2011.
- [166] F. Schuchardt, K.-D. Vorlop. Abschätzung des Aufkommens an Kohlenstoff in Biomasse-Reststoffen in Deutschland für eine Verwertung über Hydrothermale Carbonisierung (HTC) und Einbringung von HTC-Kohle in den Boden. Landbauforschung (vTI Agriculture and Forestry Research), 60(4):205–211, 2010.
- [167] R. von Schulthess. Neue Technologie Herausfordernder Weg zum ersten Grossprojekt in der Schweiz. Vortrag der Holinger AG, IFAT Messe, München, 2014.
- [168] J. Schwark, A. Spantig, M. Rehm, S. Staude. Charakterisierung der Produktströme und deren Auswirkung auf die Verfahrenstechnik. In Hydrothermals Carbonisierung von Biomasse – Ergebnisse und Perspektiven (DBU), Seiten 69–82. Erich Schmidt Verlag, 2013.

- [169] K. Serfass. Einleitender Vortrag auf der Tagung "Hydrothermale Carbonisierung - Eine energieeffiziente Behandlung von Klärschlämmen und Bioabfällen", Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Berlin, 2013.
- [170] M. Sevilla, A. B. Fuertes. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry – A European Journal*, 15(16):4195–4203, 2009.
- [171] M. Sevilla, J. A. Maciá-Agulló, A. B. Fuertes. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*, 35(7):3152–3159, 2011.
- [172] B. Singh. Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. *Advances in agronomy*, 112:103–143, 2011.
- [173] S. Stemgl, C. Koch, J. Scheer, E. A. Stadlbauer, F. Richarts, R. Altensen, H. Richter, B. Weber, M.P. Bayer, K. Albert. Black Coal and Lignite from Biomass as Fuel or Alternative to Carbon Dioxide Capture and Storage. *Erdöl Erdgas Kohle*, 5:208–214, 2012.
- [174] S. Steinbeiss, G. Gleixner, M. Antonietti. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(6):1301–1310, 2009.
- [175] J. Stemann. Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2013.
- [176] J. Stemann, A. Putschew, F. Ziegler. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. *Bioresource Technology*, 143:139–146, 2013.
- [177] J. Stemann, F. Ziegler. Assessment of the energetic efficiency of a continuously operating plant for hydrothermal carbonisation of biomass. In World Renewable Energy Congress 2011, Linköping, Sweden, Seiten 125–132, 2011.
- [178] M. Succow, H. Joosten. Landschaftsökologische Moorkunde. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2001.
- [179] K. U. Suwelack, D. Wüst, P. Fleischmann, A. Kruse. Prediction of gaseous, liquid and solid mass yields from hydrothermal carbonization of biogas digestate by severity parameter. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 6(2):151–160, 2015.
- [180] Y. Takeuchi, F. Jin, K. Tohji, H. Enomoto. Acid catalytic hydrothermal conversion of carbohydrate biomass into useful substances. *Journal of Materials Science*, 43(7):2472–2475, 2007.
- [181] G. Taylor, M. Teichmüller, A. Davis, C. Diessel, R. Littke, P. Robert. Organic Petrology. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Germany, 1998.
- [182] R. Teichmüller, M.; Teichmüller. Die stoffliche und strukturelle Metamorphose der Kohle. Geologische Rundschau, 42:265–296, 1954.

- [183] K. Tekin, S. Karagöz, S. Bekta. A review of hydrothermal biomass processing. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 40:673–687, 2014.
- [184] M.-M. Titirici. Hydrothermal Carbonisation: A Sustainable Alternative to Versatile Carbon Materials. Habilitationsschrift, Universität Potsdam, 2012.
- [185] M.-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? New Journal of Chemistry, 31(6):787–789, 2007.
- [186] M. M. Titirici, A. Thomas, S.-H. Yu, J.-O. Müller, M. Antonietti. A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization. *Chemistry of Materials*, 19(17):4205–4212, 2007.
- [187] M.-M. Titirici, R. J. White, C. Falco, M. Sevilla. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science*, 5(5):6796–6822, 2012.
- [188] B. Tonn, U. Thumm, W. Claupein. Verbrennung von Landschaftspflegeheu. Pflanzenbestand und Schnittzeitpunkt als Einflussfaktoren auf die chemische Brennstoffqualität. Naturschutz und Landschaftsplanung, 40(11):367–372, 2008.
- [189] S. S. Toor, H. Reddy, S. Deng, J. Hoffmann, D. Spangsmark, L. B. Madsen, J. B. Holm-Nielsen, L. A. Rosendahl. Hydrothermal liquefaction of Spirulina and Nannochloropsis salina under subcritical and supercritical water conditions. *Bioresource Technology*, 131:413–419, 2013.
- [190] M. Toufiq Reza, B. Wirth, U. Lüder, M. Werner. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, 169:352–361, 2014.
- [191] A. Tremel, J. Stemann, M. Herrmann, B. Erlach, H. Spliethoff. Entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization. *Fuel*, 102:396–403, 2012.
- [192] J. Türk, C. vom Eyser, K. Palmu, C. Glasner. Endbericht des Projektes NEST-HTC. Technische Universität Hamburg-Harburg, 2013.
- [193] M. M. Tusi, N. S. O. Polanco, M. Brandalise, O. V. Correa, A. C. Silva, V. A. Ribeiro, A. O. Neto, E. V. Spinacé. PtRu/carbon hybrid materials prepared by hydrothermal carbonization as electrocatalysts for methanol electrooxidation. *Ionics*, 18(1-2):215–222, 2011.
- [194] M. H. Uddin, M. T. Reza, J. G. Lynam, C. J. Coronella. Effects of Water Recycling in Hydrothermal Carbonization of Loblolly Pine. *Environmental Progress* & Sustainable Energy, 33(4):1309–1315, 2014.
- [195] K. van Heek. Progress of coal science in the 20th century. Fuel, 79(1):1–26, 2000.
- [196] A. Verardi, I. D. Bari, E. Ricca, V. Calabrò. Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Current Status of Processes and Technologies and Future Perspectives. In *Bioethanol*, Seiten 95–122. INTECH Open Access Publisher, 2012.

- [197] R. Vogt, H. Fehrenbach, U. Wiegel, K. Ebert. Maßnahmenplan zur Umsetzung einer vorbildhaften klimafreundlichen Abfallentsorgung im Land Berlin. Endbericht, ifeu – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH, Heidelberg, 2012.
- [198] C. vom Eyser, K. Palmu, R. Otterpohl, T. C. Schmidt, J. Tuerk. Determination of pharmaceuticals in sewage sludge and biochar from hydrothermal carbonization using different quantification approaches and matrix effect studies. *Analytical* and bioanalytical chemistry, 407(3):821–830, 2015.
- [199] H. Wagner. Modellierung von fester Biomasse für thermo-chemische und biochemische Konversionsprozesse in Aspen Plus. Vortrag beim Workshop "Fließschemasimulation in der Energietechnik", Leipzig, 2011.
- [200] Y. Wan, Y.-L. Min, S.-H. Yu. Synthesis of silica/carbon-encapsulated core-shell spheres: templates for other unique core-shell structures and applications in in situ loading of noble-metal nanoparticles. *Langmuir*, 24(9):5024–5028, 2008.
- [201] L. Wang, Z. Schnepp, M. M. Titirici. Rice husk-derived carbon anodes for lithium ion batteries. Journal of Materials Chemistry A, 1(17):5269–5273, 2013.
- [202] S. Wang, C. Han, J. Wang, J. Deng, M. Zhu, J. Yao, H. Li, Y. Wang. Controlled Synthesis of Ordered Mesoporous Carbohydrate-Derived Carbons with Flowerlike Structure and N-Doping by Self-Transformation. *Chemistry of Materials*, 26(23):6872–6877, 2014.
- [203] G. Wanner. Ausstellung Miniaturen der Natur (27.02.2005 18.03.2005), Zoologische Staatssammlung München, Botanischer Garten München-Nymphenburg. URL: http://www.botmuc.de/archiv-2005/05-02-27-miniaturen-bilder.html, abgerufen am 18.01.2016, 2005.
- [204] B. Weiner, I. Baskyr, J. Poerschmann, F.-D. Kopinke. Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants. *Chemo-sphere*, 92(6):674–680, 2013.
- [205] B. Weiner, J. Poerschmann, H. Wedwitschka, R. Koehler, F.-D. Kopinke. Influence of process water reuse on the hydrothermal carbonization of paper. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2(9):2165–2171, 2014.
- [206] K. Wiedner, C. Naisse, C. Rumpel, A. Pozzi, P. Wieczorek, B. Glaser. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? *Organic Geochemistry*, 54:91–100, 2013.
- [207] U. Wiegel, R. März. Hochwertige und klimaschonende Verwertung von Mähgut und Laub im Land Berlin. Endbericht der ICU Ingenieurconsulting Umwelt und Bau, 2011.
- [208] B. Wilmes. Modellierung und Simulation der Vergasung eines Holzpartikels unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen. Dissertation, Technische Universität Berlin, 2008.

- [209] B. Wirth, J. Mumme. Anaerobic Digestion of Waste Water from Hydrothermal Carbonization of Corn Silage. DOI: http://dx.doi.org/10.2478/apbi-2013-0001, *Applied Bioenergy*, 1:1–10, 2013.
- [210] B. M. Wood, L. R. Jader, F. J. Schendel, N. J. Hahn, K. J. Valentas, P. J. McNamara, P. M. Novak, S. M. Heilmann. Industrial Symbiosis: Corn Ethanol Fermentation, Hydrothermal Carbonization, and Anaerobic Digestion. *Biotechnology and bioengineering*, 110(10):2624–2632, 2013.
- [211] L.-P. Xiao, Z.-J. Shi, F. Xu, R.-C. Sun. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 118:619–623, 2012.
- [212] Z.-L. Xie, R. J. White, J. Weber, A. Taubert, M. M. Titirici. Hierarchical porous carbonaceous materials via ionothermal carbonization of carbohydrates. *Journal* of Materials Chemistry, 21(20):7434–7442, 2011.
- [213] W. Yan, S. K. Hoekman, A. Broch, C. J. Coronella. Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on the Properties of Hydrochar and Pellets. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(3):676–680, 2014.
- [214] Y. Yu, H. Wu. Kinetics and Mechanism of Glucose Decomposition in Hot-Compressed Water: Effect of Initial Glucose Concentration. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50(18):10500–10508, 2011.
- [215] A. T. Yuliansyah, T. Hirajima, S. Kumagai, K. Sasaki. Production of Solid Biofuel from Agricultural Wastes of the Palm Oil Industry by Hydrothermal Treatment. Waste and Biomass Valorization, 1(4):395–405, 2010.
- [216] Zeno Robbiani. Hydrothermal carbonization of biowaste / fecal sludge Conception and construction of a HTC prototype. Masterarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2013.
- [217] P. Zhang, Y. Gong, Z. Wei, J. Wang, Z. Zhang, H. Li, S. Dai, Y. Wang. Updating biomass into functional carbon material in ionothermal manner. ACS applied materials & interfaces, 6(15):12515-12522, 2014.
- [218] P. Zhao, Y. Shen, S. Ge, K. Yoshikawa. Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization. *Energy Conversion* and Management, 78:815–821, 2014.
- [219] W. Zhichao. Reaction mechanisms of hydrothermal liquefaction of model compounds and biowaste feedstocks. Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
- [220] Abbildung zum Kohlenstoffkreislauf aus dem IPCC-Bericht 2013. URL: http://www.climatechange2013.org/images/figures/WGI_AR5_Fig6-1.jpg, abgerufen am 18.02.2016.
- [221] Abbildung zur Nutzung von Biomasse. URL: http://www.biomassenutzung.de/biomasse, abgerufen am 18.04.2016.

- [222] Abbildung zur Stickstoffbelastung aus: Es stinkt zum Himmel – belastetes Trinkwasser in Deutschland. URL: http://www.sueddeutsche.de/gesundheit/belastetes-trinkwasser-in-deutschlandes-stinkt-zum-himmel-1.1935790, abgerufen am 29.06.2016, Süddeutsche Zeitung.
- [223] Bild zu CDR-Methoden aus dem 5. IPCC-Bericht Climate Change, The Physical Science Basis, 6. Kapitel: Carbon and Other Biogeochemical Cycles. URL: http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/, 2013.
- [224] Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB, Stuttgart. URL: http://www.igb.fraunhofer.de/de/forschung/kompetenzen/physikalischeprozesstechnik/naehrstoffmanagement/rueckgewinnung-von-phosphor.html, Abruf am 27.06.2016.
- [225] Patent DE 102011053034 A1: Verfahren zur Extraktion von Furfuralen aus Biomasse. AVA-CO2 Schweiz AG, Karlsruher Institut für Technologie, 2011.
- [226] Patent DE 102012002590 A1 Verfahren zur Behandlung von Prozesswasser aus einem hydrothermalen Karbonisierungsprozess, AVA-CO2 Schweiz AG, 2013.
- [227] Rückschlag für Sun-Coal. URL: http://www.maz-online.de/Lokales/Teltow-Flaeming/Rueckschlag-fuer-Sun-Coal, Märkische Allgemeine, abgerufen am 11.01.2016.
- [228] Abfallwirtschaftsplan Niedersachsen Teilplan Siedlungsabfälle und nicht gefährliche Abfälle, Niedersächsisches Ministerium für Umwelt und Klimaschutz, 2011.
- [229] E-Mail-Austausch mit Hannes Wagner von der Technischen Universität Hamburg-Harburg, 2016.
- [230] Programm Niedersächsische Moorlandschaften Grundlagen, Ziele, Umsetzung. Niedersächsisches Ministerium für Umwelt, Energie und Klimaschutz, 2016.